

国家自然科学基金

# 混维凹凸棒石黏土应用现状与前景展望

卢予沈<sup>1,2</sup>, 卞斌<sup>1,2</sup>, 惠爱平<sup>1,2</sup>, 杨芳芳<sup>1,2</sup>, 王爱勤<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院兰州化学物理研究所甘肃省黏土矿物应用研究重点实验室, 甘肃 兰州 730000;  
2. 中国科学院兰州化学物理研究所环境材料与生态化学生物学发展中心, 甘肃 兰州 730000

中图分类号: TD985 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)01-0001-13  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.07.018

**摘要** 混维凹凸棒石黏土的主要矿物成分是凹凸棒石, 还含有伊利石、绿泥石、高岭石和伊蒙混层黏土等, 大多呈现砖红色、灰色或土黄色。由于共存矿物组成相对复杂和色泽较深, 混维凹凸棒石黏土过去常常被认为是低品位矿, 不具备工业应用价值。随着高纯凹凸棒石黏土资源的快速消耗, 自然界中储量更大的混维凹凸棒石黏土高值利用受到了重视。介绍了混维凹凸棒石黏土中黏土矿物含量差异、棒晶发育和类质同晶取代等主要特征, 系统总结了在环境污染吸附、土壤改良与修复、功能复合材料及其结构演化等方面的应用研究现状, 从工业潜在应用角度展望了未来研究的重点方向, 以期为我国混维凹凸棒石黏土的高效利用提供新视角。

**关键词** 混维凹凸棒石黏土; 特征; 应用; 功能材料; 黏土矿物转化

## 引言

凹凸棒石(又名坡缕石)是一种具有规整孔道( $0.37\text{ nm} \times 0.64\text{ nm}$ )和一维棒晶(长约 $1\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ , 直径约 $20\sim 70\text{ nm}$ )形貌的含水富镁铝硅酸盐黏土矿物。凹凸棒石黏土是以凹凸棒石为主要矿物成分的黏土。从20世纪80年代以来, 我国凹凸棒石黏土应用研究和产业发展经历了起步、仿制和自主创新等阶段, 围绕资源分布、矿物组成、理化性质、表面改性和功能应用等方面开展了大量研究工作并取得长足进展<sup>[1]</sup>。近年来, 随着矿物学与化学、材料学、环境科学等多

学科的交叉融合, 有效促进了凹凸棒石从脱色剂、干燥剂、增稠剂、土壤修复、肥料助剂等传统应用领域逐步拓展到储能材料<sup>[2]</sup>、生物医学材料<sup>[3]</sup>、智能传感材料<sup>[4]</sup>、功能涂层<sup>[5]</sup>、防腐材料<sup>[6]</sup>、屏蔽材料<sup>[7]</sup>和催化材料<sup>[8]</sup>等高端应用领域, 进一步凸显了凹凸棒石的载体性能和增韧补强性能(图1)。作者团队发展了“对辊处理—制浆提纯—高压均质—乙醇交换”一体化工艺, 解决了凹凸棒石棒晶束解离过程中棒晶损伤和干燥过程中棒晶二次团聚的技术难题, 实现了从矿物材料到纳米材料的根本性转变<sup>[9]</sup>, 为应用导向的纳米功能材料构筑和高效利用奠定了基础<sup>[10]</sup>。

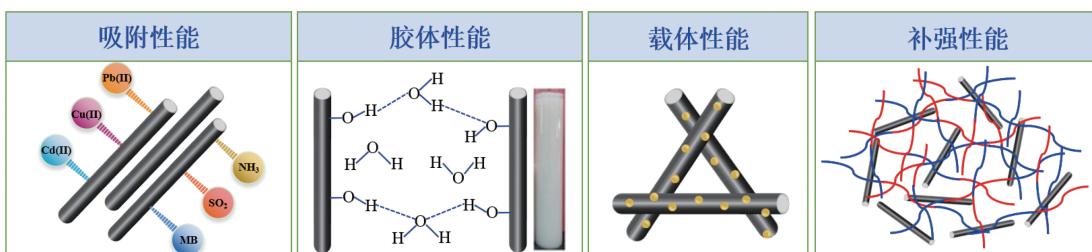


图1 凹凸棒石的吸附性能、胶体性能、载体性能和补强性能示意图

Fig. 1 Schematic illustration of adsorption, colloidal, carrier and reinforcing properties of attapulgite

收稿日期: 2022-10-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(22105212); 甘肃省自然科学基金项目(21JR7RA079、22JR5RA104); 甘肃省重大专项“揭榜挂帅”项目(21ZD2JA002)

作者简介: 卢予沈(1995—), 男, 河南沈丘人, 博士, 特别研究助理, 主要从事矿物功能材料研究, E-mail: yslu17@licp.ac.cn。

通信作者: 王爱勤(1963—), 男, 甘肃民勤人, 研究员, 主要从事矿物功能材料研究, E-mail: aqwang@licp.ac.cn。

火山喷发沉积成因形成的凹凸棒石通常具有高长径比和矿物组成较为单一等特征<sup>[1]</sup>, 目前国内外的研究主要集中在该类高纯矿物。近年来, 随着优质黏土矿物资源的快速消耗, 自然界中储量更大的湖相沉积成因混维黏土矿物高效和高值利用受到了高度关注。研究表明, 一维凹凸棒石和二维伊利石等黏土矿物共存时在高分子材料增韧补强方面有独特优势<sup>[11-12]</sup>。因此, 需要从新视角再认识混维凹凸棒石黏土的工业价值。为此, 本文介绍了混维凹凸棒石黏土的主要特征, 系统总结了应用研究现状, 从工业潜在应用角度展望了未来应用研究的重点方向, 以期为我国混维凹凸棒石黏土的高效利用提供有益参考。

## 1 矿石矿物特征

早期国内将凹凸棒石含量大于 10% 的矿物集合体皆称为凹凸棒石黏土矿石<sup>[13]</sup>, 并根据矿石中黏土矿物及伴生矿物含量, 将火山喷发沉积成因苏皖凹凸棒石黏土矿石的自然类型划分为 5 类: (1)凹凸棒石黏土: 凹凸棒石含量  $\geq 50\%$ , 其他矿物含量  $< 50\%$ ; (2)白云石凹凸棒石黏土: 白云石含量  $\geq 50\%$ , 其他矿物含量  $< 50\%$ ; (3)硅质凹凸棒石黏土: 硅质矿物含量  $\geq 50\%$ , 其他矿物含量  $< 50\%$ ; (4)混合黏土: 无一种矿物含量  $\geq 50\%$ , 蒙脱石 + 凹凸棒石含量  $\geq 50\%$ ; (5)蒙脱石黏土: 蒙脱石含量  $\geq 50\%$ , 其他矿物含量  $< 50\%$ 。最近, 徐帆等<sup>[14]</sup>系统开展了内陆咸水湖相沉积成因甘肃临泽正北山凹凸棒石黏土矿物学及形成机制研究, 根据共存黏土矿物、碳酸盐和硫酸盐矿物相对含量, 将矿石划分为 5 类: (1)凹凸棒石黏土: 伊利石、绿泥石或伊蒙混层矿物等含量低于 10%, 碳酸盐和石膏含量一般低于 10%; (2)伊利石型凹凸棒石黏土: 伊利石为主要共存黏土矿物, 含量高于 10%, 碳酸盐和石膏含量低于 5%; (3)碳酸盐型凹凸棒石黏土: 矿石中伴生碳酸盐含量介于 10%~20%, 伊利石等其他黏土矿物含量一般低于 10%, 石膏含量低于 5%, 如果矿石中碳酸盐含量高于 20%, 为富碳酸盐型凹凸棒石黏土; (4)富石膏型凹凸棒石黏土: 凹凸棒石含量高于 10%, 石膏含量高于 10%; (5)石膏矿石: 主要组成矿物为石膏, 其他矿物含量低于 20%。目前在国内工业规模化实际应用中, 无论是火山喷发沉积成因, 还是湖相沉积成因, 从凹凸棒石黏土矿利用角度基本是以第一种分类为主。

在过去的文献报道中, 常常将以凹凸棒石为主要黏土矿物且含量低于 50% 的矿称为低品位凹凸棒石黏土 (low-grade attapulgite clay) 或富凹凸棒石黏土 (attapulgite-rich clay)<sup>[15-16]</sup>。事实上, 在以凹凸棒石为主要黏土矿物的天然矿中, 除一维凹凸棒石含量最高外 (不一定大于 50%), 还含有不同量的二维伊利石、绿泥石、高岭石和伊蒙混层黏土等, 同时部分矿还含有颗粒状的碳酸盐等矿物。从应用矿物学和矿物材料

学的角度, 为了充分反映矿物维度和应用属性, 近期我们将具有潜在工业利用价值的该类矿统称为混维凹凸棒石黏土<sup>[17]</sup>。

### 1.1 黏土矿物含量具有地域特征

混维凹凸棒石黏土具有鲜明的地域特征。任珺等<sup>[18]</sup>对甘肃地区 4 个典型混维凹凸棒石黏土矿点分析表明, 不同矿点黏土矿物的含量差别较大。甘肃临泽杨台洼矿凹凸棒石含量最高, 达 34.9%; 甘肃靖远高湾矿凹凸棒石含量最低, 为 19.3%, 绿泥石、白云石、石膏、蒙脱石和云母的含量均低于 10%。张帅等<sup>[17]</sup>对临泽县杨台洼滩盆地中白杨河组地层上部矿物成分分析表明, 9 个样品中黏土矿物成分主要是凹凸棒石和伊利石, 还含有一定量的绿泥石、高岭石和伊蒙混层黏土矿物, 矿物成分中还含有石英、长石、方解石、白云石和石膏等其他矿物。徐帆等<sup>[14]</sup>对甘肃临泽正北山典型矿层剖面的矿石样品分析表明, 各矿层中矿物组成皆有石英, 凹凸棒石含量在 10.31%~37.93% 之间, 伊利石含量在 2.02%~12.48% 之间, 伊蒙混层矿物含量在 2.24%~9.61% 之间, 高岭石、绿泥石以及蒙脱石含量均未超过 1.00%。

### 1.2 棒晶形貌有明显差别

徐帆等<sup>[14]</sup>对甘肃临泽正北山典型矿层剖面矿石样品的扫描电镜观察显示(图 2), 凹凸棒石单根纤维直径介于 15~35 nm 之间, 形貌有长纤维和短纤维。根据纤维变形及集合体形态进一步分为纤维平直、变形弯曲程度低的束状(图 2c)和纤维多弯曲变形甚至卷曲的席状(图 2h), 石英等碎屑颗粒多充填于凹凸棒石纤维束的空隙(图 2c), 片状颗粒多与凹凸棒石纤维席堆叠共存(图 2h)。短纤维长度一般小于 1 μm, 纤维较为平直, 罕见卷曲形态, 多为几根平行纤维聚集形成棒状(图 2a、b、d~g)。根据其共存的矿物组成可分为两种: 一种为与白云石、石膏等矿物共存的短纤维, 白云石多为自形、半自形形态, 且有的颗粒具有溶蚀结构(图 2e~g); 另一种为与碎屑石英和长石杂乱、无序堆积的短纤维(图 2a、d), 且发现有片状颗粒形成片丝复合体(图 2b)。由此可见, 共存矿物显著影响凹凸棒石的棒晶发育, 从而影响其工业化应用性能。

张帅等<sup>[17]</sup>对尺寸约为 1 cm 大小的甘肃临泽杨台洼滩盆地样品新鲜面进行了扫描电镜观察。从图 3 可看出, 凹凸棒石晶体主要呈细棒状, 不同排列方向的棒晶相互缠绕交织在一起。棒晶的长度介于 1~3 μm, 宽度约为 0.05 μm, 棒晶发育较好。凹凸棒石与其他片状形貌的黏土矿物堆叠混杂在一起(KX-4 和 KX-5), 或附着在其他矿物表面(KX-4)。但具片状形貌的黏土矿物边缘多为浑圆状, 反映其经历了河流搬运过程中的撞击和磨蚀, 说明这些具片状形貌的伊利石、绿

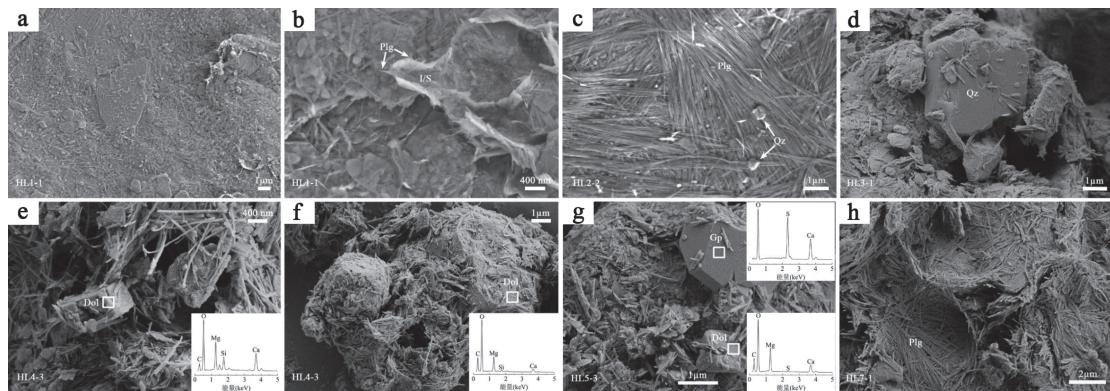


图2 甘肃临泽正北山样品的扫描电镜图像(Plg. 斜长石; Qz. 石英; Dol. 白云石; Gp. 石膏; I/S. 伊蒙混层矿物<sup>[14]</sup>)

Fig. 2 Scanning electron microscope images of samples from the Zhengbeishan located in Linze County, Gansu Province (Plg. plagioclase; Qz. quartz; Dol. dolomite; Gp. gypsum; I/S. illite/smectite mixed-layer mineral<sup>[14]</sup>)

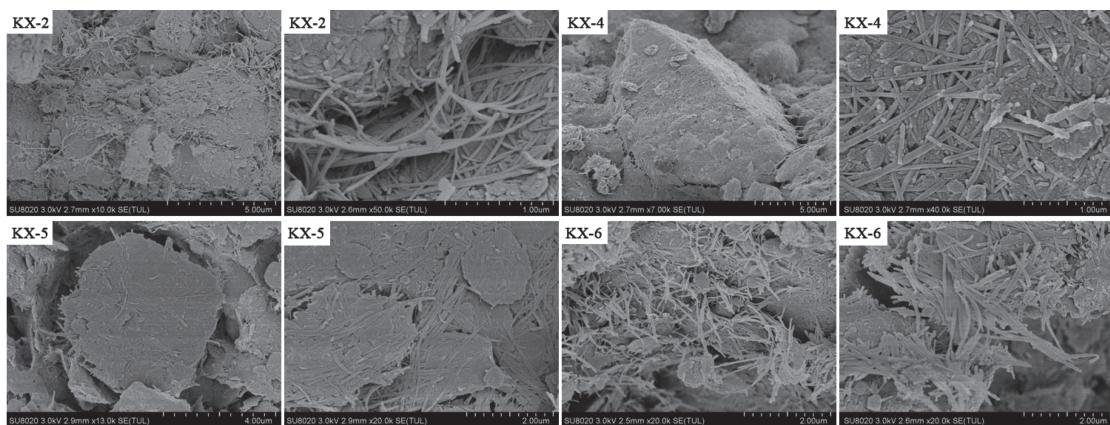


图3 甘肃临泽杨台洼滩盆地自上而下不同高度样品新鲜面的扫描电镜图像(KX-2: 顶部, KX-6: 底部)<sup>[17]</sup>

Fig. 3 Scanning electron microscope images of fresh surface of samples with different heights from top to bottom in Yangtaiwaitan Basin, Linze, Gansu Province (KX-2: Top, KX-6: bottom)<sup>[17]</sup>

泥石和高岭石等黏土矿物多为碎屑成因。由于研究地层形成于新近纪时期, 埋藏较浅, 构造简单, 不具备由蒙脱石向伊利石转化的条件。因此, 样品中的伊蒙混层黏土是伊利石在搬运过程中和沉积在湖盆后, 其部分片层间被  $\text{Na}^+$  或  $\text{Ca}^{2+}$  占据形成。

### 1.3 普遍存在类质同晶取代现象

理想的凹凸棒石晶体应该是三八面体矿物, 理论结构式为  $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot (\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 其中八面体的所有位置都应被  $\text{Mg}^{2+}$  占据。然而由于类质同晶取代效应, 某些三价阳离子(例如  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ )会取代八面体位点的  $\text{Mg}^{2+}$ , 因而大自然形成的凹凸棒石多以二八面体或二八面体与三八面体过渡态形式存在<sup>[19-21]</sup>。混维凹凸棒石黏土由于凹凸棒石八面体层中部分位置被  $\text{Al}^{3+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  等取代, 同时赤铁矿等以结晶态或无定型态共生在矿物中, 因而这些矿物大多呈现砖红色或土黄色。作者在甘肃临泽正北山开茂、凯西矿区、羊台山矿区和地脉通矿点取样, 进行了组成分析和形貌观察。从外观色泽看(图4), 不同矿点混维凹凸棒石黏土的颜色存在明显差异, 开茂灰层6 m深矿样呈现灰黄色, 开茂红层矿样呈

现橙红色, 凯西矿样呈现砖红色, 羊台山矿样呈现灰黄色, 且有层状条纹, 地脉通矿样呈现砖红色。由此可见, 由于凹凸棒石八面体中不同金属离子类质同晶取代量或位置不同以及共生的铁氧化物等含量和种类不同, 混维凹凸棒石黏土矿呈现色泽多样性, 这也是不同矿点混维凹凸棒石黏土性能差异和制约工业化规模应用的重要原因<sup>[2]</sup>。

## 2 应用研究现状

长期以来, 业界普遍认为混维凹凸棒石黏土共存矿物相对复杂且色泽杂, 高值化应用难度较大。近年来, 不同学科的研究者从各自专业角度开展了相关研究工作, 积极挖掘混维凹凸棒石黏土的实际应用潜力, 使其在污染物吸附、土壤改良、肥料载体、催化剂载体和结构性转白及其功能应用等方面取得了长足进展。需要特别指出的是, 由于对混维凹凸棒石黏土特征认识的相对滞后, 没有关注混维凹凸棒石黏土的矿物学属性, 同时缺失对该类矿物的统一命名。为此, 本文将以湖相沉积成因凹凸棒石黏土为研究对象的文献都归类为混维凹凸棒石黏土。

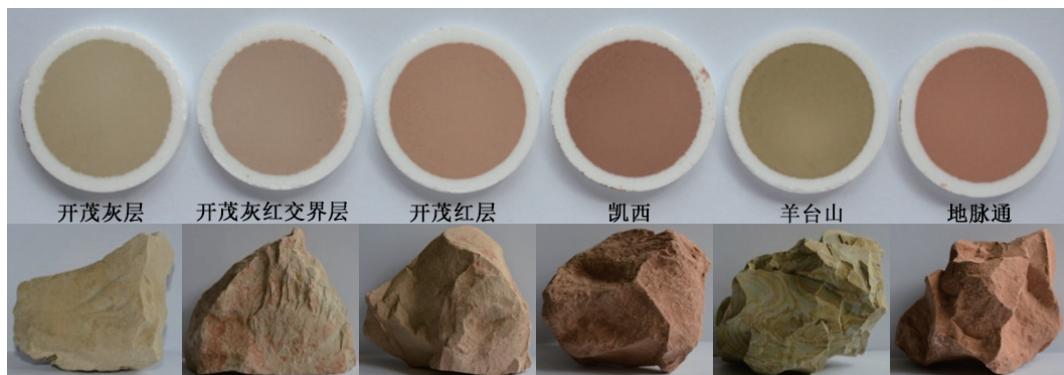


图 4 临泽开茂灰层、开茂灰红交界层、开茂红层、凯西、羊台山和地脉通混维凹凸棒石黏土矿数码照片<sup>[22]</sup>

Fig. 4 Digital photos of mixed-dimensional attapulgite clay of Kaimao gray layer, Kaimao gray-red junction layer, and Kaimao red layer, as well as Kaixi, Yangtaishan and Dimintong deposits in Linze County, Gansu Province, China<sup>[22]</sup>

## 2.1 污染物吸附

由于具有结构性负电荷和表面硅醇基团, 混维凹凸棒石黏土可直接用于吸附阳离子型环境污染物, 同时通过物理化学改性也可用于去除阴离子型污染物。Zhang 等<sup>[23]</sup>对比研究了国内不同地区凹凸棒石对亚甲基蓝(MB)的吸附性能, 发现具有二八面体结构的江苏盱眙凹凸棒石对 MB 的吸附容量为 158.03 mg/g, 具有三八面体结构的安徽明光凹凸棒石和共存多种矿物的甘肃混维凹凸棒石黏土对 MB 的吸附容量分别为 77.92 和 98.34 mg/g, 说明混维凹凸棒石黏土的吸附能力介于二八面体结构和三八面体结构凹凸棒石之间。张秀丽等和秦好静等证实甘肃混维凹凸棒石黏土和安徽明光凹凸棒石对低浓度氨氮(10 mg/L)吸附容量接近, 分别为 4.06 和 4.54 mg/g<sup>[24]</sup>, 而对 Mn<sup>2+</sup>的吸附容量分别为 8.80 和 11.64 mg/g<sup>[25]</sup>。张珊等<sup>[26]</sup>评估了混维凹凸棒石黏土对梨汁中棒曲霉素的吸附效果, 对初始浓度为 3 μg/mL 棒曲霉素的吸附量和吸附率可分别达到 510.07 μg/g 和 70.57%。

采用酸浸、碱浸和煅烧等方法处理混维凹凸棒石

黏土可进一步提升其吸附性能和适用范围。张媛等<sup>[27]</sup>采用质量分数 15% 的 HCl 酸活化处理, 发现会宁混维凹凸棒石黏土对 MB 的吸附量达到 89.48 mg/g, 较原土提高 54.20%。刘宇航等<sup>[28]</sup>分别采用 2 mol/L 的 NaOH 溶液和 350 °C 活化处理, 发现临泽混维凹凸棒石黏土对 100 mg/L MB 的去除率从 58.65% 分别提高到 85.34% 和 81.32%。苏军霞等<sup>[29]</sup>在酸处理、热活化提纯混维凹凸棒石黏土的基础上, 对其进行 3-氨基丙基三甲氧基硅烷(APTMS)修饰并引入西弗碱结构, 修饰改性后对 100 mg/L 含氟废水的去除率达 95%, 且具有良好的循环使用性能。谢刚等<sup>[30]</sup>采用十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)对混维凹凸棒石黏土(MDA)进行有机改性并负载纳米零价铁(nZVI), 随反应时间延长, 纳米零价铁在混维凹凸棒石黏土表面均匀负载(图 5), 该复合吸附剂(nZVI/OTAC/MDA)对水溶液中双酚 A 的吸附容量可达 13.40 mg/g。

混维凹凸棒石黏土对重金属离子也具有一定的吸附能力<sup>[31-32]</sup>。Huang 等<sup>[33]</sup>系统评估了盐酸处理(A-MDA)、500 °C 煅烧(T-MDA)和 MgO 水热负载混维凹凸棒石黏土(MgO-MDA)去除水溶液中 Cd<sup>2+</sup>和 Pb<sup>2+</sup>

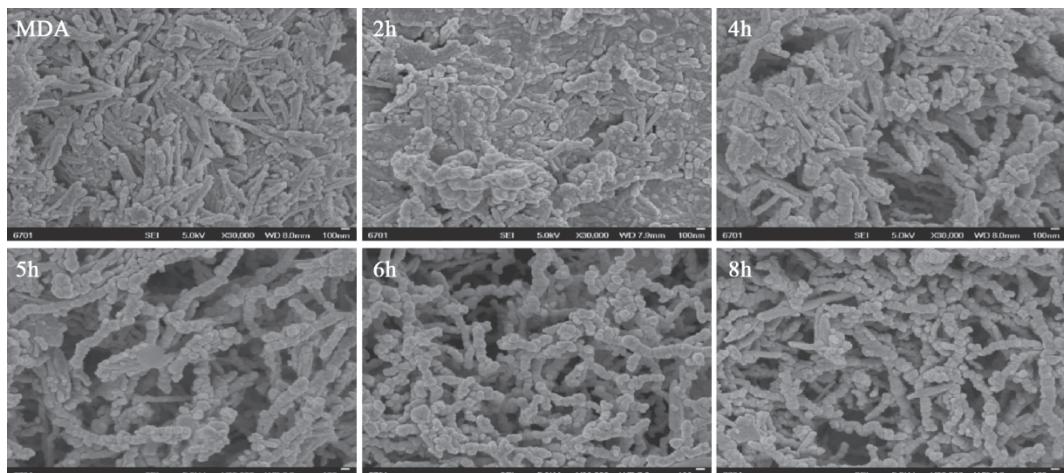


图 5 混维凹凸棒石黏土(MDA)和不同反应时间制得 nZVI/OTAC/MDA 的扫描电镜照片<sup>[30]</sup>

Fig. 5 Scanning electron microscope images of mixed-dimensional attapulgite clay (MDA) and nZVI/OTAC/MDA prepared with different reaction time<sup>[30]</sup>

的能力, 发现 A-MDA、T-MDA 和 MgO-MDA 对  $Pb^{2+}$  的最大吸附量分别为 43.5、53.9 和 127.6 mg/g, 对  $Cd^{2+}$  的最大吸附量分别为 10.9、11.2 和 25.3 mg/g。在混维凹凸棒石黏土表面包覆非晶态的  $Al(OH)_3$ <sup>[34]</sup>、nZVI<sup>[35]</sup> 等金属或金属化合物, 可提升对重金属离子的吸附能力。在  $Fe_3O_4$ /混维凹凸棒石黏土表面原位合成聚苯胺(PANI), 可持续提升对重金属离子  $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$  和  $Ni^{2+}$  的吸附能力<sup>[36]</sup>。采用质量分数 5% 盐酸活化 24 h 后再浸入到质量分数 20% 的 NaCl 溶液中得到钠化混维凹凸棒石黏土, 通过与  $H^+$  和  $Na^+$  进行离子交换以及表面诱导沉淀可去除核废料  $Eu^{3+}$ <sup>[37]</sup>、 $Th^{4+}$ <sup>[38]</sup> 和  $Co^{2+}$ <sup>[39]</sup> 等。采用自组装法将壳聚糖装载到混维凹凸棒石黏土表面制备的复合材料, 通过与含氧官能团键合可去除核素  $U^{6+}$ <sup>[40]</sup>。在此基础上, 进一步引入磁性  $Fe_3O_4$  粒子, 在预浓缩  $U^{6+}$  离子后可方便分离<sup>[41]</sup>。

## 2.2 土壤改良与修复

混维凹凸棒石黏土具有一定的吸附性、分散性、缓释性和交换性<sup>[42]</sup>, 并富含 Fe、Mn、Cr、V、Ti、Cu、Ni、Co、Zn、Mo、Se、Sn、I、Sr、B、Li、Ag、F、Cl 等动植物所必需和有益的微量元素<sup>[43]</sup>, 使其在调节土壤团粒结构的同时释放微量元素。柴宗越等<sup>[44]</sup> 将混维凹凸棒石黏土作为草莓栽培基质的配料, 研究表明基质铵态氮、硝态氮、有效磷和速效钾含量随混维凹凸棒石黏土添加量的增加而显著增加。当添加量为 20% 时, 草莓维生素 C 含量增加且增产 11.97%。毛森煜和魏周秀<sup>[45]</sup> 也报道了添加混维凹凸棒石黏土对蔬菜的增产作用。结果表明, 常规施肥+混维凹凸棒石黏土 3 750 kg/hm<sup>2</sup>, 西蓝花产量较常规施肥增产 9.49%, 土壤阳离子交换容量的增加幅度超过 5%。此外, 混维凹凸棒石黏土中伴生的方解石、白云石、石膏等矿物, 可以通过溶解释放  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  并与  $H^+$  交换提高土壤的 pH 值和可交换离子含量, 改良酸性土壤。Yuan 等<sup>[46]</sup> 研究证实临泽混维凹凸棒石黏土的酸中和能力达到 2 150 mmol/kg。

混维凹凸棒石黏土还可以作为肥料缓释剂或农药载体。刘学周等<sup>[47]</sup> 研究发现混维凹凸棒石黏土施入后增加了土壤的阳离子交换量, 增强了土壤对铵离子的吸附。由于混维凹凸棒石黏土本身也能对  $NH_4^+$  和  $NH_3$  进行物理化学吸附, 故土壤中尿素氨的挥发损失和淋溶损失大幅减少, 无机氮含量增加。雒军等<sup>[48]</sup> 认为混维凹凸棒石黏土的肥料缓释效应可提供当归生长根系膨大期对营养元素的需求, 提升叶片净光合速率, 提高植株地上部分生物量, 并促使根干物质积累期营养提前从地上部分向地下根部转移和积累, 提高当归药材主要药效成分总阿魏酸(阿魏酸和阿魏酸松柏酯之和)的含量。Liu 等<sup>[49]</sup> 采用混维凹凸棒石黏土共混解淀粉芽孢杆菌 FZB42 制成生物防治剂, 有效

抑制了当归草根腐病的发生。Rafiq 等<sup>[50]</sup> 采用混维凹凸棒石黏土与牦牛粪共热解生产黏土生物炭, 用于改良西藏牧场土壤环境。混维凹凸棒石黏土的引入增加了碳材料的稳定性、表面积和孔体积, 使生物炭表面具有更高的 C/O 官能团( $-C-OH$ 、 $C-O-C=$ 、 $C-O-R$  和  $-COOH/O=C-O$  等)浓度、较高的多氧化态 Fe/O/S 纳米粒子含量, 这些特性可显著增加有益微生物的丰度, 从而改善土壤中的养分循环和可用性。

利用混维凹凸棒石黏土形成三维网络复合材料, 可增强吸水树脂的凝胶强度、改善网络结构的规整性、提高耐盐性和反复使用性能, 得到高性能和低成本的高吸水树脂<sup>[51-52]</sup>。Zhang 等<sup>[53]</sup> 以混维凹凸棒石黏土和丙烯酰胺为原料, 以  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂、过硫酸铵为引发剂, 通过自由基聚合制备了耐盐性高吸水树脂。系统研究了酸活化、十六烷基三甲基溴化铵有机改性以及混维凹凸棒石黏土含量对高吸水树脂在蒸馏水和各种盐溶液中的吸水性。结果表明, 掺杂质量分数 10% 有机改性混维凹凸棒石黏土的高吸水树脂在蒸馏水中的吸水倍率从 2 140 g/g 提高到 2 800 g/g, 在质量分数 0.9% NaCl 溶液中的吸水倍率从 100 g/g 提高到 121 g/g。在聚合过程中引入腐殖酸钠等可以进一步构建缓释型复合高吸水树脂, 通过释放营养物质有效促进植物的生长<sup>[54]</sup>。

混维凹凸棒石黏土在重金属土壤污染修复方面也得到了应用。一方面, 可以通过凹凸棒石自身的吸附、离子交换、络合和静电作用等固定或钝化重金属离子<sup>[55]</sup>。另一方面, 可以通过方解石、石膏等伴生矿物的溶解形成碱性微沉淀固定重金属离子, 进而降低重金属离子的生态毒性和生物有效性。任珺等<sup>[56]</sup> 评估了甘肃不同地区混维凹凸棒石黏土对 Cd 污染土壤的钝化修复效果。其中, 临泽混维凹凸棒石黏土可提升 Cd 在土壤中的稳定性, 当施加量为 60 g/kg 时可显著抑制玉米对土壤中 Cd 的吸收和 Cd 从地下部分向地上部分的转移<sup>[57]</sup>。利用活化<sup>[58]</sup>、无机改性<sup>[59-60]</sup> 和有机改性<sup>[61]</sup> 可进一步提升对金属离子的钝化效果。此外, 与土壤调理剂<sup>[62]</sup> 或其他土壤钝化剂混合使用<sup>[63]</sup>, 对重金属污染土壤的钝化效果和促植物生长效果更佳。

## 2.3 无机-无机功能复合材料

在混维凹凸棒石黏土上负载无机物可赋予其功能性<sup>[64]</sup>。刘辉等<sup>[65]</sup> 发现 2 mol/L  $H_2SO_4$  于 90 °C 处理 60 min 后的混维凹凸棒石黏土可使汽油中硫含量从 280  $\mu g/g$  降到 54.43  $\mu g/g$ , 脱硫率达到 80.56%。王青宁等<sup>[66]</sup> 在提纯改性混维凹凸棒石黏土上引入 Fe 系和 Ag 系金属化合物制备脱硫剂, 对汽油中噻吩化合物脱硫率为 67.00%, 相比于原矿提高了 18.40%。俞树荣等<sup>[67]</sup> 将临泽混维凹凸棒石与 CaO 复合, 用于吸附催化脱硫, 对  $SO_2$  硫容最大可达 17.12%。李澜等<sup>[68]</sup> 以混维

凹凸棒黏土为载体, 淀粉糖苷非离子表面活性剂为分散剂, 负载纳米氧化铁( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )为活性组分制备脱硫剂, 在常温常压下脱除  $\text{H}_2\text{S}$  的最大硫容为 25.2%。

混维凹凸棒石黏土负载金属化合物, 可避免金属化合物的聚集, 提高反应活性, 已被广泛用于多种催化体系<sup>[69-72]</sup>。Liu 等<sup>[73]</sup>以  $\text{Co}(\text{OH})_2$  修饰的提纯混维凹凸棒石黏土( $\text{Co}(\text{OH})_2/\text{MDA}$ )作为活性载体制备了  $\text{MDA}/\text{Co-MoS}_x$  催化剂。与游离  $\text{MoS}_x$  相比, 复合催化剂的  $\text{H}_2$  释放活性提高了 67.2 倍, 且在装配有 500 nm 带通滤波器的 30 W 白光发光二极管(LED)下进行光催化实验, 可实现高达 47.7% 的表观量子产率。洪晓梅等<sup>[74]</sup>

以提纯混维凹凸棒石黏土为载体、高锰酸钾和草酸铵为反应前驱体, 通过氧化还原法制备了  $\delta\text{-MnO}_2$ /混维凹凸棒石黏土( $\delta\text{-MnO}_2/\text{MDA}$ )复合催化剂, 在常温下表现出优异的降解室内空气中甲醛的能力。由于  $\delta\text{-MnO}_2$  在黏土矿物表面高度分散, 具有更大的比表面积, 可以暴露出更多  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  活性电对, 提高了复合催化剂的氧化还原能力和电化学活性, 并最终提升对甲醛的降解率(图 6)。此外, 混维凹凸棒石黏土本身含有  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$ , 在  $\text{H}_2\text{O}_2$  存在的情况下, 可诱发芬顿反应, 产生羟基自由基, 催化降解亚甲基蓝等有机污染物<sup>[75]</sup>。

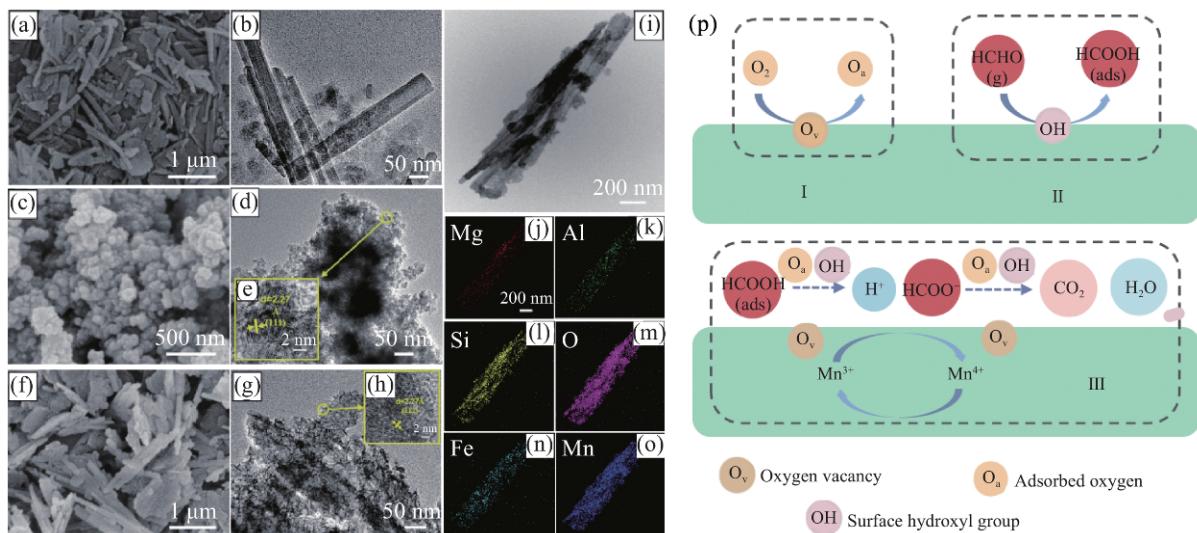


图 6 (a~b)混维凹凸棒石黏土(MDA)、(c~e) $\delta\text{-MnO}_2$ 、(f~o) $\delta\text{-MnO}_2/\text{MDA}$  复合材料的扫描电镜和透射电镜图像;(p) $\delta\text{-MnO}_2/\text{MDA}$  复合材料降解甲醛的可能机制<sup>[74]</sup>

Fig. 6 Scanning electron microscopy and transmission electron microscopy images of (a~b) mixed dimensional attapulgite clay (MDA), (c~e)  $\delta\text{-MnO}_2$  and (f~o)  $\delta\text{-MnO}_2/\text{MDA}$  composite material; (p) the possible mechanism for removal of formaldehyde by  $\delta\text{-MnO}_2/\text{MDA}$  composites<sup>[74]</sup>

红色的混维凹凸棒石黏土为“以红制红”构筑性能优异的铁红杂化颜料提供了优异的候选载体<sup>[76]</sup>。采用水热法通过添加一定量的  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 可以直接将红色混维凹凸棒石黏土作为载体制备高性能铁红杂化颜料。与苏皖高纯凹凸棒石相比, 具有晶体缺陷和碱性伴生矿物的混维凹凸棒石黏土更适宜制备铁红杂化颜料。混维凹凸棒石黏土中的方解石和白云石等碱性矿物会消耗体系中的  $\text{H}^+$ , 促进  $\text{Fe}^{3+}$  水合形成  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  并转化为  $\beta\text{-FeOOH}$ , 最终转化为  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 。同时, 由于缺陷位点的存在, 反应体系中的  $\text{Fe}^{3+}$  离子更容易吸附在凹凸棒石纳米棒晶表面, 诱导更多的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  晶核原位沉积和生长, 从而形成尺寸较小且分布均匀的  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  纳米粒子。与市售铁红颜料相比, 制备的铁红杂化颜料表现出优异的色彩性能, 可耐受酸、碱、有机溶剂和高温侵蚀。

## 2.4 有机-无机功能复合材料

混维凹凸棒石黏土作为无机填料分散在聚合物

基体中, 可以改善聚合物的相关性能。Jiang 等<sup>[77]</sup>将混维凹凸棒石黏土与聚乳酸通过熔融共混, 由于强烈的氢键相互作用, 使聚乳酸由脆性材料转变为韧性材料。引入混维凹凸棒石黏土不仅可以提升聚乳酸的力学性能, 还可以作为成核剂加速聚乳酸的结晶过程, 并阻碍聚乳酸链的运动, 从而提高聚乳酸的使用温度<sup>[78]</sup>。通常, 黏土矿物表面极性的硅醇基团与非极性的高分子链亲和性较差, 可通过有机改性提高其在聚合物基体中的分散性和亲和性<sup>[42]</sup>。Lei 等<sup>[79]</sup>将十六烷基三甲基溴化铵改性后的有机混维凹凸棒石黏土加入到聚氨酯(PU)和环氧树脂(EP)的互穿聚合物网络(IPNs)中, 采用连续聚合技术和压缩模压法制备了一系列 PU/EP/MDA 复合材料。研究表明, 添加混维凹凸棒石黏土可以促进 PU/EP IPN 基体的相容性和相结构, 提升其力学性能、热稳定性和阻燃性能。此外, 通过高速剪切混合将有机改性的混维凹凸棒石黏土掺入沥青中, 形成均匀稳定的波浪状混合物, 可以提高沥

青的软化点和高温使用性能<sup>[80]</sup>。

Ding 等<sup>[81]</sup>采用简单的溶剂浇注法制备了海藻酸/聚乙烯醇/混维凹凸棒石黏土(SA/PVA/MDA)复合薄膜(图7),然后采用化学气相沉积对薄膜进行表面有机硅烷化改性,进一步提升了薄膜的机械性能、耐水性和稳定性。Yang 等<sup>[82]</sup>通过将含有混维凹凸棒石黏土(MDA)和聚乙烯醇(PVA)的均匀水悬浮液沉积和原位交联到 Celgard@2400 基质的外表面和内表面制造了具有独特夹层/注入结构的水性超亲电解液隔膜。与带有商用陶瓷隔膜的电池相比,带有隔膜的4.9 V Li/LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>电池表现出更高的循环稳定性(100 次循环后容量保持率为 94.7%)、更好的倍率性

能和更低的电阻。Wang 等<sup>[83]</sup>将混维凹凸棒石黏土引入 Ca<sup>2+</sup>离子交联的壳聚糖-g-聚丙烯酸/海藻酸钠(CTS-g-PAA/SA)聚合物网络中,作为双氯芬酸钠控释的载体。由于混维凹凸棒石黏土的吸附作用,双氯芬酸钠需要通过更长的路径才能从复合水凝胶珠中迁移出来,延长了双氯芬酸钠的释放时间。喻媛等<sup>[84]</sup>以混维凹凸棒石黏土为支撑材料,经分离提纯后与壳聚糖溶液复合,依次通过戊二醛交联凝胶化、冷冻干燥和表面炭化处理,制得的气凝胶光热转换材料表观密度低,具有良好的亲水性和丰富的孔道,能够使产生的蒸汽及时溢出(蒸发率为 1.481 4 kg·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>),在 1 个太阳光照(100 mW/cm<sup>2</sup>)条件下,光热转换效率高达 86.32%。

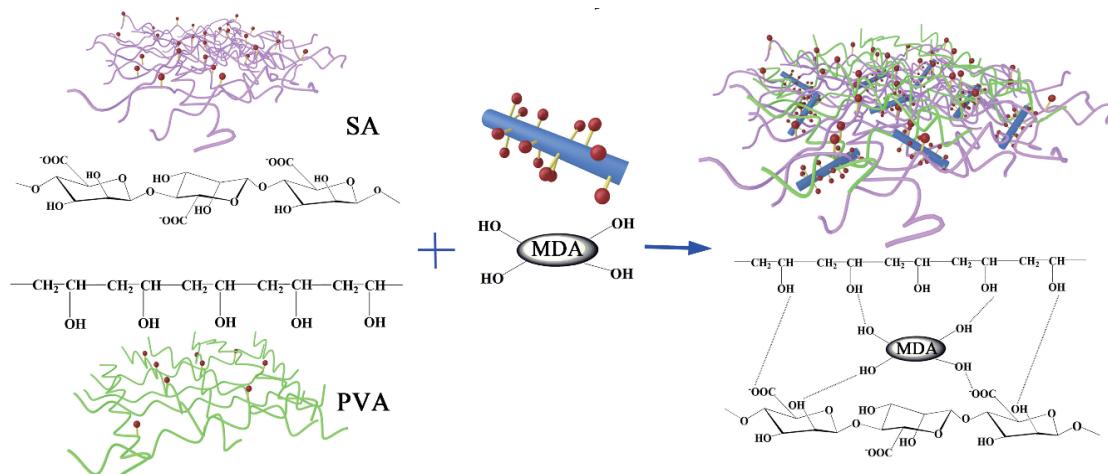


图 7 MDA 和 SA/PVA 基质之间相互作用的示意图<sup>[81]</sup>

Fig. 7 Schematic illustration of the interaction between MDA and SA/PVA matrix<sup>[81]</sup>

有机相变材料,如石蜡、脂肪酸和聚乙二醇等,可以直接吸附并储存在凹凸棒石的孔隙中,形成形状稳定的有机相变材料复合材料,解决有机相变材料熔融状态下可能发生泄露的问题<sup>[85-86]</sup>。王毅等<sup>[87]</sup>以硬脂酸为相变材料,以混维凹凸棒石黏土为载体,分别采用热熔法和浸渍法制备了 2 种硬脂酸/混维凹凸棒石黏土储热材料。该复合储热材料相变温度峰值分别为 57.30 和 55.20 °C,相变潜热分别为 68.71 和 51.79 J/g,均具有较好的储热能力和化学稳定性。引入混维凹凸棒石黏土加快了复合相变材料的升温/降温速率。

## 2.5 酸蚀转白及其功能应用

混维凹凸棒石黏土与高纯凹凸棒石黏土相比,其应用领域仍存在差距<sup>[23,69]</sup>,其主要原因是色泽杂和共存矿物组成相对复杂。因此,如何实现转白和伴生矿物综合利用是规模化工业应用的前提。酸溶蚀处理是一种除去混维凹凸棒石黏土中致色金属离子的简单、有效方法,但简单的无机酸处理并不能实现转白<sup>[27]</sup>。当 HCl 浓度大于 4 mol/L 时,以 1 : 10 的固液比静置 16 h 后混维凹凸棒石黏土的砖红色才逐渐褪去,但凹

凸棒石的衍射峰强度以及棒晶长度都有所降低<sup>[88]</sup>。Ding 等<sup>[89]</sup>研究发现经 2 mol/L HCl 于 140 °C 下水热处理 4 h 可将混维凹凸棒石黏土转白,但凹凸棒石棒晶损伤严重,失去了一维纳米材料的特性和优势。

在深刻认识凹凸棒石及其伴生矿微观结构的基础上,作者团队利用既具有还原性、又具有离子络合能力的有机酸,采用湿法工艺选择性梯度溶蚀八面体中致色离子,在转白的同时保留了凹凸棒石及其伴生黏土矿物的矿物属性<sup>[90]</sup>。为了解决湿法转白过程中产生废水的问题,发展了半干法微波转白工艺技术<sup>[91]</sup>,显著提升了混维凹凸棒石黏土结构性转白的环保性和经济性。在此基础上,进一步采用盐酸预处理除去白云石、方解石和石膏等含钙伴生矿物,并引入微波辅助快速溶蚀技术,使用质量分数 40% 的草酸在 10 min 内即可将混维凹凸棒石黏土转白<sup>[12]</sup>。转白样品保留了凹凸棒石纳米棒和伊利石纳米片的形貌特征,最终得到高度分散的一维棒晶/二维片层混维纳米结构矿物。

对于混维凹凸棒石黏土,如果说转白是高值利用的前提,那么综合利用将是产业未来发展的重点。研

究表明,含有一维凹凸棒石和二维伊利石等形成的混维矿物,在增韧补强等方面应用更具优势<sup>[12]</sup>。Zhang 等<sup>[13]</sup>研究发现一维棒晶/二维片层混维纳米结构黏土矿物经适度有机改性后,可以显著提升聚丙烯的力学性能。Zhang 等<sup>[16]</sup>进一步利用一维棒晶/二维片层混维纳米结构矿物作为金属纳米粒子载体构筑复合抗

菌材料(图 8)。结果表明,通过调节草酸梯度溶蚀时间改变一维棒晶和二维片层的比例以及表面性质,影响表面负载 Ag 纳米颗粒的数量、粒径和分布的均匀程度。草酸梯度溶蚀 24 h 的混维凹凸棒石黏土更有利小尺寸、单分散的 Ag 纳米粒子的原位生长与锚定,进而表现出优异的抗菌性能。

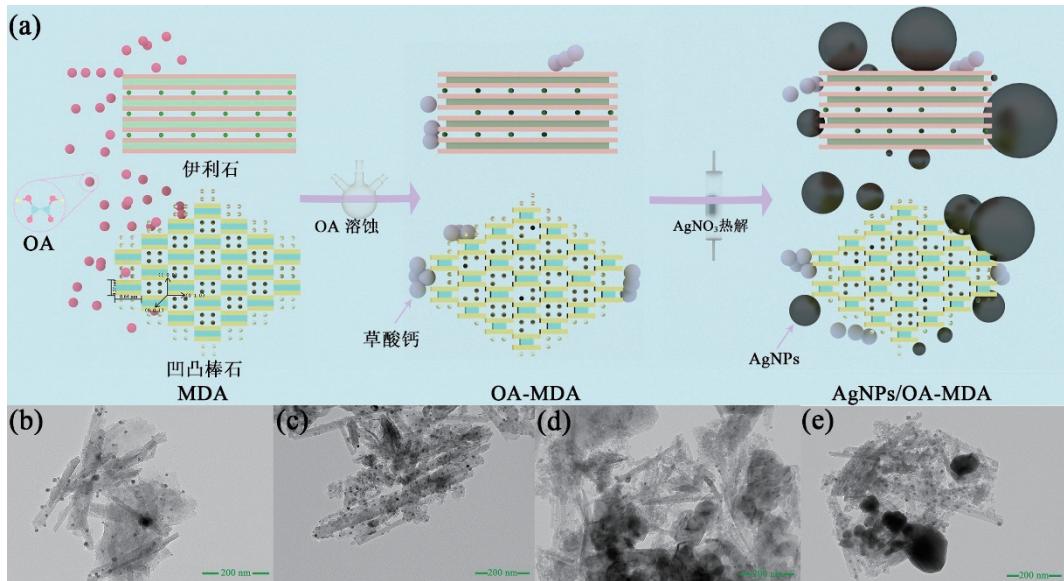


图 8 (a) 草酸溶蚀混维凹凸棒石黏土(OA-MDA)负载纳米银构筑复合抗菌材料的示意图; AgNPs/MDA(b)、AgNPs/OA-MDA-24h(c)、AgNPs/OA-MDA-72h(d) 和 AgNPs/OA-MDA-120h(e) 的透射电子显微镜图像<sup>[16]</sup>  
**Fig. 8** (a) Schematic illustration of oxalic acid leaching mixed-dimensional attapulgite clay (OA-MDA) to load silver nanoparticles to construct composite antibacterial materials; transmission electron microscope images of MDA/AgNPs (b), AgNPs/OA-MDA-24h (c), AgNPs/OA-MDA-24h (d), and AgNPs/OA-MDA-24h (e)<sup>[16]</sup>

### 3 总结与展望

围绕混维凹凸棒石黏土及其改性应用尽管已开展了大量研究工作,但总体仍以模仿高纯凹凸棒石的研究思路居多,缺少挖掘混维凹凸棒石黏土矿物属性的创新性研究<sup>[74,92]</sup>。作者团队围绕砖红色混维凹凸棒石黏土全矿物资源利用开展了研究工作,采用新途径和新方法已初步发展了“伴生矿物同步转化—酸蚀转白—功能材料构筑—酸蚀废液利用—黏土矿物生物炭—以色致色—石英砂利用”综合利用体系<sup>[93]</sup>,为实现杂色混维凹凸棒石黏土全矿物资源利用做了有益尝试。但混维凹凸棒石黏土矿多呈杂色层状分布,矿物色泽和组成的不均一性已成为制约规模化应用的关键问题。因此,在需求牵引下,如何解决分层开采和普适性转白,深入挖掘混维黏土的应用优势,通过科学和技术创新实现混维凹凸棒石黏土资源物尽其用,成为未来研究的重点。

首先,要进一步提升对混维凹凸棒石黏土鲜明特征的认识。混维凹凸棒石黏土因地质成因环境的差异,凹凸棒石通常和许多其他矿物共存或吸附其他物质形成集合体,它们的存在会对凹凸棒石的晶体发育

程度产生影响,并最终影响凹凸棒石黏土的应用性能。不同地域、不同矿层、不同时期产出的凹凸棒石的晶体结构、矿物成分、表面性能、棒晶形貌和长度之间普遍存在差异。黏土矿物研究过去多为“拿来主义”,拿到原矿直接开展应用研究具有相对的盲目性,做出的样品也不具备普适性原则,导致样品变不成产品,这是研究者今后特别需要重视的问题之一。同时,在原矿开采环节,建议尽可能进行分类、分层开采。在分层开采有难度的前提下,原矿供应商应对矿石进行破碎和均一化处理,从而为“一矿山一工艺”研究奠定稳定原料基础。

其次,要进一步挖掘混维凹凸棒石黏土功能应用属性。矿物是人类工业发展的基础原材料,就黏土矿物资源利用而言,天生矿物必有用。以往过分强调单一矿物提纯的重要性。事实上,黏土矿物维度不同、属性相近,很难完全分离提纯。从应用基础的角度,研究者要关注变价金属离子在杂色混维凹凸棒石黏土八面体中的赋存状态及致色机理,发展快速转白普适性新方法。在此基础上,通过比较研究深挖混维凹凸棒石黏土的一维棒晶和二维层状结构的差异性和互补性,深化混维黏土矿物表界面性质规律认识,拓展混维凹凸棒石黏土的应用领域。目前该方面的工

作尚处于起步阶段, 需要科研人员进一步转变研发理念, 围绕产业发展现实需求, 重点解决在载体和增韧补强功能材料中应用的关键问题。

再次, 要加强混维凹凸棒石黏土结构演化研究工作。近年来, 混维凹凸棒石黏土的结构演化研究得到了高度重视并取得一定进展<sup>[94]</sup>, 未来需要强化混维凹凸棒石黏土转化矿物学和应用矿物学研究, 明晰混维凹凸棒石黏土中不同矿物的协同效应及其作用机理。采用结构演化同步转化为新型功能纳米材料是实现其高效利用的有效策略。凹凸棒石是一种天然的纳米结构材料, 至今尚无法人工合成。如果通过结构演化路径能将共存矿转化为高纯凹凸棒石, 将为产业的可持续发展带来颠覆性的革命。

矿物的“前世”是矿物学工作者研究的重点<sup>[95]</sup>, 矿物的“今生”是矿物学、材料学和化学等学科交叉研究的重点, 而对于工业化利用更要面向矿物的“未来”。这迫切需要针对“低质”黏土矿物的高效、高值利用开展系统性的创新研究, 努力打造“基础研究—应用基础研究—产业技术研究—产业成果转化”的全链条融通发展模式。为此, 在国家和地方重大需求的牵引下, 针对混维凹凸棒石黏土特征, 要加强研究过程顶层设计, 发明重大原创性成果, 引领和推进研究工作的连续性、针对性和有效性, 为我国混维凹凸棒石黏土产业可持续和高质量发展提供技术支撑。

## 参考文献:

- [1] 王爱勤, 王文波, 郑易安, 等. 凹凸棒石棒晶束解离及其纳米功能复合材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2014.
- [2] DONG K J, GU X B, PENG L H, et al. Recent advancements in typical mineral-encapsulated form-stable phase change materials for thermal energy storage [J]. Journal of Energy Storage, 2022, 52: 104931.
- [3] YANG F F, WANG A Q. Recent researches on antimicrobial nanocomposite and hybrid materials based on sepiolite and palygorskite [J]. Applied Clay Science, 2022, 219: 106454.
- [4] JIA L, ZHANG Y S, ZHU T F, et al. Study on visual multicolor intelligent detection of tetracycline antibiotics in various environmental samples by palygorskite-based fluorescent nano-probe [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 642: 128690.
- [5] ZHANG J F, LIANG Z L, LIU J X, et al. Preparation and performance analysis of palygorskite reinforced silicone-acrylic emulsion-based intumescent coating [J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 166: 106801.
- [6] ZHAO Y J, ZHAO S Y, GUO H C, et al. Facile synthesis of phytic acid@attapulgite nanospheres for enhanced anti-corrosion performances of coatings [J]. Progress in Organic Coatings, 2018, 117: 47–55.
- [7] HUANG D J, ZHENG Y T, QUAN Q L. Enhanced mechanical properties and UV shield of carboxymethyl cellulose films with polydopamine-modified natural fibre-like palygorskite [J]. Applied Clay Science, 2019, 183: 105314.
- [8] PENG J T, WEI C D, LI X, et al. Insight into catalyst of tetramethylguanidine decorated palygorskite for CO<sub>2</sub> conversion assisted with zinc halides [J]. Applied Clay Science, 2022, 228: 106626.
- [9] WANG W B, WANG A Q. Recent progress in dispersion of palygorskite crystal bundles for nanocomposites [J]. Applied Clay Science, 2016, 119: 18–30.
- [10] 王文波, 牟斌, 张俊平, 等. 凹凸棒石: 从矿物材料到功能材料 [J]. 中国科学: 化学, 2018, 48(12): 1432–1451.
- [11] WANG W B, MU B, ZHANG J P, et al. Attapulgite: from clay minerals to functional materials [J]. Science China Chemistry, 2018, 48(12): 1432–1451.
- [12] LU Y S, ZHANG H, WANG Q, et al. Hydrochloric acid pretreatment combined with microwave-assisted oxalic acid leaching of natural red palygorskite-rich clay for efficiently change the color and properties [J]. Applied Clay Science, 2022, 228: 106594.
- [13] 易发成, 田煦. 苏皖凹凸棒石粘土矿石评价的若干问题 [J]. 建材地质, 1995(3): 1–7.
- [14] XI F C, TIAN X. Some problems in the evaluation of attapulgite clay ore in Jiangsu and Anhui Province [J]. Building Materials and Geology, 1995(3): 1–7.
- [15] 徐帆, 谢巧勤, 徐亮, 等. 甘肃临泽正北山凹凸棒石黏土矿物学及形成机制 [J]. 地质科学, 2022, 57(2): 587–605.
- [16] XU F, XIE Q Q, XU L, et al. Mineralogy and formation mechanism of attapulgite clay in Zhengbeishan, Linze, Gansu Province [J]. Chinese Journal of Geology, 2022, 57(2): 587–605.
- [17] 薛爱莲, 范兆如, 毛恒洋, 等. 基于低品位天然凹凸棒石黏土的低成本蜂窝陶瓷 [J]. 膜科学与技术, 2021, 41(6): 25–42.
- [18] XUE A L, FAN Z H, Mao H Y, et al. Low cost honeycomb ceramic from natural low grade attapulgite clay [J]. Membrane Science and Technology, 2021, 41(6): 25–42.
- [19] ZHANG H, LU Y S, ZHANG Q, et al. Structural evolution of palygorskite-rich clay as the nanocarriers of silver nanoparticles for efficient improving antibacterial activity [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 652: 129885.
- [20] 张帅, 刘莉辉, 乔志川, 等. 临泽县杨台洼滩新近系白杨河组凹凸棒石的成因 [J]. 矿物学报, 2019, 39(6): 690–696.
- [21] ZHANG S, LIU L H, QIAO Z C, et al. Genesis of attapulgite from the Neogene Baiyanghe Formation in the Yangtaiwatan area, Linze County, Gansu Province, China [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2019, 39(6): 690–696.
- [22] 任珺, 刘丽莉, 陶玲, 等. 甘肃地区凹凸棒石的矿物组成分析 [J]. 硅酸盐通报, 2013, 32(11): 2362–2365.
- [23] REN J, LIU L L, TAO L, et al. Mineral composition analysis of attapulgite from Gansu area [J]. Bulletin of The Chinese Ceramic Society, 2013, 32(11): 2362–2365.
- [24] GALAN E, CARRETERO M I. A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite [J]. Clays and Clay Minerals, 1999, 47(4): 399–409.
- [25] SUAREZ M, GARCÍA-ROMERO E, DEL RÍO M S, et al. The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell [J]. Clay minerals, 2007, 42(3): 287–297.
- [26] CHRYSSIKOS G D, GIONIS V, KACANDES G H, et al. Octahedral cation distribution in palygorskite [J]. American Mineralogist, 2009, 94(1): 200–203.

- [22] 王爱勤, 牟斌, 张俊平, 等. 凹凸棒石新型功能材料及应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2021.
- WANG A Q, MU B, ZHANG J P, et al. Attapulgite-based new functional materials and its applications [M]. Beijing: Science Press, 2021.
- [23] ZHANG Y, WANG W B, ZHANG J P, et al. A comparative study about adsorption of natural palygorskite for methylene blue [J]. Chemical Engineering Journal, 2015, 262: 390–398.
- [24] 张秀丽, 王明珊, 廖立兵. 凹凸棒石吸附地下水水中氨氮的实验研究 [J]. 非金属矿, 2010, 33(6): 64–67.
- ZHANG X L, WANG M S, LIAO L B. Experimental research on adsorption of ammonium nitrogen from groundwater by using attapulgite [J]. Non-Metallic Mines, 2010, 33(6): 64–67.
- [25] 秦好静, 张秀丽, 杨志强, 等. 两种凹凸棒石吸附水中锰的实验研究 [J]. 非金属矿, 2011, 34(1): 72–74.
- QIN H J, ZHANG X L, YANG Z Q, et al. Experimental research on adsorption of attapulgite to manganese ions from water [J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(1): 72–74.
- [26] 张珊, 张蕊, 薛华丽, 等. 凹凸棒土对梨果汁中棒曲霉素的吸附作用 [J]. 食品科学, 2019, 40(15): 57–63.
- ZHANG S, ZHANG R, XUE H L, et al. Adsorption efficiency of attapulgite towards patulin in pear juice [J]. Food Science, 2019, 40(15): 57–63.
- [27] 张媛, 尹建军, 王文波, 等. 酸活化对甘肃会宁凹凸棒石微观结构及亚甲基蓝吸附性能的影响 [J]. 非金属矿, 2014, 37(2): 58–62.
- ZHANG Y, YIN J J, WANG W B, et al. Effects of acid activation on the microstructure and adsorption capacity for methylene blue of attapulgite clay from Huining of Gansu [J]. Non-Metallic Mines, 2014, 37(2): 58–62.
- [28] 刘宇航, 孙仕勇, 冉胤鸿, 等. 甘肃临泽高铁凹凸棒土的活化及吸附特性研究 [J]. 非金属矿, 2019, 42(6): 15–18.
- LIU Y H, SUN S Y, RAN Y H, et al. Activation and adsorption properties of high-iron attapulgite from Linze of Gansu [J]. Non-Metallic Mines, 2019, 42(6): 15–18.
- [29] 苏军霞, 唐晶兰, 曹成. 改性凹凸棒石对F的吸附性能研究 [C]// 甘肃省化学会第二十八届年会暨第十届中学化学教学经验交流会论文集, 2013: 295.
- SU J X, TANG J L, CAO C. Adsorption properties of modified attapulgite for F [C]// Proceedings of the 28th Annual Meeting of Gansu Chemical Society and the 10th Middle School Chemistry Teaching Experience Exchange Conference, 2013: 295.
- [30] 谢刚, 王国英, 伍世林, 等. 有机凹凸棒石负载纳米铁降解溶液中双酚A [J]. 环境科学与技术, 2016(2): 128–133.
- XIE G, WANG G Y, WU S L, et al. Organattapulgite-supported nanoscale zero-valent iron for removing bisphenol A in aqueous solution [J]. Environmental Science and Technology, 2016(2): 128–133.
- [31] WANG W J, CHEN H, WANG A Q. Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite [J]. Separation and Purification Technology, 2007, 55(2): 157–164.
- [32] CHEN H, WANG A Q. Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 307(2): 309–316.
- [33] HUANG R L, LIN Q T, ZHONG Q F, et al. Removal of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solution by modified attapulgite clay [J]. Arabian Journal of Chemistry, 2020, 13(4): 4994–5008.
- [34] ZHANG Q H, CAI L. Removal of Cd(II) from aqueous solutions by aluminium hydroxide-modified attapulgite [J]. Polish Journal Environmental Studies, 2021, 30: 1–11.
- [35] DAI L, MENG K, ZHAO W F, et al. Enhanced removal of Cd<sup>2+</sup> by nano zero-valent iron modified attapulgite from aqueous solution: optimal design, characterization and adsorption mechanism [J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(3): 107719.
- [36] SUN P, ZHANG W, ZOU B Z, et al. Efficient adsorption of Cu(II), Pb(II) and Ni(II) from waste water by PANI@APTS-magnetic attapulgite composites [J]. Applied Clay Science, 2021, 209: 106151.
- [37] FAN Q H, TAN X L, LI J X, et al. Sorption of Eu(III) on attapulgite studied by batch, XPS, and EXAFS Techniques [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(15): 5776–5782.
- [38] FAN Q H, WU W S, SONG X P, et al. Effect of humic acid, fulvic acid, pH and temperature on the sorption-desorption of Th(IV) on attapulgite [J]. rca-Radiochimica Acta, 2008, 96(3): 159–165.
- [39] TAN L Q, JIN Y L, CHEN J, et al. Sorption of radiocobalt(II) from aqueous solutions to Na-attapulgite [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2011, 289(2): 601–610.
- [40] PAN D Q, FAN Q H, FAN F Y, et al. Removal of uranium contaminant from aqueous solution by chitosan@attapulgite composite [J]. Separation and Purification Technology, 2017, 177: 86–93.
- [41] CHEN L, XU J Z, HU J. Removal of U(VI) from aqueous solutions by using attapulgite/iron oxide magnetic nanocomposites [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, 297(1): 97–105.
- [42] 吕国诚, 廖立兵, 饶文秀, 等. 凹凸棒石的资源及应用研究进展 [J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(6): 112–120.
- LV G C, LIAO L B, RAO W X, et al. Resource distribution and application of attapulgite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(6): 112–120.
- [43] 王孝通, 崔娇, 张国英. 临泽杨台洼滩凹凸棒粘土及石膏矿床 [J]. 甘肃地质学报, 2005(1): 90–95.
- WANG X T, CUI Q, ZHANG G Y. Attapulgite clay deposit and gypsum deposit of Yangtaiwan in Linze district [J]. Acta Geologica Gansu, 2005(1): 90–95.
- [44] 柴宗越, 陈馨, 强浩然, 等. 凹凸棒石添加量对草莓栽培基质及果实品质产量的影响 [J]. 甘肃农业科技, 2020(4): 47–52.
- CHAI Z Y, CHEN X, QIANG H R, et al. Effect of attapulgite addition amount on strawberry cultivation substrate and fruit quality yield [J]. Gansu Agricultural Science and Technology, 2020(4): 47–52.
- [45] 毛森煜, 魏周秀. 不同用量凹凸棒粉在西兰花生产上的应用效果试验初报 [J]. 农业科技与信息, 2018(5): 15–17.
- MAO S Y, WEI Z X. Application effect of different dosage of attapulgite powder on broccoli production: preliminary report [J]. Agricultural Technology and Information, 2018(5): 15–17.
- [46] YUAN J, E S, CHE Z. The ameliorative effects of low-grade palygorskite on acidic soil [J]. Soil Research, 2020, 58(4): 411–419.
- [47] 刘学周, 蔺海明, 王蒂, 等. 施用坡缕石对黄绵土中尿素氮的挥发和淋溶损失的影响 [J]. 应用生态学报, 2009, 20(4): 823–828.
- LIU X Z, LAN H M, WANG D, et al. Effects of palygorskite application on volatilization and leaching losses of urea nitrogen in loess soil [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2009, 20(4): 823–828.
- [48] 翟军, 王引权, 彭桐, 等. 凹凸棒石调节源-库关系提高当归药材产量和总阿魏酸含量 [J]. 中国中药杂志, 2022, 47(15): 4042–4047.
- LUO J, WANG Y Q, PENG T, et al. Attapulgite can improve yield and total ferulic acid content of Angelica sinensis by adjusting source-sink relationship [J]. Chinese Journal of Chinese Materia Medica, 2022, 47(15): 4042–4047.
- [49] LIU Y, TIAN Y, YUE L, et al. Effectively controlling Fusarium root

- rot disease of Angelica sinensis and enhancing soil fertility with a novel attapulgite-coated biocontrol agent[J]. Applied Soil Ecology, 2021, 168: 104121.
- [50] RAFIQ M K, JOSEPH S D, LI F, et al. Pyrolysis of attapulgite clay blended with yak dung enhances pasture growth and soil health: characterization and initial field trials[J]. Science of The Total Environment, 2017, 607-608: 184–194.
- [51] 陈红, 王文波, 王爱勤. 不同矿点凹凸棒黏土对复合高吸水性树脂吸水性能的影响[J]. 非金属矿, 2011, 34(1): 1–3+25.
- CHEN H, WANG W B, WANG A Q. Effect of attapulgite from different zone on water absorbency of superabsorbent composites[J]. Non-Metallic Mines, 2011, 34(1): 1–3+25.
- [52] MA G F, YANG Q, RAN F T, et al. High performance and low cost composite superabsorbent based on polyaspartic acid and palygorskite clay[J]. Applied Clay Science, 2015, 118: 21–28.
- [53] ZHANG J P, CHEN H, WANG A Q. Study on superabsorbent composite. III. Swelling behaviors of polyacrylamide/attapulgite composite based on acidified attapulgite and organo-attapulgite[J]. European Polymer Journal, 2005, 41(10): 2434–2442.
- [54] ZHANG J P, LI A, WANG A Q. Study on superabsorbent composite. V. Synthesis, swelling behaviors and application of poly(acrylic acid-co-acrylamide)/sodium humate/attapulgite superabsorbent composite[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2005, 16(11-12): 813–820.
- [55] DAI L, REN J, LING T, et al. Chemical speciation and phytoavailability of Cr, Ni, Zn and Cu in loess amended with attapulgite-stabilized sewage sludge[J]. Environmental Pollutants and Bioavailability, 2019, 31(1): 112–119.
- [56] 任珺, 张凌云, 刘瑞珍, 等. 甘肃凹凸棒石对土壤Cd污染的钝化修复研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(1): 5–8.
- REN J, ZHANG L Y, LIU R Z, et al. Stabilizing remediation of soil contaminated by Cd applying Gansu attapulgite[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(1): 5–8.
- [57] 任珺, 王艺蓉, 任汉儒, 等. 凹凸棒石对Cd污染土壤的钝化修复研究[J]. 非金属矿, 2021, 44(5): 50–55.
- REN J, WANG Y R, REN H R, et al. Stabilization remediation of soil polluted by Cd Using attapulgite[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(5): 50–55.
- [58] 陶玲, 刘伟, 刘瑞珍, 等. 酸活化坡缕石对土壤中Cd的钝化效果研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2021, 40(4): 795–803.
- TAO L, LIU W, LIU R Z, et al. The effect of palygorskite modified by acid on stabilization of Cd in soil[J]. Acta Petrologica Et mineralogica, 2021, 40(4): 795–803.
- [59] 任珺, 王艺蓉, 任汉儒, 等. 聚合氯化铝铁/凹凸棒石对土壤Cd环境风险影响[J]. 非金属矿, 2021, 44(6): 74–78.
- REN J, WANG Y R, REN H R, et al. Influence of PAFC modified attapulgite on soil Cd environmental risk[J]. Non-Metallic Mines, 2021, 44(6): 74–78.
- [60] TAO L, MI X, REN H, et al. Stabilization of heavy metals in mining soil using palygorskite loaded by nanoscale zero-valent iron[J]. International Journal of Environmental Science and Technology, 2022, 19(7): 6789–6802.
- [61] 马文军, 沈金池, 王静, 等. 改性凹凸棒土添加对盆栽小麦植株重金属离子吸收的影响[J]. 农家参谋, 2019(9): 69–71.
- MA W J, SHEN J C, WANG J, et al. Effects of modified attapulgite on heavy metal ion uptake in potted wheat plants[J]. Farm Staff, 2019(9): 69–71.
- [62] 陈馨, 蔺海明, 刘恬, 等. 凹凸棒复合土壤调理剂对苦荞产量及重金属吸收量的影响[J]. 甘肃农业科技, 2020(7): 28–31.
- CHEN X, LIN H M, LIU T, et al. Effect of attapulgite compound soil conditioner on tartary buckwheat yield and heavy metal absorption[J]. Gansu Agricultural Science and Technology, 2020(7): 28–31.
- [63] 陶玲, 张倩, 张雪彬, 等. 凹凸棒石-污泥共热解生物炭对玉米苗期生长特性和重金属富集效应的影响[J]. 农业环境科学学报, 2020, 39(7): 1512–1520.
- TAO L, ZHANG Q, ZHANG X B. Influence of biochar prepared by co-pyrolysis with attapulgite and sludge on maize growth and heavy metal accumulation[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2020, 39(7): 1512–1520.
- [64] CHEN T H, LIU H B, LI J H, et al. Effect of thermal treatment on adsorption-desorption of ammonia and sulfur dioxide on palygorskite: change of surface acid-alkali properties[J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 166(3): 1017–1021.
- [65] 刘辉, 任珺, 陶玲, 等. 酸热改性凹凸棒石粘土对低硫汽油的脱硫效果研究[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2013(6): 25–26.
- LIU H, REN J, TAO L, et al. Desulfurization of acid-heat-modified attapulgite for low sulphur gasoline[J]. China Nonmetallic Minerals Industry, 2013(6): 25–26.
- [66] 王青宁, 焦林宏, 陈静, 等. 凹凸棒黏土的提纯对噻吩化合物脱除的影响[J]. 矿物岩石, 2012, 32(2): 1–6.
- WANG Q N, JIAO L H, CHEN J, et al. Effect of purified of attapulgite clay on desulfurization performance for thiophene[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2012, 32(2): 1–6.
- [67] 俞树荣, 张婷, 戴虎虎, 等. 凹凸棒石复合氧化钙脱硫剂脱除SO<sub>2</sub>的试验研究[J]. 非金属矿, 2009, 32(6): 1–2+19.
- YU S R, ZHANG T, DAI H, et al. Study on desulfurization of SO<sub>2</sub> by attapulgite/calcium oxide compound desulfurization agent[J]. Non-Metallic Mines, 2009, 32(6): 1–2+19.
- [68] 李澜, 魏国玉, 李顺德, 等. 凹凸棒石基纳米氧化铁脱除硫化氢研究[J]. 矿物岩石, 2014, 34(3): 7–13.
- LI L, WEI G Y, LI S D, et al. Study of hydrogen sulfide removal based on the attapulgite of nano-iron oxide desulfurizer[J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 2014, 34(3): 7–13.
- [69] WANG Y S, CHEN M Q, LI X J, et al. Hydrogen production via steam reforming of ethylene glycol over attapulgite supported nickel catalysts[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2018, 43(45): 20438–20450.
- [70] LI G X, LI Y Z, MU R N, et al. Direct side-chain oxidation of ethylbenzene over supported Co<sub>4</sub>HP<sub>2</sub>Mo<sub>15</sub>V<sub>3</sub>O<sub>62</sub> catalysts as a clean and highly efficient approach to producing acetophenone[J]. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2013, 109(1): 199–212.
- [71] DONG S W, CHEN T H, XU F, et al. Catalytic oxidation of toluene over Fe-rich palygorskitesupported manganese oxide: characterization and performance[J]. Catalysts, 2022, 12(7): 763.
- [72] ZHANG T, YU S R, FENG H X. Fenton-like mineralization of anion surfactant by Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/attapulgite catalyst[J]. Advanced Materials Research, 2012, 399-401: 1392–1395.
- [73] LIU X Y, XUE Y, LEI Y G, et al. Cobalt-activated amorphous MoS<sub>x</sub> nanodots grown in situ on natural attapulgite nanofibers for efficient visible-light-driven dye-sensitized H<sub>2</sub> evolution[J]. ACS Applied Nano Materials, 2018, 1(11): 6493–6501.
- [74] 洪晓梅, 陈天虎, 王灿, 等. 临泽红色低品位凹凸棒石黏土负载δ-MnO<sub>2</sub>室温降解甲醛[J]. 复合材料学报, 2022, 39(4): 1620–1630.
- HONG X M, CHEN T H, WANG C, et al. δ-MnO<sub>2</sub> supported on low-grade palygorskite clay from Linze as a catalyst for formaldehyde catalytic oxidation at room temperature[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(4): 1620–1630.

- [ 75 ] 刘宇航. 甘肃高铁凹凸棒土纳米酶催化活性研究[D]. 绵阳: 西南科技大学, 2021.
- LIU Y H. Study on catalytic activity of nano-enzyme of high iron attapulgite from Gansu Province[D]. Mianyang: Southwest University of Science and Technology, 2021.
- [ 76 ] LU Y S, DONG W K, WANG W B, et al. A comparative study of different natural palygorskite clays for fabricating cost-efficient and eco-friendly iron red composite pigments[J]. Applied Clay Science, 2019, 167: 50–59.
- [ 77 ] JIANG Y M, HAN S Y, ZHANG S G, et al. Improved properties by hydrogen bonding interaction of poly(lactic acid)/palygorskite nanocomposites for agricultural products packaging[J]. Polymer Composites, 2014, 35(3): 468–476.
- [ 78 ] LIU Y, HAN S Y, JIANG Y M, et al. Poly(lactic acid)/palygorskite nanocomposites: enhanced the physical and thermal properties[J]. Polymer Composites, 2017, 38(8): 1600–1608.
- [ 79 ] LEI Z L, YANG Q L, WU S, et al. Reinforcement of polyurethane/epoxy interpenetrating network nanocomposites with an organically modified palygorskite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 111(6): 3150–3162.
- [ 80 ] ZHANG J, WANG J L, WU Y Q, et al. Preparation and properties of organic palygorskite SBR/organic palygorskite compound and asphalt modified with the compound[J]. Construction and Building Materials, 2008, 22(8): 1820–1830.
- [ 81 ] DING J, HUANG D J, WANG W B, et al. Significantly improve the water and chemicals resistance of alginate-based nanocomposite films by a simple in-situ surface coating approach[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156: 1297–1307.
- [ 82 ] YANG Y F, WANG W B, ZHANG J P. A waterborne superLEphilic and thermostable separator based on natural clay nanorods for high-voltage lithium-ion batteries[J]. Materials Today Energy, 2020, 16: 100420.
- [ 83 ] WANG Q, ZHANG J P, WANG A Q. Preparation and characterization of a novel pH-sensitive chitosan-g-poly(acrylic acid)/attapulgite/sodium alginate composite hydrogel bead for controlled release of diclofenac sodium[J]. Carbohydrate Polymers, 2009, 78(4): 731–737.
- [ 84 ] 喻媛, 董文瑞, 梁卫东. 低品位凹凸棒/壳聚糖气凝胶光热材料的制备及性能研究[J]. 化工新型材料, 2022, 50(1): 126–130.
- YU Y, DONG W R, LIANG W D. Study on preparation and property of low grade attapulgite/chitosan gel photothermal material[J]. New Chemical Materials, 2022, 50(1): 126–130.
- [ 85 ] YANG D, SHI S L, XIONG L, et al. Paraffin/palygorskite composite phase change materials for thermal energy storage[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2016, 144: 228–234.
- [ 86 ] WANG Y, SONG Y H, LI S, et al. Thermophysical properties of three-dimensional palygorskite based composite phase change materials[J]. Applied Clay Science, 2020, 184: 105367.
- [ 87 ] 王毅, 郑翰, 夏天东, 等. 制备工艺对SA/ATTP复合储热材料结构和性能的影响[J]. 土木建筑与环境工程, 2011, 33(6): 145–150.
- WANG Y, Zheng H, Xia T D, et al. Effect of fabrication technology on the performance and structure of stearic acid/attapulgite composite phase change materials[J]. Journal of Civil, Architectural and Environmental Engineering, 2011, 33(6): 145–150.
- [ 88 ] 张建利. 甘肃临泽凹凸棒石的转白及应用研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.
- ZHANG J L. Research on whitening and application of attapulgite from Linze of Gansu Province[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020.
- [ 89 ] DING J J, HUANG D J, WANG W B, et al. Effect of removing coloring metal ions from the natural brick-red palygorskite on properties of alginate/palygorskite nanocomposite film[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2019, 122: 684–694.
- [ 90 ] LU Y S, WANG W B, WANG Q, et al. Effect of oxalic acid-leaching levels on structure, color and physico-chemical features of palygorskite[J]. Applied Clay Science, 2019, 183: 105301.
- [ 91 ] LU Y S, WANG W B, XU J, et al. Solid-phase oxalic acid leaching of natural red palygorskite-rich clay: a solvent-free way to change color and properties[J]. Applied Clay Science, 2020, 198: 105848.
- [ 92 ] 何孟, 吕瑞, 宋绵新, 等. 甘肃凹凸棒土制备沸石及其催化性能研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(2): 1–5.
- HE M, LV R, SONG M X, et al. Synthesis and catalytic performance of zeolite using attapulgite from Gansu[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(2): 1–5.
- [ 93 ] 王爱勤, 卢予沈, 牟斌, 等. 混维凹凸棒石黏土全矿物利用研究现状与展望[J]. 科学通报, 2022, 67: 1–14.
- WANG A Q, LU Y S, MU B, et al. Research status and prospects on overall mineral use of mixed-dimensional attapulgite clay[J]. Chinese Science Bulletin, 2022, 67: 1–14.
- [ 94 ] LU Y S, WANG A Q. From structure evolution of palygorskite to functional material: a review[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2022, 333: 111765.
- [ 95 ] LU A H. Mineral evolution heralds a new era for mineralogy[J]. American Mineralogist, 2022, 107(7): 1217–1218.

## Application Status and Prospects of Mixed-dimensional Attapulgite Clay

LU Yushen<sup>1,2</sup>, MU Bin<sup>1,2</sup>, HUI Aiping<sup>1,2</sup>, YANG Fangfang<sup>1,2</sup>, WANG Aiqin<sup>1,2</sup>

1. Key Laboratory of Clay Mineral Applied Research of Gansu Province, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China;

2. Center of Eco-material and Green Chemistry, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, Gansu, China

**Abstract:** The mixed-dimensional attapulgite clay mainly contains attapulgite, which also associates with illite, chlorite, kaolinite and illite-smectite mixed layer clay, etc., and most of them usually presents brick-red, gray or earth-yellow. Due to the complex mineral components and darker color, the mixed-dimensional attapulgite clay was often considered as the low-grade ores without industrial application value in the past. However, the high-value utilization of mixed-dimensional attapulgite clay with large natural reserves has attracted great attention with the rapid consumption of high-quality attapulgite clay resources. In this paper, the main characteristics of mixed-dimensional attapulgite clay was introduced, including the difference in the content of clay minerals, the growth of rod crystals and isomorphous substitution. Furthermore, the current status of application research was systematically summarized focusing on the adsorption of environmental pollutants, soil improvement and remediation, functional composites and structural evolution. Finally, the key directions of future research were prospected from the perspective of potential industrial applications. It was expected to provide a new perspective for the efficient utilization of mixed-dimensional attapulgite clays in China.

**Keywords:** mixed-dimensional attapulgite clay; characteristics; application; functional material; clay mineral transformation

引用格式: 卢予沈, 牟斌, 惠爱平, 杨芳芳, 王爱勤. 混维凹凸棒石黏土应用现状与前景展望[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(1): 1-13.

LU Yushen, MU Bin, HUI Aiping, YANG Fangfang, WANG Aiqin. Application status and prospects of mixed-dimensional attapulgite clay[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(1): 1-13.

投稿网址: <http://hcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: kcbh@chinajournal.net.cn