

快速发展的我国矿物材料研究 ——十年进展(2011~2020年)

吕国诚¹, 廖立兵^{1*}, 李雨鑫¹, 田林涛¹, 刘昊²

1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 非金属矿物与固废资源材料化利用北京市重点实验室, 北京 100083;

2. 中国地质大学(北京)数理学院, 北京 100083

摘要: 本文将我国矿物材料研究归纳为环境矿物材料、能源矿物材料、医药用矿物材料、农药化肥载体材料及其它电磁功能矿物材料等方向, 通过归纳总结代表性成果, 综述了各方向近十年的研究进展。在此基础上, 结合矿物材料发展趋势和我国中长期发展规划, 提出了我国矿物材料的发展方向。本文可为我国矿物材料研究者、有关部门管理者提供参考。

关键词: 矿物材料; 研究进展; 发展方向

中图分类号: P57; TB321 文章编号: 1007-2802(2020)04-0714-12 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.059

Rapid Development of the Mineral Materials Research in China ——Progress in the Past Decade (2011–2020)

LYU Guo-cheng¹, LIAO Li-bing^{1*}, LI Yu-xin¹, TIAN Lin-tao¹, LIU Hao²

1. School of Materials Science and Technology, Beijing Key Laboratory of Materials Utilization of Nonmetallic Minerals and Solid Wastes, China University of Geosciences, Beijing 100083, China;

2. School of Science, China University of Geosciences, Beijing 100083, China

Abstract: In this paper, mineral materials in China are summarized into the fields of environmental mineral materials, energy mineral materials, medical mineral materials, pesticide and fertilizer carrier materials, electromagnetic functional mineral materials and other mineral materials. The research progresses in each of those fields in the past decade have been comprehensively reviewed based on the summarization of representative achievements. Then, some possible future research directions have been put forward according to the scientific development trend and the China's long-term development plan of mineral materials. This paper is hopefully to provide a reference for researchers and related departmental administrators in fields of mineral materials in China.

Key words: mineral materials; research progress; development direction

0 引言

矿物材料学是传统矿物学的延伸和拓展, 与岩石学、矿物加工、材料科学与工程、化学与化工、生物医药、环境科学与工程等学科交叉, 是正快速形成和发展的矿物科学与工程学科的重要组成部分(廖立兵, 2011; 白志民等, 2013)。

矿物材料学是在全球人口快速增长和社会快

速发展所导致的资源、能源过快消耗和生态环境严重恶化的背景下发展起来的。矿物材料是指以矿物为主要或重要组分的材料, 有广义与狭义之分(汪灵, 2006)。狭义矿物材料是指可直接利用其物理、化学性能的天然矿物岩石, 或以天然矿物岩石为主要原料加工制备而成, 而且组成、结构、性能和使用效能与天然矿物岩石原料存在直接继承关系的材料(廖立兵, 2010)。为了更明确综述该领域近

收稿编号: 2020-028, 2020-03-12 收到, 2020-04-21 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41831288)

第一作者简介: 吕国诚(1981-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 矿物材料。E-mail: guochenglv@cugb.edu.cn.

* 通信作者简介: 廖立兵(1963-), 男, 博士, 教授, 研究方向: 矿物材料。E-mail: lbliao@cugb.edu.cn.

十年的研究进展,本文中的矿物材料特指“狭义矿物材料”。矿物材料不仅是冶金、化工、轻工、建材等传统产业的重要基础材料,还逐渐成为现代高新技术产业不可或缺的新型材料,在电子信息、建材、生物、食品、环境保护、生态修复、通信等现代产业领域的应用也越来越广泛。《国家创新驱动发展战略纲要》及《“十三五”国家科技创新规划》中把绿色与可持续发展作为材料产业发展的重要着力点,要求针对制约材料发展的瓶颈和薄弱环节,加快材料产业转型升级和提质增效,切实提高产业的核心竞争力和可持续发展能力。因此,矿物材料研究对于矿产资源高值和高效利用、传统产业结构优化以及促进高新技术产业发展、节能减排、生态环境保护等均具有重要意义。

近十年我国矿物材料研究发展迅速,新型矿物材料不断涌现,应用领域不断拓展,已经成为矿物科学与工程、材料科学与工程、环境科学与工程等学科活跃的前沿领域。本文综述了近十年我国矿物材料研究的主要成就,展望了未来 10~15 年我国矿物材料研究的发展方向。

1 矿物材料研究进展

1.1 环境矿物材料

环境矿物材料是指与生态环境具有良好协调性或直接具有环境修复功能的矿物材料。环境矿物材料近十年来取得了极大的进展,其研究应用范围越来越大,除了在常见的水、气、声、土壤等领域的应用外,在荒漠治理、海上重油处理、核辐射处理等方面的应用研究还得到了加强。

1.1.1 水污染治理材料 水污染治理矿物材料是环境矿物材料最主要的部分,也是研究最活跃、成果最集中的部分。这主要是因为环境矿物材料比表面积大、离子交换能力强使其具有较强的吸附性能,可用来去除废水中的金属离子、有机污染物等。近十年,水污染治理矿物材料研究主要集中于新型材料、应用新技术研发和应用领域拓展方面。

在研发新材料方面主要是将天然矿物进行改性或复合。梁晓亮等(2012)研究了在降解不同染料的过程中类质同象置换作用对铬磁铁矿异相 Fenton 催化性能的影响,结果发现亚甲基蓝的吸附降解量随着铬置换量的增加而增加。Zhang 等(2018)通过对二维高岭土改性制备的高岭土纳米膜对刚果红显示出良好的吸附性能,具有高效的再生能力。张萍等(2018)研究了酸化对坡缕石吸附有机污染物苯的影响,结果发现酸活化可提高坡缕

石在低压与高压区对苯的吸附量。张羽等(2018)、刘海波等(2016)及马文婕等(2019)通过对褐铁矿的改性,或是将沸石与 $\delta\text{-MnO}_2$ 复合,制备出高效吸附剂用于污水处理。适当改性后的蛭石可用于去除水中的氨氮(张佳萍,2012)或重金属离子(包利芳,2015)。王完牡和吴平霄(2013)将有机改性蛭石用于吸附 2,4-二氯酚。此外,将矿物与特定材料复合也可有效治理水污染。王珊等(2017)以伊利石为载体、葡萄糖为碳源,制备出纳米碳/伊利石复合材料,对溶液中的亚甲基蓝吸附效果极好。Tang(2018)研究了凹凸棒/碳(APT/C)复合材料作为可重复使用的抗生素吸附剂的吸附性能,结果表明在 300 °C 下制备的复合材料具有高吸附能力并能快速达到平衡。Xie 等(2014)及王斌等(2014)用赤泥和偏高岭石制备地聚物用于吸附水中 Pb^{2+} ,该地聚物显示出良好的 Pb^{2+} 固定能力。吴向东和符勇(2019)、李辉等(2015)对膨润土和海泡石、天然沸石改性之后用于污水处理,吸附效果显著增强。

与矿物材料有关的水处理新技术近年来不断涌现。渗透反应格栅(PRB)是一种原位修复技术,是近年来研究和应用最为广泛的地下水污染修复技术(Obiri-Nyarko et al.,2014;刘菲等,2015;Faisal et al.,2018)。Wang 等(2011a,2012)及 Zhang 等(2012)对蛭石、凹凸棒石静态、动态吸附去除水中低浓度氨氮和腐殖酸进行了系统的研究并用作 PRB 材料;以离子液体为绿色溶剂对天然沸石进行改性,制备了环保型 PRB 材料,并建设了示范工程,应用于云南阳宗海砷污染的治理。此外,微波降解技术应用于水处理领域也有很大进展,如在微波辅助下利用氧化锰矿物对水中抗生素(Gu et al.,2017;Lv et al.,2017)及染料(Wang et al.,2014)进行降解,效果良好。

水处理矿物材料的应用领域也在不断拓展,除用于常规的生活污水、工业废水、农业污水处理外,矿物材料还可用于海上重油的处理。邱丽娟等(2018)以石墨等为原料制备了超疏水的海绵状复合材料,该材料对水上浮油和水下重油均具有优异的吸附能力。此类复合材料在处理油脂和有机物泄漏造成的大面积污染方面有着巨大的应用前景。

1.1.2 大气污染治理材料 大气污染治理材料是环境矿物材料研究的薄弱方面,近十年来得到明显加强。一些天然矿物具有较大的比表面积和丰富的孔道结构,对气体有良好的吸附性能。沸石具有大量孔穴和孔道,对气体分子具有较强的吸附能力,常被用于吸附甲硫醇、氨气、苯气体、甲醛、甲烷

等(任连海等,2014;莫奔露,2017;张慧捷,2018)。膨润土、海泡石等具有强的气体吸附性能,常作为吸附介质用于处理 NH_3 、 SO_2 、 H_2S 等有害气体(鲁旖等,2016)。在矿物材料的改性和制备研究方面,高如琴等(2018)以硅藻土为主要原料制备出电气石修饰的硅藻土基内墙材料,对甲醛有很好的去除效果。马剑(2012)对坡缕石进行改性,用于吸附 CO_2 。硅烷改性硅藻土(李铭哲等,2019)、 H_2SO_4 改性海泡石(张韬和贺洋,2016)被用于吸附甲醛。综上所述,矿物材料在大气污染治理方面有很好的应用前景。

1.1.3 土壤污染治理材料 我国土壤污染问题日益严重,其中以重金属污染最为典型。矿物材料具有来源广、成本低、使用方便、对重金属污染治理效果优良等突出特点,已成为土壤污染治理的优选材料。黏土矿物是土壤的主要组分之一,通过离子交换、专性吸附或共沉淀反应可降低土壤中重金属的活性,以增强土壤的自净能力,达到钝化修复目的。海泡石与石灰石、磷肥及膨润土联合施用可促进污染土壤中镉的固定(梁学峰等,2011),坡缕石对镉的最大吸附量可达 40 mg/g ,高于普通黏土矿物(Han et al.,2014);硅藻土(Ye et al.,2015)、羟基磷灰石(Sun et al.,2016b)等也被用于重金属污染土壤的修复。此外,对天然矿物进行改性或者制备成复合材料,可进一步提高其固持重金属的性能,而成为高效的土壤污染治理材料。改性纳米沸石能显著降低土壤有效镉含量(郑荧辉等,2016);改性海泡石可吸附固定土壤中的 As^{3+} 和 As^{5+} (张清,2015)。再有,磁性矿物材料和磁分离技术也被广泛使用。有研究用溶剂热法制备了 Fe_3O_4 /膨润土复合材料(Yan et al.,2016)及磁性膨润土(李双,2016),使其具备了较高的饱和磁化强度,可作为吸附剂并能通过磁分离技术从体系中分离。

1.1.4 噪音污染治理材料 城市噪声污染是四大环境公害之一,是21世纪环境污染控制的主要对象,城市环境噪声污染已成为干扰人们正常生活的主要环境问题之一。全国有四分之三以上的城市交通干线噪声平均值超过 70 dB 。一些多孔矿物材料如膨胀珍珠岩板和火山岩板等具有吸声的功能,其相关研究已取得较大进展。蛭石是一种吸音性能优良的矿物,近年来常作为硬质吸声材料在建筑领域使用。习永广和彭同江(2011)将膨胀蛭石与石膏进行复合,所制备的材料可用于隔热、吸声和湿度调节。范晓瑜(2014)将蛭石与PVC复合,并对复合材料的隔声性能、力学性能、阻燃性能进行了

研究,分析了材料隔声量与声压级、物料含量、面密度等之间的关系。

1.1.5 节水防渗材料 一些天然矿物由于具有较好的低渗透性和化学稳定性,以及储量丰富、价格便宜等特点,被当作防渗材料被广泛用于生活垃圾填埋场、工业危险废物填埋场、矿山尾矿处理、油槽防漏,以及地下建筑和景观工程、地铁、隧道、水利工程等领域。其中,膨润土被认为是最合适的防渗材料。刘学贵等(2010,2012)、孙志明等(2010)对改性膨润土作为垃圾填埋场的防渗材料进行了研究,结果表明聚丙烯酰胺改性膨润土作为填埋场防渗衬层的效果良好。王丫丫等(2018)以红黏土为主要原料,添加高分子羧甲基纤维素钠制备红黏土防渗材料,该材料对环境无毒无污染,原材料廉价易得,具有很大的实际应用前景。

1.1.6 荒漠治理材料 土地荒漠化、沙漠化是全世界面临的一个长期问题,是我国当前面临的最为严重的生态问题之一,也是我国生态建设的重点和难点。王爱娣(2013)以自然界分布广泛、储量丰富的天然红土和黄土为主要成分,与环境友好型高分子(CMC,PVA)和生物高分子(植物秸秆)进行复配,制备出天然黏土基固沙材料。冉飞天(2016)以聚乙烯醇、坡缕石黏土和部分中和的丙烯酸为原料制备高吸水复合材料,能够显著提高固沙试样的抗压强度。这类复合材料可以保护沙生植物的生长,使其根系免受风沙的侵蚀,同时可以为其生长提供一定的营养,有保温、保水作用,对沙漠地区植被的恢复有重要作用。

1.1.7 防辐射材料 放射性核素半衰期长,伴有放射性和化学毒性,基本上不经历生物或化学降解过程,因而在环境中可长期存留并富集。胡小强等(2016)合成了含CsA沸石,它对模拟核素 Cs^+ 具有较好的去除效果(去除率可达 97.95%);李真强等(2016)采用静态实验方法研究了蒙脱石对水溶液中模拟核素 Ce^{3+} 的吸附特性,他们通过研究蒙脱石吸附 Ce^{3+} 的动力学和热力学行为来探讨其吸附机制;赖振宇(2012)将磷酸镁水泥用于固化中低放射性废物,包括用于处理中低放射性焚烧灰,结果表明磷酸镁水泥对Cs和Sr均具有较好的吸附性能,对Sr吸附率高达 97.72% 。石墨是我国的优势矿产资源,因其具有较好的力学性能和稳定性能,而成为核科学和工程中的重要材料。例如,以熔化的氟盐做核燃料载体的第四代反应堆——熔盐堆,就是以石墨作为中子慢化剂和反射体,与燃料盐直接接触(张宝亮等,2017)。

1.1.8 保鲜防霉材料 微生物破坏商品包装致使食品腐败变质,缩短食品的货架寿命,甚至威胁人类健康和环境安全,这使得保鲜防霉材料研究受到关注。2011年,欧洲食品安全局(EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed, FEEDAP, 2011)发表了一项关于层状硅酸盐特别是膨润土的研究,验证了膨润土作为食品添加剂的安全性,并证明了膨润土对牛奶中黄曲霉素的还原作用。膨润土有较强的吸附能力和粘结能力,作为防霉剂可有效防止食品含水量偏高(王凯, 2014)。林宝凤等(2011)采用离子交换方法制备了壳聚糖/膨润土/锌复合物,并研究其在蒸馏水和盐水中的缓释行为及抗菌性能。段淑娥(2014)以银-组氨酸配位阳离子为前驱体,以蒙脱石为载体,制备了抗变色耐盐性的载银抗菌剂。

1.2 能源矿物材料

新兴能源的开发是世界各国关注的重点,与此相关的新材料、新技术研发是近年的研究热点。新能源矿物材料是指能实现新能源的转化和利用以及发展新能源技术所需的矿物材料,主要包括电池材料、储气材料、储热保温材料等。目前二次能源电池和太阳能电池是研究的热点,发展迅速。

1.2.1 电池材料 矿物材料可作为原料或与其他材料复合用作电池材料,其中部分矿物提纯、处理后可直接用作电池材料。在二次电池材料领域,Chen等(2018)以天然海泡石为原料制备出一维硅纳米棒,将其作为锂离子电池的负极材料,显示出良好的循环稳定性。Fan等(2018)将天然黑滑石进行酸处理制备出新型氟碳材料,作为锂离子电池负极,表现出优异的电化学性能。Jiang等(2018)以天然辉钼矿为原料,经过破碎、磨矿、浮选、机械剥离和分级工艺制备出了一系列不同粒径的片状 MoS_2 ,获得了具有高容量的锂离子电池负极材料。Strauss等(2000)以天然黄铁矿作为锂电池正极材料,研究了不同产地黄铁矿对电池电化学性能的影响。Zhou等(2019a)以天然黄铜矿为原料,通过简单的浮选和酸浸工艺制备得到了产率高、纯度高的微米级 CuFeS_2 ,将其作为锂离子电池负极材料,显示出了优良的倍率性能和良好的循环性能。石英是一种物理性质和化学性质均十分稳定的矿产资源,属三方晶系的氧化物矿物。高纯石英砂的 SiO_2 含量高于99.5%,采用1~3级天然水晶石和优质天然石类精细加工而成,是生产光纤、太阳能电池等高性能材料的主要原料。汪灵等(2013, 2014)对高纯石英开展了多年研究,发明了一种以脉石英为原料加工

4 N高纯石英的方法,效果明显且用途广泛,社会、经济效益显著。Nair等(2018)利用天然辉锑矿粉体作为真空镀膜太阳能电池的蒸发源,得到的 $\text{Sb}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{2.5}$ 太阳能电池的转换效率为4.24%。

1.2.2 储气材料 化石燃料的日益消耗,使人类面临着能源短缺的严峻考验。氢能、甲烷等新型能源的有效开发和利用需要解决气体的制取、储运和应用三大问题。由于气体燃料极易着火和爆炸,其运输和储存成为其开发利用的核心。有研究显示,黏土矿物对页岩气藏的形成和开发有一定的积极意义(陈尚斌等, 2011),并且具有储气性能。Liu等(2013)研究发现在高压条件下蒙脱石、高岭石及伊利石对 CH_4 的具有良好的吸附性能;Jin等(2014)研究了不同处理条件下的管状埃洛石的储氢能力,发现其具有良好的稳定性和高的氢吸附能力,在室温储氢方面有极大潜力;吉利明等(2012)研究了常见黏土矿物对甲烷的吸附性能,并利用扫描电镜观察其微孔特征,结果发现黏土矿物吸附甲烷的能力与微孔的发育程度有关。不同矿物材料的复合,是储气材料新的研究方向。有研究以凹凸棒石为模板制得介孔凹凸棒石/碳复合材料,具有良好的储氢性能(Luo et al., 2015)。也有研究将坡缕石、微孔活性炭、沸石等进行复合用于储氢,结果表明结构可调的新型材料是未来储氢介质的发展趋势(程继鹏等, 2002;刘国强, 2010;杜晓明等, 2010)。

1.2.3 储热保温及耐火材料 建筑能耗不断增加,建筑节能问题越来越受关注。开发绿色建筑材料尤其是外墙保温隔热材料,是实现建筑节能的重要手段。相变储热材料是建筑节能外墙保温隔热材料研究的新方向。近十年来,以矿物棉、膨胀珍珠岩、膨胀蛭石、黏土矿物(凹凸棒石、埃洛石、高岭石、蒙脱石)(胡成刚, 2013)、硅藻土等为原料制备新型保温隔热材料的研究取得了较大进展,一批有应用潜力的新型矿物材料被研发出来。例如, Gao等(2019a, 2019b)利用珍珠岩尾矿制备了一种新型泡沫保温材料,其质轻且隔热性能优异。赵英良等(2016)以偏高岭土为主要原料,制备出新型保温材料。

1.2.4 发光功能矿物材料 天然萤石具有发光性能,因此萤石结构的化合物可作为很好的发光材料基质(刘涛等, 2011),通过稀土离子掺杂可制备性能优异的发光材料。Yang等(2017)采用高温固相烧结方法合成了系列萤石结构的荧光粉,并研究了 Eu^{3+} 的主要能量转移机理。除此之外,还有冰晶石结构(Yang et al., 2019a, 2019b)及磷灰石结构(Ma

et al., 2019; Guo et al., 2019; Zhou et al., 2019b) 的荧光粉被制备出, 其发光性能和能量传递机理也有详细的研究。Lv 等(2018)制备了基于黏土矿物的荧光材料, 可用于对液相和气相中的苯酚的检测和定量。吐尔逊·艾迪力比克(2017)用 Yb^{3+} 掺杂天然萤石, 观测到了室温下 2-Yb^{3+} 离子对的上转换发光; 利用 Eu^{3+} 离子和 Yb^{3+} 离子共掺杂方钠石, 观察到了 Eu^{3+} 离子的可见区上转换发光。

1.2.5 催化材料 一些架状、层状、链层状结构的矿物因具有复杂的孔结构和高比表面积而被广泛用作催化剂载体, 因此催化用矿物材料一直是研究的热门领域。Peng 等(2017)制备出了 MoS_2 /蒙脱石杂化纳米薄片, 它具有较高的催化活性和稳定性, 在水处理和生物医学领域具有较大的应用前景。天然沸石经酸碱改性后具有较好的催化性能, 可有效提高化工产品的产量(李秉正等, 2013; 刘冬梅等, 2015; 肖欢等, 2019)。光催化矿物材料一直是光催化材料研究的重要组成部分, 近十年依然如此。Du 等(2015)及 Guo 等(2014)将过渡金属氧化物与黏土矿物进行复合, 发现黏土矿物作为光催化剂载体能够有效固载光催化成分, 有利于提高复合光催化剂的吸附性能和回收利用率。Zhu(2012)制备了 Cu_2O /海泡石复合材料, 海泡石通过红移带隙提高了可见光的利用率和对污水的降解效果。Wang 等(2018)通过水热分解法制备了凹凸棒土/ CdS (APT/ CdS)纳米复合材料, 并发现在 70 min 内对亚甲基蓝、甲基紫和刚果红的降解表现出最佳的光催化性能。李瑶等(2019)合成了 Cu-TiO_2 /白云母复合纳米材料, 用于光催化降解亚甲基蓝, 其光催化性能随着掺 Cu^{2+} 量增加先提高后下降。夏悦等(2014)合成的磷掺杂纳米 TiO_2 -硅藻土复合材料具有良好的光催化性能。程宏飞等(2017)采用置换插层法和煅烧法制备出 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /高岭石复合光催化剂, 发现高岭石的加入能有效避免 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 的团聚并显示出较好的光催化性能。此外, 累托石、水滑石(艾玉明, 2018)、蒙脱石(徐天缘, 2017)、水钠锰矿(刘宇琪等, 2019)、高岭石(杨佩和汪立今, 2015)、管状埃洛石(李霞章等, 2015)、坡缕石(孟双艳等, 2019)等经过改性或复合后也被用于光催化领域, 并且具有良好的催化效果。

1.2.6 其它能源材料 近年来, 具有孔结构或纳米纤维形貌的天然矿物逐渐引起人们的注意。作为电容器电极材料, 天然纳米矿物具有来源广泛、价格低廉等优势。Fan 等(2020)以天然埃洛石为模板成功合成了纳米管结构的聚苯胺作为超级电容器

的电极材料, 在不同电流密度下均具有较高的比电容且具有良好的电化学稳定性。有研究利用凹凸棒石制备复合材料用于电容器和电池, 可有效提升电化学性能(Zhang et al., 2014b; Sun et al., 2016a)。曹曦等(2018)及周述慧和传秀云(2014)以纳米纤维矿物蛇纹石为模板合成多孔碳并用于超级电容器中, 具有良好的电化学性能。凹凸棒石(Wang et al., 2013)、硅藻土作为模板可合成具有不同结构的电学功能复合材料。

一些矿物的介电性能也受到关注, 其潜在的研究和应用价值也逐渐体现出来。赵晓明和刘元军(2017)研究发现, 铁氧体/碳化硅/石墨复合材料涂层厚度对介电常数实部、虚部和损耗角正切有较大影响。除天然铁氧体矿物被用于制备介电材料外, 用其他矿物制备介电材料的研究也有报导。张明艳等(2016)以双酚 A 型环氧树脂为基体, 利用碳纳米管及有机蒙脱石共同对环氧树脂进行改性, 制备出了复合介电材料; 秦文莉(2018)合成的黑滑石/ NiTiO_3 复合材料具有较好的电磁波吸收性能, 拓展了黑滑石在电磁波吸收领域的应用。

1.3 医药用矿物材料

1.3.1 止血材料 失血是创伤致死的首要因素, 目前世界各国都十分重视创伤后止血材料的研究。矿物用于医药在我国已有几千年历史, 新产业、新技术的发展, 推动了医药用矿物材料的研发, 并逐渐成为矿物材料研究的重要方向。高岭石具有止血功能, 已被应用于制备各种止血材料(干长姣等, 2017), 如高岭土战伤纱布、高岭土介入止血绷带、高岭土扁桃体止血海绵、高岭土止血垫等。Sun 等(2017)制备了一种壳聚糖/高岭土复合多孔微球, 发现其具有较好的止血效果。沸石具有离子交换、吸附、表面催化等功能, 可用于制备止血剂(梅泉雄等, 2012), 而且无毒、无害、无过敏反应, 能迅速止血, 中和渗出液, 并有抗炎抑菌作用, 可诱导上皮再生。还有研究人员制备了石墨烯-高岭土复合海绵(Liang et al., 2018), 石墨烯-蒙脱土复合海绵(Li et al., 2016), 均可以快速、无风险止血。

1.3.2 药用材料 矿物药是我国的传统研究领域, 近年来在抗菌抑菌、药物缓释等领域已有新的研究进展。舒展等(2018)深入研究了硅酸盐黏土矿物在抗菌抑菌领域的应用, 通过控制 Fe_2O_3 纳米颗粒在改性高岭石纳米薄片上的分布密度, 可以增强 Fe_2O_3 纳米颗粒的抗菌活性(Long et al., 2017)。He 等(2017, 2018)通过改性或热喷涂的方法制备出埃洛石纳米管涂层, 用于肿瘤细胞的捕获, 实验结果

显示出埃洛石纳米管在临床循环肿瘤细胞捕获中用于癌症患者的早期诊断和监测的无限潜力。在药物缓释领域,矿物材料也发挥着极大的作用。张晶宇(2013)、王知等(2014)以壳聚糖和蒙脱石为主要原料成功制备出可作为药物控制释放载体材料的复合材料,发现其在载药量、包封率及缓释方面都显示出良好的性能。胡仙超等(2014)研究了叶酸插层水滑石在模拟胃液和肠液中的释放特征。还有研究以累托石与壳聚糖为主要原料,制备出纳米复合材料并研究了纳米粒子的截留效率和释放方式(Wang et al., 2011b; Tu et al., 2015)。

1.4 农业用矿物材料

近十年来,矿物材料在农业领域的应用研究取得了很大的进展,尤其是在矿物复合肥和农药载体两方面。

1.4.1 矿物复合肥料 肥料是一种常见的改良剂,通常用于农业土壤,通过向植物提供矿物质养分来维持或提高作物的生产力。农业土壤肥料的主要营养物质是硝基、磷和钾,许多矿物中含有这类营养物质,自然成为土壤肥料的首选。例如,通过在土壤中加入沸石、膨润土等天然矿物材料,能有效改善土壤结构(燕存岳, 2013),增加土壤的肥力(陈明, 2014)和保水能力(徐晓敏等, 2014)。郑卫红等(2016)以膨润土、硅藻土、凹凸棒土为基体制备出新型尿素包膜肥料。另外,为减少化肥的过量施用,缓释长效材料也被广泛研究。无机矿物作为缓/控释肥料的包膜材料,具有来源广泛、价格低的特点,不仅对土壤环境无污染而且还有改善土壤结构、提供某些微量元素的作用。刘爱平等(2010)以KCl为钾源,以新疆所产的钠基膨润土为钾肥的缓释载体制备了膨润土缓释肥。He等(2015)采用钠基膨润土和海藻酸盐复合材料对植物拉乌尔菌 Rs-2进行了包覆,研制出高效缓释生物肥料。还有学者对矿物的水肥保持增效机制进行了研究。刘陆涵等(2017)采用土柱淋溶实验方法,探究了土壤保水剂、腐殖酸和沸石对土壤水分保持、控氮释磷的效应。在此基础上开发外界环境响应的控释材料,有望解决我国化肥过量应用、土壤板结、污染等问题,并显著提高我国农产品的质量。

1.4.2 农药载体材料 可持续、环境友好型农药的开发是农业化学工业的重点。寻找新的活性成分和改进农药的输送系统是开发新型农药面临的主要挑战。农药制剂中作为载体剂的材料选择至关重要。黏土矿物是离子和极性化合物的优良吸附剂,具有良好的生物相容性和低毒性或无毒性特

点,如高岭石、蒙脱石和海泡石等。Li等(2012)利用羧甲基壳聚糖/膨润土复合材料开发了一种除草剂阿特拉津配方,药物释放时间延长了50%。Jiang等(2015)采用有机阳离子表面活性剂十二烷基三甲基氯化铵对膨润土进行改性,合成了有机膨润土制剂,该制剂成功地包封了吡虫啉的57.58%,缓释效果显著。Tan等(2015)研究了高岭石层间甲氧基改性对除草剂负载及释放性能的影响。

1.5 矿物材料基础研究

随着矿物材料研究的深入,新型矿物材料的研发尤需要理论指导。矿物材料基础研究,特别是成分、结构及性能关系研究近年来越来越受到关注。基础研究需要了解材料在原子分子层次上的微观信息,而目前的实验手段不能完全满足研究需求,因此理论模拟计算方法可以弥补实验研究的不足。

1.5.1 成分、结构及性能关系研究 近十年,有少数研究者对一些矿物材料的成分、结构及性能进行了较深入的研究,并以此为指导设计开发新型矿物材料。层状结构硅酸盐矿物结构单元层电荷源于硅-氧四面体和金属-氧八面体中心阳离子的不等价类质同象替代,酸、碱处理可选择性溶出四面体和八面体中的阳离子,从而改变结构单元层电荷。Lv等(2018)通过酸改性等方法选择性溶出蒙脱石、蛭石等层状硅酸盐矿物四面体和八面体中的阳离子,结果发现酸改性可使层电荷密度增加,离子交换容量呈先增大后减小的变化趋势。他们还研究了层电荷对蒙脱石层间域和表面有机荧光分子分布形态的影响,构建了新型黏土矿物荧光材料,实现了对液相和气相中苯酚的高灵敏定性、定量检测。该课题组还通过对氧化锰矿物进行结构调控和精修,研究了氧化锰矿物的微波催化机理,揭示了电偶极矩和电子自旋磁矩对微波吸收和微波降解的影响机制,实现了在微波辐照下对污水中抗生素等有机污染物的高效降解(Gu et al., 2017; Lv et al., 2017)。沈灿等(2017)对不同产地的天然闪锌矿的矿物学和光催化性能研究发现,闪锌矿中Fe含量影响禁带宽度和光响应范围,Cd含量影响光催化性能,为高附加值开发利用天然闪锌矿提供了科学依据。梁树能等(2014)对绿泥石矿物的光谱特征参量和晶体化学参数进行了分析,结果表明绿泥石矿物的吸收波长位置随绿泥石中Fe离子含量的增加而向长波方向移动。然而,目前矿物材料的基础研究明显薄弱,尤其缺少矿物成分、结构及性能关系的研究,严重影响新型矿物功能材料研发与应用。

1.5.2 理论模拟与计算 理论计算与实验模拟用

于矿物材料的研究起步相对较晚,但近年来发展迅速。在大多数天然蒙脱石中, Na^+ 和 Ca^{2+} 作为补偿离子共同存在于层间,Zhang等(2014a)通过分子动力学模拟研究了 $(\text{Na}_x, \text{Ca}_y)$ -蒙脱石在不同含水量下的溶胀特性、水化行为和迁移率,揭示了在高 $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$ 比例的蒙脱石中, Ca^{2+} 水化复合物对 Na^+ 迁移的抑制作用。在晶体结构研究方面,周青等(2015)选取二氧化硅的两种同质多像体作为研究模型,通过基于密度泛函理论的量子力学模拟优化各表面结构,研究了两种同质多像体表面的水化结构差异。李伟民等(2018)利用蒙特卡洛 SRIM 软件包模拟 α 粒子和 Kr^+ 离子对钙钛铅石的微观损伤机制。Zhang等(2017)用铜掺杂纳米管黏土,通过密度泛函理论计算,揭示了金属掺杂后的几何和电子结构演化,验证了铜掺杂的原子级效应。Liu等(2014)基于第一分子动力学的垂直能隙方法,研究了蒙脱石片层边缘上的固有酸度,发现了蒙脱石表面的主要活性位点。Lv等(2018)、Weng等(2018)用分子动力学模拟方法研究了蒙脱石层间离子的能量状态及其对有机物插层的影响,还研究了氧化锰矿物对抗生素的降解(Liu et al., 2019)。由此可见,理论计算与模拟可揭示矿物材料原子分子层次上的微观信息,有助于提高矿物材料的研究水平,是未来应加强的研究方向。

2 发展趋势

根据我国科技发展战略和社会对新型矿物材料的需求,在综述矿物材料领域十年进展的基础上,本文展望了未来10~15年我国矿物材料可能的重点研究方向。

2.1 隔热防火矿物复合材料

隔热防火材料是建筑建材领域不可或缺的材料之一,也是关系到社会公共安全和人民生命财产安全的重要材料之一。卤素阻燃材料是当前隔热防火市场上的主流产品,虽具有阻燃效率高以及用量少的特点,但因会产生具有腐蚀性以及毒性的气体,对人体和环境可造成严重危害。因此,针对目前隔热防火材料中卤系阻燃材料使用量所占比重太大的问题,制备兼具轻质高强、保温隔热、防火阻燃、耐久性强、绿色环保等性能的新型隔热防火材料是国内外隔热防火材料发展的趋势。开发隔热防火矿物新材料有望成为未来矿物材料的一个重要发展方向。

2.2 新型生物医药用矿物材料

生物医药材料是用于诊断、治疗、替代人体组

织或器官或修复其功能的新型材料。近年来,随着材料科学、生命科学和医药学的不断发展,以及人们对美好生活的需求,生物医药用材料成为了人类生活中不可或缺的材料之一,在我国医用材料市场中的销售额极速增加,已进入医用材料研发应用的重要机遇期,未来10~15年我国将成为世界生物医药用材料市场最大的国家。矿物材料因其来源广泛、价格低廉、生态环保的特点而被广泛应用。因此利用矿物材料的优势,前瞻布局生物医药用矿物材料的研发及推广,对推动我国矿物功能材料的研发与应用具有重要的意义。

2.3 新型农业农村用矿物材料

农业是我国经济发展的重要支柱产业之一,优质的耕地土壤对我国显得尤为重要。然而,随着我国工农业的迅猛发展,大量污染物通过各种途径进入土壤环境中造成土壤污染,严重影响了我国农业经济发展、生态环境和食品安全等。据统计,目前我国已有约0.1亿公顷的农业用地受到污染,其中污水灌溉污染农用地200多万公顷,固体废弃物污染耕地约10多万公顷,占耕地总面积的20%以上,造成每年千万吨的粮食受到污染,直接经济损失至少200亿元。矿物材料因其资源丰富、性能优异,在土壤污染修复领域具有巨大的应用前景和价值。此外,农药的滥用与残留是农用耕地重要污染源之一,优化农药的传输系统与研究新的活性成分是开发新型农药亟待解决的问题,非金属矿物作为高效的缓释载体材料,对环境友好型农药的开发具有重要的作用,因此研发具有缓慢和持续释放或控制释放能力的农业农村用新型矿物功能材料具有重大意义。矿物还可应用于制备各类农田污染吸附降解材料、土壤改良成分调节材料、难垦土地的复垦治理材料、矿物复合肥料、农作物保鲜防霉材料、饲用霉菌毒素吸附材料和农村“厕所革命”“饲养基地”污水污水处理材料及用于农村节水、防渗等的材料,为实现资源和能源消耗的优化以及生态环境的保护提供支撑材料和产品。

2.4 大气污染治理矿物材料

目前我国大气污染形势相当严峻,由山林火灾、火山喷发、燃烧石化燃料和交通尾气排放等带来的大气污染物的排放总量居高不下,以甲醛为代表的室内空气污染物也严重威胁着人们的健康。研究新型空气净化过滤材料以及异味吸附分解材料是目前空气污染治理的重要方向。很多矿物具有良好的吸附性能、优异的氧化还原能力、成本低、来源广等特点,以及具备轻质、保温节能、环保、

安全舒适和微环境调节等多种属性和功能,对研发空气污染治理与室内环境调节材料具有重大意义。

此外,针对毒性大、难处理的生物医药和化工废水、核废料、海上溢油污染以及含油废水净化等问题,研发新型环境矿物材料是重要的解决途径。

2.5 新型能源矿物材料

随着太阳能、风能、生物质能、地热能等新型能源的全面开发,新能源材料作为各种新能源技术的重要基础,在新能源系统中得到了广泛的应用。一些天然矿物具有独特的成分、结构或者形貌,并且来源广泛、价格低廉,可用作电池、电容器材料或作为载体或模板制备催化材料或电池、电容器材料。此外,矿物还可用于制备光伏用材料、储氢储气材料、相变储能材料和高导热材料等,满足新能源领域的发展需求。新能源矿物材料仍将是未来的重要发展方向。

3 结语

综上所述,我国矿物材料研究近十年取得了丰硕的成果,传统领域的研究不断深入,材料应用不断拓展,同时还发展了若干新的研究方向,尤其是在环境及农业领域的应用研究中取得了一系列创新成果。然而,我国矿物材料的研究仍存在局限,主要体现在两个方面,一是矿物材料基础研究,特别是矿物成分-结构-性能关系研究薄弱,新型矿物功能材料研发缺少理论指导。二是研究成果与工业生产和实际应用的需求仍存在较大差距,很多成果难以推广应用。

未来 10~15 年是我国经济社会发展的关键期,是我国全面建成小康社会并向中等富裕国家转变的重要过渡期。矿物材料的研究应与国家经济社会发展的需要更紧密结合,以满足国家重大战略需求。建设富强、美丽的中国,实现中国梦,需要更多性能优异的矿物材料,特别是新能源、环境及生物医药用新型矿物功能材料。因此加强矿物材料基础研究,揭示矿物成分-结构-性能关系,研发矿物功能新材料并加强成果的推广应用,成为矿物材料研究者共同的任务。矿物材料研究者任重道远。

参考文献 (References):

Chen Q Z, Zhu R L, Liu S H, Wu D C, Fu H Y, Zhu J X, He H P. 2018. Self-templating synthesis of silicon nanorods from natural sepiolite for high-performance lithium-ion battery anodes. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(15): 6356-6362

Du Y, Tang D D, Zhang G K, Wu X Y. 2015. Facile synthesis of

Ag₂O-TiO₂/ sepiolite composites with enhanced visible-light photocatalytic properties. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(12): 2219-2228

EFSA Panel on Additives and Products or Substances used in Animal Feed (FEEDAP). 2011. Scientific Opinion on the safety and efficacy of bentonite (dioctahedral montmorillonite) as feed additive for all species. *EFSA Journal*, 9(2): 2007

Faisal A A H, Sulaymon A H, Khaliefa Q M. 2018. A review of permeable reactive barrier as passive sustainable technology for groundwater remediation. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 15(5): 1123-1138

Fan P, Liu H, Liao L B, Wang Z, Wu Y Y, Zhang Z W, Hai Y, Lv G C, Mei L F. 2018. Excellent electrochemical properties of graphene-like carbon obtained from acid-treating natural black talc as Li-ion battery anode. *Electrochimica Acta*, 289: 407-414

Fan P, Wang S N, Liu H, Liao L B, Lv G C, Mei L F. 2020. Polyani-line nanotube synthesized from natural tubular halloysite template as high performance pseudocapacitive electrode. *Electrochimica Acta*, 331: 135259

Gao H, Liu H, Liao L B, Mei L F, Lv G C, Liang L M, Zhu G D, Wang Z J, Huang D L. 2019a. Improvement of performance of foam perlite thermal insulation material by the design of a triple-hierarchical porous structure. *Energy and Buildings*, 200: 21-30

Gao H, Liu H, Liao L B, Mei L F, Shuai P F, Xi Z Y, Lv G C. 2019b. A novel inorganic thermal insulation material utilizing perlite tailings. *Energy and Buildings*, 190: 25-33

Gu W L, Lv G C, Liao L B, Yang C X, Liu H, Nebendahl I, Li Z H. 2017. Fabrication of Fe-doped birnessite with tunable electron spin magnetic moments for the degradation of tetracycline under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 338: 428-436

Guo Q F, Ma X X, Liao L B, Liu H K, Yang D, Liu N, Mei L F. 2019. Structure and luminescence properties of multicolor phosphor Ba₂La₃(SiO₄)₃Cl: Tb³⁺, Eu³⁺. *Journal of Solid State Chemistry*, 280: 121009

Guo S, Zhang G K, Wang J Q. 2014. Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe₂O₃-Kaolin as heterogeneous catalyst: Characterization, process optimization and mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 433: 1-8

Han J, Xu Y M, Liang X F, Xu Y J. 2014. Sorption stability and mechanism exploration of palygorskite as immobilization agent for Cd in polluted soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, 225(10): 2160

He R, Liu M X, Yan S, Long Z R, Zhou C R. 2017. Large-area assembly of halloysite nanotubes for enhancing the capture of tumor cells. *Journal of Materials Chemistry B*, 5(9): 1712-1723

He R, Liu M X, Shen Y, Liang R, Liu W, Zhou C R. 2018. Simple fabrication of rough halloysite nanotubes coatings by thermal spraying for high performance tumor cells capture. *Materials Science and Engineering: C*, 85: 170-181

He Y H, Wu Z S, Tu L, Han Y J, Zhang G L, Li C. 2015. Encapsulation and characterization of slow-release microbial fertilizer from the composites of bentonite and alginate. *Applied Clay Science*, 109-110: 68-75

Jiang F, Li S J, Ge P, Tang H H, Khoso S A, Zhang C Y, Yang Y,

- Hou H S, Hu Y H, Sun W, Ji X B. 2018. Size-tunable natural mineral-molybdenite for lithium-ion batteries toward: Enhanced storage capacity and quicken ions transferring. *Frontiers in Chemistry*, 6: 389
- Jiang L, Mo J Y, Kong Z J, Qin Y P, Dai L T, Wang Y J, Ma L. 2015. Effects of organobentonites on imidacloprid release from alginate-based formulation. *Applied Clay Science*, 105–106: 52–59
- Jin J, Zhang Y, Ouyang J, Yang H M. 2014. Halloysite nanotubes as hydrogen storage materials. *Physics and Chemistry of Minerals*, 41(5): 323–331
- Li G F, Quan K C, Liang Y P, Li T Y, Yuan Q P, Tao L, Xie Q, Wang X. 2016. Graphene-montmorillonite composite sponge for safe and effective hemostasis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(51): 35071–80
- Li J F, Yao J, Li Y M, Shao Y. 2012. Controlled release and retarded leaching of pesticides by encapsulating in carboxymethyl chitosan/bentonite composite gel. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 47(8): 795–803
- Liang Y P, Xu C C, Li G F, Liu T C, Liang J F, Wang X. 2018. Graphene-kaolin composite sponge for rapid and riskless hemostasis. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 169: 168–175
- Liu D, Yuan P, Liu H M, Li T, Tan D Y, Yuan W W, He H P. 2013. High-pressure adsorption of methane on montmorillonite, kaolinite and illite. *Applied Clay Science*, 85: 25–30
- Liu T M, Yuan G B, Lv G C, Li Y X, Liao L B, Qiu S Y, Sun C H. 2019. Synthesis of a novel catalyst MnO/CNTs for microwave-induced degradation of tetracycline. *Catalysts*, 9(11): 911
- Liu X D, Cheng J, Sprik M, Lu X C, Wang R C. 2014. Surface acidity of 2:1-type dioctahedral clay minerals from first principles molecular dynamics simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 410–417
- Long M, Zhang Y, Shu Z, Tang A D, Ouyang J, Yang H M. 2017. Fe₂O₃ nanoparticles anchored on 2D kaolinite with enhanced antibacterial activity. *Chemical Communications*, 53(46): 6255–6258
- Luo H M, Yang Y F, Sun Y X, Zhao X, Zhang J Q. 2015. Preparation of lactose-based attapulgite template carbon materials and their electrochemical performance. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 19(4): 1171–1180
- Lv G C, Xing X B, Liao L B, An P F, Yin H, Mei L F, Li Z H. 2017. Synthesis of birnessite with adjustable electron spin magnetic moments for the degradation of tetracycline under microwave induction. *Chemical Engineering Journal*, 326: 329–338
- Lv G C, Liu S Y, Liu M, Liao L B, Wu L M, Mei L F, Li Z H, Pan C F. 2018. Detection and quantification of phenol in liquid and gas phases using a clay/dye composite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 62: 284–290
- Ma X X, Liao L B, Guo Q F, Liu H K, Yang D, Liu N, Mei L F. 2019. Structure and luminescence properties of multicolor phosphor Ba₂La₃(GeO₄)₃F:Tb³⁺, Eu³⁺. *RSC Advances*, 9(61): 35717–26
- Nair P K, Vázquez García G, Zamudio Medina E A, Martínez L G, Castrejón O L, Ortiz J M, Nair M T S. 2018. Antimony sulfide-selenide thin film solar cells produced from stibnite mineral. *Thin Solid Films*, 645: 305–311
- Obiri-Nyarko F, Grajales-Mesa S J, Malina G. 2014. An overview of permeable reactive barriers for *situ* sustainable groundwater remediation. *Chemosphere*, 111: 243–259
- Peng K, Fu L J, Yang H M, Ouyang J, Tang A D. 2017. Hierarchical MoS₂ intercalated clay hybrid nanosheets with enhanced catalytic activity. *Nano Research*, 10(2): 570–583
- Strauss E, Ardel G, Livshits V, Burstein L, Golodnitsky D, Peled E. 2000. Lithium polymer electrolyte pyrite rechargeable battery: Comparative characterization of natural pyrite from different sources as cathode material. *Journal of Power Sources*, 88(2): 206–218
- Sun L, Su T T, Xu L, Du H B. 2016a. Preparation of uniform Si nanoparticles for high-performance Li-ion battery anodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(3): 1521–1525
- Sun X, Tang Z H, Pan M, Wang Z C, Yang H Q, Liu H Q. 2017. Chitosan/kaolin composite porous microspheres with high hemostatic efficacy. *Carbohydrate Polymers*, 177: 135–143
- Sun Y B, Xu Y, Xu Y M, Wang L, Liang X F, Li Y. 2016b. Reliability and stability of immobilization remediation of Cd polluted soils using sepiolite under pot and field trials. *Environmental Pollution*, 208: 739–746
- Tan D Y, Yuan P, Annabi-Bergaya F, Dong F Q, Liu D, He H P. 2015. A comparative study of tubular halloysite and platy kaolinite as carriers for the loading and release of the herbicide amitrole. *Applied Clay Science*, 114: 190–196
- Tang J, Zong L, Mu B, Kang Y R, Wang A Q. 2018. Attapulgite/carbon composites as a recyclable adsorbent for antibiotics removal. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 35(8): 1650–1661
- Tu H, Lu Y, Wu Y, Tian J, Zhan Y F, Zeng Z Y, Deng H B, Jiang L B. 2015. Fabrication of rectorite-contained nanoparticles for drug delivery with a green and one-step synthesis method. *International Journal of Pharmaceutics*, 493(1–2): 426–433
- Wang M S, Liao L B, Zhang X L, Li Z H, Xia Z G, Cao W D. 2011a. Adsorption of low-concentration ammonium onto vermiculite from Hebei Province, China. *Clays and Clay Minerals*, 59(5): 459–465
- Wang M S, Liao L B, Zhang X L, Li Z H. 2012. Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite. *Applied Clay Science*, 67–68: 164–168
- Wang X W, Mu B, An X C, Wang A Q. 2018. Insights into the relationship between the color and photocatalytic property of attapulgite/CdS nanocomposites. *Applied Surface Science*, 439: 202–212
- Wang X Y, Liu B, Wang X H, Sun R C. 2011b. Amphoteric polymer-clay nanocomposites with drug-controlled release property. *Current Nanoscience*, 7(2): 183–190
- Wang X Y, Mei L F, Xing X B, Liao L B, Lv G C, Li Z H, Wu L M. 2014. Mechanism and process of methylene blue degradation by manganese oxides under microwave irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161: 211–216
- Wang Y J, Liu P, Yang C, Mu B, Wang A Q. 2013. Improving capacitance performance of attapulgite/polypyrrole composites by introducing rhodamine B. *Electrochimica Acta*, 89: 422–428
- Weng J L, Liao L B, Lv G C, Li Z H, Li E W, He C, Wang S N. 2018. Probing the interactions between lucigenin and phyllosilicates

with different layer structures. *Dyes and Pigments*, 155: 135–142

Xie X L, Peng P, Zhu W F, Wang L L. 2014. Preparation and fixation ability for Pb^{2+} of geopolymeric material based on bayer process red mud. *Advanced Materials Research*, 1049–1050: 175–179

Yan L G, Li S, Yu H Q, Shan R R, Du B, Liu T T. 2016. Facile solvothermal synthesis of Fe_3O_4 /bentonite for efficient removal of heavy metals from aqueous solution. *Powder Technology*, 301: 632–640

Yang D, Liao L B, Liu H K, Li H S, Mei L F. 2017. Structure and fluorescent properties of $\text{Sr}_{0.69}\text{La}_{0.31(1-x)}\text{F}_{2.31}\text{xEu}^{3+}$ phosphors. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 9(3): 277–280

Yang D, Liao L B, Guo Q F, Mei L F, Liu H K, Zhou T S, Ye H. 2019a. Luminescence properties and energy transfer of K_3LuF_6 : Tb^{3+} , Eu^{3+} multicolor phosphors with a cryolite structure. *RSC Advances*, 9(8): 4295–4302

Yang D, Liao L B, Guo Q F, Mei L F, Liu H K. 2019b. Crystal structure and luminescence properties of a novel cryolite-type K_3LuF_6 : Ce^{3+} phosphor. *Journal of Solid State Chemistry*, 277: 32–36

Ye X X, Kang S H, Wang H M, Li H Y, Zhang Y X, Wang G Z, Zhao H J. 2015. Modified natural diatomite and its enhanced immobilization of lead, copper and cadmium in simulated contaminated soils. *Journal of Hazardous Materials*, 289: 210–218

Zhang L H, Lu X C, Liu X D, Zhou J H, Zhou H Q. 2014a. Hydration and mobility of interlayer ions of $(\text{Na}_x, \text{Ca}_y)\text{-montmorillonite}$: A molecular dynamics study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(51): 29811–21

Zhang Q, Yan Z L, Ouyang J, Zhang Y, Yang H M, Chen D L. 2018. Chemically modified kaolinite nanolayers for the removal of organic pollutants. *Applied Clay Science*, 157: 283–290

Zhang W B, Mu B, Wang A Q, Shao S J. 2014b. Attapulgite oriented carbon/polyaniline hybrid nanocomposites for electrochemical energy storage. *Synthetic Metals*, 192: 87–92

Zhang X L, Lv G C, Liao L B, He M Q, Li Z H, Wang M S. 2012. Removal of low concentrations of ammonium and humic acid from simulated groundwater by vermiculite/palygorskite mixture. *Water Environment Research*, 84(8): 682–688

Zhang Y, Fu L J, Shu Z, Yang H M, Tang A D, Jiang T. 2017. Substitutional doping for aluminosilicate mineral and superior water splitting performance. *Nanoscale Research Letters*, 12(1): 456

Zhou J H, Jiang F, Li S J, Xu Z J, Sun W, Ji X B, Yang Y. 2019a. CuFeS_2 as an anode material with an enhanced electrochemical performance for lithium-ion batteries fabricated from natural ore chalcopyrite. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 23(7): 1991–2000

Zhou T S, Mei L F, Zhang Y Y, Liao L B, Liu H K, Guo Q F. 2019b. Color-tunable luminescence properties and energy transfer of $\text{Tb}^{3+}/\text{Sm}^{3+}$ co-doped $\text{Ca}_9\text{La}(\text{PO}_4)_5(\text{SiO}_4)_2\text{F}_2$ phosphors. *Optics & Laser Technology*, 111: 191–195

Zhu Q W, Zhang Y H, Lv F Z, Chu P K, Ye Z F, Zhou F S. 2012. Cuprous oxide created on sepiolite: Preparation, characterization, and photocatalytic activity in treatment of red water from 2,4,6-trinitrotoluene manufacturing. *Journal of Hazardous Materials*, 217–218: 11–18

艾玉明. 2018. 粘土矿物/ $\text{TiO}_2/\text{Cu}_2\text{O}$ 光催化剂的制备及其杀藻性能的研究. 硕士学位论文. 武汉: 武汉工程大学

白志民, 马鸿文, 廖立兵. 2013. 矿物材料学科建设与人才培养模式探索. *中国地质教育*, 22(3): 21–23

包利芳. 2015. 改性蛭石处理重金属废水的研究. 硕士学位论文. 成都: 西华大学

曹曦, 传秀云, 李爱军, 黄杜斌. 2018. 纳米纤维矿物纤蛇纹石为模板合成多孔炭及其在超级电容器中的应用. *新型炭材料*, 33(3): 229–236

陈明. 2014. 矿物土壤调理剂对中低产土壤改良及水稻产量的影响. *安徽农学通报*, 20(19): 33–34, 54

陈尚斌, 朱炎铭, 王红岩, 刘洪林, 魏伟, 方俊华. 2011. 四川盆地南缘下志留统龙马溪组页岩气储层矿物成分特征及意义. *石油学报*, 32(5): 775–782

程宏飞, 杜贝贝, 孙志明, 李春全. 2017. 插层法制备 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ /高岭石复合材料及其光学性能. *人工晶体学报*, 46(7): 1258–1262, 1266

程继鹏, 张孝彬, 刘芙, 叶瑛, 涂江平, 孙沿林, 陈长聘. 2002. 天然纳米矿物原位复合碳纳米管及其吸氢性能. *太阳能学报*, 23(6): 743–747

杜晓明, 李静, 吴尔冬. 2010. 沸石吸附储氢研究进展. *化学进展*, 22(1): 248–254

段淑娥. 2014. 抗变色载银抗菌剂的制备与性能研究. 见: 2014 年(首届)抗菌科学与技术论坛(ASTF2014)论文摘要集. 北京: 全国卫生产业企业管理协会抗菌产业分会

范晓瑜. 2014. 蛭石/PVC 隔声复合材料的性能研究. 硕士学位论文. 杭州: 浙江理工大学

干长姣, 甘慧, 孟志云, 朱晓霞, 顾若兰, 吴卓娜, 孙文种, 王东根, 窦桂芳. 2017. 高岭土的止血应用研究进展. *军事医学*, 41(2): 141–145

高如琴, 谷一鸣, 曹行, 曹祥建, 王新宁, 张丽金, 石泽堂. 2018. 电气石修饰硅藻土基内墙材料的制备及甲醛去除效果研究. *轻工学报*, 33(2): 7–12

胡成刚. 2013. 建筑保温材料的应用与发展. *建材发展导向*, (3): 182–183

胡仙超, 潘国祥, 陈聪亚, 曹枫, 倪生良. 2014. 肠道靶向药物缓释功能叶酸插层水滑石的制备与结构表征. *矿物学报*, 34(1): 29–34

胡小强, 彭同江, 孙红娟. 2016. 含 CsA 沸石的合成及对 Cs^+ 的去除效果研究. *非金属矿*, 39(4): 24–27

吉利明, 邱军利, 夏燕青, 张同伟. 2012. 常见黏土矿物电镜扫描微孔隙特征与甲烷吸附性. *石油学报*, 33(2): 249–256

赖振宇. 2012. 磷酸镁水泥固化中低放射性废物研究. 博士学位论文. 重庆: 重庆大学

李秉正, 黎演明, 吴学众, 黄日波. 2013. 酸性沸石催化葡萄糖制备 5-羟甲基糠醛研究. *广西科学*, 20(2): 158–161, 164

李辉, 左金龙, 王军霞. 2015. 天然沸石及其改性对污水中磷的吸附. *哈尔滨商业大学学报(自然科学版)*, 31(3): 311–314

李铭哲, 刘阳钰, 郑水林, 孙志明, 贾宏伟. 2019. 改性硅藻土的甲醛吸附性能与吸附机理. *非金属矿*, 42(3): 83–86

李双. 2016. 磁性膨润土制备及去除水中污染物的研究. 学位论文. 济南: 济南大学

李伟民, 董发勤, 李文周, 边亮, 宋功保, 卢喜瑞. 2018. α 粒子和 Kr^+ 离子对钙钛矿石辐照损伤的 Monte Carlo 模拟. *功能材料*,

49(3): 3001–3006

李霞章, 殷禹, 姚超, 罗士平, 左士祥, 刘文杰. 2015. CeO₂-CdS/埃洛石纳米管的制备及可见光催化性能. 硅酸盐学报, 43(4): 482–487

李瑶, 彭同江, 孙红娟, 肖青. 2019. Cu-TiO₂/白云母纳米复合材料的制备及结构、形貌和光催化性能. 硅酸盐学报, 47(4): 480–485

李真强, 孙红娟, 彭同江. 2016. 蒙脱石对模拟核素 Ce(Ⅲ)的吸附特性和机制研究. 非金属矿, 39(2): 31–34

梁树能, 甘甫平, 闫柏琨, 魏红艳, 肖晨超. 2014. 绿泥石矿物成分与光谱特征关系研究. 光谱学与光谱分析, 34(7): 1763–1768

梁晓亮, 何宏平, 钟远红, 袁鹏, 朱建喜. 2012. 铬磁铁矿催化异相 Fenton 法降解不同类型染料的对比研究. 矿物学报, 32(S1): 150–151

梁学峰, 徐应明, 王林, 孙国红, 秦旭, 孙扬. 2011. 天然黏土联合磷肥对农田土壤镉铅污染原位钝化修复效应研究. 环境科学学报, 31(5): 1011–1018

廖立兵. 2010. 矿物材料的定义与分类. 硅酸盐通报, 29(5): 1067–1071

廖立兵. 2011. 我国矿物功能材料研究的新进展. 硅酸盐学报, 39(9): 1523–1530

林宝凤, 刘小舟, 吕彦超, 李术东. 2011. 壳聚糖/膨润土/锌复合物的制备与抗菌性能研究. 广西大学学报(自然科学版), 36(3): 429–434

刘爱平, 冯启明, 王维清, 和丽丽. 2010. 膨润土对钾肥的吸附性能及缓释效果研究. 非金属矿, 33(6): 49–50, 54

刘冬梅, 翟玉春, 马健, 王海彦. 2015. Na₂CO₃ 处理法制备微介孔 ZSM-5 沸石及其催化硫酸化性能. 石油学报(石油加工), 31(1): 38–44

刘菲, 陈亮, 王广才, 陈鸿汉, Gillham R W. 2015. 地下水渗透反应格栅技术发展综述. 地球科学进展, 30(8): 863–877

刘国强. 2010. 介孔氧化硅气凝胶和微孔活性炭的制备、织构及氢气吸附性能. 博士学位论文. 北京: 北京化工大学

刘海波, 张如玉, 陈天虎, 陈陈, 陈冬. 2016. 褐铁矿纳米结构化相变零价铁及其除磷性能. 矿物岩石地球化学通报, 35(1): 64–69

刘陆涵, 马妍, 刘振海, 彭菲, 黄占斌. 2017. 三种环境材料对土壤水肥保持效应的影响研究. 农业环境科学学报, 36(9): 1811–1819

刘涛, 吴微微, 吴星艳, 王亚芳. 2011. 萤石掺杂稀土发光材料的合成与应用. 科技创新导报, (22): 58–59

刘学贵, 刘长风, 邵红, 郑维涛, 王恩德. 2010. 改性膨润土作为垃圾填埋场防渗材料的研究. 新型建筑材料, 37(10): 56–58

刘学贵, 刘长风, 高品一, 邵红, 王国胜. 2012. 聚丙烯酰胺改性膨润土防渗材料的制备及其表征. 新型建筑材料, (4): 10–13

刘宇琪, 谢龙悦, 孟繁斌, 钟小梅, 董发勤, 刘明学. 2019. 水钠锰矿光电催化降解亚甲基蓝及其机理研究. 环境科学与技术, 42(1): 58–64

鲁詹, 仇丹, 章凯丽. 2016. 海泡石吸附剂的应用研究进展. 宁波工程学院学报, 28(1): 17–22

马剑. 2012. 咪唑改性坡缕石的制备及其对 CO₂ 的吸附研究. 硕士学位论文. 兰州: 西北师范大学

马文婕, 陈天虎, 陈冬, 刘海波, 程鹏, 张泽鑫, 陶琼, 张玉珠.

2019. δ-MnO₂/沸石纳米复合材料同时去除地下水中的铁锰氮. 环境科学, 40(10): 4553–4561

梅泉雄, 范承启, 张继超, 韩昌旭, 杨霞, 吴玉章. 2012. 医疗条件缺乏环境下的创伤止血药物(材料)研究现状. 中国药房, 23(13): 1232–1233

孟双艳, 杨红菊, 朱楠, 杨娇, 杨瑞瑞, 杨志旺. 2019. BiOCl-*ov*/坡缕石复合可见光催化剂的制备及其对醇类的选择性氧化研究. 化学学报, 77(5): 461–468

莫奔露. 2017. 红辉沸石对甲醛的吸附及其在涂料中的应用. 广东经济, (16): 295–296

秦文莉. 2018. 基于黑滑石的复合材料制备及其在功能材料领域的应用研究. 博士学位论文. 杭州: 浙江大学

邱丽娟, 张颖, 刘帅卓, 张骞, 周莹. 2018. 超疏水、高强度石墨烯油水分离材料的制备及应用. 高等学校化学学报, 39(12): 2758–2766

冉飞天. 2016. 黏土基高分子复合材料的制备及其保水固沙性能研究. 硕士学位论文. 兰州: 西北师范大学

任连海, 郝艳, 王攀. 2014. 改性沸石对餐厨垃圾释放的恶臭气体吸附研究. 环境科学与技术, 37(7): 137–140

沈灿, 鲁安怀, 谷湘平. 2017. 天然闪锌矿矿物学特征与光催化性能. 岩石矿物学杂志, 36(6): 807–816

舒展, 张毅, 谢虹忆, 欧阳静, 杨华明. 2018. 硅酸盐黏土矿物在抗菌方面研究进展. 材料工程, 46(4): 23–30

孙志明, 于健, 郑水林, 白春华, 豆中磊, 孔维安, 史吉刚. 2010. 离子种类及浓度对土工合成黏土垫用膨润土保水性能的影响. 硅酸盐学报, 38(9): 1826–1831

吐尔逊·艾迪力比克. 2017. 3-Yb³⁺团簇合作敏化 Cu²⁺、Pb²⁺上转换发光及团簇结构性破坏荧光猝灭研究. 博士学位论文. 长春: 吉林大学

王爱娣. 2013. 黏土基复合固沙材料性能研究. 硕士学位论文. 兰州: 西北师范大学

王斌, 朱文凤, 王林江, 彭鹏, 曾建民. 2014. 广西拜尔法赤泥烧胀陶粒制备及对水体中 Pb²⁺的吸附. 武汉理工大学学报, 36(4): 30–34

王凯. 2014. 畜禽饲料中防霉剂和膨润土的使用. 养殖技术顾问, (2): 59

汪灵. 2006. 矿物材料的概念与本质. 矿物岩石, 26(2): 1–9

汪灵, 王艳, 李彩侠. 2013-01-23. 一种以脉石英为原料加工制备 4N 高纯石英的方法: 中国, CN102887518A

汪灵, 党陈萍, 李彩侠, 王艳, 魏玉燕, 夏瑾卓, 潘俊良. 2014. 中国高纯石英技术现状与发展前景. 地学前缘, 21(5): 267–273

王珊, 王高锋, 孙文, 郑水林. 2017. 富氧官能团纳米碳/伊利石复合材料的制备及吸附性能研究. 硅酸盐通报, 36(7): 2326–2331

王完牡, 吴平霄. 2013. 有机蛭石的制备及其对 2,4-二氯酚的吸附性能研究. 功能材料, 44(6): 835–839

王丫丫, 张哲, 马国富, 刘瑾, 张文旭, 雷自强. 2018. 红土基防渗漏材料的制备及性能研究. 干旱区资源与环境, 32(10): 197–202

王知. 2014. α-Fe/蒙脱石磁靶向药物控制释放载体材料的制备与研究. 硕士学位论文. 西安: 西安科技大学

吴向东, 符勇. 2019. 改性膨润土和海泡石在污水处理中的实验研究. 能源与环保, 41(2): 115–118

习永广, 彭同江. 2011. 膨胀蛭石/石膏复合保温材料的制备与表征. 复合材料学报, 28(5): 156-161

夏悦, 李芳菲, 蒋引珊, 陈雪娇. 2014. 天然硅藻土负载磷掺杂 TiO₂ 及其可见光催化性能. 吉林大学学报(工学版), 44(2): 415-420

肖欢, 张维民, 马静红, 李瑞丰. 2019. 1,3,5-三甲苯在沸石催化剂上的催化转化. 石油学报(石油加工), 35(2): 369-375

徐天缘. 2017. 半导体/异相芬顿复合催化材料的构建及其光催化性能的研究. 博士学位论文. 广州: 中国科学院大学(中国科学院广州地球化学研究所)

徐晓敏, 吴淑芳, 康倍铭, 冯浩, 杜健. 2014. 五种天然土壤改良剂的养分与保水性研究及评价. 干旱区资源与环境, 28(9): 85-89

燕存岳. 2013. 沸石酸化改性及其作为农用调理剂的应用研究. 硕士学位论文. 长春: 吉林农业大学

杨佩, 汪立今. 2015. 改性高岭土负载 TiO₂ 光催化剂制备及分析. 非金属矿, 38(5): 1-4

张宝亮, 戚威, 夏汇浩, 孙立斌, 吴莘馨. 2017. 核石墨的孔结构与熔盐浸渗特性研究. 核技术, 40(12): 120605

张慧捷. 2018. X 型沸石/活性炭吸附剂的改性对甲烷的吸附分离研究. 化工管理, (4): 195-196

张佳萍. 2012. 蛭石在除氮技术中的应用研究. 环境监控与预警, 4(3): 45-49

张晶宇. 2013. 壳聚糖/壳聚糖-蒙脱土载药微球的制备及释放动力学研究. 硕士学位论文. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学

张明艳, 王晨, 吴淑龙, 孙国辉, 吴子剑. 2016. 碳纳米管/蒙脱土共掺杂环氧树脂复合材料介电性能研究. 电工技术学报, 31

(10): 151-158

张萍, 文科, 王钺博, 苏小丽, 何宏平, 朱建喜. 2018. 酸处理对坡缕石结构及其苯吸附性能的影响. 矿物学报, 38(1): 93-99

张清. 2015. 粘土矿物材料对水体中砷和重金属的控制研究. 硕士学位论文. 南京: 南京理工大学

张韬, 贺洋. 2016. 海泡石环境吸附材料制备研究. 非金属矿, 39(4): 46-47

张羽, 刘海波, 陈平, 皮汇钰, 陈天虎. 2018. 热处理褐铁矿去除水中的 Mn²⁺. 岩石矿物学杂志, 37(4): 687-696

赵晓明, 刘元军. 2017. 铁氧体/碳化硅/石墨三层涂层复合材料介电性能. 材料工程, 45(1): 33-37

赵英良, 邢军, 刘辉, 邱景平, 孙晓刚, 李浩. 2016. 多孔矿物聚合材料在外墙保温方面应用的试验研究. 硅酸盐通报, 35(10): 3340-3344

郑卫红, 潘国祥, 陈伽, 徐敏虹, 陈海锋, 曹枫, 倪生良, 唐培松. 2016. 非金属矿物-EC 复合包膜尿素缓释肥制备与释放特征. 矿物学报, 36(2): 247-252

郑炎辉, 熊仕娟, 徐卫红, 李欣忱, 罗瑜, 秦余丽, 赵婉伊. 2016. 纳米沸石对大白菜镉吸收及土壤有效镉含量的影响. 农业环境科学学报, 35(12): 2353-2360

周青, 魏景明, 朱建喜, 朱润良, 唐翠华, 何宏平. 2015. 二氧化硅同质多像矿物的表面结构及水化特征差异性的计算模拟. 吉林大学学报(地球科学版), 45(S1): 1501

周述慧, 传秀云. 2014. 埃洛石为模板合成中孔炭. 无机材料学报, 29(6): 584-588

(本文责任编辑:龚超颖;英文审校:张兴春)

•亮点速读•

序列地震图:核幔边界区域的散射全景图

了解核幔边界区域的各向异性对于了解俯冲板块的命运、热点火山成因和原始地球化学储集层的性质均具有重要意义。传统上,地球物理学家通过对地震图的人工解读,从高信噪比的信号中获取核幔边界区域的结构信息。但是,传统的方法在采样欠佳区域中的实用性受到限制,并且没有利用跨越不同路径的波形数据集的全部统计能力。

为了克服传统方法的局限,美国马里兰大学的地球物理学家与美国约翰霍普金斯大学、以色列特拉维夫大

学的天文学家合作,使用了无监督的机器学习算法“序列”,对大量在核幔边界掠射的地震波信号进行分析。该算法对对象进行排序,以最大程度地减少相邻对象之间以及整个序列之间的差异。这种方法可以完全消除数据集中存在的主要趋势,而无需任何先验信息;它已经在天文学领域使用,并且发现了超大质量黑洞的质量与其宿主属性的关联性。

基于“序列”算法,这些科学家们对跨太平洋盆地的核幔边界附近由各向异性产生散射的地震波进行

了大规模的系统研究。波形模拟结果表明,强后驱波在延迟时间和对数振幅之间显示出反相关关系,并可以在局部被观察到。太平洋上两个最强的后驱波信号与马克萨斯区域、以及夏威夷附近的一个广阔地区有关。文章作者认为,马克萨斯附近先前未知的局部异常具有类似于巨型 ULVZ 的规模,而夏威夷下方的异常现象在太平洋盆地中是独特的,可以由比巨型 ULVZ 大得多的结构或地幔柱通道来解释。

[以上成果发表在国际著名地学期刊 *Science* 上;Kim D, Lekic V, Ménard B, Baron D, Taghizadeh-Pop M. 2020. Sequencing seismograms: A pan-optic view of scattering in the core-mantle boundary region. 368:1223-1228]