

湖南辰溪仙人湾埃洛石的表面吸附性能研究

丁俊, 张术根

(中南大学 有色金属成矿预测教育部重点实验室, 地球科学与信息物理学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 通过 N_2 吸附-解吸附、表面电位测试及透射电镜等手段研究了湖南辰溪仙人湾埃洛石的表面吸附性能。本区埃洛石属中空管体 吸附等温线属于 II 类等温线。由 BJH 方程计算孔径在 2.5~200 nm 之间均有分布,集中在 3~40 nm 之间,由 HK 方程计算微孔集中分布在 0.6~1.9 nm 之间。天蓝色埃洛石孔隙丰富,以中微孔为主,纯白色埃洛石孔隙发育程度相对较低,以微、中、大孔为主。埃洛石的表面零电点接近 $pH=2$ 。在 $pH=5\sim 10$ 之间, Zeta 电位趋向稳定在 -40 mV 左右。本区埃洛石比表面积为 $35\sim 87$ m^2/g , 平均孔径为 $16.20\sim 30.12$ nm, 具有很强的气体吸附能力和离子交换吸附能力。天蓝色埃洛石表面吸附性能最强,是优先考虑的开发对象。

关键词: 埃洛石; 吸附; 孔结构; 表面电性; 仙人湾

中图分类号: P578.964; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2011)06-1081-09

A study of surface adsorption capability of Xianrenwan halloysite in Chenxi, Hunan

DING Jun and ZHANG Shu-gen

(Key Laboratory of Metallogenic Prediction of Nonferrous Metals, Ministry of Education, School of Geoscience and Info-Physics, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: The surface adsorption capability of Xianrenwan halloysite from Chenxi in Hunan Province was studied through the nitrogen adsorption-desorption experiment at 77.35 K by using such means as surface potential measurement and transmission electron microscope (TEM). The morphology of halloysite is hollow tubule. The isotherm of nitrogen of the adsorbs-desorption for halloysite is type II isotherm. The pore dimension distribution of halloysite by BJH equation is 2.5~200 nm, and is concentrated in the range of 3~40 nm. The micro-pore dimension distribution of halloysite by HK equation is concentrated in the range of 0.6~1.9 nm. The azure halloysite has abundant pores, which are mainly meso-pores and micro-pores. The white hallosite has relatively less pores, being mainly micro-pores, meso-pores and macro-pores. The surface point of zero charge is close to the pH value of 2. Zeta potential tends to be stable at about -40 mV. The halloysite has large specific areas ($35\sim 87$ m^2/g) and abundant pores ($16.20\sim 30.12$ nm) so that its capacity for gas adsorption and ion exchange is very strong. Priority should be given to the exploitation of the azure halloysite because it has best adsorption capability.

Key words: halloysite; adsorption; pore structure; surface electricity; Xianrenwan

收稿日期: 2011-09-04; 修订日期: 2011-10-26

基金项目: 国土资源部矿产资源补偿费勘查项目(国土资发[2005]249)

作者简介: 丁俊(1982-), 男, 在读博士, 矿物学、岩石学、矿床学专业, 从事矿物及相关材料、成矿预测与找矿方向的研究, E-mail: dzkingdj@163.com。

天然纳米多孔矿物在环境修复领域具有广泛前景(尹琳等 2003)。管状埃洛石属高岭石族,是结构层为 1:1 型的二八面体层状硅酸盐矿物,其特殊结构、形态和物理化学性质使其孔隙发育,比表面积大,具有很强的吸附和过滤性能,因此近年来国内外关于埃洛石废气与离子吸附、离子与药物负载及制备多孔吸附材料等研究成为热点(李宗敏等,2007; Wang Aiping *et al.*, 2008; Zhao Mingfei and Liu Peng, 2008; 乔梅英等, 2008, 2009; Mellouk *et al.*, 2009; Huang Zhenghong *et al.*, 2010; Wang Jinhua *et al.*, 2010; 张延武等, 2010; 陈廷方等, 2011; Hashemifard 2011; Liu Ruichao *et al.*, 2011; Kiani *et al.*, 2011; Xie Yanfang *et al.*, 2011)。这些研究针对内外表面断键、离子正负性特点,通过表面改性或插层等处理方法,以获得理想的吸附功能、孔道过滤性能、层间离子交换性能和杀菌功能等,用于废水、废气及废渣的处理。湖南辰溪仙人湾埃洛石是优质的天然埃洛石,以 1 nm 埃洛石为主,其矿物学特征和成因有过深入研究(张术根等,2006a, 2006b)。本文在以往研究基础上,选择代表性样品,以 N_2 吸附-解吸附、表面电位测试为依据,结合透射电镜观察,分析其孔结构与表面电性特征,为高层次的环境矿物材料开发提供新的依据。

1 样品来源、制备及测试

分别选择湖南省辰溪县仙人湾高岭土矿区的上二叠统吴家坪组底部假整合面(A 矿层)和下二叠统棋霞组底部不整合面(B 矿层)纯白色、天蓝色块状埃洛石型高岭土矿石作为埃洛石的代表性样品。

N_2 吸附-解吸附实验由中南大学粉末冶金研究院完成,测试仪器为 Autosorb-1 自动体积吸附分析仪(Monosorb, 美国 Quantachrome 公司),仪器主要性能:孔径 0.35~500 nm,最小比表面积 0.05 m^2/g ,最小孔隙体积 0.001 cm^3/g 。在 45~50℃ 脱气处

理 12~15 h,然后在液氮温度(77.35 K)下测定吸附量。比表面积采用 BET 模型计算。

表面电位测试由中南大学资源加工与生物工程学院完成,测试仪器为 DELSA440SX 型 Zeta 电位仪,pH 值测定范围在 2~12 之间,最佳的 pH 值测定范围在 2.5~11.5 之间。将样品研磨至 $<5 \mu m$ 后按固体含量 0.05% 加蒸馏水稀释在烧杯中配成溶液,充分分散,通过盐酸或 NaOH 溶液调整 pH 值,每次测量前都必须检查仪器并校准。

透射电镜观察由中南大学材料学院完成,仪器型号:Tecniai G2 20(美国 FEI 公司),工作电压 200 kV,最大分辨率 100 万倍。样品在 65℃ 恒温干燥 2 h 后冷却至室温,缓慢加入事先置有适量无水乙醇的试管内,至无水乙醇由清变浊时止,再将试管置于超声波振荡仪中振荡,使样品在无水乙醇中充分分散,然后用吸管吸取样品溶液,滴于表面附炭膜的铜网上,铜网下事先置放滤纸,自然干燥 24 h 后进行透射电镜观察。

2 结果与讨论

2.1 N_2 吸附-解吸附

2.1.1 比表面积、孔体积及孔径

由 N_2 吸附-解吸附实验所获得的埃洛石比表面积、孔体积及平均孔径(表 1)随矿体赋存层位和外观颜色而具有规律性的变化:

(1)天蓝色埃洛石样品较纯白色埃洛石样品具有更高的比表面积和更小的平均孔径;

(2)相同颜色的埃洛石样品,A 矿层的埃洛石样品较 B 矿层的埃洛石样品具有更高的比表面积、孔体积及更小的平均孔径;

(3)同一矿层的埃洛石样品孔体积差别不大,但纯白色埃洛石样品的平均孔径却大于天蓝色样品,使其比表面积小于天蓝色样品。

虽然由于晶管间孔隙等其他孔隙存在,使 N_2

表 1 埃洛石的比表面积、孔体积及平均孔径

Table 1 Specific surface area, pore volume and average pore diameter of halloysite

样品编号	样品特征	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$	孔体积/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔径/nm	管内径/nm	管外径/nm
KWB1	A 矿层天蓝色	86.61	0.367 1	16.20	9.5~13.3	36~80
KQB1	B 矿层天蓝色	62.43	0.274 6	16.88	6.3~13.5	31~58
KWW1	A 矿层纯白色	48.53	0.342 6	27.26	10.0~19.4	50~150
KQW1	B 矿层纯白色	35.35	0.275 4	30.12	10.0~20.0	45~106

注:管内径、管外径为透射电镜观察统计结果(张术根等 2006a)。

吸附-解吸附所获得的平均孔径略大于透射电镜观察(图 1)统计所获得的管内径,但不同样品之间的孔

径变化规律基本一致,表明氮吸附解吸附能够有效表征埃洛石管内径的分布和变化规律。

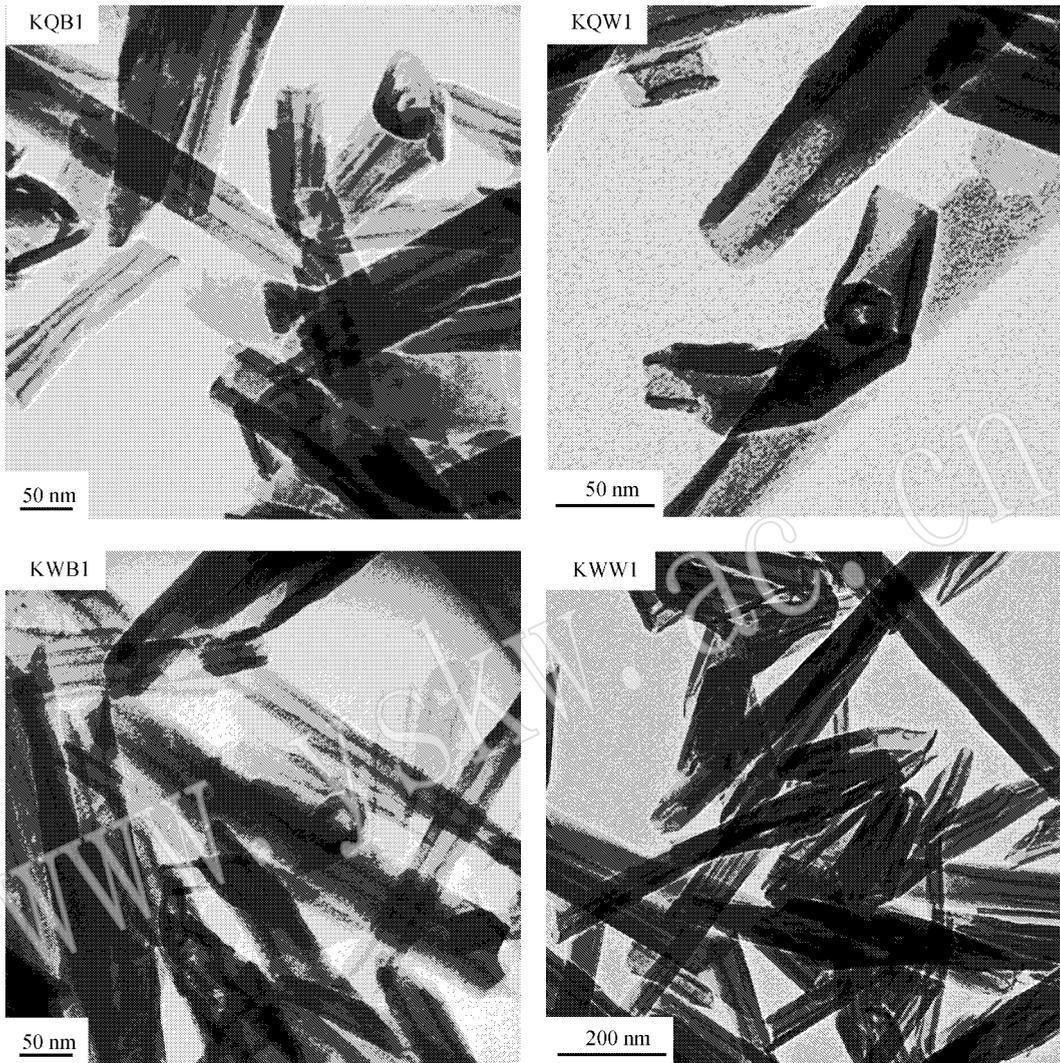


图 1 埃洛石的透射电镜照片

Fig. 1 TEM images of halloysite

2.1.2 吸附等温线特征

仙人湾埃洛石各样品的吸脱附等温线(图 2)均属于 II 类等温线,但天蓝色样品在高压段出现 IV 型等温线的特征。

在 $p/p_0 = 0$ 时,吸附等温线交吸附体积的纵坐标于非零处,说明样品中存在微孔,在相对压力较低时发生单层吸附。中压段($p/p_0 = 0.03 \sim 0.5$)吸附量缓慢攀升,斜率较小,表明由单层吸附开始转向多层吸附,也表明埃洛石具有一定的由中、大孔组成的非孔表面,在同体积的前提下,吸附量越小,固体孔径越大,比表面积也就越小,反之,则越大。在高相

对压力阶段($p/p_0 > 0.5$),曲线开始急剧上升,且出现不同程度的滞后环,表明存在中孔结构,随相对压力增大,在发生多层吸附的同时也发生毛细凝聚现象。

图 2 表明不同层位、不同颜色的样品具有不同的氮吸附-脱附等温线性质,显示出它们具有不同的孔结构特点。从颜色上看,天蓝色样品的氮吸附等温线在低相对压力阶段相对较陡,说明孔径相对较小。而天蓝色样品较宽的滞后环说明样品结构中含有较多的中孔;纯白色样品的氮吸附等温线在低相对压力阶段都比较平坦,说明吸附量小,孔径则相对

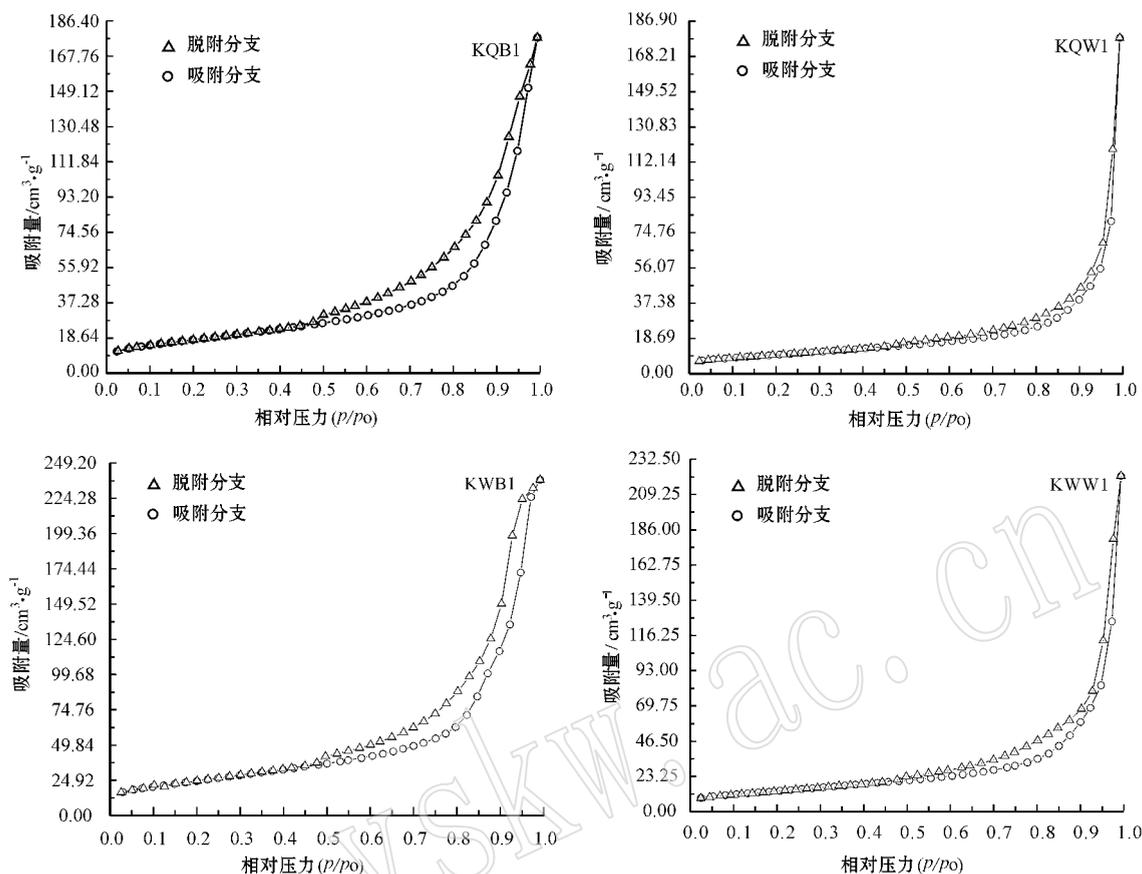


图 2 埃洛石的氮气吸附-脱附等温曲线

Fig. 2 Isotherm of nitrogen of the adsorption-desorption for halloysite

较大, 滞后环很狭窄, 显示出它们所具有的中孔在整个孔结构所占比例不大。在相对压力接近 1 时, 纯白色样品的吸附量还远未达到饱和, 说明其中存在更大的孔。从曲线形态来看, 天蓝色样品的曲线在相对压力接近 1 时的急剧上升已有变缓的趋势, 特别是样品 KWB1, 曲线变缓的趋势十分明显, 表明天蓝色样品的吸附量逐渐接近饱和, 而纯白色样品则显示继续上升的趋势, 因此纯白色样品中大孔的孔径比天蓝色样品的更大, 含量更高。从层位上看, B 矿层的样品相对于 A 矿层的样品, 其氮吸附等温线较平缓, 滞后环相对狭窄。滞后环更大, 表明其孔分布更宽, 这从中孔分布曲线中也得到验证。

另外, 孔的形状对吸附回线有影响。开放型孔, 包括两端开口的圆筒孔及四边开放的平行板孔, 都能产生吸附回线。而封闭型孔, 包括一段封闭的圆筒形孔、一端封闭的平行板孔、一端封闭的圆锥形孔, 不能产生吸附回线。透射电镜观察发现本区埃洛石为中空管状晶体, 也再次证明氮吸附解吸附对

埃洛石孔结构表征是十分有效的。

2.1.3 BJH 脱附孔径分布

多孔固体的细孔分为微孔(孔径 < 2.0 nm)、中孔(孔径 $2 \sim 50$ nm)、大孔(孔径 > 50 nm)(尹琳等, 2003)。对于孔径模型为两端开口的圆柱型孔, 采用 BJH 独立圆筒孔模型法, 由高压段脱附分支数据, 得到各样品的 BJH 脱附孔径分布曲线(图 3)。

结果表明, 样品孔径分布于 $2.5 \sim 200$ nm 之间, 范围较宽, 在 $3 \sim 40$ nm 之间集中分布, 特别是 $4 \sim 10$ nm 之间更为密集。各样品曲线最高峰均出现于 4 nm 左右, 表明该孔径的中孔最丰富。天蓝色样品的峰值强度明显高于纯白色样品的峰值强度, 而 A 矿层的天蓝色样品峰值强度最大, 表明该类型埃洛石的中孔含量特别是 4 nm 左右的中孔最丰富, 这与吸附等温线体现的中孔特征一致。从曲线还可发现, 当孔径 < 3 nm 及孔径 > 50 nm 时, 纯白色样品的脱附数据明显高于天蓝色样品, 表明天蓝色样品 $2.5 \sim 3$ nm 的中孔及 > 50 nm 的大孔较为缺乏。同一矿层

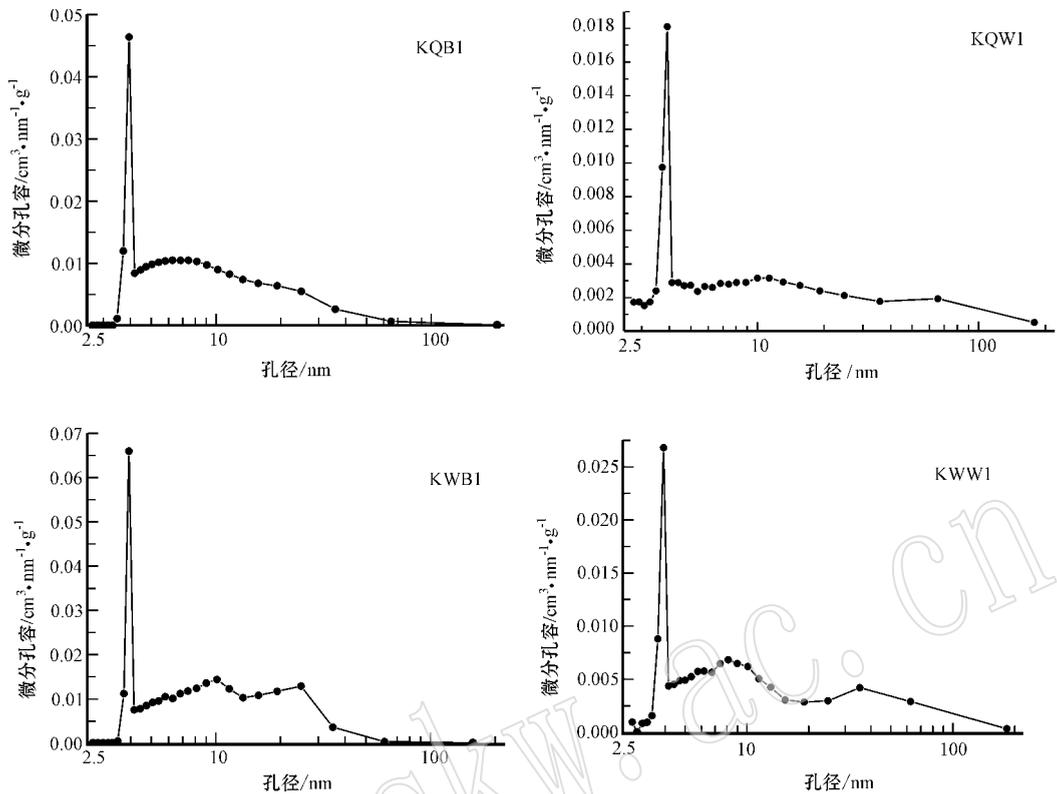


图 3 埃洛石的 BJH 脱附孔径分布

Fig. 3 Pore dimension distribution of halloysite by BJH

的不同样品,其曲线形态比较接近,表明其中孔分布规律一致。

透射电镜观察统计埃洛石中空管内径在 6.3~20.0 nm 之间,表明埃洛石的中孔相当一部分由中空管内腔提供,而管体破裂所形成的裂缝孔由透射电镜观察发现对中孔贡献甚少。因此,天蓝色样品的中孔比纯白色样品丰富的原因,是天蓝色样品管外径远小于纯白色样品,因此单位体积内的样品具有更多的埃洛石晶管。而天蓝色样品中埃洛石晶管之间堆积也更为紧密,管与管之间的管间孔也更丰富,并以中孔为主,而纯白色样品的管间孔主要是大孔。

2.1.4 HK 法对微孔结构的表征

微孔分为超细孔(0.7~2 nm)和极微孔(<0.7 nm)。H-K 方程是适合分析微孔结构的方法,这种方法考虑了吸附质与吸附剂之间的相互作用力,能客观反映吸附行为性。由 H-K 法得到的微孔孔径分布曲线(图 4)可见,微孔分布较宽,集中在 0.6~1.9 nm 之间,从 0.6 nm 处曲线开始急剧上升,曲线

峰值均出现在 1.2~1.3 nm 之间,在 1.3 nm 后开始急剧下降,在 1.4 nm 后曲线趋于平缓。<0.7 nm 的极微孔占的比例非常小,0.7~2 nm 之间的超细孔占绝对比例。因此,本区埃洛石含有一定量的超细孔,具备一定的吸附选择性和分子筛效应。天蓝色样品的峰值明显比纯白色样品的峰值大,说明其微孔比纯白色样品丰富,这与吸附等温线体现的微孔特征一致。在孔径大于 1.4 nm 范围内,天蓝色样品的曲线仍保持一定的下降趋势,而纯白色样品的曲线则基本保持水平。这与 BJH 脱附孔径分布曲线在小于 3 nm 范围的孔径分布趋势吻合,说明该方法能有效表征埃洛石的微孔分布和变化。

透射电镜观察(图 5)发现,埃洛石晶层间隙是形成微孔的最大原因,但纯白色埃洛石晶管卷曲相对较松,因此其晶层间隙主要构成 2.5~3 nm 左右的中孔,而天蓝色埃洛石晶管的卷曲更为紧密,其晶层间隙更窄,因此能提供更多的微孔,但也因此缺乏 2.5~3 nm 的中孔。观察也发现,晶管表面并不光滑,存在许多凹陷,也是微孔的形成原因之一。

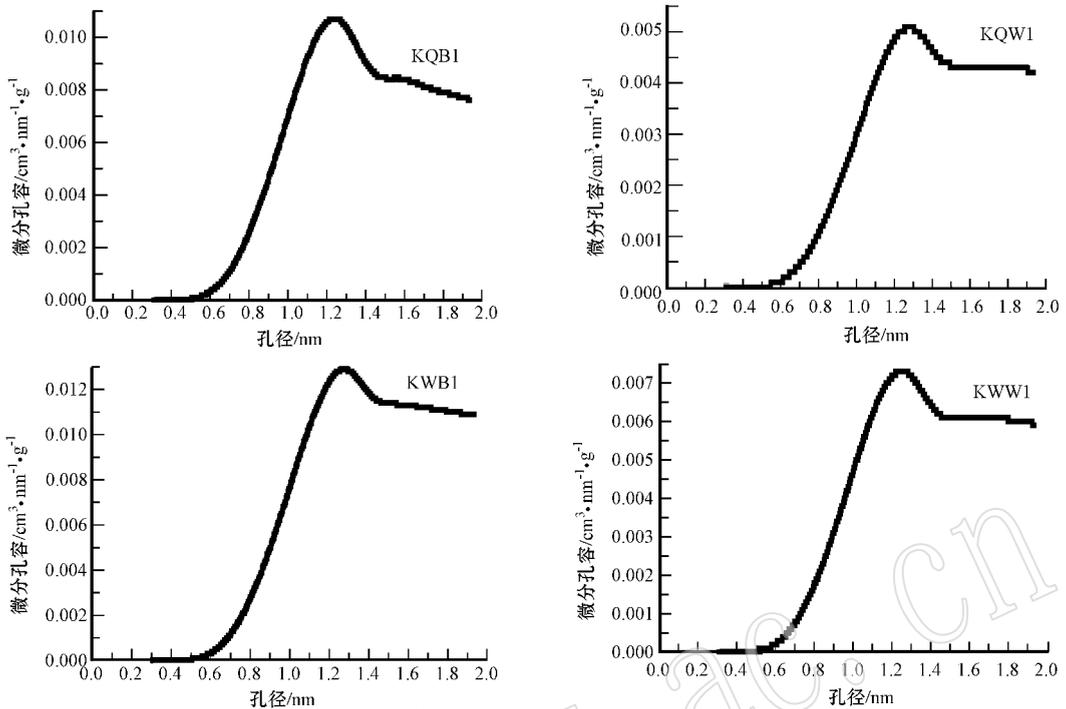


图4 埃洛石的微孔孔径分布

Fig. 4 Micro-pore dimension distribution of halloysite

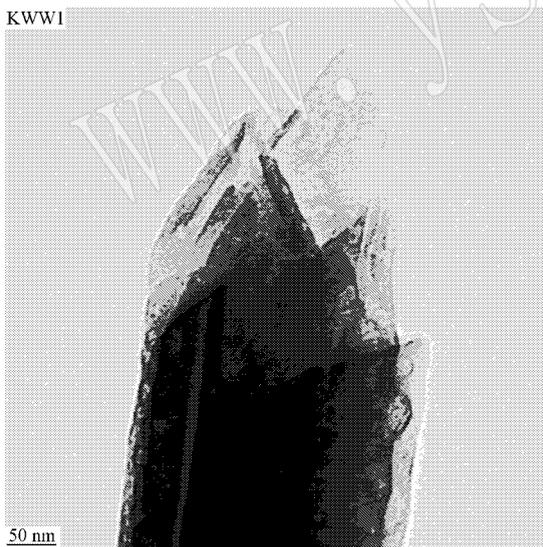


图5 埃洛石的SEM照片

Fig. 5 SEM image of halloysite

2.2 表面电位测试

表面电位测试结果(图6)表明,本区埃洛石表面电位在较大的pH值范围内呈现较大的净负电荷,并随pH值增大而增大。部分样品埃洛石晶体的表面零电点接近pH=2。在pH值=5~10之间,Zeta电

位曲线在-40 mV上下趋向平稳,特别是样品KQW1在Zeta=-44 mV出现明显的平台,与前人成果(Levis and Deasy, 2002)相似。因此埃洛石在这个pH值范围内表面电性较稳定,矿物表面和溶液中的 H^+ 、 OH^- 以及平衡阳离子的溶解达到了平衡状态。当pH值继续增大,平衡状态被打破,负电荷继续增大。

埃洛石晶体结构中的Al只为少量的Fe、Ti所替代(张术根等, 2006a),产生过剩负电荷少,故埃洛石结构电荷不是高负电荷的主要原因,埃洛石的管状结构才是在其水溶液中呈负电性的主要原因。埃洛石的Al—O八面体片($b=0.801\text{ nm}$)小于Si—O四面体片($b=0.893\sim 0.895\text{ nm}$),所以八面体片卷曲在内侧,使得Si分布于管体外表面,而Al则分布于管体内表面及管体边缘。当Si、Al的氧化物暴露在水中后,引起解离而在管体表面形成表面羟基团(Sur—OH)。表面羟基团在水中电离引起以下平衡反应: $\text{Sur—OH}_2^+ \xleftarrow{H^+} \text{Sur—OH} \xrightarrow{OH^-} \text{Sur—O}^-$ 。管体表面的Si所形成的酸性氧化物使得平衡反应在很宽的pH值范围内往右进行,从而呈负电性。

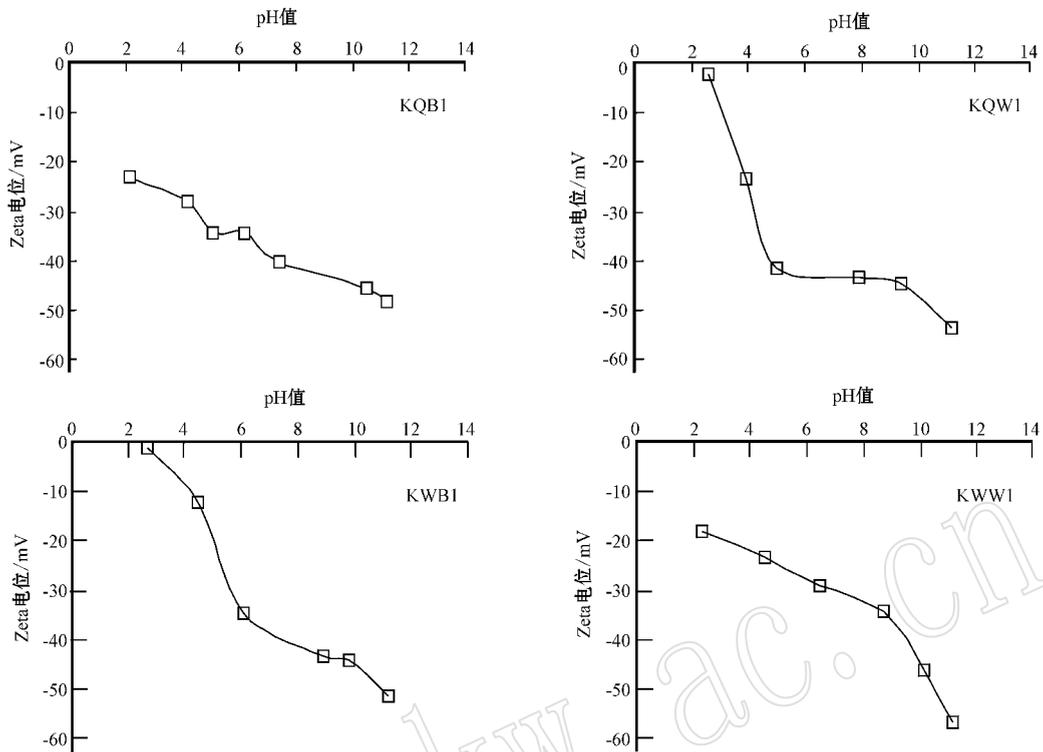


图 6 埃洛石的 Zeta 电位曲线

Fig. 6 Zeta-potential plot for halloysite

3 表面吸附性能分析

3.1 气体吸附

仙人湾埃洛石比表面积 $35 \sim 87 \text{ m}^2/\text{g}$, 孔体积 $0.27 \sim 0.37 \text{ cm}^3/\text{g}$, 平均孔径 $16.20 \sim 30.12 \text{ nm}$ 。 N_2 分子直径 (0.43 nm) 远小于埃洛石管内径, 能附着于埃洛石晶体的内外表面、晶层间隙及孔道端口, 因此所测比表面积为内外比表面积总和。通常颗粒粒度愈小, 比表面积愈大, 表面能愈大, 因此仙人湾埃洛石具备很强的物理吸附性能和孔道过滤性能, 适用于废气吸附方面的环境矿物材料开发。

从矿层比较, A 矿层埃洛石相比 B 矿层埃洛石吸附能力更强。从颜色比较, 天蓝色埃洛石比纯白色埃洛石吸附能力更强, 这是由于天蓝色埃洛石管体更细, 孔径更小, 比表面积更大。天蓝色埃洛石的中、微孔十分丰富, 中孔以管内腔和管间孔为主, 而微孔以晶层间隙为主, 而纯白色埃洛石中虽然大、中、微孔都有存在, 但以管间孔为主的大孔含量过高, 而以管内腔和晶层间隙为主的中孔含量偏低, 微孔含量更低。这些特点是由于埃洛石晶体管的卷曲

程度不同造成的。而影响埃洛石晶层卷曲程度的卷曲力由两个因素制约, 一是由 $\text{Al}-\text{O}$ 八面体与层间水分子之间形成的氢键, 二是由 $\text{Al}-\text{O}$ 八面体中替换或吸附的金属阳离子所形成的离子键。在以往的研究基础(张术根等, 2006a)上发现, 天蓝色埃洛石与纯白色埃洛石在矿物学特征上存在差异: 纯白色埃洛石的结晶有序度比天蓝色埃洛石的结晶有序度高; 同一矿层中, 天蓝色埃洛石的层间水含量更高, 以 1 nm 埃洛石为主, 而纯白色埃洛石存在部分脱水转化为 0.7 nm 埃洛石的现象; 同一矿层中, 天蓝色埃洛石的 Na 、 K 、 Ca 、 Fe 、 Ti 阳离子含量高于纯白色埃洛石。天蓝色埃洛石的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的比例高于纯白色埃洛石。

自然界中形成的埃洛石的 Si 、 Al 离子不可能恰好是 $1:1$ 的比例, 仙人湾埃洛石晶体中 Si 明显过量(张术根等, 2006a), 因此在 Al 结构位上需要其他阳离子和水成分来进行平衡。成矿过程中埃洛石的结晶有序度是不同的, 结晶有序度较低的晶体更易出现结构缺位, 这种埃洛石晶体结构更易吸附层间水和 Na 、 K 、 Ca 等阳离子, 其 $\text{Al}-\text{O}$ 八面体与层间水分子之间的氢键更强, 更不容易脱水, 而 Fe 、 Ti 等阳离

子以结构铁、钛的形式进入 Al—O 八面体的比例也更高。虽然 Fe^{3+} 更优先占据 Al 结构缺位,但 A、B 两个矿层中的吴家坪组和栖霞组地层中常含有大量黄铁矿,由于淋滤作用使得成矿环境中 Fe^{2+} 含量增高, Fe^{2+} 也相对容易进入结晶有序度较低的埃洛石晶体,且能以($Ti^{4+} + Fe^{2+}$)组成离子对同步替代 2 个 Al^{3+} 的异价类质同像方式进入 Al 结构缺位,因此虽然 Fe^{2+} 含量不高,但当能与 Ti^{4+} 形成足够多的离子对时,它们之间的电荷转移使得结晶有序度低的埃洛石呈天蓝色。这种天蓝色埃洛石晶体由于 Al—O 八面体上的结构缺位使其形成的氢键和离子键都强于纯白色埃洛石,其 Al—O 八面体向内卷曲的力度更强,故卷曲程度明显高于纯白色埃洛石,这样的结构特点是其吸附能力强于纯白色埃洛石的根本原因。

3.2 离子吸附

仙人湾埃洛石的 Zeta 电位在 pH 值 = 5~10 之间趋向平稳,在这个稳定 pH 值范围内相对较高的 Zeta 电位绝对值说明矿物颗粒之间排斥力较大,使得矿物的分散、解离和悬浮变得相对容易,对于埃洛石加工处理中的 pH 值控制更为方便。因此,本区埃洛石非常有利于废水处理、离子或药物载体等方面的应用。

从表面物理化学角度来看,埃洛石表面由于晶格空间点阵被突然截断,会形成化学断键、悬键及电荷相对集中,造成矿物表面处于高能态,如 Si—O 四面体层外表由 Si—O—Si 断键形成 Si—OH⁻ 基,可与有机离子(团)形成共价键。因此埃洛石晶体表面不仅是一种物理界面,而且是吸附-脱吸附、电荷平衡、离子交换等反应得以进行的化学界面,其矿物表面的极性、荷电性、酸性控制了它参与各种化学反应的能力与反应速率。

仙人湾埃洛石管体表面具负电荷,使其趋向于形成一个聚阴离子表面,根据电中性原理,必然会有等量的阳离子或基团吸附在其表面,以达到电性平衡。而由于埃洛石中存在其他如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子,这种离子或基团可以在溶液中和其他阳离子或基团发生交换,使埃洛石具备了离子交换吸附能力。埃洛石晶体中纳米级孔道结构十分发育,比表面积大,具有特殊的表面物理化学状态,特别是吸附性能非常强,是非常有效的离子载体。比如作为抗菌剂载体,作为抗菌剂的金属离子很容易进入埃洛石结构中。当金属离子颗粒在埃洛石上均匀负载

且达到纳米级别后,将具备很大的比表面积和极高的表面活性,增强了杀菌效果。在抗菌材料的使用过程中,埃洛石的强吸附性对所吸附的金属离子颗粒起到很好的固定作用,使其在材料的使用期限内能缓慢释放活性组分,使有效组分不致迅速流失,抗菌金属离子可以不断缓慢析出,起到缓释效果,提高抗菌能力。天蓝色埃洛石由于比表面积更大,孔道更发育,因此具备更强的离子交换吸附能力。

4 结论

(1) 仙人湾埃洛石属中空管体,氮吸附法是表征埃洛石孔结构的有效方法。埃洛石的吸脱附等温线均属于 II 类等温线,不同层位、不同颜色的样品具有不同的氮吸附-脱附等温线性质,显示出它们不同的孔结构特点;

(2) 仙人湾埃洛石的 BJH 脱附孔径分布比较宽,在 2.5~200 nm 之间都有分布,主要集中在 3~40 nm 之间,微孔分布较宽,主要集中在 0.6~1.9 nm 之间;

(3) 天蓝色埃洛石的孔隙更为发育,以中微孔为主,由晶层间隙提供微孔,晶体内管及管间孔提供中孔,纯白色埃洛石孔隙发育程度则相对较低,但微、中、大孔均有分布,由晶层间隙构成微孔,晶体内管构成中孔,而管间孔则主要提供大孔。

(4) 埃洛石的表面零电点接近 pH = 2。在 pH 值 5~10 之间,Zeta 电位趋向稳定在 -40 mV 左右,表明埃洛石在该 pH 值范围内表面电性比较稳定,易于加工处理;

(5) 仙人湾埃洛石型高岭土比表面积大,是优质的天然纳米多孔材料,不但具有较强的气体吸附能力,还具备较强的离子交换吸附能力。天蓝色埃洛石型高岭土是优先考虑的开发对象,而产于上二叠统吴家坪组底部假整合面(A 矿层)的埃洛石型高岭土比下二叠统棋霞组底部不整合面(B 矿层)产出的埃洛石型高岭土更具开发价值。

References

- Chen Tingfang, Yi Facheng, Feng Qiming, *et al.* 2011. The study of the Sr, Co, Cs ions adsorption capability of halloysite at the Beichuan of Sichuan province[J]. China Mining Magazine, 20(3): 74~77 (in Chinese with English abstract).
- Hashemifard S A, Ismail A F and Matsuura T. 2011. Mixed matrix

- membrane incorporated with large pore size halloysite nanotubes (HNTs) as filler for gas separation: Morphological diagram[J]. Chemical Engineering Journal, 17(1): 581~590.
- Huang Zhenghong, Wang Aiping, Kang Feiyu, *et al.* 2010. Mesoporous carbon nanosheets derived from tubular halloysite and furfuryl alcohol with different concentrations[J]. Materials Letters, 64(2): 2 444~2 446.
- Levis S R and Deasy P B. 2002. Characterization of Halloysite for Use as a Microtubular Drug Delivery System[J]. International Journal of Pharmaceutics, 243(1~2): 125~134.
- Liu Guiyang, Kang Feiyu, Li Baohua, *et al.* 2006. Characterization of porous carbon prepared by using halloysite as template and its application to EDLC[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67(5~6): 1 186~1 189.
- Liu Ruichao, Zhang Bing, Mei Dandan, *et al.* 2011. Adsorption of methyl violet from aqueous solution by halloysite nanotubes[J]. Desalination, 268(1~3): 111~116.
- Li Zongmin, Chen Tingfang and Yi Facheng. 2007. The Study of the Sr, Co and Cs ions adsorption capability of halloysite in Zunyi of Guizhou Province[J]. Journal of Southwest University of Science and Technology, 22(3): 33~37(in Chinese with English abstract).
- Mellouk S, Cherifi S, Sassi M, *et al.* 2009. Intercalation of halloysite from Djebel Debagh (Algeria) and adsorption of copper ions [J]. Applied Clay Science, 44(3~4): 230~236.
- Kiani G R, Dostali M, Rostami A, *et al.* 2011. Adsorption studies on the removal of Malachite Green from aqueous solutions onto halloysite nanotubes[J]. Applied Clay Science, doi :10. 1016/j. clay. 2011. 07. 008.
- Qiao Meiyang, Zhang Bing, Liu Jindun, *et al.* 2008. Preparation nickel oxide nanoparticles on halloysite nanotubes[J]. Journal of Synthetic Crystals, 37(3): 749~752(in Chinese with English abstract).
- Qiao Meiyang, Zhu Fangkun, Qu Li, *et al.* 2009. Preparation of nickel nanoparticles on halloysite nanotubes[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 26(3): 644~647(in Chinese with English abstract).
- Wang Aiping, Kang Feiyu, Huang Zhenghong, *et al.* 2008. Synthesis of mesoporous carbon nanosheets using tubular halloysite and furfuryl alcohol by a template-like method[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 108(1~3): 318~324.
- Wang Jinhua, Zhang Xiang, Zhang Bing, *et al.* 2010. Rapid adsorption of Cr(VI) on modified halloysite nanotubes[J]. Desalination, 259(1~3): 22~28.
- Xie Yanfang, Qian Dayan, Wu Dongliang, *et al.* 2011. Magnetic halloysite nanotubes/iron oxide composites for the adsorption of dyes [J]. Chemical Engineering Journal, 168(2): 959~963.
- Yin Lin, Lu Xiancai, Hu Huan, *et al.* 2003. Porous minerals and rocks and their application to environmental remediation materials[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 22(4): 405~408(in Chinese with English abstract).
- Zhao Mingfei and Liu Peng. 2008. Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 112(1~3): 419~424.
- Zhang Shugen, Ding Jun and Liu Xiaohu. 2006a. Crystal structure, morphology and application of halloysite from Xianrenwan, Chenxi [J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 37(5): 896~902(in Chinese with English abstract).
- Zhang Shugen, Liu Xiaohu and Ding Jun. 2006b. A tentative discussion on mineralogical characteristics and genesis of Xianrenwan halloysite type kaolin in Chenxi, Hunan[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 25(5): 433~439(in Chinese with English abstract).
- Zhang Yanwu, Cao Danhua and Jiang Junqing. 2010. Immobilization of methyltrioxorhenium(VII) onto modified halloysite nanotubes[J]. Journal of Zhengzhou University of Light Industry(Natural Science), 5(5): 61~64(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈廷方, 易发成, 冯启明, 等. 2011. 北川埃洛石黏土对 Sr、Co、Cs 的吸附性能研究[M]. 中国矿业, 20(3): 74~77.
- 李宗敏, 陈廷方, 易发成. 2007. 贵州遵义埃洛石对 Sr、Co、Cs 的吸附性能实验研究[J]. 西南科技大学学报, 22(3): 33~37.
- 乔梅英, 张冰, 刘金盾, 等. 2008. 以埃洛石纳米管为载体合成 NiO 纳米微粒的研究[J]. 人工晶体学报, 37(3): 749~752.
- 乔梅英, 朱芳坤, 曲黎, 等. 2009. 埃洛石纳米管负载 Ni 纳米粒子的研究[J]. 光谱实验室, 26(3): 644~647.
- 尹琳, 陆现彩, 胡欢, 等. 2003. 多孔结构矿物(岩石)及其环境修复材料的实用性[J]. 岩石矿物学杂志, 22(4): 405~408.
- 张术根, 丁俊, 刘小胡. 2006a. 辰溪仙人湾埃洛石的晶体结构、形貌及应用[J]. 中南大学学报(自然科学版), 37(5): 896~902.
- 张术根, 刘小胡, 丁俊. 2006b. 湖南辰溪仙人湾埃洛石型高岭土的矿物学特征与成因简析[J]. 岩石矿物学杂志, 25(5): 433~439.
- 张延武, 曹丹花, 姜俊青. 2010. 甲基三氧化铼(VII)在埃洛石纳米管上的负载[J]. 郑州轻工业学院学报(自然科学版), 5(5): 61~64.