

铝硅酸盐纳米矿物的地质意义和资源价值再认识*

袁鹏^{1,2} 杜培鑫^{1,2} 周军明^{1,2} 王顺^{1,2}

YUAN Peng^{1,2}, DU PeiXin^{1,2}, ZHOU JunMing^{1,2} and WANG Shun^{1,2}

1. 中国科学院地球科学研究所, 广州地球化学研究所, 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室, 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640

2. 中国科学院大学, 北京 100049

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Institutions of Earth Science, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

2018-07-03 收稿, 2018-10-12 改回.

Yuan P, Du PX, Zhou JM and Wang S. 2019. Insights into the geological and resource significance of aluminosilicate nanominerals. *Acta Petrologica Sinica*, 35(1):164–176, doi:10.18654/1000-0569/2019.01.13

Abstract In this paper, the characteristics of the structures and properties of three typical aluminosilicate nanominerals, namely, halloysite, imogolite and allophane, are briefly discussed. The roles and related mechanisms of these minerals in the processes of element migration and accumulation in their typical occurring environments are reviewed. Such processes include the roles of halloysite for the storage of rare earth elements (REE) in leaching weathering-crust REE deposits and the roles of imogolite and allophane for the migration of heavy metal ions, radioactive elements, anions and organic carbon in volcanical soils. How the various local structures and surface properties of the aluminosilicate nanominerals determine their performance (e. g., in adsorption) as the host minerals and affect the related geochemical processes are discussed. Particular concern is put on the unique reactivity related to certain microstructures of the above-mentioned nanominerals, such as the inner surface of tubular structure of halloysite. The potentials, applicability and prospects of these unique nonmetallic nanominerals for industrial applications are also discussed.

Key words Aluminosilicate nanominerals; Halloysite; Imogolite; Allophane

摘要 本文简析了三种典型铝硅酸盐纳米矿物(埃洛石、伊毛缟石和水铝英石)的结构和性质特点;探讨了它们在其典型赋存环境中对元素迁移和富集所起的作用和机理,包括风化淋积型稀土矿床中埃洛石对稀土元素赋存所起的作用,火山灰风化壤等体系中伊毛缟石和水铝英石对重金属离子、放射性元素、阴离子和有机碳迁移所起的作用等;还简析了这三种特殊非金属矿物的工业应用的可能性和条件。

关键词 铝硅酸盐纳米矿物;埃洛石;伊毛缟石;水铝英石

中图分类号 P574

根据 Hochella *et al.* (2008) 提出的定义,具有纳米尺寸(粒径小于 100nm)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;后者指既存在纳米尺寸颗粒,也存在常见尺寸颗粒的矿物。据该分类,自然界的

纳米尺寸矿物多属矿物纳米颗粒,纳米矿物的种类则十分有限。典型的铝硅酸盐纳米矿物主要有埃洛石、伊毛缟石和水铝英石。其中,管状埃洛石的管径通常约数十纳米,伊毛缟石和水铝英石的粒径仅约几纳米。这些纳米矿物大多产于表生地质作用所形成的风化沉积环境(如火山灰风化壤)

* 本文受国家自然科学基金项目(41672042, 41472045, 41072032)、中科院青年创新促进会优秀会员项目(2016-81-01)和广东省省级科技计划项目(2017B020237003)联合资助。

第一作者简介:袁鹏,男,1975生,博士,研究员,矿物结构和矿物表-界面作用研究方向, E-mail: yuanpeng@gig.ac.cn

中,彼此共生、相互转化,且与高岭石和三水铝石等其它常见富铝矿物伴生或共生(Yuan *et al.*, 2016)。

由于铝硅酸盐纳米矿物粒度极为细微,研究难度大,过去相当长一段时间以来,对它们的结构、性质的研究开展得少,研究资料有限(赵惠敏和袁宝印,1989;张天乐和王宗良,1992;杨雅秀等,1994)。另一方面,这些纳米矿物虽广泛分布于火山灰风化壤、风化壳淋积层等表生风化环境中,但与高岭石等常见粘土矿物相比,它们独立地形成规模较大、矿石品位高的矿床尚不多见;因此,它们作为工业原料的应用价值一直以来也未引起足够重视。

近十余年来,随着高分辨显微-微区研究方法的进步和其在纳米矿物研究中的不断应用,对上述铝硅酸盐纳米矿物的认知水平有了显著提升。尤其是,埃洛石研究近十几年来发展迅速,出现了大量研究成果。在笔者等人2016年出版的 *Nanosized Tubular Clay Minerals* 一书(Yuan *et al.*, 2016)中,总结了埃洛石和伊毛缟石的地质成因、结构、性质和应用等方面的研究认识。近期,笔者专文概括和探讨了埃洛石等纳米矿物在结构和表-界面反应性上的特殊性(袁鹏,2018)。我们认为,与十余年前相比,目前对这几类铝硅酸盐纳米矿物尤其是埃洛石的结构-性质的认识已较为充实。然而,尽管上述纳米矿物在表生地质环境中广泛分布,且它们均有高的界面反应活性,但对它们在地球物质循环中所起作用的关注却相对鲜见。再者,从矿物资源利用的角度考虑——天生矿物必有用,这些特殊纳米矿物作为工业原料大规模利用的可能性如何? 仍是值得探讨和思考的问题。

本文中,笔者结合本研究组近期的相关工作结果,初步探讨了埃洛石、伊毛缟石和水铝英石三种纳米矿物在其典型形成环境中对元素迁移和赋存所起的作用和机理,包括风化淋积型稀土矿床中埃洛石对稀土元素赋存所起的作用,火山灰风化壤等体系中伊毛缟石和水铝英石对重金属离子、放射性元素、阴离子和有机碳的迁移所起的作用等。此外,浅析了这三种特殊非金属矿物工业应用的可能性和条件。

1 铝硅酸盐纳米矿物的结构和性质简述

所述三种铝硅酸盐纳米矿物的结构和性质已另文详述(Yuan *et al.*, 2015, 2016;袁鹏,2018),本文仅简要介绍其结构和性质特点。

1.1 埃洛石的结构和性质特点

埃洛石($Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8 \cdot 4H_2O$)属TO型二八面体层状硅酸盐矿物,与高岭石同属高岭石亚族。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)。一般认为,由于该结构中四面体片的尺寸大于八面体片,八面体中拉伸的Al-O键约束顶角氧,在顶角氧面(也是铝氧八面体的内羟基面)产生结构应力并通过Si-O键传递到底面氧面;同时水

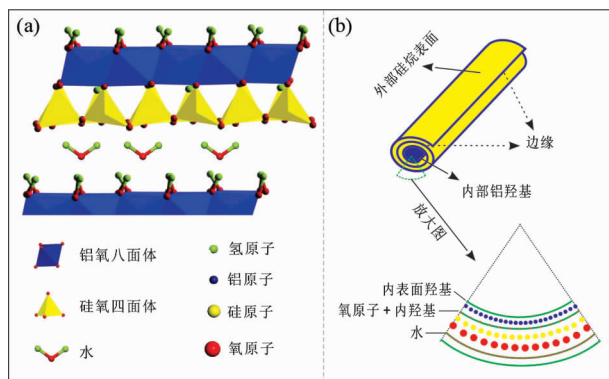


图1 埃洛石的晶体结构(a)及其纳米管状结构(b)示意图(据Yuan *et al.*, 2015)

Fig.1 Schematic diagram of crystalline structure (a) and nanotubular structure (b) of halloysite (after Yuan *et al.*, 2015)

分子层的存在使相邻结构单元层无法通过氢键作用维持平衡。因此,埃洛石的结构单元层往往通过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1b)、球状(图2a中新西兰Opotiki样品)、片状等形貌(Yuan *et al.*, 2016)。

管状埃洛石是埃洛石天然产出最为丰富的形式。其管长从亚微米级到微米级(个别矿样可达数十微米);管内径约为10~100nm;管外径约为30~190nm(Yuan *et al.*, 2008, 2015)。埃洛石的形貌结构与其产出条件密切相关,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)。我们前期对世界多地的典型埃洛石矿样开展了形貌结构分析,发现埃洛石矿样特性随产地变化很大(图2a)。其中,澳大利亚Patch矿样中埃洛石形貌均匀度高,管长长(可达数微米)且管壁薄(约8nm)(Yuan *et al.*, 2008),是目前为止所发现的纳米管状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,管长度小(仅约0.2 μ m),管壁厚且不均匀(12 \pm 6nm)。我国主要埃洛石矿样的纳米管形貌均匀度等处于中等水平。

与埃洛石多层壁、中空纳米管状结构相对应,其表面基团类型与分布和反应性也呈现出多样性。埃洛石有三种主要表面结构,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(AlOH)。类似于高岭石,部分小分子物质(如乙二醇、二甲基亚砷、醋酸钾等)可插层于埃洛石的层间域(Joussein *et al.*, 2005;Tan *et al.*, 2015b);在一定条件下,甲醇等有机物质还可与埃洛石的层间表面羟基发生共价接枝反应(Tunney and Detellier, 1996;Letaief and Detellier, 2007)。然而,埃洛石的层间域插层反应性和层间表面羟基活性与高岭石有较为显著的差异(Yuan *et al.*, 2012;Tan *et al.*, 2015a, b, 2018),使二者在层间负载性质上

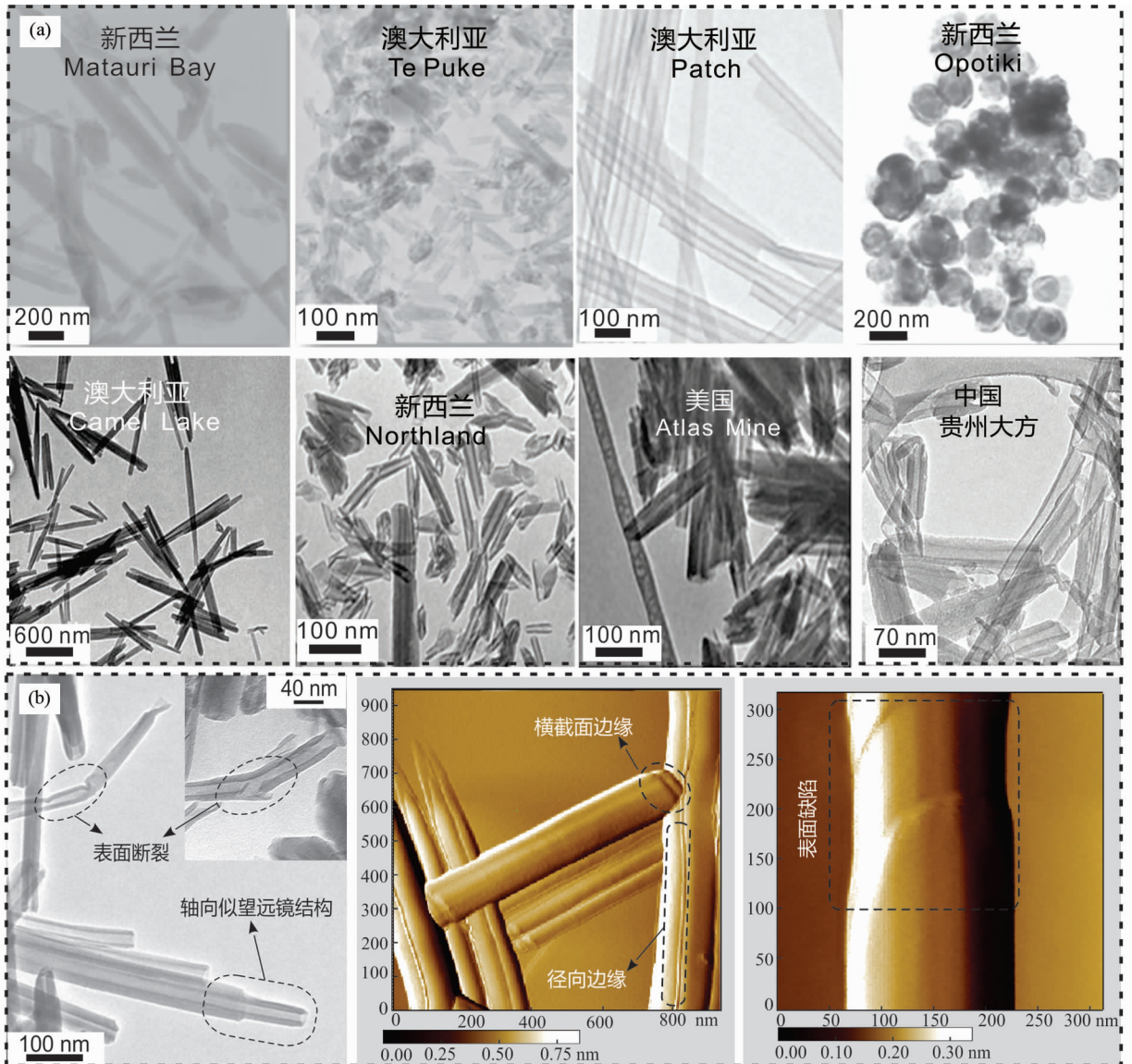


图2 世界上几个典型产地的埃洛石矿样的形貌(a)和埃洛石表面的断裂、边缘和缺陷(b)(据 Joussein,2016; Yuan *et al.* , 2008)

Fig. 2 The morphology of halloysite samples sourced from different halloysite mines worldwide (a) and surface breakage, the edges and surface defects of halloysite (b) (after Joussein,2016; Yuan *et al.* ,2008)

有一定差别(袁鹏,2018)。

埃洛石的管内腔表面基团亦为铝羟基,能与无机和有机客体分子、离子发生界面反应,加之埃洛石内腔的容纳性,使客体物质可在管腔内赋存(Yuan *et al.* ,2008)。埃洛石的第三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,我们前期研究表明(Yuan *et al.* ,2008),由于埃洛石外表面常存在表面缺陷(生长缺陷、表面断裂面等)(图2b);这些缺陷和边缘处暴露出丰富的铝羟基和硅羟基,可参加诸多界面反应,从而使埃洛石管外表面也成为表面吸附、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。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,表现出更高的共价接枝反应活性,有利于其负载等特性(Yuan *et al.* ,2012)。值得一提的是,上述微结构和表-界面性质,会随其受外界条件(如热处理、酸碱度等)的变化而发生变化。例如,埃洛石的硅氧四面体片和铝氧八面体片在600~900℃时会发生分离,使表面出现新生成的孤立硅羟基(SiOH),且该硅羟基具有较高的反应活性(Yuan *et al.* ,2012)。因此,理解埃洛石的结构和性质,必须充分考虑埃洛石所处体系的具体条件。

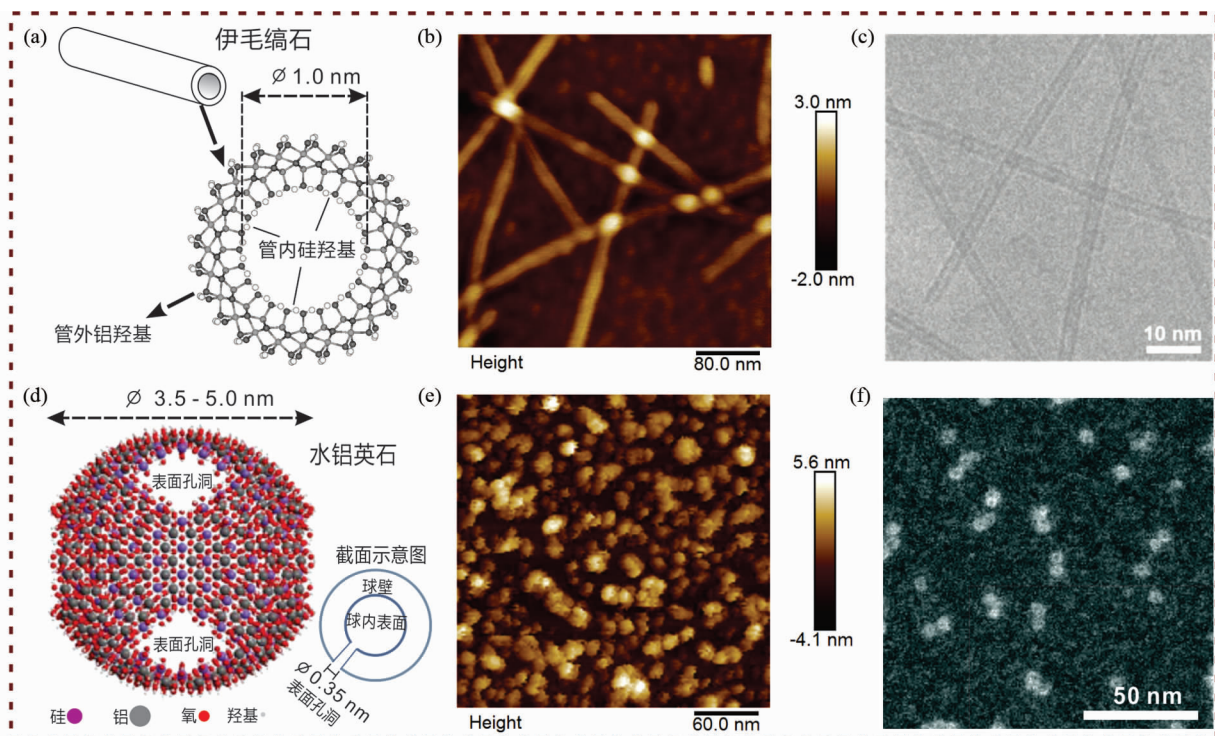


图3 伊毛缟石和水铝英石的结构示意(a、d)、原子力显微镜图(b、e)和透射电子显微镜图(c、f)

数据来源:(a)据 Guimarães *et al.* (2010) 修改;(c)据 Liou *et al.* (2015);(d)据 Abidin *et al.* (2007) 修改;(b、e、f)本组所测结果

Fig. 3 Ideal structures (a, d), atomic force microscopy (AFM) images (b, e) and transmission electron microscopy TEM images (c, f) of imogolite and allophane

1.2 管状伊毛缟石和球状水铝英石的基本结构和性质特点

伊毛缟石 ($\text{Al}_2\text{SiO}_5(\text{OH})_4$) 和水铝英石 ($1 \sim 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \sim 6\text{H}_2\text{O}$) 主要产出于火山风化壤等火山灰衍生的沉积环境中 (Levard and Basile-Doelsch, 2016), 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), 常与埃洛石等粘土矿物共生, 在日本、新西兰和我国的一些地区 (Wada, 1989; 张天乐和王宗良, 1989; 赵惠敏和袁宝印, 1989) 均有发现。伊毛缟石是单壁纳米管状的似晶质含水铝硅酸盐矿物 (图 3a-c)。管内径约 1nm, 外径约 2~3nm, 管长可达几百纳米 (Du *et al.*, 2017)。管壁由内侧铝羟基被原硅酸基团取代的卷曲似三水铝石片构成。水铝英石为单壁纳米球状的短程有序含水铝硅酸盐矿物 (图 3d-f)。因水铝英石具有可变的化学组成, 其结构尚未达成统一认识, 一般认为其单颗粒外径约 3.5~5nm, 球壁上分布着直径约 0.35nm 的表面孔洞 (Wada and Wada, 1977)。球壁由卷曲的似三水铝石片构成, 其内侧的铝羟基被原硅酸基团或其低聚体取代。二者的比表面积通常约 300~400 m^2/g (Ohashi *et al.*, 2002; Kaufhold *et al.*, 2009; Fernandez-Martinez and Michot, 2016), 理论上甚至高达 800~1400 m^2/g (Wada and Harward, 1974; Parfitt and Henmi, 1980; Wada, 1989)。

与伊毛缟石和水铝英石的极细微纳米结构相对应, 其表

面基团类型和分布呈现出区别于其它矿物的独特性。伊毛缟石和水铝英石的外表面为 Al-OH, 内表面为 Si-OH (Guimarães *et al.*, 2007)。由于它们的内表面硅羟基亲水性强, 伊毛缟石和水铝英石单颗粒内腔一般被水分子占据。伊毛缟石和水铝英石独特的表面基团类型与分布赋予了其独特的表-界面反应性, 进而影响着它们在地球物质循环过程中的作用。虽然二者在沉积和风化体系中常见, 但其粒径极微小, 过去限于技术条件, 对它们在地球物质循环过程中所起作用的研究开展得不多。

2 铝硅酸盐纳米矿物在地球物质循环中的作用

铝硅酸盐纳米矿物是表生环境中的常见矿物, 也是多种地质作用 (如酸性岩浆岩、火山玻璃等的风化、成土或水热转变作用) 的产物或伴生矿物, 与元素迁移和富集具有密切的关系。铝硅酸盐纳米矿物的特殊纳米结构和反应性可能强烈影响着其参与的地球物质循环过程; 尤其是, 在复杂地质体系中, 纳米矿物的界面反应性会与其它因素 (如产状特征、环境条件、共生矿物等) 联合, 从而呈现出高度多样性的地球化学反应性。

下文结合作者研究组的工作, 对埃洛石等铝硅酸盐纳米

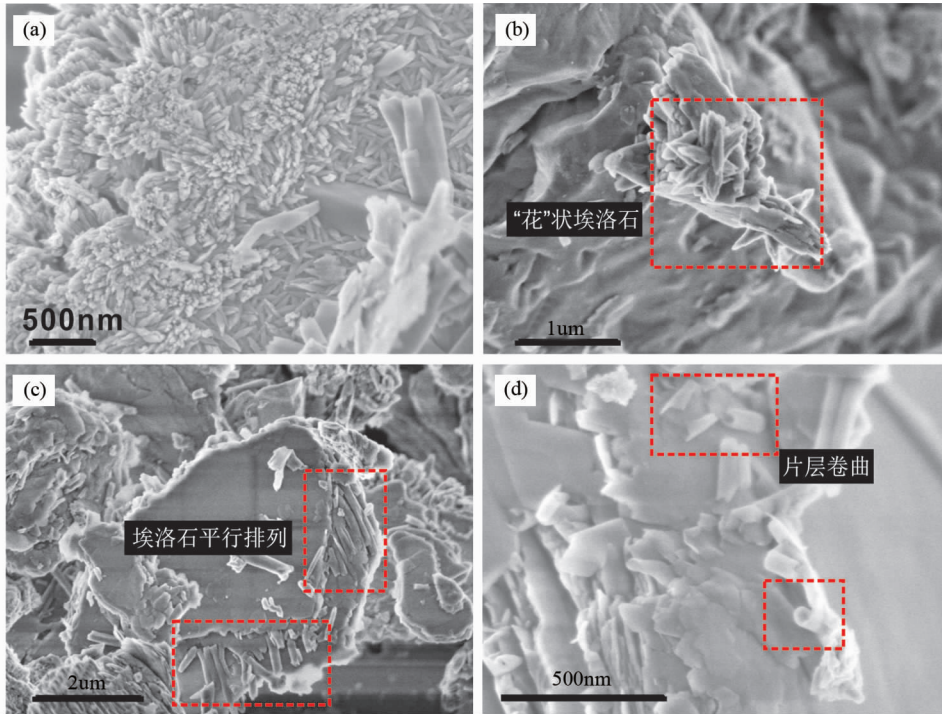


图4 花岗岩风化壳中不同特征的管状埃洛石

(a)短柱状埃洛石纳米晶簇;(b)纳米“花”状埃洛石集合体;(c)埃洛石平行并列排布;(d)高岭石片层卷曲

Fig. 4 Halloysite with different characteristics in granite weathering crust

矿物在稀土元素、重金属离子、放射性元素、阴离子和土壤有机碳的迁移和赋存等作用中的角色和机制进行初步探讨。

2.1 风化淋积型稀土矿中埃洛石与稀土元素赋存的关系

风化淋积型(也称离子吸附型)稀土矿是我国非常重要的一类稀土矿床,主要由花岗岩、凝灰岩等母岩风化形成。粘土矿物是该类矿床风化壳中的主要矿物,全风化层中其含量通常达40%~70%(杨主明,1987;张祖海,1990;张恋等,2015)。这些粘土矿物与该类矿床中稀土元素和稀土矿物的赋存具有密切关系。通常,粘土矿物中稀土元素含量约为全风化层中稀土元素含量的两倍以上(刘容等,2016;周军明等,2018)。稀土元素的化学性质比较相似,在风化淋积型稀土矿中大多以离子态或者水合离子态吸附于粘土矿物上(陈启仁等,1980);而铈(Ce)则由于其独特的原子外层电子结构($4f^1 5d^1 6s^2$),容易被氧化形成方铈石等次生矿物并与粘土矿物紧密共存。埃洛石是花岗岩风化淋积型稀土矿的主要粘土矿物组分,其在风化壳的粘土矿物中含量可高达50%,高岭石和伊利石则分别为5%~10%和5%~20%(池汝安等,2012)。我们前期工作结果表明,风化壳中埃洛石的形貌比较特殊,不仅与其它层状粘土矿物(高岭石、伊利石等)在形貌结构方面具有显著差异,甚至与独立成矿的埃洛石矿样也有一些不同,呈现出多样而丰富的形貌特性。因此,对埃洛石在风化淋积型稀土矿稀土赋存中的作用值得开展进一步工作以深化现有认识。

2.1.1 埃洛石的性质和结构-形貌对稀土元素赋存的影响

我们比较了常见粘土矿物对稀土离子的吸附性,发现埃洛石对稀土离子的吸附具有一定特殊性。以铕(Eu)为例,pH为5.0(风化壳中常见pH值的中值)时,埃洛石对Eu(III)离子的吸附容量为高岭石的2倍以上;pH值升高时,埃洛石的Eu(III)吸附量逐渐增大,而高岭石的吸附量变化则不明显。采用X射线光电子能谱(XPS)等谱学方法,探测到埃洛石吸附Eu(III)主要存在两种机制:阳离子交换和表面络合,以后者为主。高岭石的吸附同样存在此两种机制,但表面络合机制的贡献较埃洛石低。上述结果表明,风化淋积体系中,埃洛石对稀土离子的吸附作用比高岭石强。考虑到埃洛石和高岭石为同亚族矿物,化学成分近似,预期表面化学性质类似;二者在稀土离子吸附行为上的差异,很可能与二者在微区结构和界面反应性上的差异相关。

埃洛石通常具有比高岭石更大的比表面积,其表面吸附位多于高岭石。如前所述,埃洛石外表面常常存在表面缺陷(生长缺陷、表面断裂面等),这些缺陷位以及埃洛石管边缘存在丰富的铝羟基和硅羟基(Yuan *et al.*, 2008)。在较高pH值条件下,表面羟基发生去质子化作用,表面荷负电的吸附位易吸附稀土阳离子。另外,表面羟基对稀土元素易产生络合作用,如,埃洛石表面铝羟基和硅羟基可分别与稀土元素镧(La)形成Al-O-La和Si-O-La键(据本组未发表数据)。

由于风化壳中的埃洛石是黑云母、长石等造岩矿物转化而成,其体相晶体结构的缺陷通常较发育。其结构单元层可

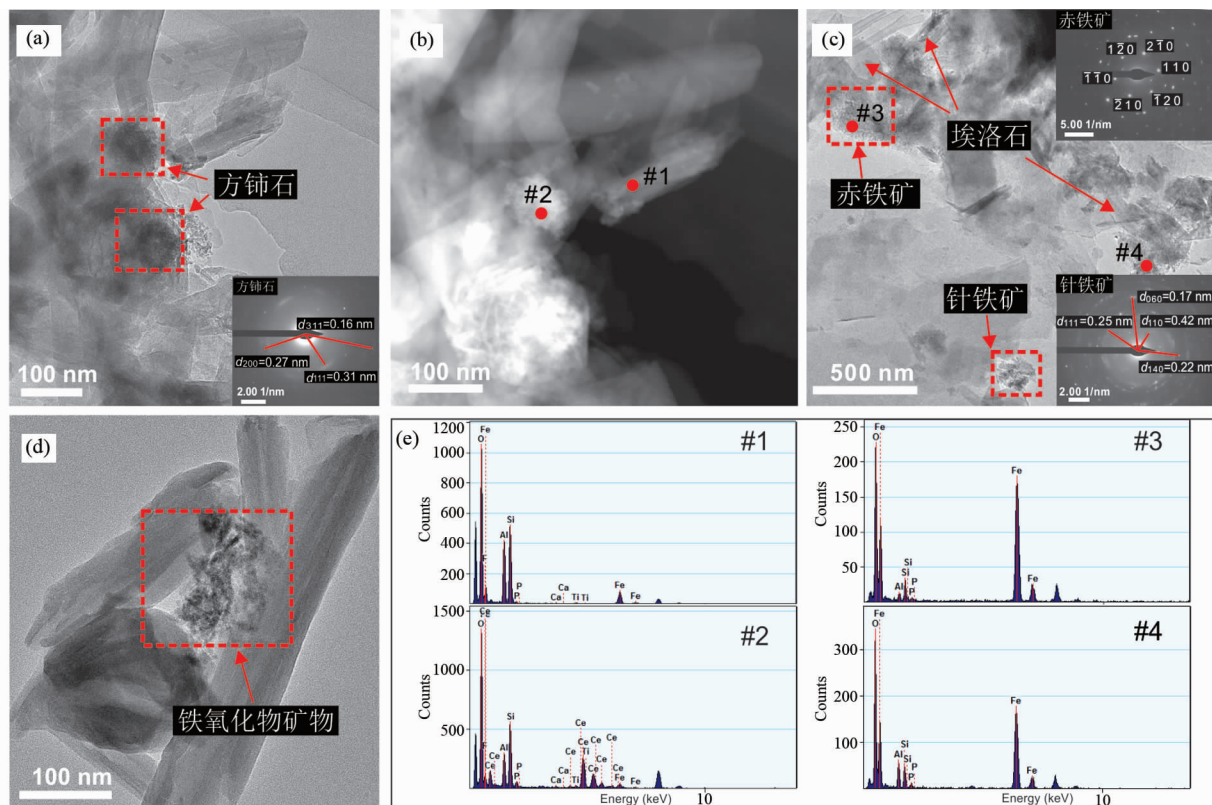


图5 风化壳中埃洛石表面的方钷石、针铁矿和赤铁矿纳米矿物

(a)方钷石矿物颗粒的TEM和选区电子衍射(SAED)图;(b)方钷石矿物颗粒的HAADF图;(c)赤铁矿和针铁矿TEM和SAED图;(d)埃洛石堆积空隙中的铁氧化物;(e)为(b,c)中#1~4号点的能谱图

Fig.5 Cerianite, goethite and hematite nanoparticles on tubular halloysite in the weathering crust

能比纯相埃洛石矿样更容易发生 Fe^{2+} 与 Al^{3+} 、 Al^{3+} 与 Si^{4+} 间的类质同象置换,使结构单元层所荷负电荷更多,易于吸附稀土离子等阳离子。近期,我们对广东平远八尺风化淋积型稀土矿开展的研究发现,八尺风化壳中的埃洛石的Si/Al摩尔比小于理论值1,说明可能广泛发生了类质同象置换等结构缺陷现象。其中,通过对比八尺稀土矿花岗岩风化壳和凝灰岩风化壳中埃洛石的微形貌和结构特点,发现二者具有明显的差异(周军明,2018)。凝灰岩风化壳中的管状埃洛石呈颗粒集合体产出,颗粒的管径和管长不均匀。花岗岩风化壳中的管状埃洛石形态更为多样,有不规则堆积集合体、定向排列束状集合体、短柱状晶簇(图4a)和“花”状集合体等(图4b)。其中,短柱状晶簇和花状集合体中的埃洛石管长较短(图4),其Fe含量较高(EDS表面分析结果,摩尔百分比为11.16%)。上述结果指示这类埃洛石可能含更多晶体缺陷,具有更高的阳离子交换容量和更强的稀土离子吸附能力。

风化壳中埃洛石形貌的多样性,说明其成因可能存在多种机制。一般认为,埃洛石可由造岩矿物溶解-重结晶和高岭石等矿物的结构拓扑转变等方式形成。风化壳中黑云母、白云母和长石等造岩矿物的溶解-重结晶可形成埃洛石(Banfield and Eggleton, 1990; Kretzschmar *et al.*, 1997;

Joussein,2016;Lu *et al.*,2016)。如白云母溶解-重结晶形成平行排列的细长管状埃洛石(Lu *et al.*,2016);Kretzschmar *et al.*(1997)发现黑云母颗粒从片层边缘处开始风化形成管状埃洛石,其颗粒集合方式与上述八尺风化壳中的埃洛石晶簇(图4a)类似。风化淋积型稀土矿中埃洛石形成的多机制,有可能反映了其微结构和微观反应性(如对稀土离子的吸附性)上的多样性,需充分认识风化淋积体系埃洛石形成条件和微结构的复杂性,才能对其在稀土赋存和迁移中所起作用有进一步的认识。

2.1.2 埃洛石与风化壳中次生稀土矿物的紧密共生关系

风化淋积型稀土矿中,稀土除以离子吸附态形式赋存外,还以次生矿物形式赋存(Berger *et al.*,2014;范晨子等,2015;刘容等,2016;周军明等,2018)。八尺稀土矿的凝灰岩风化壳和花岗岩风化壳的细粒矿物组分中,稀土元素Ce呈现出与其它稀土元素不同的地球化学行为。透射电子显微镜(TEM)观察发现,相当一部分Ce以方钷石纳米颗粒的形式赋存于管状埃洛石表面及端面(图5a)。且埃洛石管端存在方钷石与铁氧化物等矿物的集合体;埃洛石管内白色条带(图5b #1号点)的EDS(图5e)分析表明,该条带为铁氧化物,说明埃洛石的管腔内充填有铁矿物的纳米颗粒。

上述结果表明,埃洛石的微结构和形貌特性对稀土次生

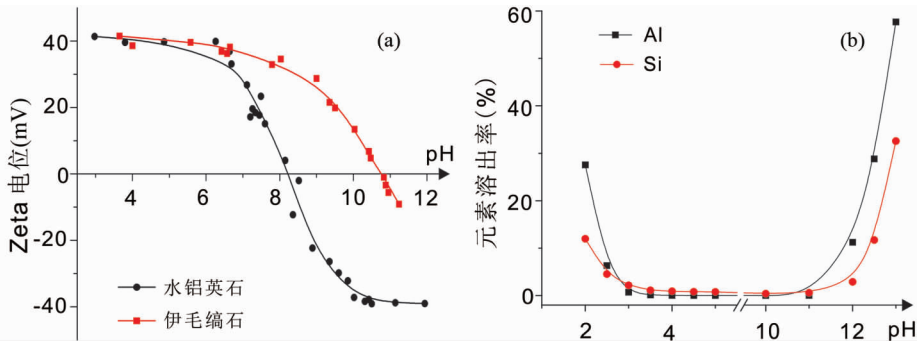


图6 合成伊毛缟石和水铝英石(Si/Al=0.77)的Zeta电位曲线(a)和合成水铝英石在酸(碱)环境中的溶解特性曲线(固液比为2.5mg/mL)(b)

Fig. 6 Zeta potential curves of synthetic imogolite and allophane (molar Si/Al = 0.77) (a) and solubility of synthetic allophane under acidic and alkaline conditions (solid-to-liquid ratio is 2.5mg/mL) (b)

矿物的赋存同样具有显著影响。其机制可能是埃洛石边缘及缺陷位的羟基等表面基团对方钨石等纳米颗粒的吸附效应。方钨石在偏酸性pH值条件下表面总体荷正电(Gulicovski *et al.*, 2014),易通过库仑力等作用力被吸引于埃洛石端面或缺陷位等位置。此外,缺陷位等微区也很可能是稀土次生矿物晶体成核的优先位置。图5c所示为花岗岩风化壳中针铁矿和赤铁矿与埃洛石等粘土矿物的共生赋存。在凝灰岩风化壳中,同样观察到埃洛石表面及其堆积孔隙中存在大量的针铁矿等含铁矿物(图5d)。就表面电性而言,铁氧化物矿物的等电点与方钨石类似,中酸性条件下表面荷正电,其颗粒易赋存于埃洛石等粘土矿物的表面和端面;在颗粒粒径较小时,可进入埃洛石的纳米尺寸管腔内赋存。

上述细粒方钨石-铁矿物-埃洛石的紧密共生现象,尤其是方钨石和铁矿物在埃洛石特定微区位置的赋存,说明在解析稀土赋存机制时,需重视埃洛石等粘土矿物的微结构和界面反应性的特点。在对诸如稀土分馏、富集以及富钨效应(池汝安和田君,2007)等机制的进一步探索中,有必要结合埃洛石、铁矿物等微细粒矿物的结构和表-界面反应性进行重新认识。

2.2 伊毛缟石和水铝英石的表-界面性质及其对元素迁移及循环的影响

2.2.1 伊毛缟石和水铝英石的表-界面性质

(1) 表面荷电性

伊毛缟石和水铝英石均具有结构电荷和可变电荷,其相对含量取决于其本身结构。如,随Si/Al摩尔比增大,水铝英石中的四面体含量增加,Al倾向于置换四面体中的Si而非形成独立的八面体,故富硅水铝英石的结构电荷较多。相反,富铝水铝英石和伊毛缟石的结构电荷可忽略,即使在 Fe^{3+} 或 Ge^{4+} 分别置换 Al^{3+} 或 Si^{4+} 的合成伊毛缟石中,仍无结构电荷产生(Ookawa *et al.*, 2006; Fernandez-Martinez and Michot, 2016)。点缺陷是伊毛缟石的另一个结构特点。合成

伊毛缟石结构中具有不同类型的空位(Yucelen *et al.*, 2012),这些空位及其导致的不饱和键及质子络合均可能是结构电荷的来源,但其在天然伊毛缟石中含量很低。伊毛缟石和水铝英石的可变电荷源自表面铝羟基和硅羟基的质子化或去质子化。硅羟基的酸性强于铝羟基,可为中性或负电性,而Al-OH基团在中性或酸性环境中还可以通过质子化形成 $Al-OH_2^+$ 表现为正电性(Bonelli *et al.*, 2013)。

(2) 颗粒分散性

伊毛缟石在酸性环境中较易分散而在碱性环境中易团聚,而水铝英石在酸性或碱性环境中均可较好地分散(许冀泉,1982)。这与伊毛缟石和水铝英石的Zeta电位特性有关。图6a为我们合成的伊毛缟石和水铝英石(Si/Al=0.77)在超纯水介质中的Zeta电位随pH变化的曲线,其显示二者的等电点分别约为10.8和8.2。值得注意的是,前人在电解质介质(如NaCl溶液)中,均难以观测到伊毛缟石的负电电泳行为,可能是因为伊毛缟石的负电荷产生于其中空管状结构内部,电解质介质中的阳离子和阴离子可同时进入纳米管腔,即发生“盐吸附”现象(Harsh *et al.*, 2002; Tsuchida *et al.*, 2005)。伊毛缟石和水铝英石的上述性质影响着其所赋存土壤的性质,如,火山灰土富含伊毛缟石和水铝英石等短程有序矿物,以其很小的容重、很高的孔隙度、相当强的持水能力和大量的有机物积累有别于其它土壤。相对于多数土壤的碱性分散性,火山灰土在碱性条件下很难分散而在酸性条件下较易分散。

(3) 结构稳定性

伊毛缟石和水铝英石在自然条件下为亚稳态矿物,但其结构变化较为缓慢(赵其国,1987)。然而,我们前期研究发现,当环境pH变化较大时,水铝英石的化学和结构稳定性变弱。由水铝英石在酸性(H_2SO_4)和碱性(NaOH)环境中的溶解特性曲线(图6b)可知,在较弱的酸性、中性或较弱碱性环境(pH=3~11)中,其结构能保持较好稳定性,但少量聚合硅将优先溶解。这可能是水铝英石结构中的聚合硅能够有效地阻止溶液中的 H^+ 或 OH^- 接近似三水铝石片的缺陷位

所致。但当水铝英石所处环境酸碱性较强 ($\text{pH} < 2.5$ 或 > 11) 时, 脱硅和脱铝作用均显著增强, $\text{Si-O}-(\text{Al})$ 键逐步遭受破坏。在此过程中, 水铝英石结构中的六配位铝 (Al^{VI}) 逐渐减少而四配位铝 (Al^{IV}) 逐渐增多, 其标志性结构 $\text{Q}^3(6\text{Al})$ 逐渐减少, 表明水铝英石的骨架结构破坏程度不断增加。此外, 酸碱处理过程中, 水铝英石的空心球壳体沿缺陷孔逐步溶解并产生扩孔效应, 比表面积在 $\text{pH} = 12.5$ 条件下处理后达到最大, 而当酸或碱的浓度过高时, 空心球结构将发生塌陷, 其比表面积将大幅下降 (Wang *et al.*, 2018)。水铝英石具有较多可变电荷且在酸、碱环境中易发生溶解, 含水铝英石的土壤应具有较强的 pH 缓冲性能, 因此, 其具有作为土壤改良剂的应用潜力。

2.2.2 伊毛缟石和水铝英石对赋存环境中元素迁移及循环的影响

如前所述, 伊毛缟石和水铝英石在与火山活动有关的土壤 (如火山灰土、灰壤) 中常见。由于具有高反应活性, 伊毛缟石和水铝英石可与土壤中的水、阴、阳离子、有机物及其它土壤矿物颗粒作用, 从而影响它们在土壤中的迁移和归趋 (Harsh, 2012)。

(1) 对重金属离子的吸附作用

土壤中的重金属离子可通过离子交换作用吸附在伊毛缟石和水铝英石的结构电荷位点上, 或在二者的铝羟基或硅羟基上络合, 从而影响土壤中重金属离子 (Pb^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} 等) 的迁移过程和生物可利用性 (Harsh *et al.*, 2002)。重金属离子在伊毛缟石和水铝英石表面官能团上的吸附具有选择性, 选择性的顺序取决于 Si/Al 摩尔比 (Harsh *et al.*, 2002)。有研究报道了富铝和富硅水铝英石对 Zn^{2+} 的吸附, 发现富硅水铝英石对 Zn^{2+} 的吸附量更高, 这可能是因为富硅水铝英石具有更高含量的硅羟基, 并由此带有更多负电荷 (Ghoneim *et al.*, 2001)。Farmer *et al.* (1983) 曾发现离子尺寸及其水化状态比离子荷电性对伊毛缟石吸附阳离子影响更大, 如, 相同浓度的氯盐溶液中, 吸附的优先顺序为 $\text{Ba}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+$ 。

(2) 对低浓度放射性元素的吸附作用

1991 年, 在美国核管理委员会召开的关于“如何更好地处置低水平放射性废水”的会议上, 火山灰土被认为可阻滞阴离子型放射性核素如碘 (I^- 和 IO_3^-) 和锝 (TcO_4^-) 的运移 (Gu and Schulz, 1991)。福岛核泄漏事件发生后, 有学者研究了水铝英石等低有序度铝硅酸盐矿物对放射性元素 (如 ^{137}Cs) 的界面反应。结果表明福岛地区富水铝英石土壤中 ^{137}Cs 含量很高, 说明该类物质至少在污染的初始阶段起到了滞留 ^{137}Cs 的作用 (Fujii *et al.*, 2014)。Guerra *et al.* (2011) 发现伊毛缟石及其有机改性衍生物对 Rb^+ 具有很高的吸附能力, 或可用于水体中放射性元素的吸附。

Del Nero *et al.* (2004) 研究了水铝英石和铁硅酸盐对放射性元素镎离子 (Np^{V}) 的吸附。不同 Si/Al 摩尔比 (10 ~ 4.3) 的铝硅酸盐均显示出相似的 pH 依赖的表面荷电性 (以

Si-O^- 为主) 和对镎离子的亲和性。Allard *et al.* (1999) 发现法国一铀矿的氧化风化带中, 低结晶度铝硅酸盐凝胶中含大量的铀酰离子 (UO_2^{2+}), 说明低有序度铝硅酸盐矿物在保留铀方面具有重要作用。Arai *et al.* (2006) 研究了铀酰离子 (UO_2^{2+}) 在伊毛缟石-水界面的吸附, 发现在 $p_{\text{CO}_2} = 10^{-3.45}$ 大气压时, 伊毛缟石对 U^{VI} 的吸附易受 pH 和离子强度影响。吸附量在 pH 值接近中性时达到最大, 并随着 pH 进一步升高而降低。

(3) 对酸性阴离子团的吸附作用

伊毛缟石和水铝英石在弱酸性溶液中带正电, 具有独特的阴离子吸附能力。对于伊毛缟石, 其对 NO_3^- 吸附性很差, 但与 Cl^- 可形成强的内层络合物 (Su *et al.*, 1992)。磷酸根可与伊毛缟石外表面的正电位点 (主要是 $\text{Al}(\text{OH})\text{Al}$, 也包括断键造成的 Al-OH 基团) 反应。这些 Al-OH 与水铝英石中的 Al-OH 性质类似, 但其绝大多数位于管端, 且数量少 (Parfitt and Henmi, 1980)。对于水铝英石, 其对卤族元素 (如 Br 、 Cl 和 I) 以及 ClO_4^- 和 NO_3^- 的吸附没有选择性, 而磷酸根 (PO_4^{3-}) 和硫酸根可与其表面铝羟基形成内层或外层络合物, 或与 Al 反应形成新固相 (Harsh *et al.*, 2002)。其中, 磷酸根优先以配位体交换机制吸附于水铝英石的 Al-OH 上 (Theng *et al.*, 1982)。对磷的高亲和能力是控制水铝英石质土壤是否适于发展农业或森林的重要因素。磷的内层表面络合导致可被植物利用的磷减少, 所以, 磷在水铝英石质土壤中通常为限制性营养元素, 应用于农业的水铝英石质土壤较其它土壤通常需要补充更多的磷 (Edmeades *et al.*, 2006)。As(V) 阴离子是典型的毒害性阴离子。Arancibia-Miranda *et al.* (2014) 发现 As(V) 可通过配体交换而非静电引力吸附在伊毛缟石外表面的 Al-OH 上, 另外, 铁的出现会导致新型表面位的产生, 从而增加伊毛缟石对 As(V) 的亲和能力。As(V) 和与铁有关羟基反应最终生成铁配位的砷离子。磷酸根主要在水铝英石的铝氧八面体上形成双齿双核表面物质, 说明在水铝英石-水界面, 磷酸根与表面配位水分子、羟基和硅酸根之间发生配位体交换 (Arai *et al.*, 2005)。另外, 硼可通过三配位或四配位络合形式吸附在富硅水铝英石表面, 或通过置换四面体 Si 的形式与水铝英石形成共沉淀物 (Su and Suarez, 1997)。亚硒酸盐可通过与磷酸根类似的方式吸附在水铝英石质土壤中 (Rajan and Watkinson, 1976)。

(4) 与有机质的作用及在土壤碳循环过程中的作用

短程有序铝硅酸盐可通过一种或多种机制影响土壤有机物的赋存。首先, 腐殖质可强烈吸附在水铝英石和伊毛缟石表面, 从而阻碍有机物的降解 (Levard and Basile-Doelsch, 2016)。Parfitt *et al.* (1999) 通过 ^{13}C NMR 研究发现水铝英石质土壤与有机物的羧基之间的作用部分解释了水铝英石质土壤中有有机物的固定。Basile-Doelsch *et al.* (2005) 观察到天然有机物与伊毛缟石类物质的 Al 层形成络合物, 不但稳定了天然有机物, 还阻止了伊毛缟石类物质的聚合, 从而导致低有序度的原伊毛缟石-天然有机质复合物的形成。其次,

短程有序铝硅酸盐释放出的活性铝可与腐殖酸或富里酸络合而防止其分解(Wada, 1995)。Martin *et al.* (1982)比较了水铝英石质土壤和正常土壤中存留一年以上的稳定残余物和多聚物的降解量,发现水铝英石质土壤与有机胶体活性基团之间的相互作用非常强烈。再者,短程有序铝硅酸盐可通过促进成键或分子组装来增强土壤有机物的腐殖化作用(González-Pérez *et al.*, 2007; Fukushima *et al.*, 2009),进而影响土壤质量。土壤有机物在水铝英石集合体内的包藏作用还强烈影响其在土壤中的迁移和转化。Dahlgren *et al.* (2004)发现火山灰土中的有机物被吸附固定在这类矿物的微孔表面,使得微生物及其细胞外的酶难以进入。因此,富含水铝英石和伊毛缟石等短程有序矿物的土壤通常呈现低土壤有机物(SOM)转化,高SOM腐殖化以及很高的有机碳含量(Harsh *et al.*, 2002)。

与有机物的作用使得水铝英石质土壤在碳封存中扮演重要角色。火山灰土中的碳含量可高达20%(Harsh *et al.*, 2002)。沿火山灰土风化梯度的放射性碳分析结果显示短程有序矿物的含量与有机碳保留时间呈正比(Torn *et al.*, 1997)。水铝英石质土壤中碳的保存时间远长于其它土壤序列(Nierop *et al.*, 2007)。水铝英石质土壤占全球陆地面积的0.8%,却贡献了5%的全球土壤碳含量(Dahlgren *et al.*, 2004)。

2.3 火星表面环境中水铝英石的发现及其对风化过程的指示

火星是最有可能成为人类另一个栖身之所的近地行星。登陆火星、探索火星的生命宜居性是目前人类拓展生存空间的重大课题,而火星表层环境探测是其中的一个重要内容。火星表面的岩石矿物组成和分布对火星环境具有重要的指示作用,是火星生命存在证据的探寻探测窗口,对未来人类登陆、驻星的选址等活动都具有重要的参考意义。

“勇气号”火星车所探测到的(具有疑似生物成因结构的)蛋白石等矿物(Squyres *et al.*, 2008),以及“机遇号”火星车所发现的粘土矿物(Arvidson *et al.*, 2014),包括火星“环球探测者号”卫星拍摄到的火星沉积岩(Malin and Edgett, 2000),都对火星是否存在浅海和湖泊等水体,以及是否存在生命遗迹,等问题的探讨提供了启示。一般认为,火星上多种粘土矿物的存在说明火星很可能(曾经)存在液态水,因为地球上粘土矿物的形成常需要水的参与。近年在火星照片中显示的一些陨坑坑壁上季节性出现的暗色冲刷条纹则给出了更直观的盐水类液态水存在的证据(Ojha *et al.*, 2015)。因此,火星表面环境的矿物组成是火星探测的基础性工作之一。

水铝英石是人类通过热辐射光谱仪(Thermal Emission Spectrometer, TES)等技术所探测到的一种火星表面主要矿物。Rampe *et al.* (2012)基于TES数据,提出水铝英石(及类似的铝硅酸盐胶体)在火星表面的几个低反照率地区有丰富

的存在,如,根据测算,在火星的Northern Acidalia区水铝英石类矿物的比例达到28%,另几个地区的该比例也均大于10%。由于地球上水铝英石主要源于火山玻璃在弱酸到中性环境(pH=5~7)中的低温水化过程(Colman, 1982; Wada, 1989),据此,结合上述火星地区水铝英石的富集现象,他们认为在这些低反照率地区,并没有发生之前所认为的火星全球性酸性风化作用,而是发生了弱酸性到中性的化学风化作用。这一研究说明,水铝英石的存在和探测,对于指示甚至反演火星环境变迁和行星历史具有重要的价值。

另一方面,人类若要对火星表面环境取得深入的认识,很有必要开展对水铝英石矿物学及其地球化学反应性的进一步研究。未来人类在火星上建立家园,也有赖于对富水铝英石表层风化环境及其特性的深入认识。除了研究水铝英石的环境属性外,还需考虑其资源属性(鲁安怀, 2000)。可以预测,在人类入住火星之后,有可能探究水铝英石和其它粘土矿物的资源利用问题,即富含水铝英石的表层沉积物,是否可以作为资源加以利用。这对于未来将人类火星建设为一个环境友好、采用绿色资源能源的宜居星球或具有潜在的重要意义。

3 铝硅酸盐纳米矿物的资源价值浅析

粒度为纳米级或亚微米级的天然矿物种类丰富,除铝硅酸盐纳米矿物外,坡缕石、蒙脱石、海泡石、高岭石等多种粘土矿物具有微米级的粒径、纳米级甚至埃级的纳米微结构。我国的膨润土(以蒙脱石为主要组分)储量居世界前列,坡缕石、海泡石等的储量也非常丰富。例如,仅江苏盱眙地区坡缕石探明储量就在6千万吨以上,远景资源量逾5亿吨(刘建明, 2002)。通过多年的努力,上述纳微米结构矿物资源在我国的工业利用得到了长足的发展,在精细化工等高附加值产业的利用也较为广泛,其资源价值得到了体现。

与上述矿物相比,迄今为止,埃洛石、水铝英石这些粒径更为细微的铝硅酸盐纳米矿物在工业上的应用范围和程度小得多。一个重要的原因是,长期以来这些矿物的研究程度较低,工业界对它们的了解程度比对蒙脱石等矿物低得多。另一方面,关于这些矿物资源量的数据资料较少,造成这些矿物天然产出量低的印象,从而限制了工业界对它们的关注程度。

实际上,目前所发现的天然伊毛缟石除了少量以纯相“凝胶膜”形式产生于一些浮岩床、风化火山灰沉积物下的未风化碎石层和玄武岩质残余土中(Wada, 1989; Ookawa, 2012)外,伊毛缟石主要以次要矿物的形式产出于火山灰土和灰壤等环境,较难产生成规模的天然聚集。而埃洛石和水铝英石均有丰富的天然产出。例如,我国川南-黔西北埃洛石矿带是世界上最大的埃洛石连片产区,在近六万平方千米的面积上已发现了300多个埃洛石矿床/点,包括数十个大型矿床(刘建明, 2002)。美国、新西兰、澳大利亚、土耳其等

多国也都有大型埃洛石矿床的报道。此外,管状埃洛石因其常与高岭石矿伴生,在陶瓷等工业应用时被当做高岭石来统计资源量,其实际的天然储量(虽尚未有明确量化评估)很大程度上被低估。

遗憾的是,目前管状埃洛石在工业上的实际应用主要还是作为低附加值的普通矿物原料用于陶瓷原料、填料等领域。近年来在研究端所产出的丰富成果尚未在工业领域的实际应用中得到体现,埃洛石这一特殊纳米矿物资源在高新技术领域的广泛利用,仍有待于工业界和研究者的深入合作和共同努力。

对于水铝英石,厄瓜多尔西部的圣多明各地区发现了巨大的水铝英石沉积层,该沉积层覆盖面积达 4000km²,厚度约 5~15m;其矿石样品中水铝英石含量约 50%~60%(局部地区更高)(Dohrmann *et al.*, 2002)。考虑到水铝英石在火山灰风化壤中的广泛存在(Parfitt, 1990; Gustafsson *et al.*, 1998; Calabi-Floody *et al.*, 2009; Kaufhold *et al.*, 2009; Levard and Basile-Doelsch, 2016),将其作为一种“非传统”矿产资源开展勘探、采选乃至应用,具有广阔的前景和潜力。例如,其强吸附活性使其在污染土壤的修复和阴离子污染水体(如养殖废水)治理等领域均具有潜在的应用前景。不仅如此,水铝英石的内外表面的硅羟基和铝羟基均具有性质可调控性,通过后期矿物表面改性、结构改型方法改造其应用性质的可能性丰富,在吸附、催化、功能材料等领域具有广阔的应用前景。

值得强调的是,未来对这些铝硅酸盐纳米矿物资源的利用,尤其要注重充分的利用和发挥其结构和性质的特性,避免我国非金属矿利用上走过的“高值矿低值用”的弯路。具体而言,不同于金属矿产用于工业重在金属元素的选冶,非金属矿的高附加值利用则通常无需对元素提取冶炼,而是重在对其结构和性质的挖掘、调控和利用。对于埃洛石等铝硅酸盐纳米矿物而言更是如此——必须依托对它们的结构和矿物物理化学的认识,找到最能够发挥其结构性质优势的应用领域。

此外,还需认识到,天然纳米矿物的结构、形貌和性质往往随产地出现较大差异,进行工业应用必须进行原料甄选和提纯等工艺矿物学和应用技术研究。这要求具备扎实的矿物学研究基础,首先必须掌握矿样的应用性能与其成因产状、成分、结构、性质间的关系,为建立纳米矿物原料甄选和质量分级的依据奠定基础。因此,需要科研管理机构在矿物学和矿物材料学的应用基础研究领域持续加大投入。

4 结语

“宏观更宏、微观更微”,是当前地球科学发展的两大趋势。即,不仅需从大时间、大空间尺度考察地球变迁,也需从地球矿物微区乃至其分子、原子水平上认识地质作用的微观机制。二者同等重要,不可偏废。矿物学微观研究若脱离了地质背景,会“见木而不见林”,难以从总体上认识地质过程。

另一方面,在地球系统科学的理念越来越得到认同的今天,微观地质现象和地质作用微观机制研究则应获得格外重视。纳米矿物作为微观地质作用机制的重要载体,其所涉及的表-界面反应,尤其是元素等地球物质的迁移、循环和归宿问题,值得引起高度关注。铝硅酸盐纳米矿物作为表生风化体系等地质环境中常见的矿物,其特殊的结构-性质与其参与元素迁移、富集和归宿等地球物质循环过程的角色之间的关系,是有待广大矿物学研究者长期深入研究的重要课题。

另一方面,如本文所述,铝硅酸盐纳米矿物是具有广阔应用前景的宝贵而特殊的矿产资源。当前我国纳米材料所涉诸新兴产业的崛起正提出对廉价纳米矿物原料的急迫需求,因此,进一步开展对埃洛石等铝硅酸盐纳米矿物的应用矿物学研究,对于这些潜在的重要工业原料转化为实际的高附加值应用具有基础性关键作用。

综上,深入探索铝硅酸盐纳米矿物的结构-性质,对实现矿物资源高效利用和对理解地球物质循环过程均具有重要意义,值得开展持续、长期的研究。尤其是,我国老一辈矿物学工作者曾在研究手段匮乏、测试技术精度有限的条件下,对伊毛缟石等纳米矿物做出过高质量的研究成果(如,赵惠敏和袁宝印, 1989);当前,先进研究手段众多,我辈矿物学研究者当充分加以运用,努力将铝硅酸盐纳米矿物的认知水平提升到新的高度。

谨以此文敬贺叶大年先生八十华诞!

References

- Abidin Z, Matsue N and Henmi T. 2007. Differential formation of allophane and imogolite; Experimental and molecular orbital study. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 14(1): 5-18
- Allard T, Ildefonse P, Beaucaire C and Calas G. 1999. Structural chemistry of uranium associated with Si, Al, Fe gels in a granitic uranium mine. *Chemical Geology*, 158(1-2): 81-103
- Arai Y, Sparks DL and Davis JA. 2005. Arsenate adsorption mechanisms at the allophane-water interface. *Environmental Science & Technology*, 39(8): 2537-2544
- Arai Y, McBeath M, Bargar JR, Joye J and Davis JA. 2006. Uranyl adsorption and surface speciation at the imogolite-water interface: Self-consistent spectroscopic and surface complexation models. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(10): 2492-2509
- Arancibia-Miranda N, Escudéy M, Pizarro C, Denardin JC, García-González MT, Fabris JD and Charlet L. 2014. Preparation and characterization of a single-walled aluminosilicate nanotube-iron oxide composite; Its applications to removal of aqueous arsenate. *Materials Research Bulletin*, 51: 145-152
- Arvidson RE, Squires SW, Bell JF III, Catalano JG, Clark BC, Crumpler LS, de Souza PA Jr, Fairén AG, Farrand WH, Fox VK, Gellert R, Ghosh A, Golombek MP, Grotzinger JP, Guinness EA, Herkenhoff KE, Jolliff BL, Knoll AH, Li R, McLennan SM, Ming DW, Mittlefehldt DW, Moore JM, Morris RV, Murchie SL, Parker TJ, Paulsen G, Rice JW, Ruff SW, Smith MD and Wolff MJ. 2014. Ancient aqueous environments at Endeavour crater, Mars. *Science*, 343(6169): 1248097
- Banfield JF and Eggleton RA. 1990. Analytical transmission electron microscope studies of plagioclase, muscovite, and K-feldspar weathering. *Clays and Clay Minerals*, 38(1): 77-89

- Basile-Doelsch I, Amundson R, Stone WEE, Masiello CA, Bottero JY, Colin F, Masin F, Borschneck D and Meunier JD. 2005. Mineralogical control of organic carbon dynamics in a volcanic ash soil on La Reunion. *European Journal of Soil Science*, 56(6): 689 – 703
- Berger A, Janots E, Gnos E, Frei R and Bernier F. 2014. Rare earth element mineralogy and geochemistry in a laterite profile from Madagascar. *Applied Geochemistry*, 41: 218 – 228
- Bonelli B, Armandi M and Garrone E. 2013. Surface properties of aluminosilicate single-walled nanotubes of the imogolite type. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(32): 13381 – 13390
- Calabi-Floody M, Theng BKG, Reyes P and Mora ML. 2009. Natural nanoclays: Applications and future trends: A Chilean perspective. *Clay Minerals*, 44(2): 161 – 176
- Chen QR, Lei J and Cui GJ. 1980. The study on characteristics and extraction technology of ion-adsorbed rare earth deposits. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, (1): 48 – 55 (in Chinese)
- Chi RA and 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 RA, Tian J, Luo XP, Xu ZG and He ZY. 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)
- Colman SM. 1982. Chemical weathering of basalts and andesites: Evidence from weathering rinds. U. S. Geological Survey Professional Paper, 1246
- Dahlgren RA, Saigusa M and Ugolini FC. 2004. The nature, properties and management of volcanic soils. *Advances in Agronomy*, 82: 113 – 182
- Del Nero M, Assada A, Madé B, Barillon R and Duplatre G. 2004. Surface charges and Np(V) sorption on amorphous Al and Fe silicates. *Chemical Geology*, 211(1–2): 15 – 45
- Dohrmann R, Meyer I, Kaufhold S, Jahn R, Kleber M and Kasbohm J. 2002. Rietveld based-quantification of allophane. *Mainzer Naturwissenschaftliches Archiv*, 40: 28 – 30
- Du PX, Yuan P, Thill A, Annabi-Bergaya F, Liu D and Wang S. 2017. Insights into the formation mechanism of imogolite from a full-range observation of its sol-gel growth. *Applied Clay Science*, 150: 115 – 124
- Edmeades DC, Metherell AK, Waller JE, Roberts AHC and Morton JD. 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
- Fan CZ, Zhang Y, Chen ZH, Zhu Y and Fan XT. 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)
- Farmer VC, Adams MJ, Fraser AR and Palmieri F. 1983. Synthetic imogolite: Properties, synthesis and possible applications. *Clay Minerals*, 18(4): 459 – 472
- Fernandez-Martinez A and Michot LJ. 2016. Physicochemical properties of imogolite. In: Yuan P, Thill A and Bergaya F (eds.). *Developments in Clay Science: Nanosized Tubular Clay Minerals*. Amsterdam: Elsevier, 7: 202 – 222
- Fujii K, Ikeda S, Akama A, Komatsu M, Takahashi M and Kaneko S. 2014. Vertical migration of radiocesium and clay mineral composition in five forest soils contaminated by the Fukushima nuclear accident. *Soil Science and Plant Nutrition*, 60(6): 751 – 764
- Fukushima M, Miura A, Sasaki M and Izumo K. 2009. Effect of an allophanic soil on humification reactions between catechol and glycine: Spectroscopic investigations of reaction products. *Journal of Molecular Structure*, 917(2–3): 142 – 147
- Ghoneim AM, Matsue N and Henmi T. 2001. Zinc adsorption on nano-ball allophanes with different Si/Al ratios. *Clay Science*, 11(4): 337 – 348
- González-Pérez JA, Arbelo CD, González-Vila FJ, Rodríguez AR, Almendros G, Armas CM and Polvillo O. 2007. Molecular features of organic matter in diagnostic horizons from andosols as seen by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 80(2): 369 – 382
- Gu B and Schulz RK. 1991. Anion retention in soil: Possible application to reduce migration of buried technetium and iodine. NUREG/CR-5464. Washington, DC: U. S. Regulatory Commission
- Guerra DL, Batista AC, Viana RR and Airoldi C. 2011. Adsorption of rubidium on raw and MTZ- and MBI-imogolite hybrid surfaces: An evidence of the chelate effect. *Desalination*, 275(1–3): 107 – 117
- Guimarães L, Enyashin AN, Frenzel J, Heine T, Duarte HA and Seifert G. 2007. Imogolite nanotubes; Stability, electronic, and mechanical properties. *ACS Nano*, 1(4): 362 – 368
- Guimarães L, Enyashin AN, Seifert G and Duarte HA. 2010. Structural, electronic, and mechanical properties of single-walled halloysite nanotube models. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(26): 11358 – 11363
- Gulicovski JJ, Bračko I and Milonjić SK. 2014. Morphology and the isoelectric point of nanosized aqueous ceria sols. *Materials Chemistry and Physics*, 148(3): 868 – 873
- Gustafsson JP, Karlton E and Bhattacharya P. 1998. Allophane and imogolite in Swedish soils. Research Report Trita-Ami 3046. Stockholm, Sweden; Division of Land and Water Research, Royal Institute of Technology (KTH)
- Harsh J, Chorover J and Nizeyimana E. 2002. Allophane and imogolite. In: Dixon JB and Schulze DG (eds.). *Soil Mineralogy with Environmental Applications*. Madison: Soil Science Society of American Inc, 291 – 322
- Harsh J. 2012. Poorly crystalline aluminosilicate clay minerals. In: Huang PM, Li YC and Sumner ME (eds.). *Handbook of Soil Sciences*. 2nd Edition. Boca Raton: CRC Press, 23.1 – 23.13
- Hochella MF, Lower SK, Maurice PA, Penn RL, Sahai N, Sparks DL and Twining BS. 2008. Nanominerals, mineral nanoparticles, and Earth systems. *Science*, 319(5870): 1631 – 1635
- Joussein E, Petit S, Churchman J, Theng B, Righi D and Delvaux B. 2005. Halloysite clay minerals: A review. *Clay Minerals*, 40(4): 383 – 426
- Joussein E. 2016. Geology and mineralogy of nanosized tubular halloysite. In: Yuan P, Thill A and Bergaya F (eds.). *Developments in Clay Science: Nanosized Tubular Clay Minerals*. Amsterdam: Elsevier, 7: 12 – 48
- Kaufhold S, Kaufhold A, Jahn R, Brito S, Dohrmann R, Hoffmann R, Gliemann H, Weidler P and Frechen M. 2009. A new massive deposit of allophane raw material in Ecuador. *Clays and Clay Minerals*, 57(1): 72 – 81
- Kretzschmar R, Robarge WP, Amoozegar A and Vepraskas MJ. 1997. Biotite alteration to halloysite and kaolinite in soil-saprolite profiles developed from mica schist and granite gneiss. *Geoderma*, 75(3–4): 155 – 170
- Letaief S and Detellier C. 2007. Functionalized nanohybrid materials obtained from the interlayer grafting of aminoalcohols on kaolinite. *Chemical Communications*, (25): 2613 – 2615
- Levard C and Basile-Doelsch I. 2016. Geology and mineralogy of imogolite-type materials. In: Yuan P, Thill A and Bergaya F (eds.). *Developments in Clay Science: Nanosized Tubular Clay Minerals*. Amsterdam: Elsevier, 7: 49 – 65
- Liou KH, Tsou NT and Kang DY. 2015. Relationships among the structural topology, bond strength, and mechanical properties of single-walled aluminosilicate nanotubes. *Nanoscale*, 7(39): 16222 – 16229
- Liu JM. 2002. Unconventional mineral resources related to natural nanosized minerals. *Mineral Deposits*, 21(Suppl. 1): 32 – 35 (in Chinese)
- Liu R, Wang RC, Lu XC and Li J. 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)

- Lu AH. 2000. Development of properties of mineralogy from resource to environmental. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 245–251 (in Chinese with English abstract)
- Lu YQ, Wang RC, Lu XC, Li J and Wang TT. 2016. Reprint of Genesis of halloysite from the weathering of muscovite: Insights from microscopic observations of a weathered granite in the Gaoling area, Jingdezhen, China. *Applied Clay Science*, 119: 59–66
- Malin MC and Edgett KS. 2000. Sedimentary rocks of early Mars. *Science*, 290(5498): 1927–1937
- Martin JP, Zunino H, Peirano P, Caiozzi M and Haider K. 1982. Decomposition of ^{14}C -labeled lignins, model humic acid polymers, and fungal melanins in allophanic soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 14(3): 289–293
- Nierop KGJ, Tonneijck FH, Jansen B and Verstraten JM. 2007. Organic matter in volcanic ash soils under forest and páramo along an Ecuadorian altitudinal transect. *Soil Science Society of America Journal*, 71(4): 1119–1127
- Ohashi F, Wada SI, Suzuki M, Maeda M and Tomura S. 2002. Synthetic allophane from high-concentration solutions: Nanoengineering of the porous solid. *Clay Minerals*, 37(3): 451–456
- Ojha L, Wilhelm MB, Murchie SL, McEwen AS, Wray JJ, Hanley J, Massé M and Chojnacki M. 2015. Spectral evidence for hydrated salts in recurring slope lineae on Mars. *Nature Geoscience*, 8(11): 829–832
- Ookawa M, Inoue Y, Watanabe M, Suzuki M and Yamaguchi T. 2006. Synthesis and characterization of Fe containing imogolite. *Clay Science*, 12(S2): 280–284
- Ookawa M. 2012. Synthesis and characterization of Fe-imogolite as an oxidation catalyst. In: Valášková M and Martynková G (eds.). *Clay Minerals in Nature: Their Characterization, Modification and Application*. Croatia: InTech, 239–258
- Parfitt RL and Henmi T. 1980. Structure of some allophanes from New Zealand. *Clays and Clay Minerals*, 28(4): 285–294
- Parfitt RL. 1990. Allophane in New Zealand: A review. *Australian Journal of Soil Research*, 28(3): 343–360
- Parfitt RL, Yuan G and Theng BKG. 1999. A ^{13}C -NMR study of the interactions of soil organic matter with aluminium and allophane in podzols. *European Journal of Soil Science*, 50(4): 695–700
- Pasbakhsh P, Churchman GJ and Keeling JL. 2013. Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers. *Applied Clay Science*, 74: 47–57
- Rūjan SSS and Watkinson JH. 1976. Adsorption of selenite and phosphate on an allophane clay. *Soil Science Society of America Journal*, 40(1): 51–54
- Rampe EB, Kraft MD, Sharp TG, Golden DC, Ming DW and Christensen PR. 2012. Allophane detection on Mars with Thermal Emission Spectrometer data and implications for regional-scale chemical weathering processes. *Geology*, 40(11): 995–998
- Singh B. 1996. Why does halloysite roll? A new model. *Clays and Clay Minerals*, 44(2): 191–196
- Squyres SW, Arvidson RE, Ruff S, Gellert R, Morris RV, Ming DW, Crumpler L, Farmer JD, Des Marais DJ, Yen A, McLennan SM, Calvin W, Bell JF III, Clark BC, Wang A, McCoy TJ, Schmidt ME and de Souza PA Jr. 2008. Detection of silica-rich deposits on Mars. *Science*, 320(5879): 1063–1067
- Su CM, Harsh JB and Bertsch PM. 1992. Sodium and chloride sorption by imogolite and allophanes. *Clays and Clay Minerals*, 40(3): 280–286
- Su CM and Suarez DL. 1997. Boron sorption and release by allophane. *Soil Science Society of America Journal*, 61(1): 69–77
- Tan DY, Yuan P, Annabi-Bergaya F, Dong FQ, Liu D and He HP. 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
- Tan DY, Yuan P, Annabi-Bergaya F, Liu D and He HP. 2015b. Methoxy-modified kaolinite as a novel carrier for high-capacity loading and controlled-release of the herbicide amitrole. *Scientific Reports*, 5: 8870
- Tan DY, Yuan P, Dong FQ, He HP, Sun SY and Liu ZW. 2018. Selective loading of 5-fluorouracil in the interlayer space of methoxy-modified kaolinite for controlled release. *Applied Clay Science*, 159: 102–106
- Theng BKG, Russell M, Churchman GJ and Parfitt RL. 1982. Surface properties of allophane, halloysite, and imogolite. *Clays and Clay Minerals*, 30(2): 143–149
- Torn MS, Trumbore SE, Chadwick OA, Vitousek PM and Hendricks DM. 1997. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover. *Nature*, 389(6647): 170–173
- Tsuchida H, Ooi S, Nakaishi K and Adachi Y. 2005. Effects of pH and ionic strength on electrokinetic properties of imogolite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 265(1–3): 131–134
- Tunney JJ and 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
- Wada K and Harward ME. 1974. Amorphous clay constituents of soils. *Advances in Agronomy*, 26: 211–260
- Wada K. 1987. Minerals formed and mineral formation from volcanic ash by weathering. *Chemical Geology*, 60(1–4): 17–28
- Wada K. 1989. Allophane and imogolite. In: Dixon JB and Weed SB (eds.). *Minerals in Soil Environments*. Madison: Soil Science Society of America Inc, 1051–1087
- Wada K. 1995. Role of aluminum and iron in the accumulation of organic matter in soils with variable charge. In: Huang PM, Bethelin J, Bollag JM, McGill WB and Page AL (eds.). *Environmental Impact of Soil Component Interactions*. Boca Raton, USA: CRC/Lewis, 47–58
- Wada SI and Wada K. 1977. Density and structure of allophane. *Clay Minerals*, 12(4): 289–298
- Wang S, Du PX, Yuan P, Zhong XM, Liu YQ, Liu D and Deng LL. 2018. Changes in the structure and porosity of hollow spherical allophane under alkaline conditions. *Applied Clay Science*, 166: 242–249
- Xu JQ. 1982. Soil minerals. *Soils*, (2): 76–80 (in Chinese)
- Yang YX, Zhang NX, Su ZB, Chen ZG, Pan JQ, Cai XC, Guo JG, Liu GK and Kan XM. 1994. *Clay Minerals of China*. Beijing: Geological Publishing House (in Chinese)
- Yang ZM. 1987. A study on clay minerals from the REE-rich weathered crust developed on the Longnan granite in Jiangxi. *Chinese Journal of Geology*, (1): 70–80 (in Chinese with English abstract)
- Yuan P, Southon PD, Liu ZW, Green MER, Hook JM, Antill SJ and Kepert CJ. 2008. Functionalization of halloysite vlay nanotubes by grafting with γ -aminopropyltriethoxysilane. *Journal of Physical Chemistry C*, 112(40): 15742–15751
- Yuan P, Southon PD, Liu ZW and Kepert CJ. 2012. Organosilane functionalization of halloysite nanotubes for enhanced loading and controlled release. *Nanotechnology*, 23(37): 375705
- Yuan P, Tan DY and Annabi-Bergaya F. 2015. Properties and applications of halloysite nanotubes: Recent research advances and future prospects. *Applied Clay Science*, 112–113: 75–93
- Yuan P, Thill A and Annabi-Bergaya F. 2016. *Nanosized Tubular Clay Minerals*. Amsterdam: Elsevier
- Yuan P. 2018. Unique structure and surface-interface reactivity of nanostructured minerals. *Earth Science*, 43(5): 1384–1407 (in Chinese with English abstract)
- Yucelen GI, Choudhury RP, Leisen J, Nair S and Beckham HW. 2012. Defect structures in aluminosilicate single-walled nanotubes: A solid-state nuclear magnetic resonance investigation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(32): 17149–17157
- Zhang L, Wu KX, Chen LK, Zhu P and Ouyang H. 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 TL and Wang ZL. 1989. The first discovery of imogolite in China and its analytical electron microscopy (AEM) investigation. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 8(4): 347–352, 383 (in Chinese)

with English abstract)

- Zhang TL and Wang ZL. 1992. A study of kaolin minerals from the Guoshan kaolin deposit, Fujian Province. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 11(2): 146 – 156 (in Chinese with English abstract)
- Zhang ZH. 1990. A study on weathering crust ion adsorption type REE deposits, South China. *Contributions to Geology and Mineral Resources Research*, (1): 57 – 71 (in Chinese with English abstract)
- Zhao HM and Yuan BY. 1990. Discovery of imogolite in Luochuan loess profile. *Chinese Science Bulletin*, 35(10): 840 – 844
- Zhao QG. 1987. Overview of the 9th International Conference on Soil Classification. *Soils*, (6): 330 – 334 (in Chinese)
- Zhou JM. 2018. Characteristics of occurrence of rare earth elements in tuff-weathering crust and granite-weathering crust in Bachi rare earth deposit in northern Guangdong Province. Master Degree Thesis. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences (in Chinese with English summary)
- Zhou JM, Yuan P, Yu L, Liu XY, Zhang BF, Fan WX and Liu D. 2018. Fine-grained particle characteristics of tuff weathering crust from Bachi rare earth element (REE) ores in northern Guangdong Province. *Acta Mineralogica Sinica*, 38(4): 70 – 77 (in Chinese with English abstract)

附中文参考文献

- 陈启仁, 雷捷, 崔国际. 1980. 离子吸附型稀土矿特征及其提取工艺的研究. *矿产综合利用*, (1): 48 – 55
- 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, 徐志高, 何正艳. 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
- 范晨子, 张誉, 陈郑辉, 朱云, 樊兴涛. 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
- 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1): 32 – 35

- 刘容, 王汝成, 陆现彩, 李娟. 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
- 鲁安怀. 2000. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展. *高校地质学报*, 6(2): 245 – 251
- 许冀泉. 1982. 土壤矿物. *土壤*, (2): 76 – 80
- 杨雅秀, 张乃娟, 苏昭冰, 陈正国, 潘建强, 蔡秀成, 郭九皋, 刘高魁, 阚学敏. 1994. 中国粘土矿物. 北京: 地质出版社
- 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
- 袁鹏. 2018. 纳米结构矿物的特殊结构和表-界面反应性. *地球科学*, 43(5): 1384 – 1407
- 张恋, 吴开兴, 陈陵康, 朱平, 欧阳怀. 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. 1989. 伊毛缟石在我国的首次发现及其分析电子显微术研究. *岩石矿物学杂志*, 8(4): 347 – 352, 383
- 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
- 张祖海. 1990. 华南风化壳离子吸附型稀土矿床. *地质找矿论丛*, (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*, (18): 1402 – 1404
- 赵其国. 1987. 第九次国际土壤分类工作会议概况. *土壤*, (6): 330 – 334
- 周军明. 2018. 粤北八尺稀土矿凝灰岩风化壳和花岗岩风化壳中的稀土赋存特征. 硕士学位论文. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所
- 周军明, 袁鹏, 余亮, 刘小永, 张佰发, 樊文泉, 刘冬. 2018. 八尺风化淋积型稀土矿凝灰岩风化壳中的细粒矿物特征. *矿物学报*, 38(4): 70 – 77