

https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.533



纳米结构矿物的特殊结构和表一界面反应性

袁 鹏^{1,2}

1. 中国科学院广州地球化学研究所矿物学与成矿学重点实验室, 广东广州 510640

2. 中国科学院广州地球化学研究所广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东广州 510640

摘要: 纳米矿物是纳米地球科学(Nanogeoscience)的核心研究对象之一。鉴于“纳米矿物”的概念在实际运用时较宽泛,有时与经典定义不符,建议用“纳米结构矿物”代替“纳米矿物”,并简析了纳米结构矿物(Nanostructured Minerals)的概念。以管状纳米结构矿物(埃洛石和伊毛缟石)、球状纳米结构矿物(水铝英石)、层间纳米结构矿物(蒙脱石和伊/蒙混层矿物)和多孔纳米结构矿物(硅藻质蛋白石)为例,分析了纳米结构矿物的结构、表面基团的特殊性及其所衍生的特殊界面反应性,讨论了它们对矿物资源利用和油气生成等地球物质循环过程的重要意义。

关键词: 纳米结构矿物;管状纳米结构;层间纳米结构;埃洛石;硅藻质蛋白石;伊毛缟石;蒙脱石;水铝英石。

中图分类号: P574

文章编号: 1000-2383(2018)05-1384-24

收稿日期: 2017-08-31

Unique Structure and Surface-Interface Reactivity of Nanostructured Minerals

Yuan Peng^{1,2}

1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

Abstract: Research on naturally occurring nanosized minerals is a central domain of Nanogeoscience. However, the use of the concept “Nanominerals” is actually not as strict as it is supposed, i.e., sometimes the use of the concept is inconsistent with the classical definition of “Nanominerals”. In this paper, the concept “Nanostructured Minerals” is proposed to replace the concept “Nanominerals”, and a brief description on the suggested concept, as well as a related discussion, is given. A definition of the term nanostructured minerals is proposed and discussed. Exemplified by the tubular nanostructured minerals (halloysite and imogolite), the globular nanostructured mineral (allophane) and the porous nanostructured mineral (diatomaceous opal-A), the unique structure and surface-interface reactivity of nanostructured minerals are comprehensively discussed. The role of the above-mentioned uniqueness in the applications of the nanostructured minerals is summarized. In addition, the functions of the interlayer nanostructure exhibited by some nanostructured minerals such as montmorillonite on the earth matter circle (hydrocarbon generation and shale gas storage) are discussed.

Key words: nanostructured mineral; tubular nanostructure; interlayer nanostructure; halloysite; diatomaceous opal-A; imogolite; montmorillonite; allophane.

1 “纳米结构矿物”概念简析

纳米地球科学(Nanogeoscience)的兴起是近 20

年来地球科学的重要进展之一,其主要研究内容是纳米尺度的地质现象和地质过程。这些纳米尺度的反应总是发生于自然界中具有纳米尺寸的矿物颗粒

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos.41672042,41472045,41272059,41072032,40872042,40202006)。

作者简介: 袁鹏(1975-),男,研究员,主要从事矿物结构和矿物表一界面作用方面研究。ORCID: 0000-0001-6492-0509。

E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

引用格式: 袁鹏,2018.纳米结构矿物的特殊结构和表一界面反应性.地球科学,43(5): 1384-1407.

及其所构建的反应体系之中,因此,纳米尺度的矿物学研究是纳米地球科学研究的核心环节。“Nanogeoscience”这一概念的形成源于 Penn and Banfield (1998)和 Hochella(2002)研究组近 20 年前关于纳米矿物颗粒及其表-界面反应性的研究工作,并由 Hochella(2006, 2008)通过系列综述性论文予以系统阐释和概念化.我国学者早在 20 世纪 90 年代即开始讨论“纳米地质学”的相关问题(姜泽春,1993;章振根和姜泽春,1993;陈敬中,1994),并和海外华人学者(Zhang and Banfield, 1999; Zhang *et al.*, 2003; Wang and Xu, 2005; Wang, 2014)一道,在纳米地球科学和纳米矿物学概念的形成和丰富过程中做出了重要的贡献.

值得指出的是,纳米矿物学研究早在“纳米地球科学”这一概念系统形成之前即已开始.以我国为例,在 20 世纪 80 年代开展的粘土矿物的透射电子显微镜研究中,不少涉及纳米甚至埃尺寸的矿物或其结构.例如原北京大学教授任磊夫先生关于油气形成体系中微细粒粘土矿物的系列研究工作(任磊夫,1980, 1981;任磊夫和关平,1992),以及纳米矿物伊毛缟石的发现等(赵惠敏和袁宝印,1989).在当时研究手段匮乏且方法的精度有限的条件下所做出的这些工作成果,令笔者等当代研究者感佩.如前所述,90 年代时,已有国内学者关注到纳米科学在地质学中的应用前景并进行了总结(姜泽春,1993, 1995;章振根和姜泽春,1993;陈敬中,1994;刘岫峰,1995;丁振华,1999).近年来,地球科学领域对纳米地质现象愈发重视.例如,页岩气研究领域对纳米孔及其气体吸附效应的关注(邹才能等,2011),表生地球化学领域对纳米矿物表-界面作用的关注,以及成矿作用研究中对纳米矿物生长界面稳定性的研究(黄菲等,2009)等.同时,高效利用纳米矿物资源的技术工艺也在持续进步.上述背景下,我国纳米矿物学研究得到了蓬勃发展.尤其是,随着高分辨电子显微镜及其配套技术(如新获诺贝尔奖的冷冻电镜技术)、扫描探针显微镜和高分辨谱学等手段的进步,使得全方位、多角度地深入开展纳米尺度下的矿物学研究成为可能.对此,近几年国内有多位学者已就相关研究进展进行了回顾和展望(王焰新等,2011;廖立兵等,2012;万泉,2012;董发勤等,2014;陈天虎等,2015;据宜文等,2016;卢双舫等,2016;秦善等,2016;孙岩等,2016;万泉等,2016;王焰新和田熙科,2016).

根据 Hochella *et al.* (2008) 提出的定义,纳米尺度的矿物分为“纳米矿物”(Nanominerals)和“矿

物纳米颗粒”(Mineral Nanoparticles)两类.前者指其晶粒(或颗粒)仅以纳米尺寸存在的矿物(如埃洛石、伊毛缟石、水铝英石、水铁矿等);后者指既存在纳米尺寸颗粒,也存在常见尺寸颗粒的矿物(如许多氧化物矿物等).可见,按此分类,可归为“纳米矿物”的矿物种类实际上比较有限,这与目前实际研究中学者们对“纳米矿物”的概念较宽泛地应用这一事实不符;另一方面,由于“纳米矿物”和“矿物纳米颗粒”的研究重心同在于因其纳米尺度而产生的微观纳米效应,二者在概念上加以区分的必要性并不突出.此外,上述概念的区分也较复杂和拗口,不利于传播和运用.基于上述考虑,笔者认为,不妨用“纳米结构矿物(Nanostructured Minerals)”取代“纳米矿物”的概念,可将“纳米结构矿物”定义为“晶粒(或颗粒)或孔结构单元在三维空间中至少有一维处于纳米尺寸(<100 nm)的矿物”.简言之,较之“纳米矿物”的概念,“纳米结构矿物”可涵盖“纳米矿物”和“矿物纳米颗粒”,且容纳了涉及纳米孔效应的微米尺寸多孔矿物(如坡缕石、沸石等),具有实用性从而利于传播;同时,该定义也有明确的概念边界,可避免纳米矿物概念的泛化与滥用.笔者曾在 2016 年“全国矿物科学与工程学术会议”和 2017 年“中国矿物岩石地球化学学会年会”的口头报告中就该提法进行过简单报告和交流(尚有待国内外同行的充分讨论).本文即应用纳米结构矿物的概念,讨论其结构和表-界面反应的特殊性.

如前所述,关于纳米矿物学研究,国内多位专家已经做了很多深入的综述.本期专辑中,也有数位专家(如陈天虎、万泉等)就纳米矿物资源及其应用等问题展开了广泛而深入的述评,涵盖了多种纳米结构矿物.本文主要基于本研究组的相关工作,针对埃洛石、伊毛缟石、水铝英石等研究相对较少的纳米结构矿物,以及蒙脱石层间纳米结构在油气生储过程中的纳米效应等新兴领域,从矿物结构和表-界面反应性的角度,浅析纳米结构矿物的“构-性”独特性以及它们对于地球物质循环和矿物资源利用的作用和意义.

2 埃洛石的特殊纳米结构、多类型表面基团及其独特界面反应性

埃洛石是风化沉积环境和土壤中的常见矿物.其成因主要包括超基性岩、火山玻璃等的风化作用、

成土作用或水热转变(Joussein, 2016).由于其颗粒为纳米级,研究难度相对较大,关于埃洛石精细结构及其表-界面反应性的研究直到近 10 年来才逐渐得到发展,取得了丰富的研究成果.关于埃洛石的地质成因、结构、性质和应用方面的成果可详见笔者等人编著的《Nanosized Tubular Clay Minerals》(Elsevier; Yuan *et al.*, 2016)一书,本文主要讨论埃洛石特殊的一维纳米结构和其独特反应性.

2.1 埃洛石的体相结构和纳米结构简介

埃洛石($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$)是一种 TO 型二八面体层状硅酸盐矿物,属于高岭石亚族,是高岭石的水合多型矿物.其晶体结构单元层由一层硅氧四面体片(T 层)和一层铝氧八面体片(O 层)组成,结构单元层间为一层水分子(图 1a).硅氧四面体片由硅氧四面体间通过共用底面氧而形成.四面体顶角氧彼此不相连,且指向同一个方向,并且每六个四面体通过共用底面氧而形成六方孔洞.铝氧八面体片由相邻铝氧八面体通过共棱边的两个羟基形成.硅氧四面体的顶角氧和铝氧八面体的内羟基处于同一面内,但硅氧四面体的顶角氧尺寸大于铝氧八面体的羟基的尺寸,迫使顶角氧发生收缩从而产生结构应力;同时水分子层的存在使相邻结构单元层无法通过氢键维持平衡.因此,埃洛石的结构单元层采取相邻四面体反向旋转(四面体片由六方结构转变成复三方结构)和/或卷曲(O 层在内,T 层在外)的方式消除结构应力(Singh, 1996; Yuan *et al.*, 2015),从而可形成中空管状(图 2)、球状、片层状等形貌.

天然埃洛石中产出最为丰富的是管状埃洛石.其管长可从亚微米级直到微米级(个别矿样可达数十微米);管内径约为 10~100 nm;管外径约为 30~

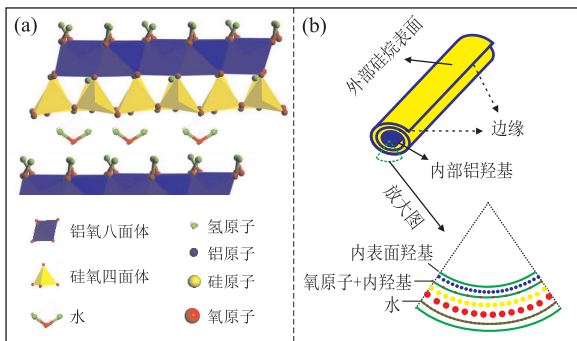


图 1 (a)埃洛石层间结构和(b)埃洛石纳米管结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of crystalline structure of halloysite (a) and structure of halloysite particle (b)

据 Yuan *et al.*(2015)

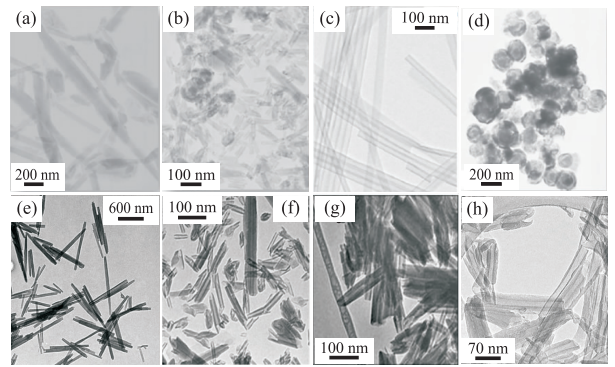


图 2 不同产地埃洛石 TEM 图

Fig.2 TEM images of halloysite sourced from different mines a.新西兰 Matauri Bay; b.澳大利亚 Te Puke; c.澳大利亚 Kalgoorlie; d.新西兰 Opotiki; e.澳大利亚 Camel Lake; f.新西兰 Northland; g.美国 Atlas Mine; h.中国贵州大方.据 Joussein(2016)及本研究组前期工作(Yuan *et al.*, 2008)

190 nm(Joussein *et al.*, 2005; Yuan *et al.*, 2008, 2015).埃洛石的形貌结构与其产出条件密切相关,因此,不同产地甚至同一产地埃洛石的形貌结构参数往往存在差异(Pasbakhsh *et al.*, 2013).我们前期对我国、美国、澳大利亚、新西兰等地的一些典型埃洛石矿样开展了系统的形貌结构分析,发现埃洛石矿样随产地的差异很大.其中,澳大利亚 Patch 矿样(图 2c)的埃洛石形貌均匀度高,管长长(可达数微米)且管壁薄(约 8 nm)(Yuan *et al.*, 2008),是目前为止所发现的纳米管形貌特征最典型最均匀的埃洛石矿样.部分地区的埃洛石矿样(如新西兰 Northland 矿样)的管状形貌不均匀,管长度短(仅约 0.2 μm),管壁厚且不均匀(12 ± 6 nm).我国的主要埃洛石矿样的纳米管形貌特性通常处于中等水平.

2.2 埃洛石管状纳米结构的独特热演化特性

作为高岭石亚族矿物,埃洛石在化学成分上与高岭石仅有细微差别,然而,由于具有管状纳米结构,埃洛石经受热处理后其结构发生的变化却与高岭石存在差异(Yuan *et al.*, 2012).高岭石的主要热致相变过程可总结为:600~850 $^{\circ}\text{C}$ 下,其结构羟基大部分脱除,高岭石转变为低有序度的变高岭石.980 $^{\circ}\text{C}$ 左右结构羟基基本脱失,形成富铝过渡相(富铝莫来石或者 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$,为争议性问题).1400 $^{\circ}\text{C}$ 左右最终转变为 3:2 莫来石以及方石英(Smith *et al.*, 1993).埃洛石因其成分与高岭石近似,常被“默认”具有与高岭石相同的热致相变特性.我们提出,埃洛石与高岭石在微观形貌和结构上的差异(如前者为管状纳米形貌,而后者为片层状微米形貌)或会导致埃洛石的热演化在相变过程、孔结构、表面活性

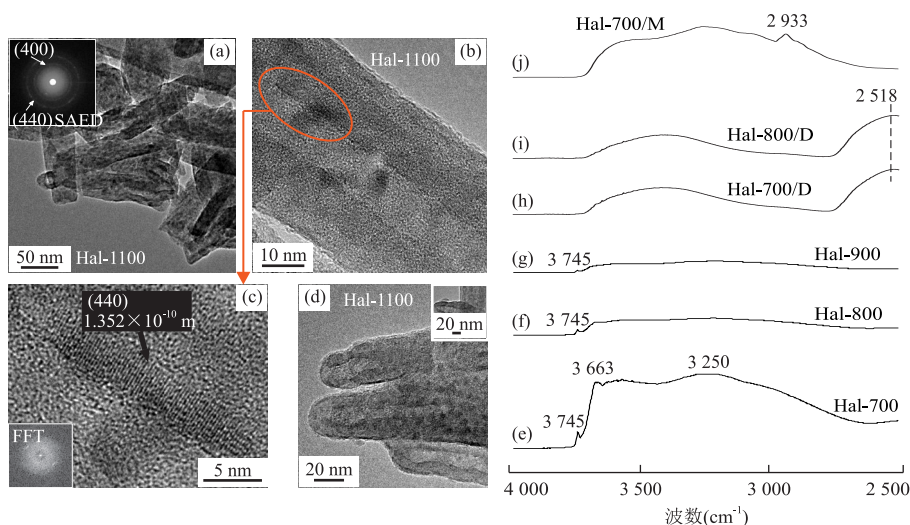


图 3 Hal-1100 的 TEM 图(a~d)和 Hal-700, Hal-800, Hal-900, Hal-700/D, Hal-800/D, Hal-700/M 的漫反射红外光谱图(e~j)

Fig.3 TEM images of Hal-1100 (a~d) and DRIFT spectra of Hal-700, Hal-800, Hal-900, Hal-700/D, Hal-800/D, Hal-700/M (e~j)

据 Yuan *et al.* (2012)

基团变化等方面与高岭石存在差异(Yuan *et al.*, 2012).为此,我们基于高纯埃洛石样品开展研究,发现其结构的热变化特征的确显著有别于高岭石.首先,其纳米管状形貌直到 900 °C 都可得以保持(近期相关研究表明,部分矿样的管状形貌保持温度可高达 1 100 °C(Ouyang *et al.*, 2014)).其次,1 000 °C 左右埃洛石纳米管的结构发生塌陷时产生的富铝过渡相为 γ - Al_2O_3 而非富铝莫来石(图 3a~3d 为利用高分辨透射电镜首次观察到的 γ - Al_2O_3 纳米晶畴).最后,埃洛石的硅氧四面体层和铝氧八面体层在 600~900 °C 时相分离,埃洛石的表面出现新生成的孤立硅羟基(SiOH, 红外特征峰位于 $3\,745\text{ cm}^{-1}$, 图 3e~3g).并且该硅羟基具有显著的反应活性(如氟化反应和硅烷接枝反应活性,图 3h~3j),这表明变埃洛石可望作为高活性材料得到应用.上述特性证明,纳米管状埃洛石的特殊结构衍生了不同于其他高岭石亚族矿物的热变化行为,在埃洛石参与的热处理过程中(无论自然体系还是合成体系)必须加以充分考虑,同时,在埃洛石资源利用中,可借助该特性研发新型矿物材料或拓展新得应用.此外,探明不同埃洛石矿样的微结构-微形貌特性(以及非纯相矿样中杂质物相等因素)与其热演化性质之间的关系,可望为其工业应用的原料甄选和分级提供依据.

2.3 埃洛石的多类型表面基团及多重表-界面反应性

与其多层壁、中空纳米管状结构相对应,埃洛石表面基团类型分布和反应性也具有特殊性.埃洛石具有 3 种主要表面结构,即层间表面、纳米管内表面

和管外表面(图 1b).层间表面基团为铝羟基,理论上具有较高的反应活性,但埃洛石的纳米管状结构、有限的层间域空间一定程度上限制了层间表面铝羟基的反应活性.同高岭石一样,部分小分子物质(如乙二醇、二甲基亚砷、甲酰胺、尿素、醋酸钾等)可直接插层于埃洛石的层间域(Joussein *et al.*, 2005; Tan *et al.*, 2016);在一定条件下(二甲基亚砷预插层、高温、氮气保护等),甲醇、二乙醇胺、三乙醇胺等有机物可与埃洛石的层间表面羟基发生共价接枝(Tunney and Detellier, 1996; Letaief and Detellier, 2007; Matusik and W̄scis̄to, 2014).然而,埃洛石的层间域插层反应性和层间表面羟基活性总体上与高岭石具有差别.例如,小分子物质在埃洛石层间域的插层速率优于高岭石,这与埃洛石存在层间水分子以及埃洛石的低结构有序度有关.我们研究了高岭石和埃洛石层间表面羟基的有机硅烷共价接枝活性,发现在特定条件下,3-氨丙基三乙氧基硅烷(APTES)可插入到高岭石层间域并和层间表面羟基发生共价接枝反应(Yang *et al.*, 2012);然而,同样条件下,APTES 难以和埃洛石的层间表面羟基反应.这可能是由于埃洛石的管状纳米结构所产生的位阻效应,阻碍 APTES 进入其层间域及发生共价接枝.此外,埃洛石和高岭石经层间甲氧基修饰后,用于负载活性分子,其特性也呈现出一定的差异.我们研究发现 5-氟尿嘧啶、氨基三唑等客体分子可负载于甲氧基改性埃洛石和高岭石的层间域,管状纳米埃洛石比片层状微米高岭石具有更高的客体分子负载容量,这归因于埃洛石的管状介孔结构;而

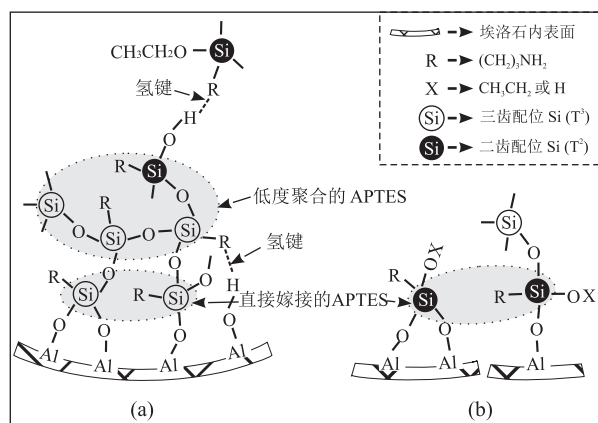


图 4 有机硅烷与埃洛石内腔表面羟基反应机制示意

Fig. 4 Schematic representation of the proposed reaction mechanism between organic silane and inner surface hydroxyl of halloysite

据 Yuan *et al.* (2008): a. 低度聚合的硅烷通过多种作用力与内腔表面羟基形成交联结构; b. 硅烷水解产物硅醇直接嫁接于表面羟基

客体分子在高岭石上的释放速度更慢, 则归因于层间客体分子在高岭石中的比例更高且其扩散路径更长 (Tan *et al.*, 2015a, 2015b).

埃洛石的管内腔表面基团为铝羟基 (AlOH), 能够与部分有机物 (如有机硅烷、有机膦等) 发生共价接枝反应, 实现对埃洛石内腔表面性质的调控 (Yuan *et al.*, 2008; Yah *et al.*, 2012a, 2012b). 埃洛石内腔表面铝羟基与有机硅烷的共价接枝反应随反应条件可出现多种结果 (Yuan *et al.*, 2008). 例如, 硅烷水解充分时, 水解硅烷间发生自缩聚形成低聚物, 低聚物通过共价键和/或氢键作用接枝/锚定于埃洛石的内腔表面, 形成多层硅烷产物共聚物, 导致内腔管孔窄化 (图 4a); 而在对埃洛石进行特定预

处理 (如热预处理) 后, 硅烷的水解产物硅醇可直接与埃洛石内腔表面羟基间发生脱水缩合形成 Al—O—Si 共价键 (图 4b), 使硅烷接枝于埃洛石内腔表面, 对管孔的影响较小. 埃洛石的管内表面的共价接枝活性远高于高岭石 (Yuan *et al.*, 2008), 这是由于埃洛石纳米管相当于高岭石片层剥离卷曲而成, 因此埃洛石比高岭石具有更丰富的孔结构和更多的表面铝羟基反应位. 此外, 埃洛石矿样在微形貌结构上的差别也导致其反应活性的差异. 如澳大利亚 Camel Lake 矿区的埃洛石比新西兰 Northland 矿区的埃洛石具有更均匀的管孔结构, 表现出更高的有机硅烷接枝反应活性; 用作载体时, 前者也表现出更高的客体负载量和更好的控制释放特性 (Yuan *et al.*, 2012).

埃洛石的第 3 种主要表面基团为管外表面的硅氧烷 (Si—O—Si), 其化学活性较低. 然而, 我们前期利用原子力显微镜等方法, 观察到埃洛石外表面常常存在表面缺陷 (生长缺陷、表面断裂面等) (图 5); 这些边缘面和缺陷表面会暴露出一定量的铝羟基和硅羟基 (Yuan *et al.*, 2008), 可参加前述相关界面反应, 从而使埃洛石管外表面也可成为表面吸附、络合、共价接枝等反应的活性表面. 因此, 在实际界面反应体系中, 应根据埃洛石矿样的实际特性 (如形貌和管口端面、管外表面缺陷发育程度等) 判断其管外表面反应位参与界面反应的可能性和程度.

2.4 与埃洛石独特结构和反应性相关的地球物质循环问题浅议

埃洛石的特殊纳米结构和反应性强烈影响着其在地球物质循环 (如成矿元素富集) 过程中所扮演的角色. 在天然复杂体系中, 埃洛石的界面反应性与其

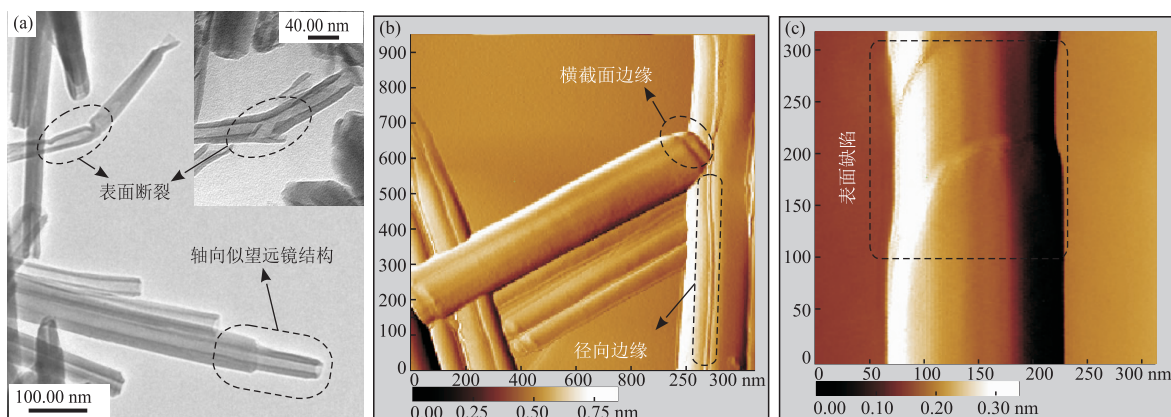


图 5 埃洛石表面断裂的 TEM 图 (a) 和埃洛石边缘和表面缺陷的 AFM 图 (b~c)

Fig. 5 TEM image of the surface breakage of halloysite (a) and AFM images of the edges and surface defects of halloysite (b~c)

据 Yuan *et al.* (2008)

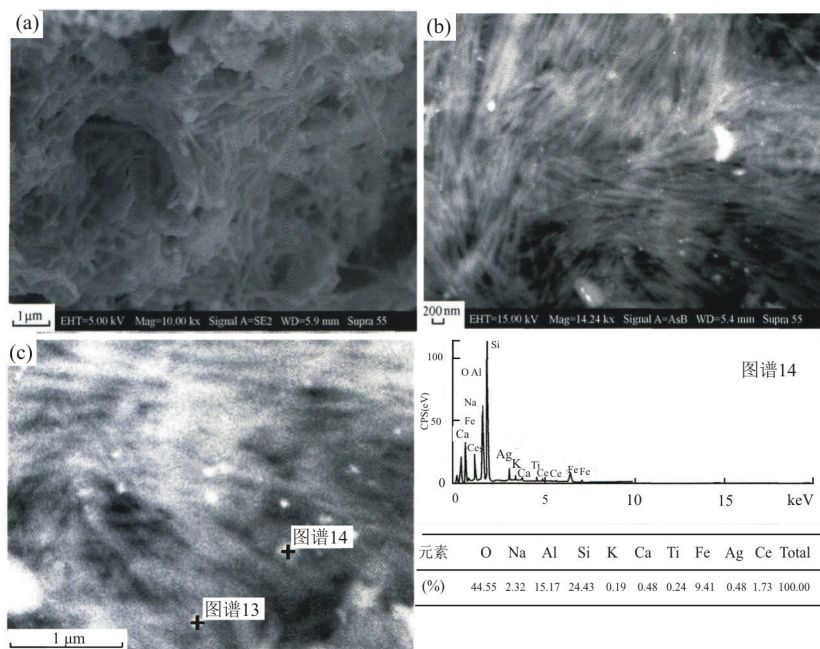


图 6 埃洛石管状端部附着的纳米级稀土矿物颗粒的形貌图及其 EDX 谱图

Fig.6 Morphology of nano-sized REE grains attached on polar ends of halloysite tubes and EDX spectrum

据刘容等(2016)

他因素(如产状特征、环境条件、共生矿物等)结合,使其呈现出不同于其他矿物的地球化学行为。例如,在离子吸附型稀土矿床体系中,高岭石和埃洛石等粘土矿物是风化壳(自上而下分为表土层、全风化层、半风化层)中全风化层的主要矿物类型(含量通常达 40%~70%)(杨主明,1987;张祖海,1990;张恋等,2015),它们与该类矿床中稀土元素和稀土矿物的赋存具有密切关系。例如,发现 Ce 以胶体纳米颗粒吸附于埃洛石管端(刘容等,2016;图 6),以及以方铈石胶膜形式包裹在埃洛石管中(Braun *et al.*, 1990;范晨子等,2015)。又如,稀土在风化壳中的迁移-富集具有轻-重稀土分异现象:全风化层上部往往相对富集轻稀土而下部则富集重稀土(杨主明,1987;包志伟,1992;杨学明和张培善,1992;林传仙和郑作平,1994;马英军等,2004;池汝安和田君,2007;池汝安等,2012),而全风化层中自上而下因风化程度不同在埃洛石和高岭石含量、结晶度上存在明显差异(宋云华和沈丽璞,1982;杨主明,1987;范晨子等,2015)。这些结果提示我们,管状埃洛石的结构和性质可能在上述现象中起到某些作用。对此,至少可从以下方面考虑风化壳稀土富集体系中埃洛石的特殊性。首先,风化壳中埃洛石往往是经由钾长石、云母等造岩矿物转化而形成,使其发生 Fe/Al 替代 Si 等类质同象替换的几率增加。通过电子显微镜则观察

到,该体系中埃洛石的表面缺陷也较为发育,因此,该体系中埃洛石表面通过离子交换、静电引力和表面络合等作用富集稀土的可能性增加。我们近期关于不同粘土矿物对稀土元素吸附性的模拟实验研究结果表明,埃洛石在稀土离子吸附容量、键合方式等方面与风化壳中常见的其他粘土矿物存在差异。因此,埃洛石的管状纳米结构及其反应性对离子吸附型稀土矿中稀土分馏、富集以及富铈/钷断效应(池汝安和田君,2007)等现象的发生可能有某些特殊作用,值得进一步开展深入的纳米矿物学研究。

3 管状伊毛缟石和球状水铝英石的特殊纳米结构和表-界面反应性

伊毛缟石和水铝英石是 2 种典型的纳米矿物。它们主要产于火山灰的风化壤中(Levard and Basile-Doelsch, 2016),一般认为是由氧化硅和氧化铝溶胶共沉淀并在特定条件下晶化形成(Wada, 1987),有时与埃洛石、高岭石等粘土矿物共生。伊毛缟石和水铝英石在火山灰衍生的沉积环境中常见,如在日本、新西兰和我国的一些地区(Wada, 1989;赵惠敏和袁宝印,1989;张天乐和王宗良,1992)。但目前所发现的达到矿床规模的还比较少,厄瓜多尔分布有厚度约 10 m、面积高达 4 000 km² 的水铝英

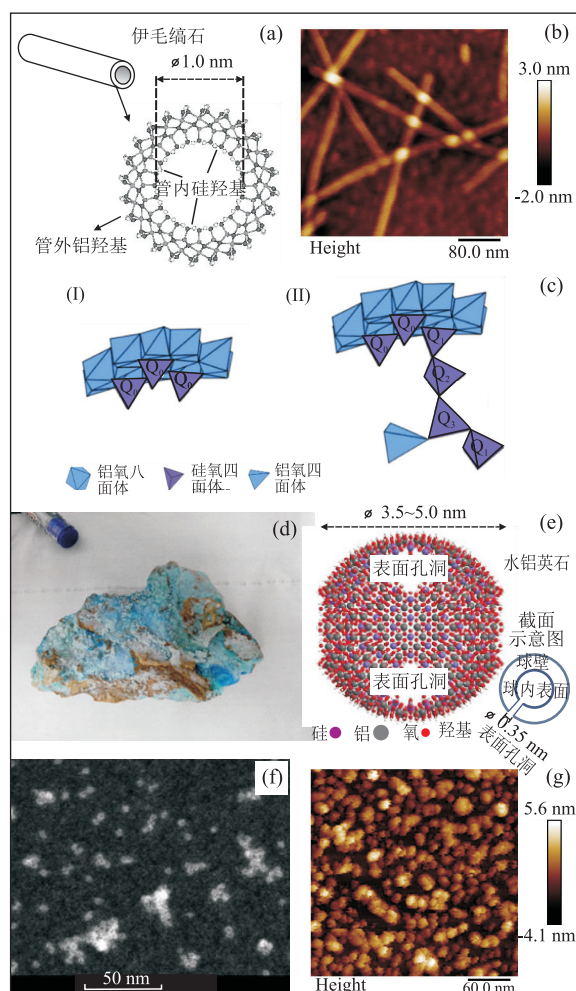


图 7 伊毛缟石和水铝英石的结构与形貌

Fig.7 Structure and morphology of imogolite and allophane a,b,d,f,g.据本组未发表数据;c,e.据 Levard *et al.* (2012)和 Bishop *et al.* (2013).a.伊毛缟石结构示意图;b.合成伊毛缟石的 AFM 图;c.伊毛缟石和水铝英石结构单元示意图;d.天然水铝英石矿样;e.水铝英石结构示意图;f,g.合成水铝英石的 STEM 和 AFM 图

石—伊毛缟石矿层(Kaufhold *et al.*, 2009),说明上述矿物存在大规模产出的可能性,值得找矿勘探工作注意.值得一提的是,美国航空航天局在火星表面也探测到了伊毛缟石和水铝英石的存在(Bishop and Rampe, 2016).

伊毛缟石($\text{Al}_2\text{SiO}_3(\text{OH})_4$)为具单壁纳米管形态的似晶质含水铝硅酸盐矿物(图 7a,7b).管内径约 1 nm,外径约 2~3 nm,管长可达几百纳米(Levard and Basile-Doelsch, 2016).管壁由卷曲的三水铝石片构成,其内部的铝羟基被原硅酸基团取代,结构单元如图 7c(I)所示.水铝英石($x\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, $x=0.8\sim 2.0$, $y \geq 2.5$)为具单壁纳米球形态的非晶质(短程有序)含水铝硅酸盐矿物(图 7d~7g).因水铝英石具有不同的 Al/Si 比,其结构尚未

达成统一认识,一般认为其单颗粒外径约 3.5~5.0 nm,球壁上分布着直径约 0.35 nm 的表面孔洞(Wada and Wada, 1977).球壁由卷曲的三水铝石片构成,其内部的铝羟基被原硅酸基团或其低聚体取代(图 7c(I)和 7c(II)).

由于伊毛缟石和水铝英石颗粒极为细微且结晶度低,其结构在电子束作用下稳定性很差,使得采用透射电子显微镜(包括选区电子衍射等)等手段对其进行形貌、结构研究十分困难.常规透射电子显微镜下一般只能观察到直径约几十纳米的管束及管束集合体(Thill, 2016);近几年来,已有研究报道通过冷冻透射电子显微镜成功观察到了伊毛缟石单管(Liou *et al.*, 2015),但限于设备要求及制样难度,该方法尚未在矿物学研究中得到广泛应用.由于上述原因,对伊毛缟石和水铝英石在地质环境中的形成机制尚缺乏较为明确的认识.近期,我们采用溶胶—凝胶法合成伊毛缟石以模拟自然界中伊毛缟石的形成、生长过程,通过原子力显微镜(AFM)等手段研究了合成体系中不同阶段产物的形貌、结构及组构变化,探索了前体物质到管状伊毛缟石的转化过程及机制(Du *et al.*, 2017).我们发现,相较于透射电子显微镜,AFM 在常温常压下即可进行测试,可避免常规透射电镜观察时电子束对样品结构的破坏和冷冻透射电子显微镜的复杂制样流程,还可通过调节制样方法实现伊毛缟石的单管分散(Du *et al.*, 2017).研究表明,原伊毛缟石形成过程中发生了从球状开放型伊毛缟石局部结构(imogolite local structure, 简称为 ImoLS, 为一种卷曲的、内侧羟基被原硅酸基团取代的三水铝石片段)向管状开放型 ImoLS(即原伊毛缟石)的转化.我们根据产物的结构和伊毛缟石生长期间发生的主要反应,提出将伊毛缟石形成过程划分为 5 个阶段(图 8).

与伊毛缟石和水铝英石的这种极微细的纳米结构相对应,其表面基团类型和分布也呈现出区别于其他矿物的独特性.伊毛缟石的外表面为铝羟基,内表面为硅羟基(Guimarães *et al.*, 2007).它在弱酸性条件下分散良好,而在干态下主要呈直径为几十纳米的管束存在,形成独特的纳米孔结构和与其对应的特殊表面结构(图 9):(1)孔 A,对应于纳米管内腔的圆柱型孔,直径约 1.0 nm,在 270~300 °C 脱气处理后可容纳尺寸适当的小分子(Bonelli *et al.*, 2009);表面 A 分布着强亲水性的硅羟基;(2)孔 B,对应于管束中的管间孔,约 0.3~0.4 nm 宽;(3)孔 C,管束之间的不规则裂隙孔,孔径分布范围较宽,

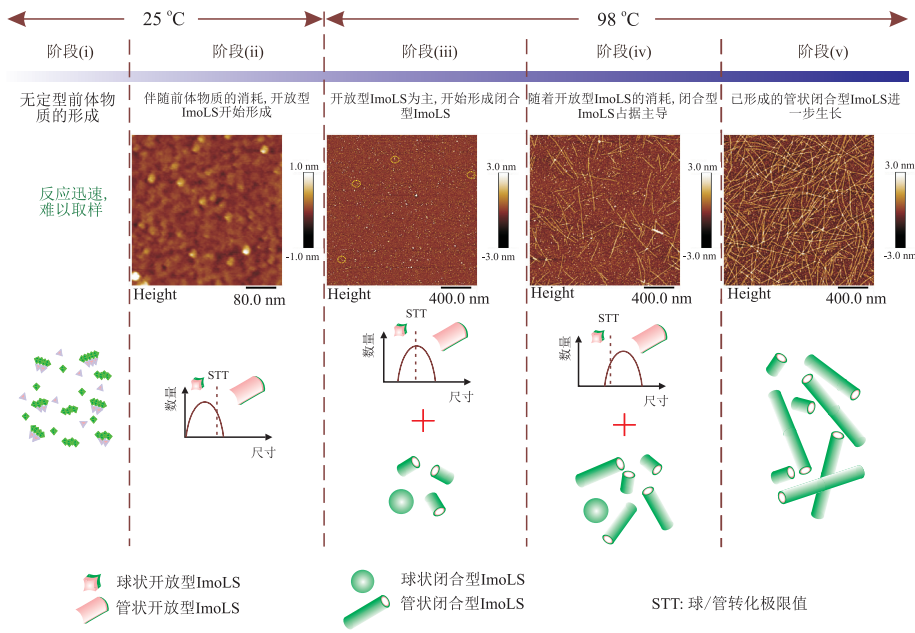


图 8 伊毛缟石形成机制示意

Fig.8 Formation mechanism of imogolite

据 Du *et al.* (2017)

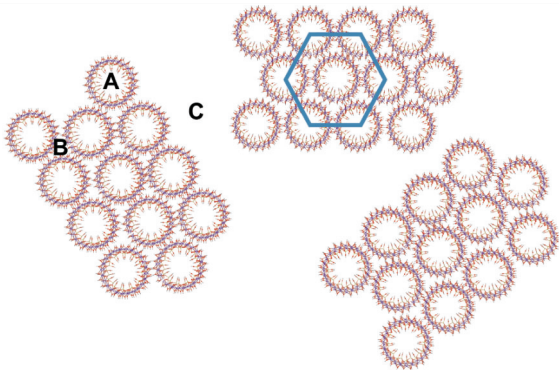


图 9 伊毛缟石六方堆积形成的管束示意

Fig. 9 Ideal representation of three bundles formed by imogolite organized into a nearly hexagonal packing 据 Bonelli(2016). A、B 和 C 是其中一管束对应的孔

表面 C 表现出两亲特性.伊毛缟石的比表面积通常约 300 ~ 400 m²/g (Fernandez-Martinez and Michot, 2016),理论上甚至高达 1 400 m²/g(Wada and Harward, 1974).与伊毛缟石类似,水铝英石的外表面为铝羟基,内表面为硅羟基.根据其化学成分 (Al/Si 摩尔比) 的不同,水铝英石可在弱酸或弱碱条件下分散良好,在干态下主要呈直径为几十纳米到亚微米级的球状集合体.因其内表面硅羟基亲水性强,水铝英石单颗粒内腔一般被水分子占据.水铝英石的比表面积近 300 m²/g,如日本 Kitakami 矿样 (Ohashi *et al.*, 2002),理论上可达 800 m²/g

(Parfitt and Hemni, 1980).

伊毛缟石和水铝英石独特的表面基团类型与分布决定了其独特的表-界面反应性,进而影响其在地球物质循环过程中的界面作用.伊毛缟石结构很少发生类质同象置换,但却具有一定的结构电荷,其结构电荷来源于与卷曲结构相关的空间效应(卷曲结构引起 Si⁴⁺ 和 Al³⁺ 的电子密度非对称性再分配,导致似三水铝英石片外表面的 Al—O 键变长)、空位及其导致的不饱和键(Yucelen *et al.*, 2012).土壤中的金属离子可通过阳离子交换吸附在这些结构电荷位点上,或在伊毛缟石的铝羟基或硅羟基上络合,从而调控土壤中重金属(如钴、铜、镉、镍等)的迁移和生物可利用性.例如,法国 La Reunion 地区的火山灰土中 75% 的镍通过化学吸附与伊毛缟石类物质结合形成稳定的络合物 (Levard *et al.*, 2009).水铝英石在弱酸性溶液中仍具净正电荷,具有独特的阴离子交换能力.硫酸根和磷酸根可与其表面铝羟基形成内球或外球络合物,内球表面络合导致可被植物利用的磷减少,以至于应用于农业的水铝英石质土壤较其他土壤需补充磷 (Edmeades *et al.*, 2006).另外,水铝英石质土壤占全球土壤面积的 0.8%,却贡献了全球 5% 的土壤碳含量 (Dahlgren *et al.*, 2004),土壤有机物 (SOM) 和水铝英石发生的表面吸附、集合体内包藏等作用强烈影响 SOM 的迁移和转化.

由上述可知,伊毛缟石和水铝英石是沉积和活化体系中常见的纳米矿物,其粒径极微小,在观察探测其纳米结构的研究手段上较为受限,故对其纳米结构和与此对应的基团性质、表-界面反应性的认识才刚刚开始.由于它们比表面积巨大,表面反应性活跃(如水铝英石的阴离子交换性)且分布广泛,它们在地球物质迁移中发挥着重要作用,值得矿物学研究者开展深入的工作.

4 硅藻质蛋白石的纳米孔结构及其表面基团的独特反应性

硅藻质蛋白石是硅藻生物壳体的主要矿物成分,属 A 型蛋白石(Opal-A).硅藻遗骸沉积堆集成岩后所形成的矿产资源即工业上所称的硅藻土.我国硅藻土资源丰富,储量位居世界前列.硅藻质蛋白石具有源于硅藻生物构造的多孔结构,以大孔或介孔为主(孔径为 40~800 nm).硅藻质蛋白石的结构有序度低,比表面积相对较大,表面富含硅羟基.天然硅藻质蛋白石的壳体表面往往粘附极难去除的细微粘土矿物,且其结构中存在铝-硅替代;不同类型的表面硅羟基在固体酸活性上具有差异,这构成了其丰富多样的固体酸性.上述独特的纳米孔结构和表面基团类型,赋予了硅藻质蛋白石独特而多样的界面反应性,使其在硅藻参与的地球物质循环、硅藻土资源利用等领域产生了一系列独特的反应性.

4.1 硅藻质蛋白石表面羟基类型及其界面反应性差异

硅藻质蛋白石表面的羟基物种(Hydroxyl species,包括硅羟基和吸附水)控制着硅藻质蛋白石的表面电荷、酸性、溶解性以及亲疏水性等表面性质,同时也是其表面配位-交换反应和接枝反应的反应位点.表面羟基的研究是理解硅藻质蛋白石诸多性质的基础.我们对硅藻质蛋白石的表面羟基物种类型、热演化机理、接枝反应机理等方面的研究表明,其在若干方面不同于自然界的其他氧化硅矿物,亦不同于合成无定形氧化硅.

通过采用高转速魔角旋转氢谱、漫反射红外光谱等谱学方法,我们研究了硅藻质蛋白石中不同类型的水和羟基的红外振动模式及¹H 化学位移在热处理下的演化,判別了表面孤立羟基、不同强度的氢键结合羟基、自由吸附水、紧密结合水等羟基种类,以及它们的热演化模式.硅藻质蛋白石的表面羟基

种类包括孤立羟基、氢键结合羟基和吸附水,其中,氢键结合羟基具有强弱之分,吸附水可分为毛细管效应所产生的孔隙水和与表面羟基以氢键结合的吸附水(Capping water,图 10).在开放体系条件下,硅藻质蛋白石经 200 °C 热处理后,大部分孔隙水脱失,氢键结合水发生少量脱附.随着热处理温度升高,以氢键与羟基结合的水继续脱附,同时强氢键缔合羟基在脱附了氢键结合水后开始发生缩合(图 10).而部分表面氢键结合水的热脱失温度可达 800~1 100 °C;此温度下,大部分氢键结合水均已脱附,但微孔中氢键结合水仍可能有少量残留.孤立羟基和氢键缔合羟基在水基本脱附后其暴露量达到最高,相应的热处理温度高达 1 000 °C 左右.这意味着,从羟基活性的角度而言,此时硅藻质蛋白石表面才达到比较充分的活化,有利于基于羟基的界面作用的发生.

硅藻质蛋白石的不同类型羟基(和吸附水)的界面反应性呈现出明显的差异.以表面共价接枝反应为例,我们的研究表明,其表面的孤立羟基(其固体核磁氢谱的化学位移约为 2.1×10^{-6})与三甲基氯硅烷的接枝反应活性最强,表现为接枝反应后 2.1×10^{-6} 的化学位移基本消失(图 11a; Yuan *et al.*, 2006).在与其他典型有机硅烷(如 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷)反应体系中,硅藻质蛋白石也表现出类似的羟基反应性差异.简言之,硅藻质蛋白石的表面硅烷化接枝反应受表面羟基类型的强烈影响,而羟基活性又受表面吸附水尤其是首层氢键结合水(Capping water)的显著制约.孤立羟基对硅烷化具有高活性,氢键结合羟基的活性则很弱.当硅藻质蛋白石表面存在较多吸附水时,这些水分子有利于硅烷发

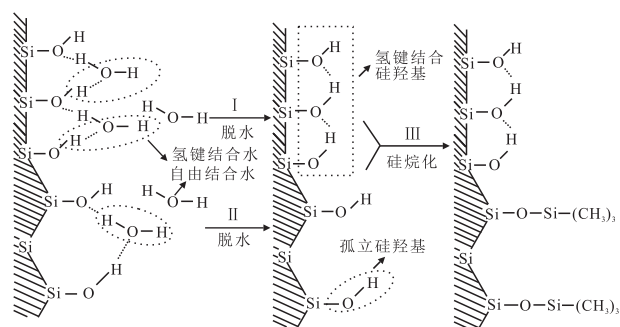


图 10 硅藻质蛋白石表面羟基和吸附水类型、脱羟过程及硅烷接枝反应机理示意

Fig.10 A schematic representation of the types of proton species on diatom-silica surface, the process of dehydroxylation and the roles of hydroxyl species in silylation reaction

据 Yuan *et al.* (2001, 2006)

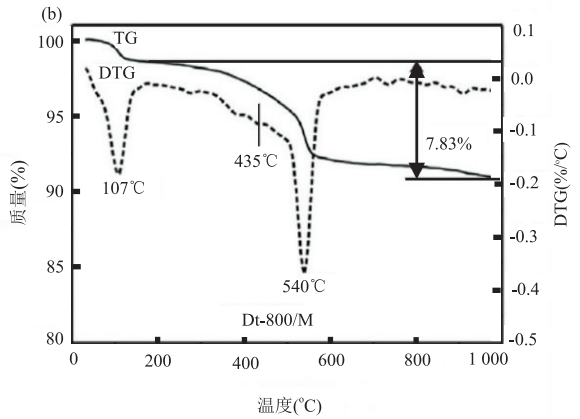
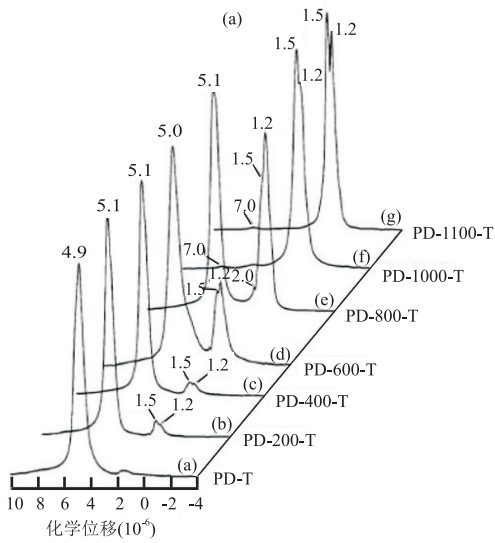


图 11 不同温度热处理后的硅藻质蛋白石与三甲基氯硅烷发生接枝反应产物的¹H MAS NMR 谱(a)以及热处理硅藻质蛋白石与 γ -氨基丙基三乙氧基硅烷接枝反应产物的热重曲线(b)

Fig.11 ¹H MAS NMR spectra of silylated diatom-silica samples (a) and TG and DTG curves of the γ -aminopropyl triethoxysilane-modified diatom-silica sample (b)

PD.硅藻质蛋白石;PD-T.接枝反应产物;样品名中的数字为热处理温度(°C);TG 曲线表示质量与温度的关系;DTG 曲线表示失重速率与温度的关系.a.据 Yuan *et al.*(2006);b.据 Yuan *et al.*(2013a)

生水解,而此时硅藻质蛋白石表面羟基基本未能完全暴露,因此,水解后的硅烷进而发生自缩合并以氢键或范德华力结合于硅藻质蛋白石表面;热处理可减少硅藻质蛋白石表面吸附水并使其表面活性羟基(如孤立羟基)大大增加,使得以共价键嫁接于硅藻质蛋白石表面的硅烷量增大.此外,不同类型的羟基在接枝反应后其产物的稳定性也存在明显差异.如,我们在硅藻质蛋白石- γ -氨基丙基三乙氧基硅烷体系中发现热稳定性高达 540 °C 的硅烷嫁接态(图 11b; Yuan *et al.*, 2013a),这在其它矿物和合成氧化硅的硅烷接枝反应中未报道过.

硅藻质蛋白石的多孔结构及其表面硅羟基的高反应活性,使其易于与其他纳米颗粒复合,这也解释了地质体系中硅藻土表面及孔洞内表面有微细粒氧化物矿物和硅酸盐矿物的赋存.我们在硅藻质蛋白石与铁氧化物纳米颗粒复合的研究中发现,其孔道结构与表面荷负电的特性,使其易负载铁氧化物纳米颗粒(图 12; Yuan *et al.*, 2010),纳米颗粒可较均匀地赋存于硅藻壳体的表面(图 12e 和 12f)和纳米孔洞结构内(图 12g 和 12h).这种赋存可改变硅藻质蛋白石的微观孔结构和界面反应性(如吸附性).

4.2 硅藻质蛋白石表面固体酸位及其独特的界面反应性

固体酸位是矿物的主要表面功能基之一.它不

仅是矿物表面催化反应的主要反应位,还是表面络合、表面接枝、表面离子交换等其他若干界面反应的主要反应位(吴大清等,2000).矿物酸性位的浓度及强度直接影响着以其为反应位的表面功能化,如配合、接枝等反应发生的程度及速度,进而决定反应效果.除此以外,固体酸性还可能在矿物的生成和演化过程中起到一定的表面控制作用,如,表面沉淀、表面溶解和晶体生长等.

硅藻质蛋白石的固体酸位得到重视始于硅藻土作为催化剂载体的相关应用研究,但其固体酸位的来源、类型和强度曾一度缺乏系统的机理研究.我们采用吡啶吸附-原位热处理红外光谱、吡啶-激光拉曼光谱和探针分子的化学滴定法,并结合表面羟基类型的相关研究结果,定量判析了硅藻质蛋白石的固体酸活性位的类型、分布、数量及其酸强度;提出,硅藻质蛋白石的固体酸性与其硅羟基类型和所含微细粒粘土矿物杂质等密切相关.其不同类型的表面硅羟基中,仅中等强度缔合羟基表现出 Brønsted 酸(简称 B 酸)性,而其他类型的缔合羟基和孤立羟基的 B 酸性很弱(Yuan *et al.*, 2001, 2004a).经 650 °C 热处理后,硅藻质蛋白石中被水分子“屏蔽”的中等强度缔合羟基暴露出来,使其 B 酸性有所增强.较之粘土矿物(如蒙脱石等的 B 酸位),硅藻质蛋白石的固体酸强度更弱一些.硅藻质蛋白

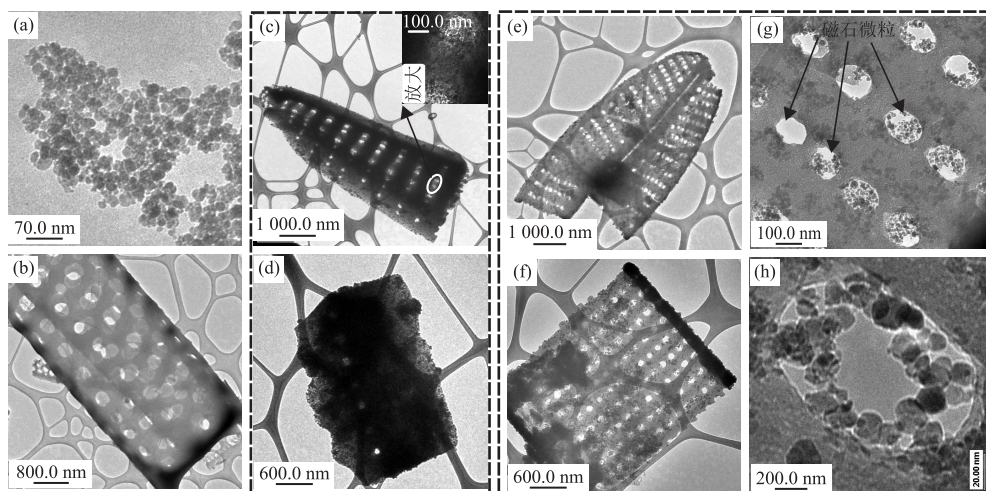


图 12 纳米磁铁矿(a)均匀负载于硅藻蛋白石(b)表面后所形成的硅藻蛋白石-磁铁矿复合物(c~h)的透射电镜(TEM)图
Fig.12 TEM images of magnetite nanoparticles (a); diatom-silica (b) and diatom-silica/magnetite nanocomposites (c-h)

据 Yuan *et al.* (2010). a. 磁铁矿纳米颗粒; b. 硅藻质蛋白石; c~h. 硅藻质蛋白石-磁铁矿复合物的 TEM 图

石中的 Lewis 酸位(简称 L 酸)部分来源于壳体表面粘附的微细粒粘土矿物(Yuan *et al.*, 2004b),这种伴随着壳体沉积过程赋存于硅藻土中的极细粒粘土很难彻底去除,使其固体酸性成为了硅藻质蛋白石整体性质的一部分.

尤其值得指出的是,我们最近的研究表明,除硅羟基和粘附于壳体的细粒粘土外,硅藻质蛋白石硅氧骨架结构中存在铝硅替代,由此产生的铝羟基具有 B 酸性,其经过高温处理后可形成 L 酸位.也就是说,硅藻生物生长和硅藻土成岩过程中发生了铝等元素进入到硅藻骨架中的替代反应,该作用成为硅藻质蛋白石产生固体酸性的重要机制.如图 13 所示,我们通过聚焦离子束-能量色散 X 射线谱(FIB-EDS)对硅藻壳体进行表面剥离并进行元素分析发现,铝均匀地分布赋存于硅藻质蛋白石的硅氧骨架结构中,其铝硅比达到一个较高的程度.相关研究结果将另文发表.

由于硅藻是海洋物质循环中的一个重要环节(硅藻生物贡献了 40% 的初级生产力),硅藻质蛋白石固体酸性的上述特点,使其参与诸如水体中元素吸附固定、与其他微生物复合沉积乃至粘土矿物形成转化等过程,并可能起到重要作用.不仅如此,从资源利用的角度而言,可利用其固有的固体酸性及其特殊的孔结构,对硅藻土进行改性或基于其进行矿物材料研制.例如,我们前期研究发现,直接利用硅藻质蛋白石固有的表面固体酸位用于催化碳源使之聚合,并以其大孔结构为模板,可制备出具有高比表面积($>400 \text{ m}^2/\text{g}$)和高孔体积($\sim 0.5 \text{ cm}^3/\text{g}$)的

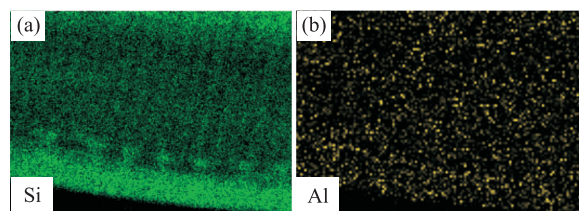


图 13 舟形藻起源硅藻质蛋白石经聚焦离子束-能量色散 X 射线谱(FIB)局部刻蚀后的硅(a)和铝(b)的元素分布

Fig.13 Si (a) and Al (b) elemental distribution of diatomaceous silica originated from *Navicula* sp. after FIB etching
据本研究组未发表数据

具有多级孔结构的碳材料(Liu *et al.*, 2010, 2012). 所获多孔炭具有类似于硅藻壳体的形貌特征(图 14b~14c). 该多孔炭具有 2 种孔结构,一种为填充型炭柱结构(图 14b 和 14d),其来源于硅藻质蛋白石中心孔的复制;另外一种为排列紧密的有序炭管结构(图 14c),其来源为复制于硅藻质蛋白石边缘的(较小孔径的)大孔结构.此外,炭柱/管壁表面存在有密集分布的“虫洞”状微孔结构(图 14f). 这些多孔炭具有优异的吸附性,例如,对染料分子亚甲基蓝的吸附能力高于常用商业活性炭.此外,硅藻壳体因种属差异所造成的孔结构差异直接影响多孔炭的孔结构.如图 14g 所示,舟形藻和圆筛藻(图 14b 和 14c)所衍生的多孔炭的孔性特征具有较大差异,并进而致使其吸附性出现明显差别(图 14h).

4.3 硅藻质蛋白石的独特(SiO)₂ 环结构及其意义

对硅藻质蛋白石这种生物成因无定形二氧化硅的体相与表面结构,前人曾沿用玛瑙等非晶硅的结

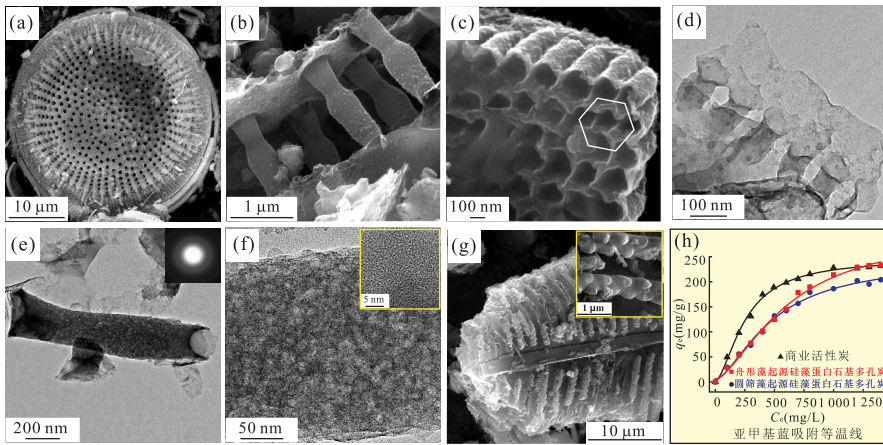


图 14 硅藻蛋白石及硅藻蛋白石基多孔炭的扫描电镜图、透射电镜图及模板炭对亚甲基蓝的吸附等温线

Fig.14 The SEM, TEM of diatomaceous silica of *coscinodiscus* sp. and porous carbon prepared by its solid acidity and methylene blue adsorption isotherms of different porous carbons

据 Liu *et al.* (2010, 2012), a~f. 圆筛藻起源硅藻质蛋白石及利用其固体酸性制备的多孔炭: a. 单颗粒硅藻质蛋白石的扫描电镜图; b. 多孔炭的柱状形貌扫描电镜图; c. 多孔炭的有序大孔排列扫描电镜图; d. 有序的大孔炭形貌透射电镜图; e. 炭柱形貌透射电镜图(插入部分为选区电子衍射图); f. 炭柱中的介孔结构透射电镜图(插入部分为放大后的微孔结构); g. 舟船藻起源硅藻质蛋白石所制备的多孔炭扫描电镜图(插入部分为炭管放大图); h. 不同硅藻起源硅藻质蛋白石所制备多孔炭的亚甲基蓝吸附等温线

构或硅胶等合成材料的结构来进行相关解释。然而，硅藻质蛋白石的表观性质与上述物质有明显差异，暗示其体相结构可能与上述物质存在差异。为此，我们利用原位激光拉曼光谱及固体核磁共振氢谱等手段(Yuan *et al.*, 2004a)研究了硅藻质蛋白石的原子局域结构，发现其结构中存在一种比较特殊的环状(SiO)₃结构，归属为D₂型缺陷结构。该结构在其他天然非晶氧化硅矿物研究中未见报道。与合成无定形氧化硅亦有不同：如白炭黑不具有(SiO)₃结构，合成硅胶仅在250~450℃热处理后才形成(SiO)₃结构，而某些硅藻土矿样中的硅藻质蛋白石的环状(SiO)₃结构未经热处理时已存在，其含量随热处理温度升高而增加。热处理后增加的(SiO)₃结构来自于某些中等强度缔合的氢键结合羟基(D₁型缺陷结构)，而强缔合的氢键结合羟基和孤立羟基的热缩并不形成环状(SiO)₃结构。上述结果说明，硅藻质蛋白石的D₂型(SiO)₃结构可能主要产生于硅藻生物的矿化过程，因此该结构可作为生物矿化型氧化硅的一个结构判据。有必要指出的是，由该结果可知，通常利用固体核磁共振谱计算氧化硅结构中羟基含量的方法，在应用于硅藻质蛋白石时需要做出修正。原因是，该法利用硅的体相(⁴Q环境)与羟基结合相(³Q与²Q环境)的比例进行定量，未考虑(SiO)₃环结构对⁴Q环境的贡献，因此，若该结构所对应的化学位移贡献未纳入⁴Q计算，将致使所得的羟基量被高估。

由上述讨论可知，硅藻质蛋白石因其硅藻生物成因而形成特殊的生物壳体型多孔结构，其硅羟基类型多样且其界面反应性各异；同时，由于硅藻种属差异、硅藻生长和沉积成岩环境条件等方面的差异，又使得硅藻质蛋白石在孔结构、微区成分、微观物相上产生了丰富的变化，使其羟基活性、固体酸活性和界面反应活性多样。在研究硅藻质蛋白石(或硅藻)所参与的地球物质循环过程，或开展硅藻土资源利用时，必须充分考虑上述多样性和其特点，“因地(或因材)制宜”地分析相关机理(或技术)问题。

5 蒙脱石层间纳米结构及其在油气生、储中的特殊界面作用

5.1 蒙脱石及伊-蒙混层矿物的层间纳米结构及天然粘土-有机质复合物

蒙脱石((Na, Ca)_{0.33}(Al, Mg)₂[Si₄O₁₀](OH)₂·nH₂O)属2:1型的层状硅酸盐矿物，其结构单元由两个四面体片夹一个八面体片形成。蒙脱石的四面体和八面体片中存在广泛的类质同象替换，使得其层间具有大量水化程度较高的可交换阳离子(如Ca或Na)以平衡电荷。这些特点导致蒙脱石具有离子交换性、层间可膨胀性、吸附性以及很大的总比表面积等特性，同时，由于其结构或表面存在不同类型的表面基团，衍生出固体酸性等表面性质。

蒙脱石的工业名为膨润土,因其非常广泛的应用而被誉为“万能粘土”。工业上已对蒙脱石的资源利用开展了大量研究,掌握了其应用特性并发展出一系列蒙脱石结构一性质的改性改型方法.本文主要探讨在油气生成体系中蒙脱石特殊纳米结构及其反应性的作用和特点.相对于蒙脱石的工业应用而言,该领域得到的研究关注较少.

在含油气沉积盆地中,蒙脱石主要存在于 2 000 m 深度及以上的沉积岩或沉积物中.随着埋深增加,蒙脱石的伊利石化作用增强,从而使沉积岩中伊/蒙混层矿物(I/S)或伊利石含量增加(Hower *et al.*, 1976).伊/蒙混层矿物是由伊利石层和蒙皂石层在 *c* 轴方向上按一定规律堆垛而成.在油气盆地中,其主要分布在 1 500~3 400 m 深度,随埋深增加,伊/蒙混层比值增大,即膨胀层所占比例逐渐减小,伊利石层占比增加(任磊夫和关平,1992).根据伊利石层占比,伊/蒙混层矿物可分为无序混层和有序混层.由于伊/蒙混层矿物含有部分蒙皂石层,其同样具有层间可膨胀性、离子交换性和吸附性等特点,因此有关蒙脱石纳米结构的讨论也适用于伊/蒙混层矿物的蒙皂石层.

蒙脱石等粘土矿物的上述特点,使其在油气形成过程中对生油母质(或中间产物)起到催化、吸附、容纳等作用,自 20 世纪 40 年代起即开展了大量研究工作.然而,受制于微观尺度上的研究手段的发展,直到 20 世纪末才得以真正开始从分子层次上认识蒙脱石在油气生成过程中的界面作用.通常,油气领域的研究者将蒙脱石等粘土矿物与干酪根、沥青质等有机质混合,模拟研究矿物对有机质热解生烃的催化作用.近些年来,随着粘土矿物结构和界面作用理论和方法应用于生烃研究,跟蒙脱石等粘土矿物结构和反应性密切相关的研究不断开展,极大丰富了对油气生成过程中粘土矿物作用的认知.其中,最为典型的当属对天然粘土矿物一有机质复合体(下简称“粘土一有机复合体”)的研究.粘土一有机复合体为在地层中粘土矿物通过吸附、离子交换等作用 and 有机质胶结在一起形成的复合物.按照二者复合方式可简单分为层外复合体和层间复合体,前者指有机质吸附于粘土矿物外表面;后者指有机物进入蒙脱石等膨胀性粘土矿物的层间而形成的复合体,其与蒙脱石特殊层间纳米结构和相关性密切,为本文讨论的重点.

到目前为止,已有不少研究工作对烃源岩中粘土矿物与有机质的结合关系进行了探讨(陆琦等,

1993;周炎如,1994;关平等,1998;陆现彩等,1999; Kennedy *et al.*, 2002, 2014;蔡进功等,2007; Kennedy and Wagner, 2011; Berthonneau *et al.*, 2016).如关平等(1998)研究了辽河盆地低演化阶段烃源岩中有机质的赋存状态,测定了与粘土矿物结合的有机质占全岩有机碳的百分比,发现与粘土矿物结合的有机质以多种赋存形式存在,包括物理性吸附、化学性吸附以及在矿物基质中包裹等.陆现彩等(1999)发现东营凹陷沙四段低熟油的泥质烃源岩中存在层间有机质和层外有机质(吸附于粘土矿物外表面或矿物间隙中)两种赋存形式.层间有机质以 $C_{16} \sim C_{20}$ 等分子质量相对较轻的饱和烃为主,而层外有机质集中于 $C_{22} \sim C_{37}$ 等分子质量较大的烃类.蔡进功等通过提取泥页岩中粘土粒级的样品,发现泥页岩中粘土矿物和有机质的结合并非简单的表面吸附,某些膨胀性粘土矿物的层间存在层间有机质(蔡进功等,2007, 2009, 2010;卢龙飞等,2013; Zeng *et al.*, 2016).Kennedy *et al.*(2014)研究分析了 Woodford 页岩中粘土矿物与有机质之间相关性,认为 Woodford 页岩中有机质主要是以粘土一有机质纳米复合体的形式存在,并通过透射电镜发现了该黑色页岩中粘土一有机质纳米复合体存在的证据.我们近期对鄂尔多斯盆地延长页岩中的粘土一有机复合体开展研究,获得了该页岩中粘土一有机层间复合体广泛存在的直接高分辨显微证据(结果待发表).赋存于粘土矿物层间的有机质,可免于微生物活动的干扰,还可因层间域结构的保护而延缓其矿化反应(Feller and Beare, 1997; Hassink, 1997).从矿物表一界面作用的角度看,有机质与粘土矿物层间、端面边缘等微结构的表面基团接触,使二者间可产生丰富多样的界面反应,其反应类型不用于干酪根等大分子有机质与粘土矿物间的界面反应.本文就粘土矿物特殊层间纳米结构所衍生的固体酸活性对有机质的热解催化作用 and 其对气态烃的吸附等界面作用开展讨论.

5.2 蒙脱石纳米结构中的固体酸位及其对有机质热解的作用

蒙脱石作为低成熟度烃源岩的重要无机组成成分,在油气成藏中的作用一直以来都备受关注,是因为模拟实验研究发现粘土矿物对有机质生烃具有催化作用(Grim *et al.*, 1947; Shimoyama and Johns, 1971; Tannenbaum *et al.*, 1986;赵杏媛和张有瑜, 1990; Mango, 1997;雷怀彦等,1997; Gier, 2000; 王行信等,2006),而蒙脱石的固体酸性是其催化活

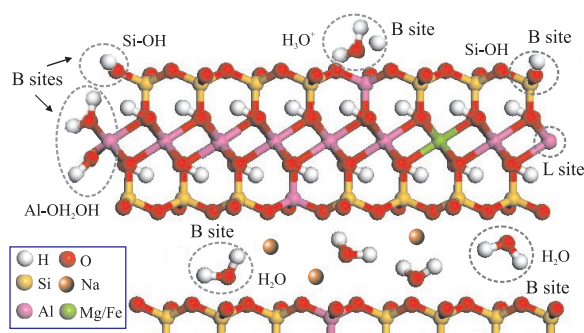


图 15 蒙脱石表面可能的固体酸性来源示意

Fig.15 Schematic representation of the possible sources of solid acid sites of montmorillonite

B site, B 酸位; L site, L 酸位. 据 Bu *et al.* (2017)

性的来源. 根据我们近期工作和相关计算模拟研究对蒙脱石固体酸位类型的总结 (Liu *et al.*, 2011, 2013a, 2013d, 2015; Bu *et al.*, 2017), 蒙脱石结构中的固体酸活性位可分为以下几种. 其中, B 酸位源于层间阳离子对层间水的极化, 层间水分解生成的 H^+ 成为 B 酸中心. 硅氧四面体上负电荷吸附的 H_3O^+ (Newman, 1987; Rupert *et al.*, 1987) 以及晶层边缘的羟基也是 B 酸的来源 (Liu *et al.*, 2013d, 2015) (图 15). 源于层间极化水的 B 酸位可由下面公式进行描述:



X 指与层间金属阳离子相结合的水分子的数目, Z 指该阳离子所带的电荷 (Jha *et al.*, 2013). 表面的 L 酸位主要是晶层边缘的 Al^{3+}/Fe^{3+} 断键 (Newman, 1987). 当粘土矿物表面吸附水脱失时, B 酸位向 L 酸位转化.

上述 B 酸和 L 酸酸位对不同类型有机质的热解生烃具有催化作用. B 酸可促使干酪根等有机质以阳碳离子机制发生裂解, 通过裂解、异构化以及烯烃-烷烃转化等使得长链有机质转化为短链有机质, 致使总气态烃产率增加, 异构化程度增强 (Tannenbaum and Kaplan, 1985; Pan *et al.*, 2008; Yuan *et al.*, 2013b). L 酸促使有机质以自由基机制发生脱羧反应, 生成 CO_2 和短链的烷烃 (Cooper and Bray, 1963; Heller-Kallai *et al.*, 1984). 我们采用蒙脱石-有机质层间和层外两种复合物, 进行无水条件下常压开放体系热解以及高压封闭体系热解实验, 发现蒙脱层间固体酸活性位对有机质裂解中的脱羧、加氢、异构化等反应具有显著催化作用 (Liu *et al.*, 2013b; Yuan *et al.*, 2013b).

有机质本身性质的差异使其在固体酸催化反应

中的响应具有很大差异. 我们研究了系列烷基链长度相同而基团不同的有机质在高压封闭体系中的热解 (Bu *et al.*, 2017), 发现在蒙脱石与十八胺 (ODA) 和十八烷基三甲基溴化铵 (OTAB) 的高压热解气态烃产物中, 蒙脱石与 ODA 复合体热解的气态烃产率远高于纯相 ODA, 而蒙脱石和 OTAB 复合体热解的气态烃产率却远低于纯 OTAB. 说明蒙脱石对有机质的热解并非只表现为一般所认为的催化促进, 也可能产生催化抑制; 也说明蒙脱石层间有机质基团特征等是影响蒙脱石热解催化作用结果的重要因素. 在常压开放体系下, 同时含有羧基和氨基的有机质以及仅含有氨基或仅含羧基的有机质在蒙脱石层间也出现迥异的热解行为. 前者表现为有机质热解温度降低, 而仅含氨基有机质的热解温度升高, 仅含羧基有机质的热解温度降低. 上述结果可能与带正电的氨基基团 (质子化后) 与蒙脱石片层之间的静电作用力以及层间位阻效应有关 (结果待发表).

5.3 蒙脱石层间纳米结构对有机质热解和页岩气吸附的作用

5.3.1 蒙脱石层间域结构在有机质热解中的特殊作用

蒙脱石层间域在层间有机质的催化作用中呈现出特殊的反应性, 这很可能源于前述层间固体酸位的特殊性. 层间纳米结构中存在水合阳离子, 当层间水脱除时, 残余阳离子的极化能力增强, 导致 B 酸性随之增强. 我们研究发现, 蒙脱石层间阳离子不同, 其固体酸量不同, 对有机质的催化性也有显著不同 (Liu *et al.*, 2013b). 层间固体酸活性位对有机质裂解中的脱羧、异构化等反应的催化作用均与层外酸位有所差异. 以十二氨基十二酸 (ALA) 的热解为例, 在常压高压条件下, 层间 ALA 的热解效率均显著高于层外 ALA. 常压体系下, 层间 ALA 的热解温度由原 ALA 的 $467^\circ C$ 降低至 $372^\circ C$, 热解产物发生改变 (图 16a, 16b, 16c); 高压体系下, 层间 ALA 的总气态烃产率是单纯 ALA 产烃率的 43 倍, 为层外 ALA 产烃率的 8 倍 (图 16d) (Liu *et al.*, 2013b; Yuan *et al.*, 2013b).

蒙脱石层间域不仅对有机质的热解催化具有促进作用, 一定条件下对前述热解抑制效应也具有加强作用. 在蒙脱石与 ODA 和 OTAB 的高压热解气态烃产物中, 层间 ODA 热解的总气态烃 ($\sum C_{1-5}$) 为纯相 ODA 的 10 倍以上; 而层间 OTAB 热解的总气态烃产率却远低于纯 OTAB 以及层外 OTAB. 其主要原理是, 当烷基胺有机质位于蒙脱石层间域时, 由于 B 酸的作用, 其热解以霍夫曼消除反应的方式

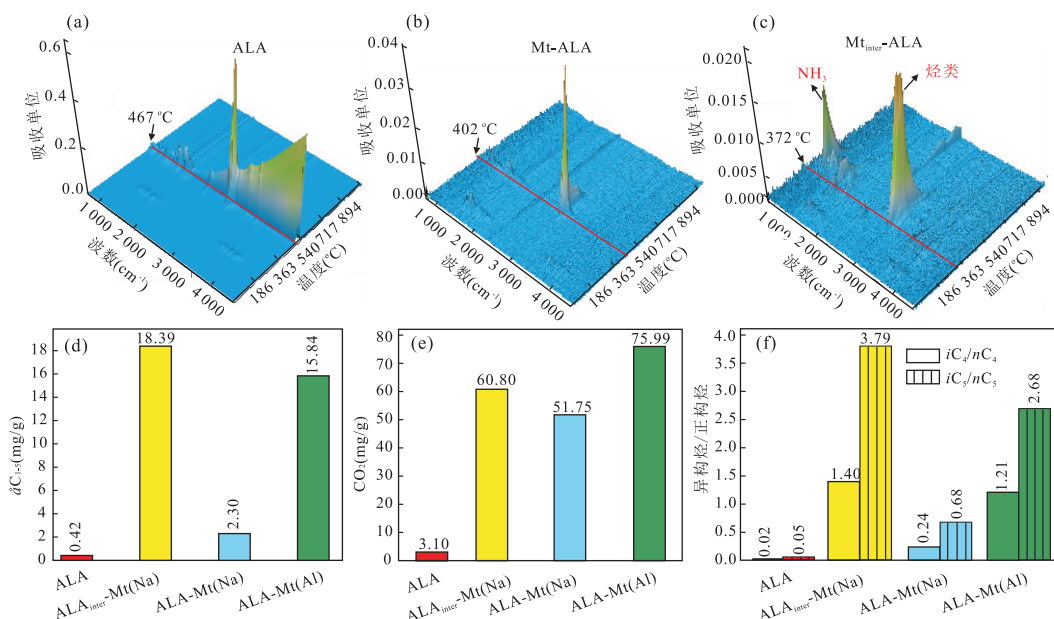


图 16 ALA 及蒙脱石-ALA 层外复合体(Mt-ALA)和层间复合体(Mt_{inter}-ALA)的 3D 红外光谱图和高压封闭体系下的总气态烃产率($\sum C_{1-5}$), CO₂ 产率和异构烃/正构烃比值

Fig.16 3D FTIR spectrum and the total gaseous hydrocarbon ($\sum C_{1-5}$) and CO₂ of ALA and the external clay-OM complex (Mt-ALA) and the interlayer clay-OM complex (Mt_{inter}-ALA) in the high pressure closed system and the ratios of isoalkanes/*n*-alkanes

a~c.据 Liu *et al.* (2013b); d~f.据 Yuan *et al.* (2013b). a.ALA 的 3D 红外光谱图; b~c.层外复合体(Mt-ALA)和层间复合体(Mt_{inter}-ALA)的 3D 红外光谱图; d.高压封闭体系下 ALA 及其蒙脱石层外(Mt-ALA)和层间复合体(Mt_{inter}-ALA)的总气态烃产率($\sum C_{1-5}$); e.CO₂ 产率; f.异构烃/正构烃比值

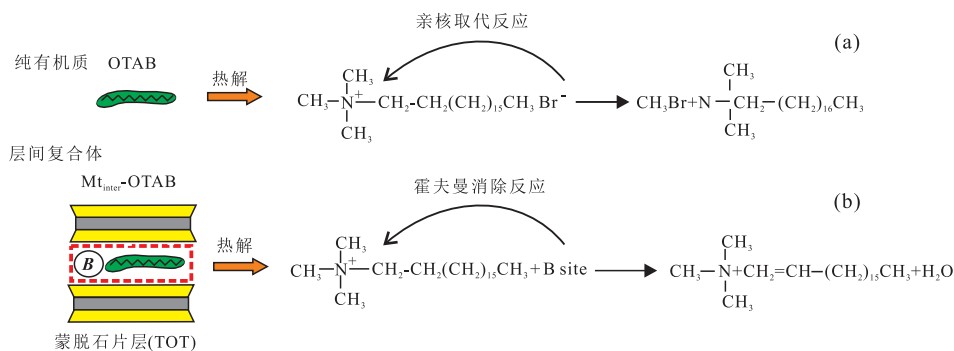


图 17 纯相有机质热解(a)和蒙脱石层间有机质热解(b)

Fig.17 Schematic representation of the processes of Nucleophilic substitution reaction in the pyrolysis of pure OM (OTAB) (a) and Hoffmann elimination reaction in the pyrolysis of the interlayer clay-OM complex (Mt_{inter}-OTAB) (b)

据 Bu *et al.* (2017). a.纯相有机质热解以亲核反应为主; b.蒙脱石层间有机质热解以霍夫曼消除反应为主

进行;而对于纯相有机质,其热解主要以亲核反应为主;层外有机质则可同时以上述 2 种方式进行热解(图 17).上述反应方式的差异导致层间有机质热解产出的总气态烃产率显著低于纯有机质;即蒙脱石对 OTAB 的热解催化抑制也在层间域中得到了放大(Bu *et al.*, 2017).因此,层间域无论是对有机质的热解催化促进,还是对其热解催化的抑制,都可能具有“放大器”的作用.在粘土-有机层间复合物的

热解机理或相关的地球化学过程研究中,这一特性值得重视.

5.3.2 蒙脱石层间纳米结构在页岩气吸附中的作用 蒙脱石和低伊/蒙混层比的伊/蒙混层矿物在页岩气储层(尤其是有机质成熟度相对不高、埋深较浅的储层中)中广泛存在.已有不少关于粘土矿物的高压甲烷吸附性质的研究(Schettler and Parmoly, 1990; Lu *et al.*, 1995; Cheng and Huang, 2004;

Ross and Bustin, 2008, 2009; Ji *et al.*, 2012) 评估了纯相粘土矿物和提取自储层原岩的粘土矿物的甲烷吸附量, 虽所获具体结果往往有所差异, 但总体上认同蒙脱石的甲烷吸附量较高。我们比较了蒙脱石、高岭石、伊利石和伊/蒙混层矿物等粘土矿物矿样的高压甲烷吸附特性(Liu *et al.*, 2013c; 及部分未发表的数据), 发现蒙脱石的高压甲烷吸附量达到 $6.01 \text{ cm}^3/\text{g}$, 不同矿物的吸附容量从高到低的次序为: 蒙脱石 > 高岭石 > 累托石 > 伊利石。这是由于甲烷分子在较低的压力下主要吸附于蒙脱石外表面, 而在较高的压力时, 甲烷可进入蒙脱石层间域中(图 18); 而甲烷未进入高岭石或伊利石的层间, 导致其吸附量较蒙脱石低得多。

值得指出的是, 由于考虑到地层条件下水的竞争吸附等问题, 目前在油气领域对粘土矿物的甲烷吸附性及其对页岩气吸附赋存所具有的作用并未得到充分重视。大量研究工作聚焦于烃源岩中富含孔隙的有机质对甲烷的吸附(Lu *et al.*, 1995; Aringhieri, 2004; Chalmers and Bustin, 2007; Rexer *et al.*, 2014; 唐书恒和范二平, 2014)。关于有机质类型、丰度或成熟度等对甲烷吸附的影响已经开展了

大量的研究调查(Bowker, 2007; Cardott, 2012; Zhang *et al.*, 2012), 有机质的甲烷吸附能力被归因于其丰富的微孔结构和较多的亲甲烷官能团(Loucks *et al.*, 2009)。毋庸置疑, 有机质是页岩中吸附和储存页岩气的重要载体, 但对某些富含粘土矿物的页岩而言, 考虑到粘土矿物与有机质易形成复合体这一特性, 粘土-有机复合体对甲烷的吸附作用同样值得引起应有的重视。近期, 我们通过页岩吸附实验和模拟吸附实验, 发现某富粘土页岩中的粘土-有机复合体在甲烷吸附赋存中起到重要作用(结果待发表)。结果显示, 烃源岩中有机质和粘土矿物复合后, 其甲烷吸附性并非是二组分贡献的简单加和, 而是与二者复合方式和自身性质有密切关系, 充分证明了粘土-有机复合体在特定类型页岩体系中页岩气生、储中的重要作用。

总的来说, 油气生成过程中所涉的粘土矿物界面作用问题高度复杂, 涉及无机-有机、矿物-微生物、矿物-水、矿物-气等多方面多角度; 但粘土矿物的微观结构尤其是蒙脱石等层状硅酸盐矿物的特殊纳米结构和其对应的特殊反应性对于理解相关界面作用机理均具有核心价值。其不仅直接影响到相关界面反应发生的途径、反应量和速率, 还通过与其它组分的相互作用, 在诸如成岩转化以及烃类物质迁移、转化和存储等方面扮演着复杂而重要的角色。矿物学研究者应发挥对微观反应机制研究的优势(如矿物合成、实验体系搭建、结构性质定量表征以及表-界面作用微观机理分析等), 结合石油地质学和有机地球化学在盆地地质特征、成岩作用、有机质性质等方面的理论和方法优势, 推动“油气生成机理”这一宏大科学问题中矿物学机制问题的深入研究。

6 结语

我国的纳米结构矿物资源储量大、地质产出丰富。例如, 川南-黔西北埃洛石矿带在近 $6 \times 10^4 \text{ km}^2$ 的面积上已发现了数以百计的埃洛石矿床/点(刘建明, 2002)。这些廉价纳米结构矿物有望部分替代合成纳米材料, 从而为其高效利用提供了绝佳机会。然而, 这些特殊的矿产资源目前往往还只作为普通矿物原料用于陶瓷原料、填料等领域。造成该类资源高值低用的一个重要原因, 正是对其特殊结构和性质的认识欠深入, 导致后期通过改性、改型调控性质和应用性能的技术研发发展缓慢。另一方面, 纳米结构矿物的结构、形貌和性质随产地差异较大, 因此, 要

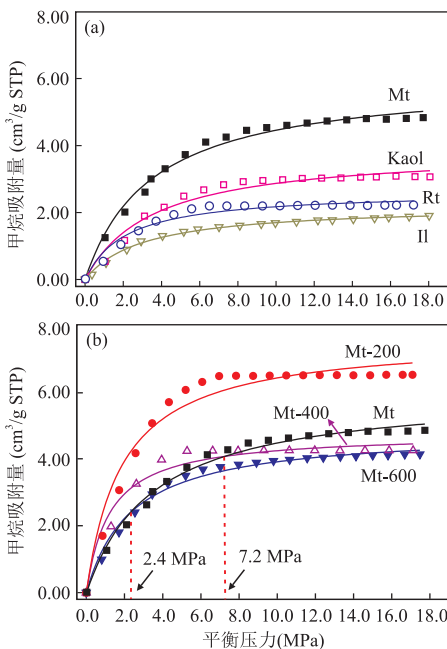


图 18 蒙脱石(Mt)、高岭石(Kaol)、累托石(Rt)和伊利石(Il)的甲烷吸附曲线(a)和蒙脱石热处理产物的甲烷吸附曲线(b)

Fig.18 The adsorption isotherms of CH₄ on montmorillonite (Mt), kaolinite (Kaol), rectorite (Rt) and illite (Il) (a) and Mt and its heated products (b)

a. 据 Liu *et al.* (2013c) 及部分未发表数据; b. 据 Liu *et al.* (2013c)

掌握其矿样应用性能受其成因产状、成分、结构、性质制约的因素和机理,必须基于纳米结构矿物特殊结构、性质产生机理的深入认识。

综上,纳米结构矿物是珍贵的特殊矿产资源,其所涉新兴产业的崛起向矿物学工作者提出了对廉价纳米矿物原料的急迫需求。同时,在表生风化体系等地质环境中,纳米结构矿物作为最常见的矿物组分,强烈影响着元素的迁移、富集和归宿等地球物质循环过程,深入理解相关地质过程微观机制也要求深刻掌握该类型矿物的界面反应性。因此,探究纳米结构矿物在结构和表-界面性质上的特殊性,对矿物资源利用和地球物质循环过程均有重要意义,值得矿物学工作者为之持续、长期地开展研究。

致谢:本文撰写过程中,就相关问题与刘冬、谭道永、于文彬、卜红玲、杜培鑫等同事和研究生进行了讨论,特此致谢;感谢匿名审稿专家提出的宝贵修改建议和意见!

References

- Aringhieri, R., 2004. Nanoporosity Characteristics of Some Natural Clay Minerals and Soils. *Clays and Clay Minerals*, 52 (6): 700 – 704. <https://doi.org/10.1346/CC-MN.2004.0520604>
- Bao, Z. W., 1992. A Geochemical Study of the Granitoid Weathering Crust in Southeast China. *Geochimica*, (2): 166 – 174 (in Chinese with English abstract).
- Berthonneau, J., Grauby, O., Abuhaikal, M., et al., 2016. Evolution of Organo-Clay Composites with Respect to Thermal Maturity in Type II Organic-Rich Source Rocks. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 195: 68 – 83. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2016.09.008>
- Bishop, J. L., Rampe, E. B., 2016. Evidence for a Changing Martian Climate from the Mineralogy at Mawrth Vallis. *Earth and Planetary Science Letters*, 448: 42 – 48. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2016.04.031>
- Bishop, J. L., Rampe, E. B., Bish, D. L., et al., 2013. Spectral and Hydration Properties of Allophane and Imogolite. *Clays and Clay Minerals*, 61 (1): 57 – 74. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2013.0610105>
- Bonelli, B., 2016. Surface Chemical Modification of Imogolite. In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., eds, *Nanosized Tubular Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 279 – 307. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00012-1>
- Bonelli, B., Bottero, I., Ballarini, N., et al., 2009. IR Spectroscopic and Catalytic Characterization of the Acidity of Imogolite-Based Systems. *Journal of Catalysis*, 264 (1): 15 – 30. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.03.003>
- Bowker, K. A., 2007. Barnett Shale Gas Production, Fort Worth Basin: Issues and Discussion. *AAPG Bulletin*, 91 (4): 523 – 533. <https://doi.org/10.1306/06190606018>
- Braun, J. J., Pagel, M., Muller, J. P., et al., 1990. Cerium Anomalies in Lateritic Profiles. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54 (3): 781 – 795. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(90\)90373-S](https://doi.org/10.1016/0016-7037(90)90373-S)
- Bu, H. L., Yuan, P., Liu, H., et al., 2017. Effects of Complexation between Organic Matter (OM) and Clay Mineral on OM Pyrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 212: 1 – 15. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2017.04.045>
- Cai, J. G., Bao, Y. J., Yang, S. Y., et al., 2007. Occurrence and Enrichment Mechanism of Organics in Muddy Sediments and Mudstones. *Science China Earth Sciences*, 37 (2): 244 – 253 (in Chinese).
- Cai, J. G., Lu, L. F., Ding, F., et al., 2009. Significance of Interaction between Soluble Organic Matter and Clay Minerals in Muddy Source Rocks. *Journal of Tongji University (Natural Science)*, 37 (12): 1679 – 1684 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.0253-374x.2009.12.022>
- Cai, J. G., Lu, L. F., Song, M. S., et al., 2010. Characteristics of Extraction of Organo-Clay Complexes and Their Significance to Petroleum Geology. *Oil & Gas Geology*, 31 (3): 300 – 308 (in Chinese with English abstract).
- Cardott, B. J., 2012. Thermal Maturity of Woodford Shale Gas and Oil Plays, Oklahoma, USA. *International Journal of Coal Geology*, 103 (103): 109 – 119. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.06.004>
- Chalmers, G. R. L., Bustin, R. M., 2007. The Organic Matter Distribution and Methane Capacity of the Lower Cretaceous Strata of Northeastern British Columbia, Canada. *International Journal of Coal Geology*, 70 (1 – 3): 223 – 239. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.05.001>
- Chen, J. Z., 1994. Development of Nano Science and Technology and Study of Nanomineralogy. *Geological Science and Technology Information*, 13 (2): 32 – 38 (in Chinese with English abstract).
- Chen, T. H., Xie, Q. Q., Liu, H. B., et al., 2015. Nanominerals, Mineral Nanoparticles and Resource of Nanominerals. The 1st Chinese Academic Conference on Nanogeoscience in Conjunction with the Inaugural Meeting of Nanogeoscience Committee, Geological Society of China (in Chinese).
- Cheng, A. L., Huang, W. L., 2004. Selective Adsorption of Hydrocarbon Gases on Clays and Organic Matter. *Organic Geochemistry*, 35 (4): 413 – 423. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2004.01.007>

- Chi, R. A., Tian, J., 2007. Review of Weathered Crust Rare Earth Ore. *Journal of the Chinese Rare Earth Society*, 25(6): 641–650 (in Chinese with English abstract).
- Chi, R. A., Tian, J., Luo, X. P., et al., 2012. The Basic Research on the Weathered Crust Elution-Deposited Rare Earth Ores. *Nonferrous Metals Science and Engineering*, 3(4): 1–13 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.13264/j.cnki.yjskx.2012.04.010>
- Cooper, J. E., Bray, E. E., 1963. A Postulated Role of Fatty Acids in Petroleum Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 27(11): 1113–1127. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(63\)90093-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(63)90093-0)
- Dahlgren, R. A., Saigusa, M., Ugolini, F. C., 2004. The Nature, Properties and Management of Volcanic Soils. *Advances in Agronomy*, 82(3): 113–182. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(03\)82003-5](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(03)82003-5)
- Ding, Z. H., 1999. Dilemma and Chance in Mineralogy—Enlightenment to Mineralogy from Nano-Science. *Acta Mineralogica Sinica*, 19(3): 379–384 (in Chinese with English abstract).
- Dong, F. Q., Zhou, S. P., Li, S., 2014. Research Advance on Biological Activities of Inorganic (Mineral) Nanoparticles. *Acta Mineralogica Sinica*, 34(1): 1–6 (in Chinese with English abstract).
- Du, P. X., Yuan, P., Thill, A., et al., 2017. Insights into the Formation Mechanism of Imogolite from a Full-Range Observation of Its Sol-Gel Growth. *Applied Clay Science*, 150: 115–124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.09.021>
- Edmeades, D. C., Metherell, A. K., Waller, J. E., 2006. Defining the Relationships between Pasture Production and Soil P and the Development of a Dynamic P Model for New Zealand Pastures: A Review of Recent Developments. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 49(2): 207–222. <https://doi.org/10.1080/00288233.2006.9513711>
- Fan, C. Z., Zhang, Y., Chen, Z. H., et al., 2015. The Study of Clay Minerals from Weathered Crust Rare Earth Ores in Southern Jiangxi Province. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 34(6): 803–810 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6524.2015.06.002>
- Feller, C., Beare, M. H., 1997. Physical Control of Soil Organic Matter Dynamics in the Tropics. *Geoderma*, 79(1–4): 69–116. [https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(97\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(97)00039-6)
- Fernandez-Martinez, A., Michot, L. J., 2016. Physicochemical Properties of Imogolite. In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., eds., *Nanosized Tubular Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 202–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00009-1>
- Gier, R. E., 2000. Clay Mineral and Organic Diagenesis of the Lower Oligocene Schöneck Fishshale, Western Austrian Molasse Basin. *Clay Minerals*, 35(4): 709–717. <https://doi.org/10.1180/000985500547151>
- Grim, R. E., Asllaway, W. H., Cuthbert, F. L., 1947. Reaction of Different Clay Minerals with Some Organic Cations. *Journal of the American Ceramic Society*, 30(5): 137–142. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1947.tb19549.x>
- Guan, P., Xu, Y. C., Liu, W. H., 1998. Different Occurrences and Quantitative Estimation of Organic Matter in Source Rocks. *Chinese Science Bulletin*, 43(14): 1556–1559 (in Chinese with English abstract).
- Guimaraes, L., Enyashin, A. N., Frenzel, J., et al., 2007. Imogolite Nanotubes: Stability, Electronic, and Mechanical Properties. *ACS Nano*, 1(4): 362–368. <https://doi.org/10.1021/nn700184k>
- Hassink, J., 1997. The Capacity of Soils to Preserve Organic C and N by Their Association with Clay and Silt Particles. *Plant and Soil*, 191(1): 77–87. <https://doi.org/10.1023/A:1004213929699>
- Heller-Kallai, L., Aizenshtat, Z., Miloslavski, I., 1984. The Effect of Various Clay Minerals on the Thermal Decomposition of Stearic Acid under Bulk Flow Conditions. *Clay Minerals*, 19(5): 779–788. <https://doi.org/10.1180/claymin.1984.019.5.08>
- Hochella, M. F. Jr., 2002. Nanoscience and Technology: The Next Revolution in the Earth Sciences. *Earth and Planetary Science Letters*, 203(2): 593–605. [https://doi.org/10.1016/S0012-821X\(02\)00818-X](https://doi.org/10.1016/S0012-821X(02)00818-X)
- Hochella, M. F. Jr., 2006. The Case for Nanogeoscience. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1093(1): 108–122. <https://doi.org/10.1196/annals.1382.008>
- Hochella, M. F. Jr., 2008. Nanogeoscience: From Origins to Cutting-Edge Applications. *Elements*, 4(6): 373–379. <https://doi.org/10.2113/gselements.4.6.373>
- Hochella, M. F. Jr., Lower, S. K., Maurice, P. A., et al., 2008. Nanominerals, Mineral Nanoparticles, and Earth Systems. *Science*, 319(5870): 1631. <https://doi.org/10.1126/science.1141134>
- Hower, J., Eslinger, E. V., Hower, M. E., et al., 1976. Mechanism of Burial Metamorphism of Argillaceous Sediment: 1. Mineralogical and Chemical Evidence. *Geological Society of America Bulletin*, 87(5): 725–737. [https://doi.org/10.1130/0016-7606\(1976\)87<725:MOBMOA>2.0.CO;2](https://doi.org/10.1130/0016-7606(1976)87<725:MOBMOA>2.0.CO;2)
- Huang, F., Wang, R. C., Zhang, W. L., et al., 2009. Morphological Characteristics and Growth Interface Stability of Nano-Micron FeS₂ Whiskers. *Chinese Science Bulletin*, 54(22): 3491–3497 (in Chinese). <https://doi.org/10.1007/s11434-009-0617-1>

- Jha, A., Garade, A. C., Shirai, M., et al., 2013. Metal Cation-Exchanged Montmorillonite Clay as Catalysts for Hydroxyalkylation Reaction. *Applied Clay Science*, 74(4): 141–146. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.10.005>
- Ji, L. M., Zhang, T. W., Milliken, K. L., et al., 2012. Experimental Investigation of Main Controls to Methane Adsorption in Clay-Rich Rocks. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2533–2545. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2012.08.027>
- Jiang, Z. C., 1993. Nanoscience and Geoscience. *Geology-Geochemistry*, (2): 22–25 (in Chinese).
- Jiang, Z. C., 1995. Problems of Nanoscience in Geosciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 14(4): 262–266 (in Chinese).
- Joussein, E., 2016. Geology and Mineralogy of Nanosized Tubular Halloysite. In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., eds., *Nanosized Tubular Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 12–48. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00002-9>
- Joussein, E., Petit, S., Churchman, J., et al., 2005. Halloysite Clay Minerals—A Review. *Clay Minerals*, 40(4): 383–426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>
- Ju, Y. W., Sun, Y., Wan, Q., et al., 2016. Nanogeology: A Revolutionary Challenge in Geosciences. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 1–20 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-2802.2016.06.001>
- Kaufhold, S., Kaufhold, A., Jahn, R., et al., 2009. A New Massive Deposit of Allophane Raw Material in Ecuador. *Clays and Clay Minerals*, 57(1): 72–81. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2009.0570107>
- Kennedy, M. J., Löhr, S. C., Fraser, S. A., et al., 2014. Direct Evidence for Organic Carbon Preservation as Clay-Organic Nanocomposites in a Devonian Black Shale; From Deposition to Diagenesis. *Earth and Planetary Science Letters*, 388(18): 59–70. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2013.11.044>
- Kennedy, M. J., Pevear, D. R., Hill, R. J., 2002. Mineral Surface Control of Organic Carbon in Black Shale. *Science*, 295(5555): 657. <https://doi.org/10.1126/science.1066611>
- Kennedy, M. J., Wagner, T., 2011. Clay Mineral Continental Amplifier for Marine Carbon Sequestration in a Greenhouse Ocean. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 108(24): 9776–9781. <https://doi.org/10.1073/pnas.1018670108>
- Lei, H. Y., Shi, Y. X., Guan, P., et al., 1997. Study on the Catalytic Effect of Aluminosilicate Clay Minerals on the Formation of Transition Gas. *Science China: Earth Science*, 27(1): 39–44 (in Chinese).
- Letaief, S., Detellier, C., 2007. Functionalized Nanohybrid Materials Obtained from the Interlayer Grafting of Aminoalcohols on Kaolinite. *Chemical Communications*, 25(25): 2613–2615. <https://doi.org/10.1039/b701235g>
- Levard, C., Basile-Doelsch, I., 2016. Geology and Mineralogy of Imogolite-Type Materials. In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., eds., *Nanosized Tubular Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 49–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00003-0>
- Levard, C., Doelsch, E., Basile-Doelsch, I., et al., 2012. Structure and Distribution of Allophanes, Imogolite and Proto-Imogolite in Volcanic Soils. *Geoderma*, 183–184: 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2012.03.015>
- Levard, C., Doelsch, E., Rose, J., et al., 2009. Role of Natural Nanoparticles on the Speciation of Ni in Andosols of La Reunion. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 73(16): 4750–4760. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.05.053>
- Liao, L. B., Wang, L., Dong, F. Q., et al., 2012. Advances of Mineral Materials Studies in China during 2000–2010. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 31(4): 323–339 (in Chinese with English abstract).
- Lin, C. X., Zheng, Z. P., 1994. Experimental Studies on Metallogenetic Mechanism of Weathering Crust-Leaching REE Deposits in Southern China. *Geochimica*, 23(2): 189–198 (in Chinese with English abstract).
- Liou, K. H., Tsou, N. T., Kang, D. Y., 2015. Relationships among the Structural Topology, Bond Strength, and Mechanical Properties of Single-Walled Aluminosilicate Nanotubes. *Nanoscale*, 7(39): 16222–16229. <https://doi.org/10.1039/c5nr03365a>
- Liu, D., Yuan, P., Liu, H. M., et al., 2011. Influence of Heating on the Solid Acidity of Montmorillonite: A Combined Study by DRIFT and Hammett Indicators. *Applied Clay Science*, 52(4): 358–363. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.03.016>
- Liu, D., Yuan, P., Liu, H. M., et al., 2013a. High-Pressure Adsorption of Methane on Montmorillonite, Kaolinite and Illite. *Applied Clay Science*, 85(1): 25–30. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.09.009>
- Liu, H. M., Yuan, P., Liu, D., et al., 2013b. Effects of Solid Acidity of Clay Minerals on the Thermal Decomposition of 12-Aminolauric Acid. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 114(1): 125–130. <https://doi.org/10.1007/s10973-012-2887-0>
- Liu, H. M., Yuan, P., Qin, Z., et al., 2013c. Thermal Degradation of Organic Matter in the Interlayer Clay-Organic

- Complex; A TG-FTIR Study on a Montmorillonite/12-Aminolauric Acid System, *Applied Clay Science*, 81: 398—406. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.005>
- Liu, X.D., Lu, X.C., Sprik, M., et al., 2013d. Acidity of Edge Surface Sites of Montmorillonite and Kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117(5): 180—190. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.008>
- Liu, D., Yuan, P., Tan, D.Y., et al., 2010. Effects of Inherent/Enhanced Solid Acidity and Morphology of Diatomite Templates on the Synthesis and Porosity of Hierarchically Porous Carbon. *Langmuir*, 26(24): 18624. <https://doi.org/10.1021/la103980s>
- Liu, D., Yuan, P., Tan, D.Y., et al., 2012. Facile Preparation of Hierarchically Porous Carbon Using Diatomite as Both Template and Catalyst and Methylene Blue Adsorption of Carbon Products. *Journal of Colloid & Interface Science*, 388(1): 176—84. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.023>
- Liu, J.M., 2002. Unconventional Mineral Resources Related to Natural nm-Sized Minerals. *Mineral Deposits*, 21(Suppl.): 32—35 (in Chinese).
- Liu, R., Wang, R.C., Lu, X.C., et al., 2016. Nano-Sized Rare Earth Minerals from Granite-Related Weathering-Type REE Deposits in Southern Jiangxi. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(4): 617—626 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1000-6524.2016.04.004>
- Liu, X.D., Lu, X.C., Cheng, J., et al., 2015. Temperature Dependence of Interfacial Structures and Acidity of Clay Edge Surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 160: 91—99. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.005>
- Liu, X.F., 1995. Nanogeology: A Rising Strategic Geoscience Field. *Scientific and Technological Management of Land and Resources*, (1): 22—24 (in Chinese).
- Loucks, R.G., Reed, R.M., Ruppel, S.C., et al., 2009. Morphology, Genesis, and Distribution of Nanometer-Scale Pores in Siliceous Mudstones of the Mississippian Barnett Shale. *Journal of Sedimentary Research*, 79(12): 848—861. <https://doi.org/10.2110/jsr.2009.092>
- Lu, L.F., Cai, J.G., Liu, W.H., et al., 2013. Occurrence and Thermostability of Absorbed Organic Matter on Clay Minerals in Mudstones and Muddy Sediments. *Oil & Gas Geology*, 34(1): 16—26 (in Chinese with English abstract).
- Lu, Q., Liu, H.F., Luo, L.J., et al., 1993. Studies of Kerogen from Baise Basin, Guangxi—Also on Relationship of Evolution of Kerogen and Clay Minerals. *Acta Sedimentologica Sinica*, 11(2): 124—132 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.14027/j.cnki.cjxb.1994.04.004>
- Lu, S.F., Zhang, Y.N., Li, J.Q., et al., 2016. Nanotechnology and Its Application in the Exploration and Development of Unconventional Oil and Gas. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 28—36 (in Chinese with English abstract).
- Lu, X.C., Hu, W.X., Fu, Q., et al., 1999. Study of Combination Pattern of Soluble Organic Matters and Clay Minerals in the Immature Source Rocks in Dongying Depression, China. *Scientia Geologica Sinica*, (1): 69—77 (in Chinese with English abstract).
- Lu, X.C., Li, F.C., Watson, A.T., 1995. Adsorption Measurements in Devonian Shales. *Fuel*, 74(4): 599—603. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(95\)98364-K](https://doi.org/10.1016/0016-2361(95)98364-K)
- Ma, Y.J., Huo, R.K., Xu, Z.F., et al., 2004. REE Behavior and Influence Factors during Chemical Weathering. *Advance in Earth Sciences*, 19(1): 87—94 (in Chinese with English abstract).
- Mango, F.D., 1997. The Light Hydrocarbons in Petroleum: A Critical Review. *Organic Geochemistry*, 26(7—8): 417—440. [https://doi.org/10.1016/S0146-6380\(97\)00031-4](https://doi.org/10.1016/S0146-6380(97)00031-4)
- Matusik, J., Wóscisło, A., 2014. Enhanced Heavy Metal Adsorption on Functionalized Nanotubular Halloysite Interlayer Grafted with Aminoalcohols. *Applied Clay Science*, 100(4): 50—59. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.06.034>
- Newman, A.C.D., 1987. Chemistry of Clays and Clay Minerals. Wiley, New York. <https://doi.org/10.1180/claymin.1987.022.4.12>
- Ohashi, F., Wada, S., Suzuki, M., et al., 2002. Synthetic Allophane from High Concentration Solutions: Nanoengineering of the Porous Solid. *Clay Minerals*, 37(3): 451—456. <https://doi.org/10.1180/0009855023730052>
- Ouyang, J., Zhou, Z., Zhang, Y., et al., 2014. High Morphological Stability and Structural Transition of Halloysite (Human, China) in Heat Treatment. *Applied Clay Science*, 101: 16—22. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.08.010>
- Pan, C.C., Geng, A.S., Zhong, N.N., et al., 2008. Kerogen Pyrolysis in the Presence and Absence of Water and Minerals. 1. Gas Components. *Energy & Fuels*, 22(1): 416—427. <https://doi.org/10.1021/ef700227e>
- Parfitt, R.L., Hemni, T., 1980. Structure of Some Allophanes from New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, 28(4): 285—294. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1980.0280407>
- Pasbakhsh, P., Churchman, G.J., Keeling, J.L., 2013. Characterisation of Properties of Various Halloysites Relevant to Their Use as Nanotubes and Microfibre Fillers. *Applied Clay Science*, 74(Suppl.1): 47—57. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.07.005>

- org/10.1016/j.clay.2012.06.014
- Penn, R. L., Banfield, J. F., 1998. Imperfect Oriented Attachment; Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. *Science*, 281(5379): 969—971. <https://doi.org/10.1126/science.281.5379.969>
- Qin, S., Liu, J. Q., Chi, Z. Q., 2016. The Development and Prospect of Mineralogy in China. *Geological Review*, 62(4): 970—978 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.16509/j.georeview.2016.04.014>
- Ren, L. F., 1980. Study on Some Clay Minerals in China under Electron Microscope. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, (2): 1—14, 67 (in Chinese).
- Ren, L. F., 1981. The Significance of Clay Minerals to Petroleum Geology. *Petroleum Geology and Experiment*, 3(1): 46—49 (in Chinese).
- Ren, L. F., Guan, P., 1992. The Particle Minerals in the Formation of Oil and Gas. Geological Publishing House, Beijing (in Chinese).
- Rexer, T. F., Mathia, E. J., Aplin, A. C., et al., 2014. High-Pressure Methane Adsorption and Characterization of Pores in Posidonia Shales and Isolated Kerogens. *Energy and Fuels*, 28(5): 2886—2901. <https://doi.org/10.1021/ef402466m>
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2008. Characterizing the Shale Gas Resource Potential of Devonian-Mississippian Strata in the Western Canada Sedimentary Basin; Application of an Integrated Formation Evaluation. *AAPG Bulletin*, 92(1): 87—125. <https://doi.org/10.1306/09040707048>
- Ross, D. J. K., Bustin, R. M., 2009. The Importance of Shale Composition and Pore Structure upon Gas Storage Potential of Shale Gas Reservoirs. *Marine and Petroleum Geology*, 26(6): 916—927. <https://doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2008.06.004>
- Rupert, J. P., Granquist, W. T., Pinnavaia, T. J., 1987. Catalytic Properties of Clay Minerals. *Monograph Mineralogical Society*, 6: 275—318.
- Schettler, P., Parmoly, C., 1990. The Measurement of Gas Desorption Isotherms for Devonian Shale. *GRI Devonian Gas Shale Technology Review*, 7(1): 4—9.
- Shimoyama, A., Johns, W. D., 1971. Catalytic Conversion of Fatty Acids to Petroleum-Like Paraffins and Their Maturation. *Nature*, 232(33): 140—144. <https://doi.org/10.1038/physci232140a0>
- Singh, B., 1996. Why does Halloysite Roll? — A New Model. *Clays and Clay Minerals*, 44(2): 191—196. <https://doi.org/10.1346/CCMN.1996.0440204>
- Smith, M. E., Neal, G., Trigg, M. B., et al., 1993. Structural Characterization of the Thermal Transformation of Halloysite by Solid State NMR. *Applied Magnetic Resonance*, 4(1—2): 157—170. <https://doi.org/10.1007/BF03162561>
- Song, Y. H., Shen, L. P., 1982. Discussion on Clay Minerals Occurring in the Weathered Crust of a Certain Acid Volcanic Rock in Jiangxi Province and Their Formation Conditions. *Acta Mineralogica Sinica*, (3): 208—212 (in Chinese with English abstract).
- Sun, Y., Ju, Y. W., Lu, X. C., et al., 2016. To Re-Recognize Deformable Geological Bodies on the Nano-Level. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 52—55 (in Chinese with English abstract).
- Tan, D. Y., Yuan, P., Bergaya, F., et al., 2015a. 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. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.024>
- Tan, D. Y., Yuan, P., Bergaya, F., et al., 2015b. Methoxy-Modified Kaolinite as a Novel Carrier for High-Capacity Loading and Controlled-Release of the Herbicide Amitrole. *Scientific Reports*, 5: 8870. <https://doi.org/10.1038/srep08870>
- Tan, D. Y., Yuan, P., Liu, D., et al., 2016. Surface Modifications of Halloysite. In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., eds., *Nanosized Tubular Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 167—201. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00008-X>
- Tang, S. H., Fan, E. P., 2014. Methane Adsorption Characteristics of Clay Minerals in Organic-Rich Shales. *Journal of China Coal Society*, 39(8): 1700—1706 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.13225/j.cnki.jccs.2014.9015>
- Tannenbaum, E., Huizinga, B. J., Kaplan, I. R., 1986. Role of Minerals in Thermal Alteration of Organic Matter—II: A Material Balance. *AAPG Bulletin*, 70(9): 1156.
- Tannenbaum, E., Kaplan, I. R., 1985. Role of Minerals in the Thermal Alteration of Organic Matter—I: Generation of Gases and Condensates under Dry Condition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49(12): 2589—2604. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(85\)90128-0](https://doi.org/10.1016/0016-7037(85)90128-0)
- Thill, A., 2016. Characterisation of Imogolite by Microscopic and Spectroscopic Methods. In: Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., eds., *Nanosized Tubular Clay Minerals*. Elsevier, Amsterdam, 223—253. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00010-8>
- Tunney, J. J., Detellier, C., 1996. Chemically Modified Kaolinite. Grafting of Methoxy Groups on the Interlamellar Aluminol Surface of Kaolinite. *Journal of Materials Chemistry*, 6(10): 1679—1685. <https://doi.org/10.1039/c6jm00000a>

- 1039/jm9960601679
- Wada, K., 1987. Minerals Formed and Mineral Formation from Volcanic Ash by Weathering. *Chemical Geology*, 60(1-4): 17-28. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(87\)90106-9](https://doi.org/10.1016/0009-2541(87)90106-9)
- Wada, K., 1989. Allophane and Imogolite, In: Dixon, J. B., Weed, S. B., eds., Minerals in Soil Environments. *Soil Science Society of America, Madison*, 1051-1087. <https://doi.org/10.2136/sssabookser1.2ed.c21>
- Wada, K., Harward, M. E., 1974. Amorphous Clay Constituents of Soils. *Advances in Agronomy*, 26(26): 211-260. [https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(08\)60872-X](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(08)60872-X)
- Wada, S. I., Wada, K., 1977. Density and Structure of Allophane. *Clay Minerals*, 12(4): 289-298. <https://doi.org/10.1180/claymin.1977.012.4.02>
- Wan, Q., 2012. Some Thoughts about Nanogeoscience. *Acta Mineralogica Sinica*, (Suppl.): 50-51 (in Chinese).
- Wan, Q., Qin, Z. H., Ju, Y. W., et al., 2016. Nanogeochemistry: Origin, Recent Advances and Future Directions. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 21-27 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. X., Cai, J. G., Bao, Y. J., 2006. Catalysis of Clay Mineral to Organic Matter in Hydrocarbon Genesis. *Marine Petroleum Geology*, 11(3): 27-38 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. F., 2014. Nanogeochemistry: Nanostructures, Emergent Properties and Their Control on Geochemistry Reactions and Mass Transfers. *Chemical Geology*, 378-379(1): 1-23.
- Wang, Y. F., Xu, H. F., 2005. Nanogeochemistry: Geochemical Reactions in Nanopores. *Geochimica et Cosmochimica Acta Supplement*, 69(10): 517.
- Wang, Y. X., Mao, X. M., DePaolo, D., 2011. Nanoscale Fluid-Rock Interaction in CO₂ Geological Storage. *Earth Science*, 36(1): 163-171 (in Chinese with English abstract).
- Wang, Y. X., Tian, X. K., 2016. New Opportunities for the Study of Geology: Nano Geology. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 35(1): 79-86 (in Chinese with English abstract). <https://doi.org/10.3969/j.issn.1007-2802.2016.01.010>
- Wu, D. Q., Diao, G. Y., Wei, J. F., et al., 2000. Surface Function Groups and Surface Reactions of Minerals. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 225-232 (in Chinese with English abstract).
- Yah, W. O., Takahara, A., Lvov, Y. M., 2012a. Selective Modification of Halloysite Lumen with Octadecylphosphonic Acid: New Inorganic Tubular Micelle. *Journal of the American Chemical Society*, 134(3): 1853-1859. <https://doi.org/10.1021/ja210258y>
- Yah, W. O., Xu, H., Soejima, H., et al., 2012b. Biomimetic Dopamine Derivative for Selective Polymer Modification of Halloysite Nanotube Lumen. *Journal of the American Chemical Society*, 134(29): 12134-12137. <https://doi.org/10.1021/ja303340f>
- Yang, S. Q., Yuan, P., He, H. P., et al., 2012. Effect of Reaction Temperature on Grafting of Gamma-Aminopropyltriethoxysilane (Aptes) onto Kaolinite. *Applied Clay Science*, 62-63: 8-14. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.04.006>
- Yang, X. M., Zhang, P. S., 1992. The Occurrence State and Mass Balance of REE in Granite. *Chinese Rare Earth*, 13(5): 6-11 (in Chinese).
- Yang, Z. M., 1987. A Study on Clay Minerals from the REE-Rich Weathered Crust Developed on the Longnan Granite in Jiangxi. *Chinese Scientia Geologica Sinica*, (1): 70-80 (in Chinese with English abstract).
- Yuan, P., Fan, M. D., Yang, D., et al., 2010. Montmorillonite-Supported Magnetite Nanoparticles for the Removal of Hexavalent Chromium [Cr(VI)] from Aqueous Solutions. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1): 614-621. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.083>
- Yuan, P., He, H. P., Wu, D. Q., et al., 2004a. Characterization of Diatomaceous Silica by Raman Spectroscopy. *Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 60(12): 2941-2945. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.02.005>
- Yuan, P., Wu, D. Q., He, H. P., et al., 2004b. The Hydroxyl Species and Acid Sites on Diatomite Surface: A Combined IR and Raman Study. *Applied Surface Science*, 227(1): 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.031>
- Yuan, P., Liu, D., Tan, D. Y., et al., 2013a. Surface Silylation of Mesoporous/Macroporous Diatomite (Diatomaceous Earth) and Its Function in Cu(II) Adsorption: The Effects of Heating Pretreatment. *Microporous and Mesoporous Materials*, 170(8): 9-19. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.11.030>
- Yuan, P., Liu, H. M., Liu, D., et al., 2013b. Role of the Inter-layer Space of Montmorillonite in Hydrocarbon Generation: An Experimental Study Based on High Temperature-Pressure Pyrolysis. *Applied Clay Science*, 75-76: 82-91. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2013.03.007>
- Yuan, P., Southon, P. D., Liu, Z. W., et al., 2008. Functionalization of Halloysite Clay Nanotubes by Grafting with γ -Aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(40): 15742-15751. <https://doi.org/10.1021/jp805657t>

- Yuan, P., Tan, D. Y., Bergaya, F., 2015. Properties and Applications of Halloysite Nanotubes; Recent Research Advances and Future Prospects. *Applied Clay Science*, 112–113: 75–93. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.001>
- Yuan, P., Tan, D. Y., Bergaya, F., et al., 2012. Changes in Structure, Morphology, Porosity, and Surface Activity of Mesoporous Halloysite Nanotubes under Heating. *Clays and Clay Minerals*, 60(6): 561–573. <https://doi.org/10.1346/CCMN.2012.0600602>
- Yuan, P., Thill, A., Bergaya, F., 2016. Nanosized Tubular Clay Minerals. Elsevier, Amsterdam.
- Yuan, P., Wu, D. Q., Lin, Z. Y., et al., 2001. Study on the Surface Hydroxyl Species of Diatomite Using DRIFT Spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 21(6): 783–786.
- Yuan, P., Yang, D., Lin, Z., et al., 2006. Influences of Pretreatment Temperature on the Surface Silylation of Diatomaceous Amorphous Silica with Trimethylchlorosilane. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352(36–37): 3762–3771. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.05.035>
- Yucelen, G. I., Choudhury, R. P., Leisen, J., et al., 2012. Defect Structures in Aluminosilicate Single-Walled Nanotubes; A Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Investigation. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(32): 17149–17157. <https://doi.org/10.1021/jp3059728>
- Zeng, Q., Dong, H. L., Zhao, L. D., et al., 2016. Preservation of Organic Matter in Nontronite against Iron Redox Cycling. *American Mineralogist*, 101(1): 120–133. <https://doi.org/10.2138/am-2016-5410>
- Zhang, H. Z., Banfield, J. F., 1999. New Kinetic Model for the Nanocrystalline Anatase-to-Rutile Transformation Revealing Rate Dependence on Number of Particles. *American Mineralogist*, 84(4): 528–535. <https://doi.org/10.2138/am-1999-0406>
- Zhang, H. Z., Gilbert, B., Huang, F., et al., 2003. Water-Driven Structure Transformation in Nanoparticles at Room Temperature. *Nature*, 424(6952): 1025–1029. <https://doi.org/10.1038/nature01845>
- Zhang, L., Wu, K. X., Chen, L. K., et al., 2015. Overview of Metallogenic Features of Ion-Adsorption Type REE Deposits in Southern Jiangxi Province. *Journal of the Chinese Society of Rare Earths*, 33(1): 10–17 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, T. L., Wang, Z. L., 1992. A Study of Kaolin Minerals from the Guoshan Kaolin Deposit, Fujian Province. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 11(2): 146–156, 190–191 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, T. W., Ellis, G. S., Ruppel, S. C., et al., 2012. Effect of Organic-Matter Type and Thermal Maturity on Methane Adsorption in Shale-Gas Systems. *Organic Geochemistry*, 47(6): 120–131. <https://doi.org/10.1016/j.orggeochem.2012.03.012>
- Zhang, Z. G., Jiang, Z. C., 1993. Nano-Level Ore Deposit Research—A New Promising Branch of Geoscience. *Mineral Resources and Geology*, 7(3): 161–165 (in Chinese with English abstract).
- Zhang, Z. H., 1990. A Study on Weathering Crust Ion Adsorption Type REE Deposits, South China. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, 5(1): 57–71 (in Chinese with English abstract).
- Zhao, H. M., Yuan, B. Y., 1989. Discovery of Imogolite in Luochuan Loess Profile. *Chinese Science Bulletin*, 34(18): 1402–1404 (in Chinese).
- Zhao, X. Y., Zhang, Y. Y., 1990. Some Mineralogical Characteristics of Clay Minerals in China Oil-Bearing Basins. China Ocean Press, Beijing (in Chinese).
- Zhou, Y. R., 1994. Situ-Study on Generative Kerogen in Sedimentary Rock by FTIR-Microspectrometry Technique. *Acta Sedimentologica Sinica*, 12(4): 22–30 (in Chinese with English abstract).
- Zou, C. N., Zhu, R. K., Bai, B., et al., 2011. First Discovery of Nanopores in Chinese Oil and Gas in China and Scientific Value Reservoirs. *Acta Petrologica Sinica*, 27(6): 1857–1864 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 包志伟, 1992. 华南花岗岩风化壳稀土元素地球化学研究. *地球化学*, (2): 166–174.
- 蔡进功, 包于进, 杨守业, 等, 2007. 泥质沉积物和泥岩中有机质的赋存形式与富集机制. *中国科学: 地球科学*, 37(2): 244–253.
- 蔡进功, 卢龙飞, 丁飞, 等, 2009. 烃源岩中黏土与可溶有机质相互作用研究展望. *同济大学学报(自然科学版)*, 37(12): 1679–1684.
- 蔡进功, 卢龙飞, 宋明水, 等, 2010. 有机粘土复合体抽提特征及其石油地质意义. *石油与天然气地质*, 31(3): 300–308.
- 陈敬中, 1994. 纳米科技的发展与纳米矿物学研究. *地质科技情报*, 13(2): 32–38.
- 陈天虎, 谢巧勤, 刘海波, 等, 2015. 纳米矿物、矿物纳米颗粒及纳米矿物资源. 全国纳米地球科学学术研讨会暨中国地质学会纳米地质专业委员会成立大会.
- 池汝安, 田君, 2007. 风化壳淋积型稀土矿评述. *中国稀土学报*, 25(6): 641–650.

- 池汝安,田君,罗仙平,等,2012.风化壳淋积型稀土矿的基础研究.有色金属科学与工程,3(4): 1-13.
- 丁振华,1999.矿物学面临的困难与机遇——纳米科学对矿物学的启示.矿物学报,19(3): 379-384.
- 董发勤,周世平,李帅,2014.无机纳米(矿物)颗粒的生物活性研究进展.矿物学报,34(1): 1-6.
- 范晨子,张誉,陈郑辉,等,2015.江西赣南风化淋滤型稀土矿床中的粘土矿物研究.岩石矿物学杂志,34(6): 803-810.
- 关平,徐永昌,刘文江,1998.烃源岩有机质的不同赋存状态及定量估算.科学通报,43(14): 1556-1559.
- 黄菲,王汝成,张文兰,等,2009.纳米-微米 FeS₂ 晶须微形貌及其生长界面稳定性研究.科学通报,54(22): 3491-3497.
- 姜泽春,1993.纳米科学与地学.地质地球化学,(2): 22-25.
- 姜泽春,1995.地学领域里的纳米科学问题.矿物岩石地球化学通报,14(4): 262-266.
- 琚宜文,孙岩,万泉,等,2016.纳米地质学:地学领域革命性挑战.矿物岩石地球化学通报,35(1): 1-20.
- 雷怀彦,师育新,关平,等,1997.铝硅酸盐粘土矿物对形成过渡带气的催化作用研究.中国科学:地球科学,27(1): 39-44.
- 廖立兵,汪灵,董发勤,等,2012.我国矿物材料研究进展(2000—2010).矿物岩石地球化学通报,31(4): 323-339.
- 林传仙,郑作平,1994.风化壳淋积型稀土矿床成矿机理的实验研究.地球化学,(2): 189-198.
- 刘建明,2002.与天然纳米-亚微米矿物有关的非传统(非常规)矿产资源.矿床地质,21(增刊): 32-35.
- 刘容,王汝成,陆现彩,等,2016.赣南花岗岩风化壳型稀土矿床中纳米级稀土矿物的研究.岩石矿物学杂志,35(4): 617-626.
- 刘岫峰,1995.纳米地质学:一个正在兴起的战略性地学科技领域.国土资源科技管理,(1): 22-24.
- 卢龙飞,蔡进功,刘文汇,等,2013.泥岩与沉积物中粘土矿物吸附有机质的三种赋存状态及其热稳定性.石油与天然气地质,34(1): 16-26.
- 卢双舫,张亚念,李俊乾,等,2016.纳米技术在非常规油气勘探开发中的应用.矿物岩石地球化学通报,35(1): 28-36.
- 陆琦,刘惠芳,罗莉娟,等,1993.广西百色盆地干酪根的研究——兼探干酪根的演化与粘土矿物的关系.沉积学报,11(2): 124-132.
- 陆现彩,胡文宣,符琦,等,1999.烃源岩中可溶有机质与粘土矿物结合关系——以东营凹陷沙四段低熟烃源岩为例.地质科学,(1): 69-77.
- 马英军,霍润科,徐志方,等,2004.化学风化作用中的稀土元素行为及其影响因素.地球科学进展,19(1): 87-94.
- 秦善,刘金秋,迟振卿,2016.矿物学发展现状及我国矿物学前景展望.地质论评,62(4): 970-978.
- 任磊夫,1980.我国某些粘土矿物在电子显微镜下的研究.硅酸盐通报,(2): 1-14, 67.
- 任磊夫,1981.谈谈粘土矿物对石油地质研究的意义.石油实验地质,3(1): 46-49.
- 任磊夫,关平,1992.油气生成过程中的微粒,质点矿物.北京:地质出版社.
- 宋云华,沈丽璞,1982.江西某酸性火山岩风化壳中粘土矿物及其形成条件的讨论.矿物学报,(3): 208-212.
- 孙岩,琚宜文,陆现彩,等,2016.从纳米层次重新认识变形的地质体.矿物岩石地球化学通报,35(1): 52-55.
- 唐书恒,范二平,2014.富有机质页岩中主要黏土矿物吸附甲烷特性.煤炭学报,39(8): 1700-1706.
- 万泉,2012.关于纳米地球科学的一些思考.矿物学报,(S1): 50-51.
- 万泉,覃宗华,琚宜文,等,2016.纳米地球化学刍析:起源、研究进展和发展方向.矿物岩石地球化学通报,35(1): 21-27.
- 王行信,蔡进功,包于进,2006.粘土矿物对有机质生烃的催化作用.海相油气地质,11(3): 27-38.
- 王焰新,毛绪美,DePaolo, D., 2011.CO₂ 地质储存的纳米尺度流体-岩石相互作用研究.地球科学,36(1): 163-171.
- 王焰新,田熙科,2016.地学研究的新机遇——纳米地质学.矿物岩石地球化学通报,35(1): 79-86.
- 吴大清,刁桂仪,魏俊峰,等,2000.矿物表面基团与表面作用.高校地质学报,6(2): 225-232.
- 杨学明,张培善,1992.花岗岩中稀土元素的赋存状态及质量平衡研究.稀土,13(5): 6-11.
- 杨志明,1987.江西龙南花岗岩稀土风化壳中粘土矿物的研究.地质科学,(1): 70-80.
- 张恋,吴开兴,陈陵康,等,2015.赣南离子吸附型稀土矿床成矿特征概述.中国稀土学报,33(1): 10-17.
- 张天乐,王宗良,1992.福建郭山高岭土矿床中高岭矿物的研究.岩石矿物学杂志,11(2): 146-156, 190-191.
- 章振根,姜泽春,1993.纳米矿床学——一门有前途的新科学.矿产与地质,(3): 161-165.
- 张祖海,1990.华南风化壳离子吸附型稀土矿床.地质找矿论丛,5(1): 57-71.
- 赵惠敏,袁宝印,1989.洛川黄土剖面中伊毛缟石的发现.科学通报,34(18): 1402-1404.
- 赵杏媛,张有瑜,1990.中国含油气盆地粘土矿物的某些矿物学特征.北京:海洋出版社.
- 周炎如,1994.应用显微 FT-IR 光谱技术"原位"研究沉积岩中生油母质——干酪根.沉积学报,12(4): 22-30.
- 邹才能,朱如凯,白斌,等,2011.中国油气储层中纳米孔首次发现及其科学价值.岩石学报,27(6): 1857-1864.