

# 改性坡缕石粘土的全孔分布研究

代伟伟, 刘义新

(中国科学技术大学 地球与空间科学学院, 安徽 合肥 230026)

**摘要:** 为改善坡缕石粘土的表面性能和提高其实用价值, 采用酸浸、酸浸+加热、酸浸+加热+甲醛浸渍3种方法处理天然坡缕石粘土, 并通过扫描电镜(SEM)、傅立叶变换红外光谱(FT-IR)、X荧光光谱(XRF)、BET\_比表面积分析(BET\_SSA)及全孔分布等分析手段来评估坡缕石粘土的处理效果。结果表明: 与未经处理的原土相比, 经过3种方法处理, 坡缕石粘土内部细长而致密有序的晶束被打断、破碎和分散, 微晶表面粗糙度增大; 杂质特别是碳酸盐的去除效果显著, 比表面积是原土的2倍多, 总孔容积几乎增加1倍, 中孔容积从 $0.092\text{ cm}^3/\text{g}$ 增加到 $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ 左右, 平均孔径减小2~3 nm; 处理后坡缕石粘土的假孔分布峰值在17 nm, 比原土假孔分布峰值22 nm减小约5 nm, 而且4个样品中的孔几乎都在介孔2~50 nm范围内, 大孔和微孔很少。但3种处理方法对于坡缕石粘土的处理结果没有太大的差异。

**关键词:** 坡缕石粘土; 改性处理; 全孔分布; 吸附-脱附等温线

中图分类号: P574. 1; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0526-05

## A Study of full hole distribution of modified palygorskite

DAI Wei\_wei and LIU Yi\_xin

(School of Earth and Space Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** In order to improve the superficial performance of palygorskite and raise its application value, the authors treated the natural palygorskite (NP) with three processing methods, namely, acid dipping, acid dipping + calefaction, and acid dipping + calefaction + formaldehyde infusing. The performance of the modified palygorskite (MP) was also investigated by such means as SEM, FT-IR, XRF, BET\_SSA and full hole distribution analysis. The results show that, compared with characteristics of NP, the gracile and aggregated compact crystal bundles in MP are subjected to fragmentation and decentralization, the roughness of microcrystalline surface increases, some impurities, especially the carbonates, are removed remarkably after treatment, and the specific surface area and the total pore volume ( $V_{total}$ ) in MP are more than and close to two times of the area and the volume in NP, respectively. The mesopore volume ( $V_{meso}$ ) increases from  $0.092\text{ cm}^3/\text{g}$  to  $0.15\text{ cm}^3/\text{g}$ , while the mean pore size decreases by 2~3 nm. The phoney pore size distribution peak of MP is 17 nm, which is 5 nm smaller than the 22 nm of NP. In addition, the pores in all samples are mostly mesopores whose sizes vary in the range of 2~50 nm, and macropores and micropores are rarely seen. However, the three processing methods show no remarkable differences in the treatment results.

**Key words:** palygorskite; modification treatment; full hole distribution; adsorption\_desorption isotherms

坡缕石粘土是20世纪70年代以来开发利用的以坡缕石为主要矿物成分的一种天然非金属粘土矿物, 在矿物学上属于海泡石族。它是一种碱土金属的含水富镁铝纳米级硅酸盐矿物, 具有独特的链式(角闪石类)向层状(云母类)过渡性结构, 其晶体呈棒状、针状、纤维状(Serratosa, 1978; Van

Olphen and Fripiat, 1979)。Bradley(1940)首次提出坡缕石的晶体结构模型, 其晶体的理想化学式为:  $(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe}^{3+})_5[\text{Si}_8\text{O}_{20}] (\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 明确了坡缕石属于2:1型层链状晶体, 且3层结构中, 上下两层为Si—O四面体, 中间一层为 $(\text{Al Mg Fe})-\text{O}-(\text{OH})$ 八面体(康文韬等, 2002)。

收稿日期: 2005-01-07; 修订日期: 2005-06-02

基金项目: 中国科学技术大学高水平大学建设基金资助(Ky2001)

作者简介: 代伟伟(1979-), 女, 汉族, 硕士研究生, 环境科学专业, E-mail: ww.dai@mail.ustc.edu.cn; 联系作者: 刘义新, E-mail: liuyixin@ustc.edu.cn。

由于坡缕石粘土具有较大的比表面积,它的环境矿物学属性愈来愈受重视。为改善坡缕石粘土的表面性能,有前人用酸浸和加水热方式(Leboda *et al.*, 2001)处理坡缕石粘土,并用它作吸附剂、催化剂(Murray, 2000),比如用加钛坡缕石粘土作酸催化剂(Melo *et al.*, 2000),用坡缕石粘土作重金属污染土壤的改良剂(Alvarez\_Ayuso and Garcia\_Sanchez, 2003),用坡缕石粘土作有害元素吸附剂(Garcia\_Sanchez *et al.*, 1999),还用坡缕石粘土作钻井泥浆的增稠剂(Neaman and Singer, 2004)等等。已有研究均未涉及坡缕石粘土的全孔分布分析,而对其进行全孔分布分析,一方面可探知坡缕石粘土比表面积、表面性能变化的原因,另一方面,还因孔径联系和反映着粒径,对坡缕石粘土进行全孔分布分析可涉及到颗粒的均匀性及在其他复合材料中的尺寸适应性问题,有利于坡缕石粘土在其他复合材料领域的应用。为此,本研究以天然坡缕石粘土作对照,用盐酸、高温、甲醛迭加处理,对处理前后坡缕石粘土的孔径分布等理化性状进行对比研究,为拓展坡缕石粘土的应用领域和提高坡缕石粘土的应用效果提供实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料及其矿物组成

实验所用的天然坡缕石粘土来自安徽省明光市,为 $<37\text{ }\mu\text{m}$ 粉末,乳白色。用去离子纯净水浮悬除去杯底微量杂质( $<5\%$ ),选取上部浮悬部分在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥后进行改性处理。天然坡缕石粘土的XRD图谱如图1所示。

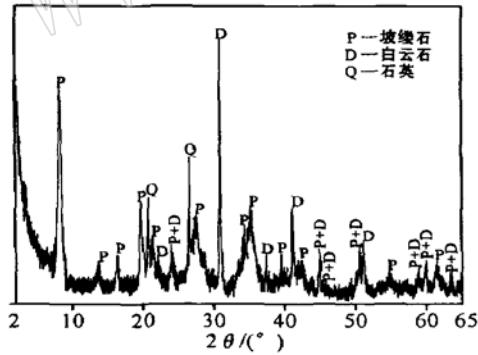


图1 天然坡缕石粘土的XRD图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of natural palygorskite

实验采用PHILIPS X' PERT PRO型XRD粉晶衍射仪,CuK $\alpha$ 靶辐射。分析图谱得出结果:当扫描衍射角处于 $2\sim65^{\circ}$ 变化范围时,天然坡缕石粘土中约含有63%的坡缕石、12%的石英、25%的白云石等[通过“反射力”方法,利用Martin Pozas(1975)报道的数值测算出来的]。因此天然坡缕石粘土的主要成分是坡缕石。

### 1.2 实验方法

天然坡缕石粘土(S4)改性实验步骤如下。盐酸溶液改性土(S1):将坡缕石粘土浸置于6 mol/L盐酸溶液(固液体积比是2:3),放置24 h,离心并用蒸馏水洗至中性(用AgNO<sub>3</sub>检验Cl<sup>-</sup>),于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥2 h,用玛瑙球磨30 min至微粉;酸浸+高温改性土(S2):将按上述方法酸浸后的坡缕石粘土于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥2 h,玛瑙球磨30 min至粉,放置于马弗炉内以 $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速度升至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 煅烧2 h;酸浸+高温+醛浸改性土(S3):将按上述方法酸浸+高温处理过的坡缕石粘土再置于甲醛溶液(1:1)中浸泡24 h,于 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下干燥2 h,玛瑙球磨30 min至粉。

### 1.3 分析测试

#### 1.3.1 扫描电镜观察表面形貌

将待测样品少许置于已喷金的小铜片上,在日立JSM\_6700F型场发射扫描电镜上观察改性前后坡缕石粘土的表面微观形貌,并拍摄电镜图片。

#### 1.3.2 红外光谱判断内部基团

取待测样品少许混合KBr压片,在原位池中预处理之后,用MAGNA\_IR750型傅立叶变换红外光谱仪对改性前后坡缕石粘土进行测定,观察其在 $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$ 波段区域的红外波谱。

#### 1.3.3 X荧光光谱测定化学组成

将待测样品少许倒入模具内,加入优级纯四硼酸锂混和,于298 MPa的压力下制成 $\varnothing 32\text{ mm}$ 的圆片,用XRF\_1800型X射线荧光光谱仪测定样品的化学组成。测试条件:端窗铑靶X射线管,管压/管流为60 kV/140 mA(max),功率4 kW。

#### 1.3.4 比表面积(SSA)和孔径分布测定

用万分之一的电子天平称取定量的样品,在OMNISORP系列\_100CX型比表面积及空隙分析仪上用N<sub>2</sub>吸附-脱附法测定样品的比表面积和孔径分布,用B.E.T.公式计算得出结果。

## 2 结果与讨论

### 2.1 处理前后的表面形貌分析

坡缕石粘土样品S1 S2 S3 S4的SEM表面形貌如图2所示,其放大倍数为2万倍。由图2可见,原土S4的晶束很长且相互聚集致密,显示出更多的是聚集体或晶束的集合,棒晶的性能难以发挥,坡缕石粘土的宏观表现差,比表面积不理想;经过处理的坡缕石粘土样品S1 S2和S3的晶束短而细(由于SEM实验前要对样品进行蒸金来提高其导电性,所以电镜下看到的晶束比实际的要稍微粗实一点)且相当松散。3种方法的处理使坡缕石粘土内部细长而致密有序的晶束被打断、破碎和分散,微晶表面粗糙度增大,可提高坡缕石粘土的有效比表面积,使坡缕石晶体独特的吸附和胶体性能得到充

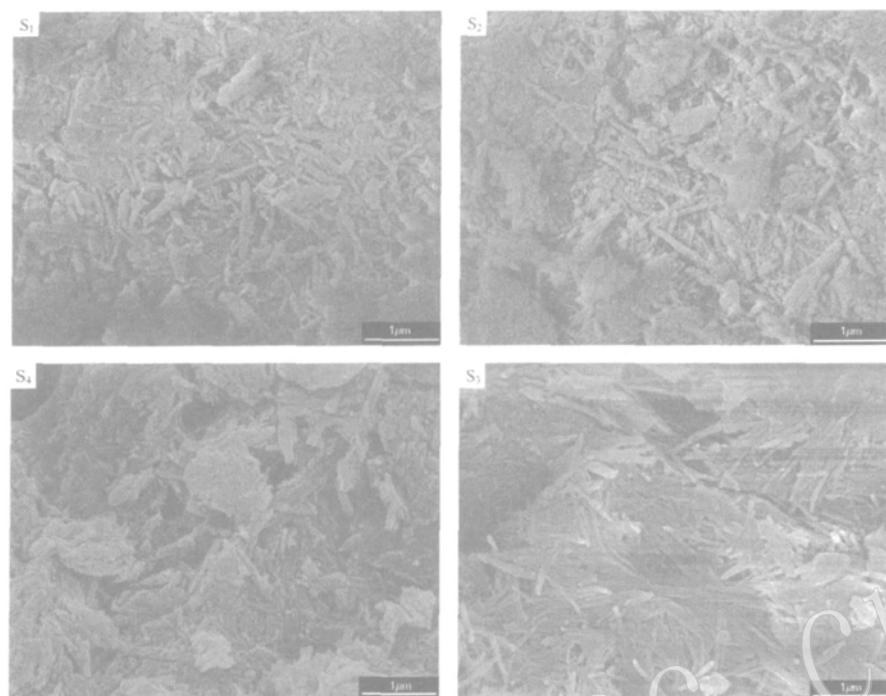


图2 坡缕石原土及改性土的SEM图

Fig. 2 SEM micrographs of natural and modified palygorskite

分发挥,但不同的方法对处理结果并无太大差异。

## 2.2 处理前后的结构基团分析

图3为4 000~400 cm<sup>-1</sup>波段范围内不同处理条件下坡缕石粘土样品S1、S2、S3、S4的FT\_IR谱图。本文坡缕石粘土的主要成分是坡缕石,其红外吸收光谱的特征波数是3 475~3 610,1 640~1 660,1 190,1 030,980,510,470 cm<sup>-1</sup>。由谱图可见,坡缕石的特征波数在谱图中都有出现。并且,进一步解析谱图可知,在高波段区域,4个样品在3 411~3 615 cm<sup>-1</sup>都出现一个很宽很强的峰,3 615 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰是与八面体配位并键合到晶格中不同金属阳离子(Mg、Fe)相连的羟基的伸缩振动引起的;3 582和3 550 cm<sup>-1</sup>处属于孔道中的配位水;3 413 cm<sup>-1</sup>处属于物理吸附水(沸石水)(Augsburger *et al.*, 1998)。

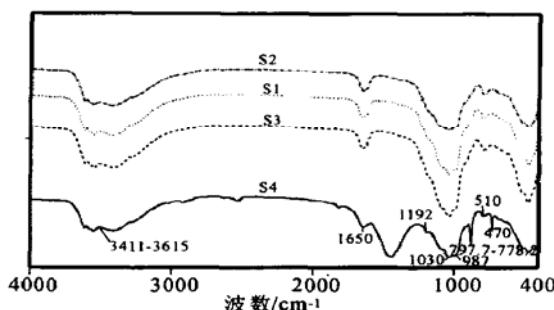


图3 坡缕石原土及改性土的红外光谱图

Fig. 3 FT\_IR patterns of natural and modified palygorskite

中波段区域1 641 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰属于配位水和吸附水分子的弯曲振动谱带,并且可能会出现不对称形态;两个特征波数1 030 cm<sup>-1</sup>和980 cm<sup>-1</sup>附近又宽又强的吸收峰属于内层Si—O—Si键的伸缩振动谱带(Melo *et al.*, 2000)。低波段区域470 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰属于Si—O—Si键的弯曲振动谱带(Vicente\_Rodriguez *et al.*, 1996),且证实有石英的存在,因为图中还有797.7和778.2 cm<sup>-1</sup>的双重态精细结构出现(Farmer, 1974),此结论和X射线衍射(XRD)结果一致。

值得注意的是,一些微量有机物,通常以一种长链的石蜡族物质存在,在2 919.9和2 843.4 cm<sup>-1</sup>处有两个很弱的吸收峰(Bain and Fraser, 1994),这些吸收峰只有在原土S4中出现,说明这些微量的有机物质在改性处理后已被去除。另外,从4个样品的FT\_IR谱图中还看出,样品S1、S2、S3与原土S4相比,明显减少了几个吸收峰:729.4,881.4,1 192.0,1 443.9,1 818.6 cm<sup>-1</sup>等,这是矿物中碳酸盐CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>的振动吸收峰(Huang and Keer, 1960)。这表明坡缕石粘土经过改性处理后杂质明显减少,特别是碳酸盐的去除效果显著。但这3种不同的处理方法效果非常接近。

## 2.3 处理前后主要化学成分的变化

为探究不同处理对坡缕石粘土中主要化学成分的影响,对4个样品进行了XRF分析,结果见表1。由表1可见,对坡缕石原土进行处理后,坡缕石粘土中的SiO<sub>2</sub>比原土增加23%~25%,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>约增加2%,硅铝比有所提高。经过计算得出,S1、S2、S3、S4的硅铝比(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)分别是:6.51、6.76、6.93、5.61。镁、钙、锰等杂质也被大量的除去,特别是钙离

子, 这可能与这些杂质在坡缕石粘土矿物中的存在形态有关。钙离子可能主要是以碳酸盐的形式存在的, 所以极易与盐酸反应, 从而导致钙转化为可溶态而被洗涤去除。处理后铁和铝的含量增加, 可能由于铁和铝都是坡缕石粘土的主要成分, 并且在 2:1 的层状结构中结合得很牢固, 所以很难去除。

表 1 坡缕石原土及改性土的 XRF 分析结果  $w_{\text{B}}/\%$ 

Table 1 XRF analyses of natural and modified palygorskite

样品	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{MgO}$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{TiO}_2$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{MnO}$
S1	71.38	10.97	8.76	5.78	0.44	1.52	1.01	0.08	0.04
S2	70.78	10.47	8.65	6.53	0.53	1.66	1.12	0.16	0.03
S3	72.46	10.45	8.66	5.36	0.40	1.52	1.01	0.07	0.03
S4	47.15	8.41	19.47	4.51	18.27	1.10	0.78	0.14	0.12

## 2.4 处理前后的 B.E.T. 比表面积和全孔分布研究

坡缕石粘土的结构特点为内部多孔道、表面多沟槽、比表面积及孔隙率都比较高(仰榴青, 1995)。坡缕石粘土的比表面积一般为  $60\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ , 改性之后高达  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  甚至更高(张国宇等, 2003)。所以, 大部分的阳离子、水分子和一定大小的有机分子均可直接被吸附进入孔道中。

本实验对坡缕石原土 S4 及其改性土 S1 S2 S3 4 个样品进行比表面积和全孔分布分析。采用容量法以氮气为吸附介质, 在液氮温度 77K 下进行吸附, 在 300℃下脱气 3~4 h, 其比表面积由 B.E.T. 方程得出。总孔容积由相对压力为  $p/p_0 = 0.95$  时的氮气吸附量转换为液氮的体积得到, 中孔容积为总孔容积减去相对压力  $p/p_0 = 0.1$  时氮气吸附量转换为液氮的体积(Girgis et al., 2002)。

坡缕石粘土处理前后的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线如图 4 所示。在相对压力  $< 0.45$  时, 坡缕石粘土发生的是单分子层吸附, 原土的吸附容量仅  $25 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{STP}}$  左右, 说明存在的微孔很少; 当相对压力  $> 0.45$  以后, 等温线上升很快, 并存在明显

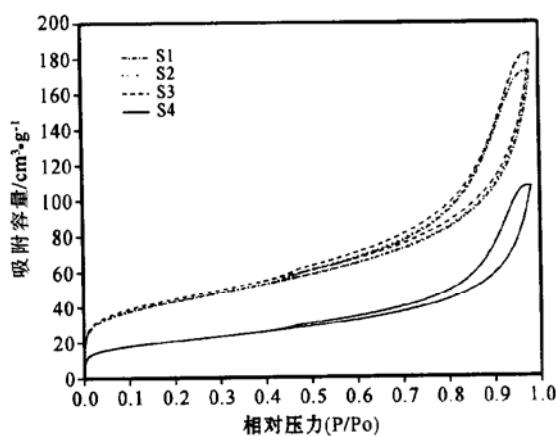
图 4 坡缕石原土及改性土的  $\text{N}_2$  吸附-脱附等温线

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms of natural and modified palygorskite

的吸附脱附回环, 说明坡缕石粘土中还存在中孔和大孔(严继民等, 1979)。另就处理土和原土相比, 吸附等温线有较大差异, 在相同压力下, 处理土的吸附容量成倍高于原土, 在相对压力  $< 0.45$  时, 吸附量达  $50 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{STP}}$ , 相对压力  $> 0.45$  时, 处理前后坡缕石粘土吸附量差异更为明显。由此说明经过处理的坡缕石粘土吸附性能得到了很大提高。但经 3 种方法处理坡缕石粘土的吸附等温线非常相似, 仅醛浸样品 S3、热处理样品 S2 相对 S1 稍大一些, 说明不同的处理方法其结果没有明显的差异。

样品的 DFT 全孔分布如图 5 所示。从图中可看出, 坡缕石粘土的 DFT 全孔分布出现了两个孔径的分布峰值,  $20 \text{ nm}$  左右的孔是坡缕石粘土颗粒与颗粒之间形成的不规则的假孔(与外表面积对应), 而  $2$  或  $3 \text{ nm}$  左右的孔是坡缕石粘土内部通道中的孔, 属于介孔(与内表面积对应)(陈天虎, 2003)。处理后坡缕石粘土的假孔分布峰值在  $17 \text{ nm}$ , 比原土对应的峰值  $22 \text{ nm}$  减小约  $5 \text{ nm}$ , 这必将引起处理前后比表面积的变化。处理前后坡缕石粘土的比表面积和孔结构数据见表 2。

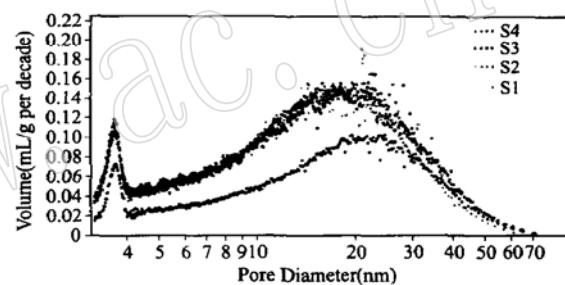


图 5 坡缕石原土及改性土的 DFT 全孔分布图

Fig. 5 Full hole distribution patterns of natural and modified palygorskite

通过  $\text{N}_2$  吸附法分析发现经过处理的坡缕石粘土比表面积确有显著提高, 是原土的 2 倍多, 总孔容积几乎增加 1 倍, 中孔容积从  $0.092 \text{ cm}^3/\text{g}$  增加到约  $0.15 \text{ cm}^3/\text{g}$ , 平均孔径减小约  $2\sim 3 \text{ nm}$ , 内部通道有所增加, 说明处理后坡缕石粘土的孔结构发生了明显变化。S4 的中孔率表面上比 S1 S2 S3 高, 实则是其总孔容积明显小的缘故。综合上述指标, 3 种不同方法处理结果差异不大, 但以 S3 处理相对突出一些。从 4 个样品的吸附等温线可看出, 其吸附等温线都属于第 II 类, 孔结构分布图说明 4 个样品中几乎都是介孔  $2\sim 50 \text{ nm}$ (Gregg and Sing, 1982), 大孔和微孔很少。

## 3 结 论

(1) 对天然坡缕石粘土的处理发现, 盐酸处理能有效去除坡缕石粘土矿物中不同含量的结构阳离子, 提高坡缕石粘土的硅铝比, 并且坡缕石粘土内部细长而聚集致密的晶束得到极大的破碎和分散, 杂质也明显减少, 特别是碳酸盐的去除效果显著; 比表面积和中孔容积都有明显的提高, 大孔、微孔

表2 坡缕石原土及改性土的比表面积和孔结构

Table 2 Surface area and pore structure of natural and modified palygorskite

样品编号	$S_{B.E.T.}/m^2 \cdot g^{-1}$	$p/p_0 = 0.95$ $N_2$ 吸附量/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$p/p_0 = 0.1$ $N_2$ 吸附量/ $cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{total}/cm^3 \cdot g^{-1}$	$V_{meso}/cm^3 \cdot g^{-1}$	平均孔径/nm	中孔率/%
S1	154.7	132.9	37.41	0.206	0.148	16.46	71.84
S2	155.6	136.8	37.76	0.212	0.153	17.60	72.17
S3	160.1	139.6	38.73	0.216	0.156	17.44	72.22
S4	73.36	77.01	17.67	0.119	0.092	19.29	77.31

容积减小, 处理后坡缕石粘土的孔结构发生了显著变化。

(2) 3种处理都有酸浸渍过程, 酸使坡缕石粘土得到纯化, 这是坡缕石粘土比表面积增加的原因之一。

(3) 处理后坡缕石粘土的假孔分布峰值为17 nm, 比原土对应的孔分布峰值22 nm减小5 nm, 孔径分布峰值的减小是比表面积增大的另一原因。由于孔径联系和反映着粒径, 所以孔径分布涉及到纳米颗粒的均匀性及在其他复合材料中的尺寸适应性问题。4个样品中的孔几乎都在介孔2~50 nm范围内, 这为坡缕石粘土在其他复合材料领域应用提供了有用信息。

(4) 3种不同处理方法对于坡缕石粘土的物化性能的影响差异不大, 说明了坡缕石粘土层链状结构对酸、热具稳定性。从实用角度出发, 笔者认为经盐酸处理后的坡缕石粘土无需再进行加热处理。另外, 一般的有机物处理坡缕石粘土(如甲醛浸渍), 即使在酸处理再加热处理基础上, 也不会显著改变坡缕石粘土的物化性能。其中是否因处理条件如时间、温度、处理强度等因素的影响, 有待进一步研究。

## References

- Alvarez\_Ayuso E and Garcia\_Sanchez A. 2003. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils[J]. Environmental Pollution, 125(3): 337~ 344.
- Augsburger M S, Strasser E, Perino E, et al. 1998. FTIR and Mössbauer investigation of a substituted palygorskite: Silicate with a channel structure[J]. Phys. Chem Solids, 59(2): 175~ 180.
- Bain D C and Fraser A R. 1994. An unusually interlayered clay mineral from the eluvial horizon of humus\_iron podzol[J]. Clay Minerals, 29(1): 69~ 76.
- Bradley W F. 1940. The structure scheme of attapulgite[J]. Am. Mineral., 25(6): 405~ 410.
- Chen Tianhu. 2003. Nanometer Scale Mineralogy and Geochemistry of Palygorskite Clays in the Border of Jiangsu and Anhui Province[D]. Hefei University of Technology, 103~ 105(in Chinese).
- Farmer V C. 1974. The Infrared Spectra of Minerals[M]. London: Mineralogical Society, 331~ 365.
- Garcia\_Sanchez A, Alastuey A and Querol X. 1999. Heavy metal adsorption by different minerals: application to the remediation of polluted soils[J]. Science of the Total Environment, 242(1~ 3): 179~ 188.
- Girgis B S, Yunis S S and Soliman A M. 2002. Characteristics of activated carbon from peanut hulls in relation to conditions of preparation [J]. Materials Letters, 57(1): 164~ 172.
- Gregg S J and Sing K S W. 1982. Adsorption, Surface area, and Porosity[M]. London: Academic Press, 286.
- Huang C K and Keer P F. 1960. Infrared Study of the Carbonate Minerals[J]. Am. Miner., 45: 311~ 324.
- Kang Wentao, Wu Long and Shen Ningxiang. 2002. Study on dispersion and mechanical properties of epoxy resin/attapulgite composites[J]. China Plastics, 16(10): 29~ 30(in Chinese).
- Leboda R, Chodorowski S and Skubiszewska\_Zieba J. 2001. Effect of the carbonaceous matter position on the textural and surface properties of complex carbon\_mineral adsorbents prepared on the basis of palygorskite[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 178(1~ 3): 113~ 128.
- Martín Pozas J M. 1975. In Difracción de muestras policristalinas. Método de Debye-Scherrer, IUCE[D]. University of Valladolid: Valladolid (Spain).
- Melo D M A, Ruiz J A C, Melo M A F, et al. 2000. Preparation and characterization of terbium palygorskite clay as acid catalyst[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 38(2~ 3): 345~ 349.
- Murray H H. 2000. Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview[J]. Applied Clay Science, 17(5~ 6): 207~ 221.
- Neaman A and Singer A. 2004. Possible use of the Sacalum(Yucatan) palygorskite as drilling muds[J]. Applied Clay Science, 25(1~ 2): 121~ 124.
- Serratosa J M. 1978. Surface properties of fibrous clay minerals(palygorskite and sepiolite), developments in sedimentology[J]. International clay conference, 27: 99~ 109.
- Van Olphen H and Fripat J J. 1979. Data Handbook for Clay Materials and Other Non\_Metallic Minerals[M]. Oxford: Pergamon Press, pp343.
- Vicente\_Rodriguez M A, Suarez M, Banares\_Munoz M A, et al. 1996. Comparative FT\_IR study of the removal of octahedral cations and structural modifications during acid treatment of several silicates[J]. Spectrochimica Acta Part A, 52(13): 1685~ 1694.
- Yan Jimin and Zhang Qiyuan. 1979. Adsorption and Coacervation: Solid Surface and Pore[M]. Beijing: Science Press, 113~ 117 (in Chinese).
- Yang Liuqing. 1995. Study on Chinese attapulgites[J]. Journal of University of Science and Technology of Jiangsu, 16(1): 58 (in Chinese).
- Zhang Guoyu and Wang Peng. 2003. Attapulgite clay and its applications to water treatment[J]. Industrial Water Treatment, 23(4): 2 (in Chinese).

## 附中文参考文献

- 陈天虎. 2003. 苏皖凹凸棒石粘土纳米尺度矿物学及地球化学[D]. 合肥工业大学, 103~ 105.
- 康文韬, 武龙, 沈宁祥. 2002. 环氧树脂/凹凸棒土复合材料的分散和力学性能研究[J]. 中国塑料, 16(10): 29~ 30.
- 严继民, 张启元. 1979. 吸附与絮凝: 固体表面与孔[M]. 北京: 科学出版社, 113~ 117.
- 仰榴青. 1995. 国产凹凸棒土的研究[J]. 江苏理工大学学报, 16(1): 58.
- 张国宇, 王鹏. 2003. 凹凸棒石粘土及在水处理中的应用[J]. 工业水处理, 23(4): 2.