

蛇纹石表面特性

李桂金¹, 赵平¹, 白志民²

(1. 中国建筑材料科学研究院, 北京 100024;
2. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要: 以蛇纹石晶体结构相近的高岭石、理论化学成分相近的滑石为参比对象, 分析了3种矿物的表面基团种类与键强度、表面酸性来源及零电荷点差异, 对比研究了蛇纹石的离子吸附性、有机物吸附行为、与铁基摩擦副作用行为、润湿性等现象, 探讨了各种现象与结构成分间的关系, 并提出了蛇纹石等层状硅酸盐矿物表面性质的研究重点。

关键词: 蛇纹石; 高岭石; 滑石; 表面特性

中图分类号: P 578.964 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2017)08-1204-07

网络出版时间: 2017-07-23 17:55:04 网络出版地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2310.TQ.20170723.1755.014.html>

Surface Characteristics of Serpentine

LI Guijin¹, ZHAO Ping¹, BAI Zhimin²

(1. China Building Materials Academy, Beijing 100024, China;
2. School of Material Science and Technology, China University of Geoscience (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: The surface groups and bond strength, origin of surface acidity and the point of zero charge of three kinds of minerals (*i.e.*, kaolinite, talc and serpentine) were analyzed. The surface phenomena of serpentine, such as ion adsorption property, organic adsorption behavior, interaction behavior with iron based friction pairs, and wettability were investigated. The relationships among various phenomena and structural composition were discussed. The review presented some research aspects on the surface properties of layered silicate minerals like serpentine.

Keywords: serpentine; kaolinite; talc; surface characteristics

蛇纹石属层状硅酸盐矿物, 理论化学成分为MgO 43.0%、SiO₂ 44.1%、H₂O 12.9%, 晶体结构中存在着少量的离子替代, 在自然界中储量丰富, 主要作为烧制耐火材料与钙镁磷肥的基础原材料。近年来, 随着对蛇纹石功能属性的深入研究, 发现其具有较高的活性, 并逐渐拓展成为环境矿物材料(污水处理^[1-4]、土壤改良^[5-6])、摩擦材料^[7-13](减少摩擦修复磨损)、功能性原材料(制备纳米针状氢氧化镁^[14]与纳米氧化硅纤维^[15-16])等。蛇纹石功能属性与其表面结构及性质密切相关。目前, 有关蛇纹石晶体结

构、成分、热相变过程与基本物化性能间的关系等已形成完整理论^[17-19], 但对蛇纹石表面性质尚无系统深刻的理论认识, 导致对应用研究中观察的表面功能现象本质分析过于笼统, 对表面活性的调控方法缺少合理指导, 一些研究结论的普适性弱, 适用与约束条件不明, 限制了蛇纹石资源在新领域的高效应用。

蛇纹石、高岭石、滑石均为不带结构电荷的层状硅酸盐矿物, 具有一定的比较意义。蛇纹石与高岭石结构相近, 同属1:1型, 即硅氧四面体片与八

收稿日期: 2016-12-22。 修订日期: 2017-02-13。

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0310700)资助项目。

第一作者: 李桂金(1984—), 男, 工程师。

通信作者: 白志民(1957—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2016-12-22. Revised date: 2017-02-13.

First author: LI Guijin (1984-), male, Engineer.

E-mail: liguijin007@126.com

Correspondent author: BAI Zhimin (1957-), male, Ph. D, Professor.

E-mail: zhimibai@cugb.edu.cn

面体片形成结构单元层, 层间以氢键相连且无结构电荷; 区别在于蛇纹石为 Mg—O(OH)三八面体, 高岭石为 Al—O(OH)二八面体。蛇纹石与滑石的化学成分相近, 均以 MgO、SiO₂、H₂O 为主; 但是滑石理论化学成分为 MgO 31.7%、SiO₂ 63.5%、H₂O 4.8%, 属 2:1 型层状硅酸盐矿物, 其结构单元层由 2 个硅氧四面体片夹层 Mg—O(OH)三八面体片而成, 层间以 van der Waals 力联接。

为此, 围绕矿物晶体结构与化学成分, 对比分析蛇纹石与高岭石、滑石在表面基团、表面酸性、表面电性、表面润湿性及吸附性能等方面差异, 探讨蛇纹石表面活性本质、来源以及与结构成分间的关系, 力争推断出各类表面现象的本质与具有普遍意义的规律。

1 表面基团基本性质

蛇纹石、高岭石、滑石结构内的主要化学键为 Si—O 键、Mg—O(OH)键、Al—O(OH)键, 属离子键与共价键混合键型。利用式(1), 计算得出: Si—O 键、Mg—O(OH)键、Al—O(OH)键的离子键比例分别为 44.7%、67.8%、56.7%, 而相应的共价键比例分别为 55.3%、33.2%、43.3%, 通常情况下共价键比例越高键越强。根据键价理论, 利用式(2), 计算得出: 四次配位的 Si—O 键价为 1, 六次配位的 Mg—O(OH)键价为 0.34, 六次配位的 Al—O(OH)键价为 0.50, 键价越高键越强。从以上键性、键价计算结果可知, Si—O 键最强, 其次为 Al—O(OH)键, Mg—O(OH)键最弱。键性、键价两方面的键强分析结果具有很好的一致性。

$$\varphi = 100 \left[1 - \exp \frac{-(\Delta x)^2}{4} \right] \quad (1)$$

式中: φ 为离子键百分数; $\Delta x = x_1 - x_2$ 为原子电负性差

$$S = (R / R_0)^{-N} \text{ 或 } S = \exp[-(R - R_0) / B] \quad (2)$$

式中: S 为键价; R 为键长; R_0 与 N 、 B 为与原子种类、价态有关的经验常数。

蛇纹石破碎后, 大量形成两类表面: 基面与端面。基面为矿物解离面—(001)晶面, 为优先破碎方向, 基面符合本体结构的阴阳离子化学配比, 为能量自动补偿面, 极性较弱。端面为高能断裂面, 存在未耦电子, 极性较强, 主要是(110)、(010)、(100)晶面, 其中(100)晶面结合强度较大, 难见出现。基面形成氢键断键, 四面体片端面会形成 Si—O—Si—、O—Si—O—、Si—O—Si—, 八面体片端面则形成

Mg—O—、Mg—OH—及带 2 个悬空键的 Mg 质点。在自然环境下, 端面这些高能断键为降低能量, 会与空气中的水分子发生作用, 从而重构表面基团^[20]。中性条件下, 四面体片端面基团为带负电的 O—Si—O—与中性的 Si—OH, 不会有 Si 质点出露; 八面体片端面基团主要为带正电的 Mg—OH、Mg—OH₂。随着环境 pH 值的变化, 端面基团发生质子化与去质子化反应, 是矿物可变电荷的主要来源。质子化端面基团具有质子施主能力, 是典型的 Bronsted 酸, 特定条件下裸露的 Si 质点与 Mg 质点可以接受电子, 表现出 Lewis 酸的性质。大量实验及量子力学模拟研究表明, 高岭石、滑石等端面的酸位浓度大、强度高, 是主要的化学活性位置^[21~23], 而基面对表面酸性几乎没有贡献。可以推断, 蛇纹石表面也具有同样的酸位分布规律。

2 零电荷点分析

零电荷点(简称“零电点”)指在一定温度、压力和介质组成条件下, 矿物表面净电荷为零时介质的 pH 值。多数研究结果表明蛇纹石的零电点在 9~12 间^[24~27], 而其他层状硅酸盐矿物零电点多在 7 以下, 如结构相近矿物高岭石零电点为 3~5^[28~30], 与蛇纹石化学成分相近的滑石零电点为 2~3^[31~32], 蛇纹石是层状硅酸盐中唯一在中性条件下表面荷正电的矿物。蛇纹石较高的零电点源于八面体中镁离子与羟基在水体系中的不一致溶解行为, 由于羟基比镁离子更容易溶出, 使得蛇纹石表面镁离子过剩, 导致了较高的表面正电^[25,33]。不一致溶解行为的本质是 Mg²⁺、OH⁻表面结合能与受水偶极的作用力不同而产生非等当量向水中转移的结果, 根据式(3)计算, OH⁻的水化自由能比 Mg²⁺低, 即 OH⁻离子水化作用程度更高, 更易于向水中转移。

$$\Delta G_h(M) = \Delta U_s(M) + \Delta F_h(M) \quad (3)$$

式中: M 为离子; ΔG_h 为离子的水化自由能; $\Delta U_s(M)$ 为离子的表面结合能; $\Delta F_h(M)$ 为气态离子的水化自由能。

与蛇纹石 Mg—OH 相比, 高岭石八面体片中 Al—OH 键更强, Al—OH 键在水体系中较难发生解离, 且 Al³⁺与 OH⁻的水化自由能相近, 因此高岭石在水体系中不一致溶解行为非常微弱, 故高岭石表面电荷主要来源于四面体片与八面体片的可变电荷。Si—O 四面体片的零电点类似于石英(零电点在 2 左右), Al—O(OH)八面体片类似于氢氧化铝(零电点在 6~8 间), 综合后高岭石零电点在 3~5。滑石的

羟基含量较蛇纹石低, 其单位晶胞中的 Mg—OH 数量少且夹在四面体片中, 因此羟基很难溶出; 另外滑石结构单元层有两层 Si—O 四面体片, 故滑石零电点要低于 1:1 型的高岭石, 更接近石英。由于蛇纹石与滑石的零电点差异较大, 导致在较宽的 pH 值(2~12)范围内两者因静电吸引会发生不同程度的异相凝聚, 在材料工程设计中应给予这一属性重点关注。

零电点是结构成分敏感性参数, 矿物成分结构的微小变化都会导致零电点变化。由于蛇纹石八面体片结合松散, 在水中会发生溶解, Mg/Si 比逐渐低于 1.5, 形成富 Si 贫 Mg 结构, 导致 Si—O 四面体片对表面电荷影响逐渐增强, 故蛇纹石经过长期淋滤老化后零电点会下降, 这也是不同产地、不同地质环境乃至不同颗粒大小的蛇纹石天然矿物零电点差异的主要原因。

3 离子吸附行为

蛇纹石对 Cd^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属阳离子具有优良的吸附与固化能力^[34–35]。重金属离子去除率达 90% 以上、甚至 100%, 可将生活污水重金属含量处理至饮用水标准^[1], 实现工业含铜废水达标排放^[2]; 大幅度降低土壤中可交换态重金属离子含量, 提高土壤抗重金属离子解吸能力, 进而降低了土壤中重金属的迁移性与生物有效性^[5]。

蛇纹石对重金属离子吸附机理、过程与高岭石以及其他带结构电荷的黏土矿物存在较大差异。高岭石的吸附性能强烈依赖于外界环境的 pH 值, 吸附模式以交换吸附与表面配位为主, 在 $\text{pH} < 6.5$ 时, 主要是因四面体中 Al 对 Si 替代形成很少量的结构负电荷所引起的静电交换吸附。在 $\text{pH} > 6.5$ 时, 交换吸附和表面配位同时起作用, 表面配位则源于端面 Si—OH、Al—OH 去质子化后与金属离子或金属离子羟基络合物形成化学配合^[36–37]。滑石对重金属离子主要以物理吸附为主^[38], 层间电荷较大的蒙脱石则以静电交换吸附为主^[39]。总体上, 高岭石、滑石的重金属离子吸附量较小, 离子去除效率与蛇纹石相比存在较大差距。

蛇纹石吸附重金属离子是多种模式综合作用的结果, 除端面引起的表面配位机制外, 更主要的是组分(八面体片 OH⁻)溶出导致溶液体系 pH 值升高, 尤其蛇纹石近表面溶液 pH 值更高, 进而诱导重金属离子以非均匀成核方式在蛇纹石表面形成沉淀。冯博等^[25]研究表明, 10 g/L 的蛇纹石水浆体

经过 5 min 后 pH 值由 6.45 升高到 9.46, 而在该 pH 值下, 即便是氢氧化物溶度积较大的重金属离子也有可能产生沉淀。蛇纹石对不同金属离子吸附效果与金属离子氢氧化物溶度积密切相关, 相同摩尔浓度下, 溶度积越小, 吸附效果越好。可以推断, 在较低 pH 值环境条件下, 蛇纹石八面体被溶蚀, 对重金属离子吸附率会大幅下降, 一方面由于 H^+ 、溶出的 Mg^{2+} 与吸附质发生竞争吸附弱化了表面配位, 另一方面八面体片中 OH⁻被酸中和, 不能有效提高环境 pH 值并使得重金属离子形成沉淀。综上可知, 蛇纹石对重金属离子的吸附有别于严格意义上的矿物界面吸附。

研究发现, 热处理蛇纹石对重金属离子吸附效果更佳。经 700 °C 热处理的蛇纹石对 Cd^{2+} 的饱和吸附量约是天然蛇纹石的 2 倍^[34–35]; 天然蛇纹石、550 °C 热处理蛇纹石、700 °C 热处理蛇纹石对土壤可交换态镉含量降低比例分别为 17.42%~28.32%、28.99%~39.63%、33.11%~53.72%, 可见热处理提高了蛇纹石的重金属吸附能力, 且热处理温度适当提高, 有助于吸附性能提升^[5]。热分析结果表明: 蛇纹石在 550 °C 仅有少量羟基脱除, 物相也没有变化; 600~800 °C 是羟基脱除的主要温度区间, 其中在 710 °C 左右脱除速率达到顶峰, 经 700 °C 热处理后的物相组成为蛇纹石、镁橄榄石及硅镁非晶物质; 830 °C 时全部相变为镁橄榄石^[40–42]。常温下蛇纹石结构单元层间距为 0.304 nm^[43], 水分子很难进入层间。550 °C 热处理可以破坏结构单元层间的氢键, 显著增大比表面积与层间距, 有助于水分子浸润, 使得未裸露于表面的层间 OH⁻溶出。700 °C 热处理进一步弱化了层间结构联系, 更利于剩余 OH⁻溶出, 同时由于 Mg^{2+} 所受束缚变弱, 将大量溶入环境中, 通过吸收 CO_2 形成 MgCO_3 , MgCO_3 可通过水解作用提升环境 pH 值。因此可以推断, 热处理蛇纹石比天然矿物对环境 pH 值的提升更为显著, 故重金属离子去除效果更佳。王雪等^[5]也发现在提升土壤 pH 值效果方面从强到弱依次为: 700 °C 热处理、550 °C 热处理、天然蛇纹石。如将热处理温度提高 750 °C 以上, 蛇纹石全部相变为镁橄榄石, 则其吸附重金属离子的能力将显著下降。可见蛇纹石提升环境 pH 值这一特点是其发挥环境功能属性的关键因素。

蛇纹石对阴离子(团)也具有良好的吸附作用, 可增强土壤吸附砷酸根能力^[6]、降低饮用水中的含氟量^[44]。吸附机制主要包括: 1) 蛇纹石表面荷正电, 可通过静电吸引作用吸附阴离子(团), 阴离子(团)

占据八面体片中溶出的 OH^- 位置并与 Mg^{2+} 配合; 2) 电负性较大的阴离子可以与八面体中裸露的 H 核形成氢键; 3) 与端面质子化的 $\text{Si}-\text{OH}_2^+$ 、 $\text{Mg}-\text{OH}_2^+$ 形成化学配合。在不同的吸附环境下以及针对不同的阴离子(团), 吸附机制以其中某种为主, 或表现为 2 种或 3 种机制的综合作用。分析认为, 蛇纹石零电点高, 中性条件下荷正电, 随着环境 pH 值增加, 蛇纹石表面所荷正电量逐渐减少、 OH^- 增多, 对阴离子(团)静电吸引力下降, 端面基团去质子化加强导致表面配合位置减少, 同时 OH^- 与阴离子(团)产生竞争吸附, 故吸附量会随着 pH 值增加而减少, 因此控制环境 pH 值为微酸性条件更有利于蛇纹石吸附阴离子(团)。高岭石及其他表面富含结构水的无机矿物(如针铁矿等)对 F^- 、铬酸根、砷酸根均具有一定的吸附能力, 总体呈现出矿物零电点与表面羟基密度越大, 则吸附效果越明显的规律^[45-48]。

4 对有机物分子的吸附行为

天然无机矿物与有机物作用是自然界中重要的物质反应之一, 也是非常复杂的过程。已有研究表明, 蛇纹石对“敌百虫、二溴磷、茅草枯、亚硝胺、倍硫磷”等有机污染物具有吸附与催化分解作用^[49]。分析认为, 蛇纹石羟基面可以与上述有机物中的活性官能团形成氢键, 是产生吸附作用的主要原因; 蛇纹石提升环境 pH 值属性可加速有机污染物的水解, 降低其毒性; 蛇纹石端面的 Bronsted 酸位与 Lewis 酸位对有机物转化与降解反应具有表面异位催化作用。对于天然铁锰类矿物, 由于铁锰元素价态多样性, 其可以直接与某些有机物发生氧化还原反应^[50]。综上可知, 蛇纹石对去除自然界中的有机农药残留具有一定的积极作用。

5 与铁基摩擦副的相互作用

在利用振动磨与盘式磨制备蛇纹石粉体的过程中, 均观察到大量粉体吸附于新鲜铁基摩擦表面的现象, 盘式磨甚至出现因吸附过多粉体导致无法正常运转的情况。分析认为, 中性条件下, 蛇纹石表面荷正电, 八面体片基面存在 Mg 质点, 是典型的 lewis 酸, 而铁摩擦副新鲜磨损表面存在着大量的离域电子, 为 Lewis 碱, 粉体会通过吸附于摩擦表面而获得电子, 使自身表面结构变得稳定。综上可知, “粉体与金属”表面 Lewis 酸碱位发生反应^[51]形成强作用力是蛇纹石优良铁基吸附性能的本质。蛇纹石这种性质

决定了不宜采取“干法研磨”方式制备超细粉体, 应通过引入水或其他极性液体, 利用极性分子对蛇纹石粉体表面断键的饱和作用, 实现粉体的分散, 避免因干磨过热导致结构水的脱除^[52], 达到超细粉磨目的。此外, 蛇纹石这种性质是其针对铁基金属摩擦副发挥“减少摩擦修复磨损”功能的先决条件。

6 表面润湿性

蛇纹石为亲水性矿物, 表面与水的润湿接触角为 37.6° ^[26]; 高岭石也为亲水性矿物, 是生产建卫陶瓷的重要原料之一; 滑石是为数不多的天然疏水可浮性层状硅酸盐矿物。3 种矿物表面水润湿性差异主要源于表面不饱和键差异, 不饱和键极性越强或离子键成分比例越高, 则与偶极水分子作用越强, 矿物断裂面断键亲水性就越强^[53-54]。

(001) 晶面作为 3 种矿物解离面, 是矿物表面的最大部分, 决定了矿物表面水润湿性能。(001) 晶面存在硅氧烷面与羟基面两种, 其中硅氧烷面表面结构完整, 仅存在着不饱和弱键(van der Waals 力), 疏水性强, 羟基面为极性表面, 可与水分子以氢键连接, 亲水性强。由于蛇纹石与高岭石存在羟基面, 而滑石仅有硅氧烷面, 显然在(001) 晶面前两者亲水性强、滑石疏水性强。在(010)、(110)、(100) 断裂面, 断键类型为 $\text{Si}-\text{O}$ 、 $\text{Al}-\text{O}(\text{OH})$ 、 $\text{Mg}-\text{O}(\text{OH})$ 键, 属不饱和强健, 为高能表面, 亲水性强。结构分析可知滑石 $\text{Si}-\text{O}$ 断键比例高于蛇纹石与高岭石, 且 $\text{Si}-\text{O}$ 键离子键比例较低, 故滑石在(010)、(110)、(100) 断裂面亲水性低于蛇纹石与高岭石。对于带有结构电荷的层状硅酸盐矿物, (001) 硅氧烷面润湿性会发生一定变化, 如与滑石同为 2:1 型的伊利石, 由于结构中存在低价阳离子对高价阳离子的替代, 层间具有较高的负电荷, 存在着大量的 K^+ 离子平衡电荷, 改变了硅氧烷面的性质^[55], 使其表现出较强的亲水性。蛇纹石与极性有机物质润湿性质与水相近; 对于非极性有机溶剂, 表现出排斥现象, 在某些地质环境下, 蛇纹石亲水疏油表面有利于油气资源的排出^[55]。

蛇纹石各晶面水润湿性也存在一定差异。解离面均为不饱和弱键, 亲水性弱于断裂面。参考高岭石断裂面断键密度^[56], 可知蛇纹石断裂面的断键密度从大到小为(100)、(010)、(110), 密度越大极性越强, 则 3 种晶面亲水性强弱顺序为(100)、(010)、(110)。各晶面水润湿性差异也是蛇纹石晶体各向异性的具体体现。

7 结束语

蛇纹石表面性质是其晶体结构与化学成分的外在表现,与高岭石、滑石的对比分析结果表明,蛇纹石结构八面体片 $Mg—O(OH)$ 键以离子键为主、键价低,键强较弱,在水中 OH^- 会发生溶出,且 Mg^{2+} 、 OH^- 存在不一致溶解行为,导致蛇纹石具有很高的零电荷点并可提升环境 pH 值。蛇纹石基面存在着大量氢键断键,端面主要为羟基型功能基,是表面酸性主要来源。蛇纹石提升环境 pH 值属性使其具有优良的金属阳离子去除性能与加速水溶性有机污染物水解性能;较大的零电荷点与表面氢键赋予其吸附阴离子(团)及有机污染物的性能;表面 Lewis 酸位可以与铁基金属磨损表面形成强作用力;基面与端面的极性较强,水润湿性良好。

目前,蛇纹石等层状硅酸盐矿物表面性质研究主要集中在功能属性的验证与表征、基于理论晶体结构与化学成分的量子力学模拟、严格约束边界条件下的实验分析。总体来说,研究尚缺少直观的微观观察,结论不足以支撑复杂自然环境下矿物的各种表面现象。随着现代测试技术的发展,今后应结合量子力学模拟结果,充分利用高分辨观测等手段,着重加强以下 3 方面研究:

1) 在线观测矿物在水介质与不同 pH 条件下的溶解沉淀行为、晶体结构演变规律及对微环境的影响。

2) 在线观测矿物表面发生的吸附、氧化还原、异位催化等化学反应过程,探明矿物表面基团与典型有机/无机物的相互作用机制。

3) 定量描绘矿物表面能量、表面酸位与酸强度的分布特征与影响因素及对功能属性的影响规律。

参考文献:

- [1] 郭继香,袁存光.蛇纹石吸附处理污水中重金属的实验研究[J].精细化工,2000,17(10): 586–589.
GUO Jixiang, YUAN Cunguang. Fine Chem (in Chinese), 2000, 17(10): 586–589.
- [2] 杨智宽.用蛇纹石处理含铜废水的研究[J].环境科学与技术,1997(2): 17–19.
YANG Zhikuan. Environ Sci Technol (in Chinese), 1997(2): 17–19.
- [3] 刘春英,袁存光,郭继香.用吸附法处理石油污水中化学耗氧量的实验研究(II) [J].石油大学学报(自然科学版),2003, 27(3): 88–91.
LIU Chunying, YUAN Cunguang, GUO Jixiang. J China Univ Pet: Nat Sci Ed (in Chinese), 2003, 27(3): 88–91.
- [4] 郭继香,袁存光.吸附法处理石油污水中 COD 的实验研究(I)—吸附剂及吸附条件的选择[J].精细化工,2000, 17(9): 522–529.
GUO Jixiang, YUAN Cunguang. Fine Chem (in Chinese), 2000, 17(9): 522–529.
- [5] 王雪,梁成华,杜立宇,等.天然和热活化蛇纹石对土壤镉赋存形态的影响[J].水土保持学报,2015, 29(1): 231–256.
WANG Xue, LIANG Chenghua, DU Liyu, et al. J Soil Water Conserv (in Chinese), 2015, 29(1): 231–256.
- [6] 章智明,黄占斌,单瑞娟,等.环境材料对污染土壤中 Pb、Cd 和 As 的吸附解吸研究[J].环境工程,2013, 31(3): 122–126.
ZHANG Zhiming, HUANG Zhanbin, SHAN Ruijuan, et al. Environ Eng (in Chinese), 2013, 31(3): 122–126.
- [7] BAI Z M, YANG N, GUO M, et al. Antigorite: Mineralogical characterization and friction performances[J]. Tribol Int, 2016, 101: 115–121.
- [8] ZHAO F Y, KASRAI M, SHAM T K, et al. Characterization of tribofilms generated from serpentine and commercial oil using X-ray absorption spectroscopy[J]. Tribol Lett, 2013, 50(2): 287–297.
- [9] 张博,徐滨士,许一,等.羟基硅酸镁对球墨铸铁摩擦副耐磨性能的影响及自修复作用[J].硅酸盐学报,2009, 37(4): 492–496.
ZHANG Bo, XU Binshi, XU Yi, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(4): 492–496.
- [10] 张保森,徐滨士,许一,等.蛇纹石微粉对球墨铸铁摩擦副的减摩抗磨作用机理[J].硅酸盐学报,2009, 37(12): 2037–2042.
ZHANG Bosen, XU Binshi, XU Yi, et al. J Chin Ceram Soc, 2009, 37(12): 2037–2042.
- [11] 高飞,许一,徐滨士,等.天然蛇纹石粉体润滑油添加剂的自修复性能及自修复层形成机理研究[J].摩擦学学报,2011, 31(5): 431–438.
GAO Fei, XU Yi, XU Binshi, et al. Tribology (in Chinese), 2011, 31(5): 431–438.
- [12] YU H L, XU Y, SHI P J, et al. Microstructure, mechanical properties and tribological behavior of tribofilm generated from natural serpentine mineral powders as lubricant additive[J]. Wear, 2013, 297(s 1-2): 802–810.
- [13] JIN Y S, LI S H, ZHANG Z Y, et al. In situ mechanochemical reconditioning of worn ferrous surfaces[J]. Tribol Int, 2004, 37(7): 561–567.
- [14] 胡章文,王理想,杨保俊,等.蛇纹石酸浸滤液提镁制备针状纳米氢氧化镁[J].非金属矿,2005, 28(1): 35–36.
HU Zhangwen, WANG Lixiang, YANG Baojun, et al. Non-Met Mines (in Chinese), 2005, 28(1): 35–36.
- [15] 宋鹏程,彭同江,孙红娟,等.纤蛇纹石焙烧去金属氧化物制备纤维状二氧化硅[J].硅酸盐学报,2015, 43(5): 692–698.
SONG Pengcheng, PENG Tongjiang, SUN Hongjuan, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(5): 692–698.
- [16] 刘琨,冯其明,杨艳霞,等.纤蛇纹石制备氧化硅纳米线[J].硅酸盐学报,2007, 35(2): 164–169.
LIU Kun, FENG Qiming, YANG Yanxia, et al. J Chin Ceram Soc, 2007, 35(2): 164–169.
- [17] 来红州,王时麒,俞宁.辽宁岫岩叶蛇纹石热处理产物的矿物学特征[J].矿物学报,2003, 23(2): 124–128.
LAI Hongzhou, WANG Shiqi, YU Ning. At Miner Sin (in Chinese), 2003, 23(2): 124–128.
- [18] VITI C, HIROSE T. Thermal decomposition of serpentine during coseismic faulting: Nanostructures and mineral reactions[J]. J Struct Geol, 2010, 32(10): 1476–1484.
- [19] 卢保奇,夏义本,元利剑.蛇纹石猫眼的红外光谱及热相变机制研

- 究[J]. 无机材料学报, 2005, 20(2): 285–290.
- LU Baoqi, XIA Yiben, QI Lijian. J Inorg Mater (in Chinese), 2005, 20(2): 285–290.
- [20] 吴大清, 刁桂仪. 矿物表面基团与表面作用[J]. 高校地质学报, 2000, 6(2): 225–232.
- WU Daqing, DIAO Guiyi. Geol J China Univ (in Chinese), 2000, 6(2): 225–232.
- [21] 刘显东, 李磊, 张弛, 等. 黏土矿物—水界面的量子力学模拟研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2015, 34(3): 453–460.
- LIU Xiandong, LI Lei, ZHANG Chi, et al. Bull Miner, Petrol Geochem (in Chinese), 2015, 34(3): 453–460.
- [22] 洪汉烈, 铁丽云, 闵新民, 等. 高岭石矿物表面化学的量子化学研究[J]. 武汉理工大学学报, 2005, 27(1): 25–29.
- HONG Hanlie, TIE Liyun, RAN Xinmin, et al. J Wuhan Univ Technol (in Chinese), 2005, 27(1): 25–29.
- [23] 赵统刚, 吴德意, 何圣兵, 等. 硅酸盐黏土矿物的表面酸性研究进展[J]. 土壤, 2006, 38(1): 17–22.
- ZHAO Tonggang, WU Deyi, HE Shengbing, et al. Soil (in Chinese), 2006, 38(1): 17–22.
- [24] 冯其明, 龙涛, 卢毅屏, 等. 聚合物对微细粒蛇纹石的絮凝作用及机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2011, 42(9): 2531–2536.
- FENG Qiming, LONG Tao, LU Yiping, et al. J Cent South Univ: Sci Technol (in Chinese), 2011, 42(9): 2531–2536.
- [25] FENG B, LU Y P, FENG Q M, et al. Mechanisms of surface charge development of serpentine mineral[J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 2013, 23: 1123–1128.
- [26] 卢毅屏, 龙涛, 冯其明, 等. 微细粒蛇纹石的可浮性及其机理[J]. 中国有色金属学报, 2009, 19(8): 1493–1497.
- LU Yiping, LONG Tao, FENG Qiming, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2009, 19(8): 1493–1497.
- [27] 夏启斌, 李忠, 邱显扬, 等. 六偏磷酸钠对蛇纹石的分散机理研究[J]. 矿冶工程, 2002, 22(2): 51–54.
- XIA Qibin, LI Zhong, QIU Xianyang, et al. Min Metall Eng (in Chinese), 2002, 22(2): 51–54.
- [28] 李海普, 胡岳华, 王淀佐, 等. 阳离子表面活性剂与高岭石的相互作用机理[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2004, 35(2): 228–233.
- LI Haipu, HU Yuehua, WANG Dianzuo, et al. J Central South Univ: Sci Technol (in Chinese), 2004, 35(2): 228–233.
- [29] 魏俊峰, 吴大清. 铅在高岭石表面的吸附模式[J]. 地球化学, 2000, 29(4): 397–401.
- WEI Junfeng, WU Daqing. Geochimica (in Chinese), 2000, 29(4): 397–401.
- [30] 周瑜林, 王毓华, 胡岳华, 等. 金属离子对一水硬铝石和高岭石浮选行为的影响[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2009, 40(2): 268–274.
- ZHOU Yulin, WANG Yuhua, HU Yuehua, et al. J Central South Univ: Sci Technol (in Chinese), 2009, 40(2): 268–274.
- [31] 卢毅屏, 张明洋, 冯其明, 等. 蛇纹石与滑石的同步抑制原理[J]. 中国有色金属学报, 2012, 22(2): 560–565.
- LU Yiping, ZHANG Mingyang, FENG Qiming, et al. Chin J Nonferrous Met (in Chinese), 2012, 22(2): 560–565.
- [32] 卢毅屏, 陈志友, 冯其明, 等. 表面活性剂对微细滑石的分散作用[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2006, 37(1): 16–19.
- LU Yiping, CHEN Zhiyou, FENG Qiming, et al. J Central South Univ: Sci Technol (in Chinese), 2006, 37(1): 16–19.
- [33] TARTAJ P, CERPA A, GARCÍA-GONZÁLEZ M T, et al. Surface instability of serpentine in aqueous suspensions[J]. J Colloid Interface Sci, 2000, 231(1): 176–181.
- [34] 齐男, 梁成华, 王雪, 等. 热改性蛇纹石吸附剂除镉性能研究[J]. 资源与产业, 2015, 17(4): 1–5.
- QI Nan, LIANG Chenghua, WANG Xue, et al. Resour Ind (in Chinese), 2015, 17(4): 1–5.
- [35] CAO C Y, LIANG C H, YIN Y, et al. Thermal activation of serpentine for adsorption of cadmium[J]. J Hazard Mater, 2017, 329: 222–229.
- [36] 吴宏海, 刘佩红, 张秋云, 等. 高岭石对重金属离子的吸附机理及其溶液的pH条件[J]. 高校地质学报, 2005, 11(1): 85–91.
- WU Honghai, LIU Peihong, ZHANG Qiuyun, et al. Geol J China Univ (in Chinese), 2005, 11(1): 85–91.
- [37] 吴宏海, 刘佩红, 高嵩, 等. 高岭石-水溶液的界面反应特征[J]. 地球化学, 2005, 34(4): 410–416.
- WU Honghai, LIU Peihong, GAO Song, et al. Geochimica (in Chinese), 2005, 34(4): 410–416.
- [38] 许云峰. 滑石对水中Pb(II)吸附性能研究[J]. 矿冶, 2015, 24(5): 75–77.
- XU Yunfeng. Ming Metall (in Chinese), 2015, 24(5): 75–77.
- [39] 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2001, 20(4): 573–578.
- HE Hongping, GUO Jiugao, ZHU Jianxi, et al. Acta Petrol Mineral (in Chinese), 2001, 20(4): 573–578.
- [40] 李桂金, 白志民, 黄卫俊, 等. 蛇纹石粉体表面改性研究[J]. 硅酸盐通报, 2008, 6(6): 1091–1095.
- LI Guijin, BAI Zhimin, HUANG Weijun, et al. Bull Chin Ceram Soc (in Chinese), 2008, 6(6): 1091–1095.
- [41] 杨娜. 蛇纹石/Cu(Ni)复合粉体制备工艺及摩擦性能评价[D]. 中国地质大学(北京), 2011.
- YANG Na. Study on preparation and tribological properties of serpentine/Cu(Ni) composite powder (in Chinese, dissertation), China University of Geoscience (Beijing), 2011.
- [42] 傅瀛. 蛇纹石—硼/镧复合粉体制备工艺及摩擦性能评价[D]. 中国地质大学(北京), 2010.
- FU Ying. Study on preparation and tribological properties of serpentine-B/La composite powder (in Chinese, dissertation), China University of Geoscience (Beijing), 2010.
- [43] 曹曦, 传秀云, 黄杜斌. 天然纳米管纤蛇纹石的结构性能和应用研究[J]. 功能材料, 2013, 44(14): 1984–1989.
- CAO Xi, CHUAN Xiuyun, HUANG Dubin. J. Funct Mater (in Chinese), 2013, 44(14): 1984–1989.
- [44] 付松波, 孙殿军, 宋丽, 等. 新型饮水除氟剂蛇纹石降氟效果研究[J]. 中华地方病学杂志, 2002, 21(4): 306–308.
- FU Songbo, SUN Dianjun, SONG Li, et al. Chin J Endemol (in Chinese), 2002, 21(4): 306–308.
- [45] 魏世勇, 杨小洪. 针铁矿—高岭石复合体的表面性质和吸附氟的特性[J]. 环境科学, 2010, 31(9): 2134–2142.
- WEI Shiyong, YANG Xiaohong. Environ Sci (in Chinese), 2010, 31(9): 2134–2142.
- [46] 廖立兵, Donald G. Fraser. 羟基铁溶液-蒙脱石体系对砷的吸附[J]. 中国科学D: 地球科学, 2005, 35(8): 750–757.
- LIAO Libing, Donald G. Fraser. Sci China Ser D (in Chinese), 2005, 35(8): 750–757.
- [47] 梁美娜, 刘海玲, 朱义年, 等. 复杂铁铝氢氧化物的制备及其对水中As(V)的去除[J]. 环境科学学报, 2006, 26(3): 438–446.
- LIANG Meina, LIU Hailing, ZHU Yinian, et al. Acta Sci Circum (in Chinese), 2006, 26(3): 438–446.

- [48] 王雪莲, 廖立兵, 何海燕, 等. 低聚合羟基铁—蒙脱石复合体吸附铬酸根的实验研究[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2004, 23(2): 118–123.
WANG Xuelian, LIAO Libing, HE Haiyan, et al. Bull Mineral Petrol Geochim (in Chinese), 2004, 23(2): 118–123.
- [49] 李学军, 王丽娟, 鲁安怀, 等. 天然蛇纹石活性机理初探[J]. 岩石矿物学杂志, 2003, 22(4): 386–390.
LI Xuejun, WANG Lijuan, LU Anhuai, et al. Acta Petrol Et Mineral (in Chinese), 2003, 22(4): 386–390.
- [50] 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 等. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. 地学前缘, 2000, 7(2): 473–483.
LU Anhuai, LU Xiaoying, REN Ziping, et al. Geosci Front (in Chinese), 2000, 7(2): 473–483.
- [51] 吴大清. 矿物表面活性与反应性[J]. 矿物学报, 2012, 32(s1): 54–55.
WU Daqing. Act Miner Sin (in Chinese), 2012, 32(s1): 54–55.
- [52] LI J, HITCH M. Structural and chemical changes in mine waste mechanically-activated in various milling environments[J]. Powder Technol, 2017, 308: 13–19.
- [53] 余志伟, 邓慧宇, 钱勇. 矿物材料与工程[M]. 北京: 中南大学出版社, 2012: 30–44.
- [54] 卢烁十, 孙传尧. 几种硫酸盐矿物晶体结构中化学键的理论计算[J]. 有色金属工程, 2008, 60(2): 104–106.
LU Shuoshi, SUN Chuanrao. Nonferrous Met (in Chinese), 2008, 60(2): 104–106.
- [55] 薛荣, 邓倩, 陆现彩, 等. 高岭石和伊利石表面润湿性的分子动力学研究[J]. 高校地质学报, 2015, 21(4): 594–602.
XUE Rong, DENG Qian, LU Xiancai, et al. Geol J China Univ (in Chinese), 2015, 21(4): 594–602.
- [56] 胡岳华, 刘晓文, 邱冠周, 等. 一水硬铝石型铝土矿铝硅浮选分离溶液化学 I—晶体结构与可浮性[J]. 矿冶工程, 2000, 60(2): 11–14.
HU Yuehua, LIU Xiaowen, QIU Guanzhou, et al. Min Metall Eng (in Chinese), 2000, 60(2): 11–14.