

文章编号: 1000-6524(2003)02-0204-05

纳米科技与粘土矿物学研究的思考

杨献忠^{1,2}

(1. 中国地质大学 地球科学学院, 湖北 武汉 430074; 2. 南京地质矿产研究所, 江苏 南京 210016)

摘要: 纳米科技已在地学领域取得了重要研究成果。粘土矿物学在材料科学中占有重要的地位, 有必要建立“纳米粘土矿物学”这一学科, 其研究手段与纳米科技一致, 研究内容主要包括: 纳米粘土矿物微粒矿物学、纳米粘土矿物体系物理学、纳米粘土矿物化学、纳米粘土矿物材料学和纳米粘土矿物加工学。本文进一步对纳米粘土矿物的检测方法和检测标准、聚合物/纳米粘土矿物复合材料的产业化提出了思考。

关键词: 纳米科技; 纳米粘土矿物学; 复合材料

中图分类号: P578.94; P579

文献标识码: A

Some considerations for nano_scale science and technology and clay mineralogy

YANG Xian_zhong^{1,2}

(1. Faculty of Geosciences, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China; 2. Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016, China)

Abstract: Nano_scale science and technology has achieved great successes in the field of earth sciences. Mineralogy is a major basic science in earth sciences and clay mineralogy occupies an important place in material science. It seems necessary to set up the subject of "nano_scale clay mineralogy". The research method of nano_scale clay mineralogy is consistent with nano_scale science and technology, whereas the research content of nano_scale clay mineralogy consists of particle mineralogy, physics, chemistry, material science and processing technology. This paper deals further with the detection method and the analytical standard of nano_scale clay mineral as well as the industrial production of the compound polymer/nano_scale clay mineral material.

Key words: nano_scale science and technology; nano_scale clay mineralogy; compound material

纳米科技是在近代多种先进科学技术基础上发展形成的一门崭新的科学技术。它源于20世纪50年代末美国物理学家 Richard Phillips Feynman 对直接按需要排布原子、制造产品的设想, 于20世纪80年代末诞生, 是正在迅速崛起、蓬勃发展的用原子和分子创制新物质的一种高新科技, 是研究尺寸在0.1~100 nm之间的物质组成的前沿性、交叉性新兴科技。应用纳米技术, 人们可以操纵原子, 加工出许多以往不可能加工的微小结构, 可以及早地诊断出疾病, 并有效地控制和治疗这些疾病; 纳米技术使得材料的性能得到改善, 可以制造出极微小的机器, 也改变了我们的日常生活等等。

纳米是一种尺度, 是长度的量度单位, 1 纳米 (nm) = 10^{-9} 米 (m)。纳米科技所研究的对象是介于原子和体相之间的物质, 这种尺寸的物质, 限于过去的研究水平或研究手段, 往往被忽视。随着科学技术的进步, 扫描隧道显微镜、高分辨

透射电子显微镜、原子力显微镜的发明和应用, 为纳米级物质的研究提供了可靠的测试手段, 对其尺寸的测定也起到关键的作用, 同时为纳米级物质的特性研究提供了保证, 并进一步推动了纳米科技及与纳米有关的学科研究的发展。

纳米科技诞生10多年来所取得的成果及对各个领域的影响和渗透引人注目。在地学研究领域, 也开始了纳米技术的研究并探索其应用, 如纳米矿物学、纳米矿床学、纳米地球科学(章振根等, 1993; 陈敬中, 1994; 章振根, 1995)等。根据国内外专家学者对粘土矿物近几年的研究成果, 考虑到粘土矿物学研究的内容与纳米科技之间的内在联系, 笔者认为, 此时应是建立“纳米粘土矿物学”这一学科的最佳时机。研究粘土矿物中纳米微粒、纳米固体结构, 运用纳米微粒新理论积极开发利用纳米粘土矿物是非常有意义的(陈敬中, 2001)。

收稿日期: 2002-03-02; 修订日期: 2002-06-03

作者简介: 杨献忠(1962-), 男, 高级工程师, 从事粘土矿物研究。

1 纳米粘土矿物学的研究手段

与纳米科技采用的研究手段相一致, 纳米粘土矿物学研究同样采用扫描隧道显微镜、高分辨透射电子显微镜、原子力显微镜, 还可辅以 X 射线、拉曼光谱、透射电子显微镜等手段。

1.1 高分辨透射电子显微镜

高分辨透射电子显微镜的空间分辨率可达 0.1~0.2 nm, 可以观察纳米粘土矿物微粒的结构图像, 甚至直接看到原子像, 还可分析几十个纳米区域的成分, 因此可用于对各种粘土矿物纳米级的形貌、成分、结构及粘土矿物各种尺寸级别、粒径分布的研究。

1.2 扫描隧道显微镜

扫描隧道显微镜具有原子级的空间分辨率, 主要用来描绘纳米粘土矿物表面三维的原子结构图及对表面的纳米加工, 包括对原子、分子操纵和对表面的刻蚀。

1.3 原子力显微镜

原子力显微镜是在扫描隧道显微镜的基础上发展起来的, 达到纳米级的空间分辨率, 可用于纳米级粘土矿物的表面形貌、晶体结构缺陷等研究。

关于纳米科技的研究手段, 可参阅有关文献(张立德等, 2000; 张志等, 2000; 黄德欢, 2001), 在此不再赘述。

2 纳米粘土矿物学的研究内容

纳米科技的主要研究内容包括: 纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学和纳米力学(张立德等, 2000), 这 7 个方面是相对独立的。笔者认为, 与纳米粘土矿物学有关的研究内容应包括: ①与基础矿物学理论有关的纳米粘土矿物微粒矿物学; ②与微形貌、表面吸附等有关的纳米粘土矿物体系物理学; ③与离子交换、化学活性等有关的纳米粘土矿物化学; ④与粘土/有机聚合物、无机介孔材料等有关的纳米粘土矿物材料学; ⑤与插层、剥片技术有关的纳米粘土矿物加工学。

2.1 纳米粘土矿物微粒矿物学

粘土矿物学中晶体结构的研究, 涉及到晶形、位错、缺陷、有序、无序等诸多方面的问题(陈敬中, 1994, 2001)。利用纳米粘土矿物学的研究方法, 可以直接观察、研究粘土矿物中纳米级一维(纤维状、管状)粘土矿物、二维(片状)粘土矿物和少量三维(粒状)粘土矿物微粒。粘土矿物多数为细粒、超细粒(数纳米至数百纳米)的聚合物也常为多种细粒、超细粒粘土矿物的混合物。粘土矿物常呈纳米片状、纳米纤维状、纳米管状的微粒聚合物或多种粘土矿物的混合物。纳米粘土矿物微粒矿物学研究微米级颗粒中纳米尺度的规则混层、不规则混层, 还可研究粘土矿物中纳米微粒和纳米固体结构的特性。

研究粘土矿物中纳米微粒和纳米固体结构的特征以及这些特征与物理、化学特性之间的关系, 探讨粘土矿物中纳米微粒、纳米固体的天然形成和人工合成的机理, 不仅具有矿物学、地质学等方面的意义, 而且对开发粘土矿物中纳米材料及其衍生、复合材料的新领域具有指导价值和创新意义(陈敬中, 2001)。由此可见, 开展纳米粘土矿物学的研究, 不但可以发展矿物学、粘土矿物学基础理论, 而且还是研究纳米粘土矿物的物理学、化学、材料学和加工学的重要前提。

2.2 纳米粘土矿物体系物理学

(1) 表面吸附

粘土矿物表面具有很强的吸附性能, 尤其是膨胀性粘土矿物。粘土矿物表面的吸附作用与其表面性质密切相关, 取决于化学成分、原子结构和微形貌。化学反应往往发生在表面几个纳米厚度的范围内。在吸附过程中, 表面上第一层“不定”分子要发生溶解, 通常第一、二单层被认为具有重要的反应性, 这些原子和分子直接与粘土矿物最外层的原子发生作用, 作用过程也会影响顶层的原子, 影响的深度视表面固体扩散作用而定(Hochella, 1995)。

伊利石、蒙脱石单元粒子中存在类质同像置换(Nadeau *et al.*, 1984; Eberle *et al.*, 1998), 单元粒子的表面有剩余的负电荷, 故而粒子的界面或表面可吸附水或其他有机分子。剩余电荷集中在某一层面上, 粒子表面的电荷较少, 从而产生稳定的单元粒子(Nadeau *et al.*, 1984; 张胜扬, 1988)。

粘土矿物纳米微粒表面几个原子层可沿垂直晶面方向位移, 发生收缩膨胀和原子排列上的高低不平, 比较容易出现空位和杂质元素, 表面几个原子层结构与晶体内点阵结构很不一致。纳米微粒表面几个到十多个原子层深度内的成分与晶体内部是不相同的, 表现在晶体表面成分偏析及对外来原子或分子的吸附(陈敬中, 2001)。研究表明, 美国卡林型金矿床中, 金以纳米微粒的自然金形式存在, 伊利石吸附金的粒度为 20~40~(100) nm(Bakken *et al.*, 1989)。这说明, 金并非以类质同像的形式存在, 而是以纳米微粒的形式将伊利石作为载体。这就为我们今后研究纳米粘土矿物提出了新的课题。

研究表明, 纳米粘土粒子的表面具有壳层结构, 它有表面层和吸附层(张立德等, 1992)。表面层的实际状态更接近气态。粒子表面原子的活性大, 容易吸附气体分子形成吸附层。研究结果证实地气物质是以纳米微粒形式迁移的(童纯茵等, 1998)。黄土堆积物中广泛分布着亚微米至纳米级的粘土矿物颗粒, 这些颗粒具有巨大的比表面积, 在古气候、古环境变化和在现代环境自净化研究中有着重要的应用前景(易惟熙等, 1995)。有机分子中的阴离子可与纳米粘土矿物边缘、表面存在的正电荷及层间其他阳离子作用, 并使吸附量增大, 这已在环境保护和废水处理等方面取得了一定的成就(朱利中等, 1994, 1998; 刘玉兰等, 1997~1998; 戴劲草等, 2001)。

(2) 表面微形貌

粘土矿物的表面尤其是解理面极为粗糙, 有时会有台阶出现, 构成较复杂的微形貌。Kawahara(2001)利用原子力显

微镜研究了热液条件下蒙脱石伊利石化过程中形成的伊利石单元粒子的形态特征,并提出了5种伊利石单元粒子的生长条件。研究表明,伊利石单元粒子呈现从板状体到条状体的生长,而板状颗粒又呈现各种螺旋生长图案,有圆形、多边螺旋、平行阶梯状螺旋、交错螺旋等,螺旋生长的台阶为1~2 nm。矿物表面微形貌特征在很大程度上影响着其表面活性强度。

(3) 孔道效应

过去认识到的具有孔道结构并具有良好过滤性的粘土矿物有沸石、粘土等,而蛇纹石、蛭石属于新近发现的具有孔道结构的粘土矿物。海泡石和坡缕石结构中平行纤维隧道孔隙占纤维体积的1/2以上,外表面积和内表面积可观,具有极强的吸附性能。沸石结构中有一维、二维、三维宽阔的通道,为典型的笼状结构,多种沸石的差别在于笼的形状大小和通道体系。加热时沸石水被排除后,沸石通道内的剩余电荷可以吸附外来的气体极性分子。当然只有直径比沸石通道小的分子可以进入孔道而被吸附,直径较大者则被拒之于孔道外而起分子筛作用(鲁安怀,2001)。

2.3 纳米粘土矿物化学

(1) 离子交换作用

利用沸石孔道内钠和钙离子交换作用去除污染物已得到广泛的应用。天然沸石对一些阳离子有较高的离子交换选择性,交换选择顺序与离子的水合半径有关。天然沸石与无机物或有机物的复合作用及热处理,可以明显提高沸石的孔隙性及表面活性,从而大大提高其吸附和催化性能(张铨昌等,1986)。粘土矿物的层间域是离子交换作用的主要场所。研究纳米粘土矿物的离子交换作用可以进一步探索纳米微粒界面的成分与其晶体内部成分之间、界面离子与结构单元层之间的联系,探讨不同离子交换后的性能及可能的应用。粘土矿物尤其是蒙脱石的离子交换作用在污染物净化、垃圾填埋场污染物防渗方面发挥着重要的、独特的作用(鲁安怀,2001;郑红等,2001)。由于伊利石四面体层内的 Al^{3+} 替代 Si^{4+} 时,位于层间补偿负电荷的 K^+ 导致结构单元层联系力增强,故离子交换作用受到限制,但伊利石单元粒子的不同形态影响着对铯的吸附效果(Rajec *et al.*, 1999)。

(2) 化学活性作用

纳米级粘土矿物在形成过程中的溶解反应、沉淀转化、离子交换、新矿物形成等均是纳米粘土矿物化学活性的重要内容。蒙脱石伊利石化是粘土矿物转变过程中研究较多的。蒙皂石伊利石化作用有两种途径(Altaner *et al.*, 1997):其一为固态转变途径,该途径涉及伊利石对蒙皂石的形衍替代(即固态反应转变),替代过程中伊利石的Reichweite有序、多型、大小和形态均逐步变化,而且在颗粒大小和形态上继承了先前的蒙皂石(Barronet, 1992);其二为溶解作用和结晶作用途径,该途径涉及蒙皂石的完全溶解作用和伊利石的结晶作用过程,该过程中Reichweite有序、多型和形态都是突发性的变化(Barronet, 1992)。

2.4 纳米粘土矿物材料学

粘土矿物由于具有层状结构特征,可以通过层间插层和剥片(层离)技术得到纳米粘土矿物材料。这不仅为纳米粘土矿物材料在高新技术领域的应用开辟新的途径,而且与传统的纳米材料制备技术相比,具有原料丰富、工艺简单、成本低廉等特点,其应用前景十分广泛。纳米粘土矿物介孔材料为纳米材料的合成提供了新的模板和自组装思路,为纳米科技的发展提供了新的生长点(王林江等,2001)。

(1) 粘土/有机纳米复合材料

粘土/有机复合物既具有粘土矿物特有的吸附性、分散性、流变性、多孔性和表面酸性,又具有有机化合物的多变功能团和反应活性,作为新型矿物材料具有广阔的应用前景(Pinnavaia, 1983)。粘土/有机复合物可分为普通复合物、插层纳米复合物和层离纳米复合物(Lan *et al.*, 1994)。普通复合物中,粘土以其原有集合状态存在;插层纳米复合物是粘土/有机复合物的重要类型,有机物插入粘土结构中形成规则的结晶形式;层离纳米复合物则是粘土层被分散于连续的有机物基体中,粘土具有单片结构,主要用于复合材料的增强。

(2) 纳米粘土矿物介孔材料

纳米粘土矿物介孔材料的合成方法有2种:一为水热法;二是用特定大小的分子将层状化合物支撑起来,形成介孔。具有层状结构的粘土矿物特别是蒙脱石是支撑法制备介孔材料的最佳天然原料,只要将层状固体用“柱撑体”把层进一步支撑开就能达到目的。柱撑法主要有3种:阳离子交换法、阴离子交换法和柱撑体嵌入法。用于制备柱撑粘土的矿物很多,有的柱撑材料,如蒙脱石、累托石在治理环境污染方面已取得了一定的成果(鲍世聪等,2001;戴劲草等,2001;刘桂荣等,2001;孙家寿等,2001)。黄世明等(2002)论述了国内外学者目前讨论不多或注意不够的蛭石、金云母、伊/蒙间层、合成粘土和酸改性粘土的层柱化,并对层柱粘土表面活性剂改性、离子交换、吸附性能与应用研究现状及进展进行了评述。

2.5 纳米粘土矿物加工学

纳米材料由于其独特的性能和广阔的应用前景被称为21世纪的新材料,其制备技术是纳米技术的核心和研究基础,也是目前的研究热点和亟待解决的关键技术。除物理方法外(常见的物理方法有真空冷凝法、物理粉碎法、机械球磨法等,但都存在一定的局限性),化学方法是比较理想的方法。

目前制备聚合物/无机物纳米复合物的方法主要有溶胶-凝胶法和无机超微粒分散法,而聚合物/粘土矿物纳米复合材料通常采用插入法。有效控制粘土矿物纳米复合材料的制备方法和加工条件,是粘土矿物在聚合物中达到纳米分散的关键所在。粘土矿物属于层状硅酸盐,在聚合物中的纳米级分散通常有两类插层剥离方法,即单体插层聚合和聚合物插层。前者有两种方式完成,一为单体直接插入粘土矿物层间:单体在聚合过程中形成聚合物,通过反应的热效应和分子尺寸效应,使层间距进一步扩大直到粘土矿物晶片剥离;另一为溶剂-单体混合插层聚合:为改善粘土矿物在单体中的分散

和插层,先将纯度较高的粘土矿物分散于水中,再与单体混合,通过预热,除去水分,使粘土矿物充分分散在单体中,单体随着水分子的去除插入层间,完成单体插层,然后再形聚合。这一方法可以获得良好的单体分散插层,但增加了制备过程。后者通常是用双螺杆在熔融状态下,通过强剪切作用使聚合物大分子改性粘土矿物层间,完成聚合物大分子的插层和粘土矿物叠层的剥离,使粘土矿物分散于溶剂中再与聚合物复合。也有两种方法可达到分散目的:一种是先将有机粘土矿物分散于有机溶剂中,再与聚合物混合,蒸发去除溶剂,完成交链;另一种是在高剪切条件下通过添加活化剂将有机粘土矿物分散于聚合物中,再完成交链。柱撑法是制备纳米粘土矿物介孔材料的主要方法之一,见上述。

3 有关问题的思考

目前,纳米粘土矿物技术、纳米粘土矿物粉体和纳米粘土矿物复合材料似乎处于无序发展状态,技术水平和技术含量参差不齐,产品质量衡量困难。开展纳米粘土矿物材料的鉴定和测量,建立纳米粘土矿物的相应标准,是引导纳米粘土矿物技术和产业化朝着正确方向发展的关键。

3.1 纳米粘土矿物的检测方法和检测标准

建立粘土矿物的检测方法、检测程序是制定纳米粘土矿物检测标准的前提。相关单位应尽快实现专业仪器的国产化研究,以降低检测成本;筛选、考核出权威的检测机构,并按照规范实验室的要求,开展计量认证;加大检测人员的专业知识积累,确保一支高素质的检测人才队伍;建立纳米粘土矿物技术的审定规程以及权威的审定组织;建立纳米粘土矿物粉末和纳米粘土矿物复合材料的行业标准,标准的内容可包括纯度指标及等级、粒度指标、厚度指标,复合材料中还应包括结构指标、分散度指标等,标明物理性能、机械性能及工艺参数。

3.2 聚合物/粘土矿物纳米复合材料的产业化

目前,国内纳米粘土矿物粉体及聚合物/粘土矿物复合材料的产业条件不容乐观,“上游”的研究机构和研究单位较多,而“下游”的生产企业较少,浙江省在这一方面相对较好,不仅有工业化生产纳米蒙脱石系列产品的企业和急需产品更新换代的合成纤维、橡胶等应用企业,同时积累和聚集了一定的技术开发和应用研究的科研成果及人才。

目前,要实现纳米粘土矿物产业化,研究机构应在加强聚合物/纳米粘土矿物复合材料的基础理论研究、应用领域的开拓性研究尤其是交叉性学科研究的同时,选择和筛选合适的原料基地,开展产业化设备制造,优化生产工艺参数,解决关键的技术问题和技术路线,加强对中间产品的性能、指标的检测和生产过程的控制,是实现纳米粘土矿物产业化的重要途径。

致谢: 本文在成文过程中,引用了袁慰顺研究员的部分资料(私人通信,2001),在此谨致以衷心的感谢。

Reference

- Altaner S P and Ylagan R F. 1997. Comparison of structural models of mixed-layer illite-smectite and reaction mechanisms of smectite illitization [J]. *Clays and Clay Minerals*, 45(4): 517~ 533.
- Bakken B M. 1989. High-resolution microscopy of gold in unoxidized ore from Carlin mine, Nevada [J]. *Econ. Geol.*, 84(1): 171~ 179.
- Bao Shicong, Sun Jiashou and Liu Yu. 2001. The application of pillared rectorite materials to the disposal of organic wastewater and its effects [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 544~ 548(in Chinese with English abstract).
- Barronnet A. 1992. Polytypism and stacking disorder[A]. Buseck P R. *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy*[C]. Michigan: Mineralogical Society of America, 231~ 288.
- Chen Jingzhong. 1994. Development of nano science and technology and study of nanomineralogy [J]. *Geological Science and Technology Information*, 13(2): 32~ 38(in Chinese with English abstract).
- Chen Jingzhong. 2001. *Modern Crystal Chemistry—Theories and Technique* [M]. Beijing: High School Education Press, 632(in Chinese).
- Dai Jincao, Xiao Zijing, Wu Hangyu, et al. 2001. The status quo and prospects of nanoporous materials [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 284~ 294(in Chinese with English abstract).
- Eberle D D, Nuesch R, Sucha V, et al. 1998. Measurement of fundamental illite particle thicknesses by X-ray diffraction using PVP-10 intercalation [J]. *Clays and Clay Minerals*, 46(1): 89~ 97.
- Hochella M F Jr. 1995. Mineral surfaces: their characterization and their chemical, physical and reative nature[A]. Vaughan D J and Patrick R A D. *Mineral Surfaces* [C]. London Chapman & Hall: 17~ 60.
- Huang Dehuan. 2001. *Nano Technology and Application* [M]. Beijing: China Textile College Publishing House, 246(in Chinese).
- Huang Shiming, Xiao Jinkai and Liu Lingyan. 2002. Recent development in the study of pillared interlayered clay [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 21(1): 76~ 88(in Chinese with English abstract).
- Kuwahara Y, Uehara S and Aoki Y. 2001. Atomic force microscopy study of hydrothermal illite in Izumiyama Pottery stone from Arita, Sany Prefecture, Japan [J]. *Clays and Clay Minerals*, 49(4): 300~ 309.
- Lan T and Pinnavaia T J. 1994. Clay-reinforced epoxy nanocomposites [J]. *Chem. Mater.*, (6): 2216~ 2219.
- Liu Guirong and Liao Libing. 2001. Removal of sulfate from aqueous solutions by adsorption on pillared montmorillonite [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 21(3): 470~ 472(in Chinese with English abstract).
- Liu Yulan and Wang Hanzhu. 1997~ 1998. The applications of bentonite in the environmental protection [J]. *Earth Science Study*, 13: 213~ 216(in Chinese with English abstract).
- Lu Anhuai. 2001. Basic properties of environmental mineral materials: natural self-purification of inorganic minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 371~ 381(in Chinese with English abstract).
- Nadeau P H, Wilson M J, McHardy W J, et al. 1984. Interstratified clay as fundamental particle [J]. *Science*, 225: 923~ 935.

- Pinnavaia T J. 1983. Intercalation clay catalysts [J]. *Science*, 220 (4595): 365~ 371.
- Rajec P, Sucha V, Eberl D D, *et al.* 1999. Effect of illite particle shape on cesium sorption [J]. *Clays and Clay Minerals*, 47(6): 755~ 760.
- Sun Jiashou, Zhang Zeqiang, Liu Yu, *et al.* 2001. Study on the treatment of chromium-containing wastewater with rectorites [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 555~ 558 (in Chinese with English abstract).
- Tong Chunhan, Li Juchu, Ge Liangquan, *et al.* 1998. The experimental study on nanoscale particles in the geogas substances and its significances [J]. *Science in China (Series D)*, 28(2): 153~ 157 (in Chinese).
- Wang Linjiang and Wu Daqing. 2001. Application of mineral materials in nanoscale science and technology [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 20(4): 351~ 354 (in Chinese with English abstract).
- Yi Weixi, Shen Chengde and Liu Dongsheng. 1995. Particle size distribution of micrometer- nanometer loess material in Luochuan section, China [J]. *Geochimica*, 24(4): 327~ 333 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Lide and Mou Jimei. 1992. The opening up a middle domain between atom and material: nanoscale particle and nanoscale solid [J]. *Physics*, 31(3): 167~ 173 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Lide and Mou Jimei. 2000. *Nanoscale Materials and Nanoscale Structures* [M]. Beijing: Science Publishing House, 525 (in Chinese).
- Zhang Quanchang, Yang Hua and Han Cheng. 1986. *Ionic Changeable Properties and Its Application for Natural Zeolites* [M]. Beijing: Science Publishing House (in Chinese).
- Zhang Shengyang. 1988. A new conception in clay mineralogy: Fundamental particle and interparticle diffraction [J]. *Geology- Geochemistry*, 2: 26~ 28 (in Chinese).
- Zhang Zhenggen. 1995. A ponderation over nano-scale science and technology and earth science research [J]. *Geotectonica et Metallogenia*, 19(1): 77~ 82 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhenggen, Jiang Zechun. 1993. Nano-scale deposit geology: a new subject with prospects [J]. *Mineral Resources and Geology*, 3: 161~ 165 (in Chinese with English abstract).
- Zhang Zhikun and Cui Zuolin. 2000. *Nanoscale Technology and Materials* [M]. Beijing: National Defence Industrial Publishing House, 225 (in Chinese).
- Zheng Hong, Lu Anhuai, Zhang Qian, *et al.* 2001. The sorption of organic contaminants by Na⁺ -Ca²⁺ -Al³⁺ and Cr³⁺ -saturated montmorillonite from refuse percolate [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 528~ 532 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Lizhong, *et al.* 1994. The properties of organobentonites adsorbed phenol and its application in water treatment [J]. *China Environmental Science*, 14(5): 346~ 349 (in Chinese with English abstract).
- Zhu Lizhong and Chen Baoliang. 1998. Advances in application of organobentonites in wastewater treatment [J]. *Advances in Environmental Science*, 6(3): 53~ 60 (in Chinese with English abstract).
- ### 附中文参考文献
- 鲍世聪, 孙家寿, 刘羽. 2001. 柱层累托石材料对有机废水的处理及效果评价 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 544~ 548.
- 陈敬中. 1994. 纳米科技的发展与纳米矿物学研究 [J]. *地质科技情报*, 13(2): 32~ 38.
- 陈敬中. 2001. *现代晶体化学——理论与方法* [M]. 北京: 高等教育出版社, 632.
- 戴劲草, 肖子敬, 吴航宇, 等. 2001. 纳米多孔性材料的现状与展望 [J]. *矿物学报*, 21(3): 284~ 294.
- 黄德欢. 2001. *纳米技术与应用* [M]. 上海: 中国纺织大学出版社, 246.
- 黄世明, 肖金凯, 刘灵燕. 2002. 层柱粘土研究的现状与进展 [J]. *岩石矿物学杂志*, 21(1): 76~ 88.
- 刘桂荣, 廖立兵. 2001. 柱撑蒙脱石吸附水中硫酸根离子的实验研究 [J]. *矿物学报*, 21(3): 470~ 472.
- 刘玉兰, 王寒竹. 1997~ 1998. 膨润土在环境保护中的应用研究现状 [J]. *地学探索*, 13 辑: 213~ 216.
- 鲁安怀. 2001. 环境矿物材料基本性能——无机界矿物天然自净化功能 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 371~ 381.
- 孙家寿, 张泽强, 刘羽, 等. 2001. 累托石层孔材料处理含铬废水的研究 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 555~ 558.
- 童纯茜, 李巨初, 葛良全, 等. 1998. 地气物质纳米微粒的实验观测及其意义 [J]. *中国科学(D 辑)*, 28(2): 153~ 157.
- 王林江, 吴大清. 2001. 矿物材料在纳米科技中的应用 [J]. *矿物学报*, 21(3): 351~ 354.
- 易惟熙, 沈承德, 刘东生. 1995. 洛川黄土微米级至纳米级物质颗粒度分布规律 [J]. *地球化学*, 24(4): 327~ 333.
- 张立德, 牟季美. 1992. 开拓原子和物质的中间领域——纳米微粒与纳米固体 [J]. *物理*, 31(3): 167~ 173.
- 张立德, 牟季美. 2000. *纳米材料和纳米结构* [M]. 北京: 科学出版社, 525.
- 张铨昌, 杨化, 韩成. 1986. *天然沸石离子交换性能及应用* [M]. 北京: 科学出版社.
- 张胜扬. 1988. 粘土矿物学中的新概念——单元粒子和粒间衍射现象 [J]. *地质地球化学*, 2: 26~ 28.
- 章振根. 1995. 纳米科技与地学研究的思考 [J]. *大地构造与成矿学*, 19(1): 77~ 82.
- 章振根, 姜泽春. 1993. 纳米矿床学——一门有前途的新学科 [J]. *矿产与地质*, 3: 161~ 165.
- 张志, 崔作林. 2000. *纳米技术与纳米材料* [M]. 北京: 国防工业出版社, 225.
- 郑红, 鲁安怀, 张金, 等. 2001. 富含 Na⁺ -Ca²⁺ -Al³⁺ -Cr³⁺ 蒙脱石对垃圾渗滤液中有机物的吸附 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 528~ 532.
- 朱利中, 等. 1994. 有机膨润土吸附苯酚的性能及其在水处理中的应用初探 [J]. *中国环境科学*, 14(5): 346~ 349.
- 朱利中, 陈宝梁. 1998. 有机膨润土在废水处理中应用及其进展 [J]. *环境科学进展*, 6(3): 53~ 60.