

矿物岩石地球化学通报

Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry

ISSN 1007-2802, CN 52-1102/P

《矿物岩石地球化学通报》网络首发论文

题目: 矿物结构与矿物物理研究进展综述(2011~2020年)
作者: 何宏平, 朱建喜, 陈锰, 陶奇, 谭大勇, 梁晓亮, 鲜海洋
DOI: 10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.058
收稿日期: 2020-03-12
网络首发日期: 2020-06-22
引用格式: 何宏平, 朱建喜, 陈锰, 陶奇, 谭大勇, 梁晓亮, 鲜海洋. 矿物结构与矿物物理研究进展综述(2011~2020年)[J/OL]. 矿物岩石地球化学通报.
<https://doi.org/10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.058>



网络首发: 在编辑部工作流程中, 稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定, 且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式(包括网络呈现版式)排版后的稿件, 可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定; 学术研究成果具有创新性、科学性和先进性, 符合编辑部对刊文的录用要求, 不存在学术不端行为及其他侵权行为; 稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准, 正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性, 录用定稿一经发布, 不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容, 只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认: 纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊(光盘版)》电子杂志社有限公司签约, 在《中国学术期刊(网络版)》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版, 以单篇或整期出版形式, 在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊(网络版)》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物(ISSN 2096-4188, CN 11-6037/Z), 所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

矿物结构与矿物物理研究进展综述(2011~2020年)

何宏平^{1,2,3}, 朱建喜^{1,2,3}, 陈锰^{1,2}, 陶奇^{1,2}, 谭大勇^{1,2},
梁晓亮^{1,2}, 鲜海洋^{1,2}

1. 矿物学与成矿学重点实验室, 中国科学院 广州地球化学研究所, 广州 510640;
2. 广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049

摘要: 2011~2020 年间, 微束微区、原位分析、高温高压和计算模拟等技术的快速发展极大地推进了矿物学研究向分子、原子尺度深入。我国学者在矿物物相转变与晶体生长理论、矿物物理、矿物微结构、矿物表-界面过程等领域的研究中取得了系列创新成果, 主要包括: 发现了高压新矿物以及矿物相变的新机制, 提出了纳米颗粒附着晶化和非晶质-结晶质转化的矿物晶体生长途径与理论, 揭示了矿物表面反应性的结构本质与矿物表-界面反应的微观机理, 运用计算模拟方法获得了矿物原子尺度的局域结构与性质。本文从矿物晶体生长理论、高压矿物学、矿物表-界面作用和黏土矿物学等方向综述了近十年我国矿物学研究的进展, 并展望了矿物学的发展方向。

关键词: 矿物晶体生长; 高压矿物学; 矿物表面; 黏土矿物

中图分类号: P574 doi:10.19658/j.issn.1007-2802.2020.39.058

Progresses in Researches on Mineral Structure and Mineral Physics (2011–2020)

HE Hong-ping^{1,2,3}, ZHU Jian-xi^{1,2,3}, CHEN Meng^{1,2}, TAO Qi^{1,2}, TAN Da-yong^{1,2},
LIANG Xiao-liang^{1,2}, XIAN Hai-yang^{1,2}

1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Institute of Geochemistry, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract: During the last 10 years (2011–2020), researches on mineralogy were dramatically promoted to molecular and atomic scales (nanoscale) by the rapid developments and applications of the techniques, such as microbeam and nano-beam *in-situ* analysis, high T-P and computational simulation. In this period, Chinese mineralogists earned a series of great innovative achievements in the fields of mineral phase transition and crystal growth, mineral physics, mineral micro-structure, and mineral surface-interface process science. Several new natural high-pressure minerals were discovered and the novel phase transition mechanisms involved were elucidated. Investigations on both natural and synthetic samples demonstrated that mineral crystals can grow via nanoparticle attachment crystallization and amorphous-to-crystalline transformation pathways. The principles about how mineral surface structure controlling the surface reactivity and the mineral surface/interface reaction microcosmic mechanism have been revealed. Novel insights on local structure and property of minerals at the atomic scale were obtained by using computer simulation techniques. Here, we have comprehensively reviewed the progresses in mineralogical studies in China during the last 10 years, following the lines as mineral crystal growth theory, high-pressure mineralogy, mineral surface-interface interaction science, and clay mineralogy. The challenges and directions of the future mineralogical studies have also been predicted.

Key words: mineral crystal growth; high-pressure mineralogy; mineral surface; clay mineral

0 引言

矿物是固体地球的基本组成单元,是地球演化过程中一系列物理、化学和生物作用的产物。矿物不仅直接参与了地球演化的整个地质过程,而且记录了地球演化过程的重要信息。因此,矿物是我们解译地质地球化学过程、认识地球的形成与演化,乃至生命起源等重要过程与重大事件的关键信息载体。

已有研究表明,地球的演化过程也是矿物多样性不断丰富过程(Hazen et al., 2008),由原始地球的12种组成矿物逐步演化为目前已知的5500多种矿物。另外,随着实验手段和表征技术的快速发展及其在矿物学研究中的应用,矿物多样性的内涵得到了极大丰富,从矿物结构与组成为标志的矿物种属多样性向矿物晶体生长机制、矿物表-界面过程、矿物物理化学特性等领域拓展。特别是2011~2020这十年间,随着微束微区、原位分析、高温高压和计算模拟等技术的快速发展,促进了矿物学研究从宏观-介观尺度向分子-原子水平的跨越,同时推进了矿物学与其它学科的深度交叉与融合,为解决重大地球科学问题提供了关键支撑。这十年间,我国学者在矿物学研究领域非常活跃,在矿物晶体化学、矿物表-界面过程、矿物资源利用等传统与新兴领域皆取得了长足的进展。笔者从矿物晶体生长理论、高压矿物学、矿物表-界面作用、黏土矿物学等领域综述我国学者这十年间的主要研究进展。

1 矿物晶体生长理论

晶体成核与生长理论是矿物学研究的基础。经典均相成核理论从热力学角度将成核体系的自由能变化分解成两部分:因成核导致的母相化学势变化,以及晶核与母相间的界面能变化(Becker and Döring, 1935)。母相中要形成稳定的晶核必须克服一定的能垒,只有形成的晶核大于某一临界尺寸,矿物的结晶生长才能发生。Bai等(2019)使用一系列固定尺寸的纳米颗粒去探测“临界冰核”,获得了“临界冰核”的尺寸。这是经典成核理论提出一百多年来首次在实验上被证实。此外,非均相成核与均相成核类似,即在均相成核基础上,考虑成核基底/杂质与晶核、母相间的相互作用。

经典晶体生长理论主要包括层生长理论(Kossel-Stranski theory)和螺旋生长(BCF)理论。层生长理论(即二维成核理论)认为晶体生长优先发生于成键数最多的生长位(通常为扭折位),当这些最佳

生长位被填满时,就需要在光滑晶面上形成一个二维核,以提供新的最佳生长位。然而,实验观测却发现,在过饱和度极低的条件下,仍能观察到层生长现象。BCF理论认为螺旋位错可为晶体生长提供永不消逝的最佳生长位,不需要二维成核。该理论在许多晶体生长过程中得到了验证,是目前最为认同的晶体生长理论。除了螺旋位错外,刃型位错、层错都可以为晶体生长提供永不消逝的最佳生长位。虽然BCF理论很好地解释了二维方向生长速率相同的曲线螺旋生长,但难以解释常见的直边台阶生长现象(De Yoreo et al., 2009)。由于直边螺旋的台阶边缘并不能提供BCF理论中需要的扭折位,因而需要探寻新的扭折位形成机制(Vekilov, 2007)。

越来越多的研究表明,晶体生长并不完全局限于经典成核理论与生长过程,且有时难以明确区分成核和生长过程。这些不遵循经典理论的晶体生长模式被称作非经典成核生长途径,包括颗粒附着晶化、非晶转化和无临界成核尺寸的二维自组装生长等。

1.1 颗粒附着晶化(Crystallization of Particle Attachment, CPA)

研究者使用高分辨透射电子显微镜(HRTEM)观察到一种纳米粒子定向附着的非经典生长方式。该生长方式是基于实验观测的概念(Teng, 2013),但至今还没有完善的理论体系对其进行描述(De Yoreo, 2017)。Lee Penn和Banfield(1998)首次报道了纳米锐钛矿在水热条件下可形成高度有序的长链,并将其归因于晶粒间共用晶体取向。随后,他们又进一步观测到了纳米晶粒间的定向拼接(Lee Penn and Banfield, 1999),并认为这种定向附着、拼接作用的驱动力为布朗运动(Banfield et al., 2000)。大量研究表明,(氢)氧化物(Wang and Xu, 2013; 丁兴等, 2018)、硫化物(Xian et al., 2016)、合金(Liao et al., 2012)等宏观三维晶体和高岭石、云母、海泡石(García-Romero and Suárez, 2014, 2018)等层状硅酸盐矿物中均存在这一生长方式。虽然这些研究揭示了CPA晶体生长模式的普遍存在,但都只观测到这种晶体生长方式的终态,对于其过程还缺乏清楚的认识。

在发现CPA晶体生长现象14年后,*Science*在同一期发表了两篇利用原位液相透射电镜观察到纳米晶粒定向附着过程的文章(Li et al., 2012; Liao et al., 2012)。Pt₃Fe合金的液相原位定向附着生长过程表现为从单体向二聚体、三聚体等多聚体

的拼接过程。针铁矿纳米晶粒在液相条件下通过“跳跃-接触”方式寻找共同晶体取向。这些观测结果使人们对于 CPA 的动态过程有了直观的认识。

在 CPA 晶体生长模式中,颗粒在附着聚集前后通常被认为其晶体结构和化学成分是不变的。Liu 等(2019e)发现颗粒间还可以通过化学反应而聚集晶化(即反应型附着晶化)。当碳酸钇[$Y_2(CO_3)_3$]纳米颗粒悬浮液中加入电解质($NaHCO_3$ 或 NH_4HCO_3)时,它们将在一定温度条件下反应形成微米级的 $NaY(CO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 或 $NH_4Y(CO_3)_2 \cdot H_2O$ 片状晶体。该发现不仅丰富了颗粒附着晶化的内涵,而且为晶体工程领域提供了一种基于化学反应过程的颗粒附着晶体生长技术。

尽管目前在 CPA 基础理论方面还有待突破,但基于 CPA 途径的应用已推动了晶体合成技术的发展。Liu 等(2019f)通过“无机离子寡聚体的聚合反应”实现了厘米尺寸碳酸钙晶体材料的快速合成,而且该方法合成的碳酸钙具有很强的可塑性,可以像塑料一样按照模具形状获得各种形态的晶体,其技术核心就是利用无机离子寡聚体的附着生长。在此基础上,该团队还发明了一种基于无机离子寡聚体附着生长的牙釉质原位修复技术(Shao et al., 2019)。

值得注意的是,已知的 CPA 机制主要出现在表生作用、生物矿化或中-低温水热反应等条件较为温和的环境中(De Yoreo et al., 2015)。那么,在一些剧烈的地质作用过程中(如岩浆作用),是否也存在类似的矿物晶体生长机制?倘若存在,那颗粒附着晶化机制将是继层生长理论和螺旋生长理论之后的又一重要晶体生长理论;同时,预示我们可以通过对矿物晶体中纳米晶粒特征的详细研究获得相关地质地球化学过程的重要信息。

1.2 非晶转化途径

根据大量晶体生长早期观测证据,在多种体系中均发现了有别于经典理论的非晶转化结晶途径。在晶体生长的初期,溶液中先析出非晶的小颗粒,然后再转变成稳定的晶体结构。目前报道的非晶转变途径主要可分为两类:逆向晶体生长和直接非晶转化。

逆向晶体生长路径最早由 Chen 等(2007)提出。因为早期聚集体是非晶的,它们倾向于在合成溶液中形成球形颗粒。由于颗粒表面区域与溶液接触,比聚集体的内部活性更高,它的表面首先晶化,而呈现从聚集非晶颗粒表面向内部逐渐结晶的过程。这与传统晶体生长理论描述的晶体由内至

外的生长有明显区别,因此被称为逆向晶体生长。当低密度非晶内核转化为高密度的晶相时,就会在晶体内部形成空洞,因此许多空心晶体就被认为是由这种生长方式形成的(Greer 等, 2012)。

直接非晶转化过程是晶体生长过程中的一种较为普遍的现象,即在晶体生长早期先形成非晶前驱体,随着生长的进行而转变成更为稳定的结晶相。碳酸钙体系是研究较为成熟的体系,在原位 TEM 生长实验观察中,发现有球霰石、文石、方解石直接成核结晶的同时,也有非晶碳酸钙(ACC)的形成(Nielsen et al., 2014)。ACC 再进一步转变成球霰石或文石结构,从而实现从不稳定的非晶态向更稳定的晶态的逐步转变。

此外,根据上述经典成核生长理论,晶体的成核需要克服一定的能垒。然而,在辉钼矿基底上,短链多肽的二维生长过程是一次生长一个行列后再组装成二维晶体,且过程不需要尺寸能垒,生长的临界成核尺寸为 0(Chen et al., 2018a),即无临界成核尺寸的二维自组装生长。该研究打破了经典成核理论的预言,对经典成核理论提出了挑战。

2 高压矿物学

高压矿物学是传统矿物学在压力维度的拓展,主要研究(高温)高压环境下矿物的化学组成、内部结构、外表形态、物理化学性质、形成和变化条件等方面的现象和规律及其内在联系(Qin et al., 2016)。高压矿物学为探索地球深部、陨石和陨石撞击坑以及其它天体的物质组成及演化规律提供重要信息,是理解地球各圈层组成与性质、板块俯冲过程的物理化学变化、全地幔元素分布和分异行为、地球深部碳、氢、氧和氮循环以及矿物冲击效应等重要地质问题的关键。近十年来,随着极端环境下矿物研究工作的不断深入,以及高压技术,微观、微区和微量分析技术和同步辐射光源的长足发展,我国的高压矿物学研究取得了重大进展,发现了重要的超高压矿物新相,提出了高压结构化合物压致相变新机制,揭示了碳、氢、氧和铁等重要元素组分在高温高压下的赋存形式和演变行为。

2.1 超高压矿物的发现

超高压矿物的发现和认识是认识地球深部物质结构和组成,以及地壳、地幔和地核各圈层之间物质和能量交换过程的重要窗口。自然界中已发现的矿物多达五千多种,然而超高压矿物的种类不过几十种。陈鸣和谢先德等通过对陨石和地球陨石坑的岩石矿物冲击效应的调查和研究,发现和参

与发现了12个冲击形成的矿物高压新相(Gillet et al., 2000; Xie et al., 2003; Chen et al., 2008, 2019; El Goresy et al., 2008, 2010; Gu et al., 2013, 2017; Bindi et al., 2019; Ma et al., 2019; Yang et al., 2019a),其中9个已被国际矿物协会新矿物及矿物命名委员会(IMA-CNMNC)批准并命名为新矿物。我国岫岩陨石撞击坑中的铁镁碳酸盐[铁白云石, $\text{Ca}(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$]在撞击产生的高温高压下发生亚固态自氧化还原反应生成金刚石(Chen et al., 2018b),同时伴随着二价铁被氧化为三价铁,形成一种后尖晶石结构、高密度的镁铁氧化物($\text{MgFe}_2^{3+}\text{O}_4$, *Pnma*)—毛河光矿(Chen et al., 2019)。铁镁碳酸盐向金刚石的转变,表明在存在碳酸盐以及压力和温度足够高的下地幔,金刚石可能是碳的一个主要载体。以三价铁为基本组分的天然镁铁氧化物—毛河光矿的发现表明,毛河光矿是下地幔中潜在的重要组成矿物之一。这些超高压新矿物的发现不仅为矿物家族增添了重要的新成员,而且深化了对矿物冲击变质效应、高压相转变机制和地幔矿物组成的认识。

2.2 高压矿物结构与相转变

高温高压实验和第一性原理计算模拟的结合是研究地球深部矿物结构、物理性质与相转变的重要手段。下地幔主要由碱土金属硅酸盐钙钛矿矿物组成,在这种环境中其它离子能否像硅酸盐一样形成稳定的钙钛矿结构,这不仅是矿物学,也是地球科学、物理学、材料科学等领域共同关注的科学问题。Xiao等(2010)继发现铬酸铅(PbCrO_3)立方钙钛矿压致等结构相变之后,又对钒酸铅(PbVO_3)(Zhou et al., 2012)、锗酸铅(PbGeO_3)(Xiao et al., 2012)和硅酸锶(SrSiO_3)(Xiao et al., 2013)等 ABO_3 型化合物进行了高温高压合成和压致相变行为研究。他们的研究发现,这些不同离子组合的 ABO_3 型化合物在下地幔温压条件下都可形成稳定的立方钙钛矿结构。当压力小于5 GPa后,不同离子组合化合物会发生立方等结构相变、立方到四方和立方到非晶化等转变,表明下地幔环境中钙钛矿结构具有较强的空间弹性和元素相容性。

矿物弹性常数的计算(吴忠庆和王文忠, 2009; Wu and Wentzcovitch, 2009, 2011, 2014; Wu et al., 2013b; Yang and Wu, 2014)与地震波观测数据的对照是反映下地幔矿物组成的重要手段。对 MgSiO_3 -钙钛矿在下地幔条件下的弹性性质计算表明,地幔橄榄岩矿物组合模型预测的地震波速能解释地震观测值(Zhang et al., 2013)。对洋中脊玄武

岩(MORB)含铝矿物相的弹性性质计算揭示了其强烈的地震波各向异性,该矿物相的状态方程说明下地幔条件下MORB密度高于周围地幔因而具有俯冲至下地幔的能力,支持“全地幔对流”模型(Yin et al., 2012b, 2016; Zhao et al., 2018a)。而对地幔条件下碳酸盐矿物的模拟计算表明, MgCO_3 比 CaCO_3 更稳定,因而 CaCO_3 不可能为地球深部地幔的碳汇(Zhang et al., 2018c)。第一性原理分子动力学模拟计算对地核铁矿物结构的研究发现,一定程度的Si/S替代可以提高体心立方(bcc)铁结构的应力稳定性,但仍难以说明地核铁纯粹以体心立方结构存在,推断可能是体心立方与六方最密(hcp)结构的共存相(Cui et al., 2013)。

这些发现为研究地幔、地核的矿物结构、元素的赋存形式和丰度提供了重要的实验与理论依据,是探讨地球深部物质交换过程和元素分异行为的理论基础。

2.3 高压矿物与地球深部水的赋存形式

地球深部水的赋存形式和含量不仅对地球物理场有着重要影响,而且对地球化学动力学、地幔横向不均一性、地幔对流、低速带、板块俯冲、相平衡、熔融行为、深部地质灾害(地震与火山喷发)以及成矿作用等都具有重要意义,是地球科学研究的前沿。我国学者应用大腔体压机、活塞圆筒压机和金刚石压砧等高温高压实验装置,结合原位的阻抗谱技术、超声波波速测量技术、布里渊散射、红外光谱、拉曼光谱和X射线衍射等多种技术手段,在高压矿物的水赋存形式和含量研究中取得重要进展。研究发现,随着含水矿物(如针铁矿, FeOOH)和水分子在下地幔条件下的稳定性下降,H元素从矿物和水分子中独立出来,形成黄铁矿结构的 FeO_2H_x 、六方相的 $(\text{Fe}, \text{Al})\text{OOH}$ 以及高含氢量的二氧化硅高压相(Hu et al., 2016; Zhang et al., 2018b; Lin et al., 2020)。而对地幔分子氢(H_2)的研究发现,在高度还原氛围下,地幔的主要组成矿物都可以溶解一定量的分子氢;分子氢的赋存形式与矿物成分和类型无关,皆以中性分子形式填充在晶格间隙中,其在矿物中的溶解度随压强增加而增大(Yang et al., 2016)。对下地幔条件下后钙钛矿、富铝相、含水D相和 δ 相中的铁和氢性质的研究发现,后钙钛矿在下地幔底部温压条件下,晶格变形产生(001)滑移面,这为解释环太平洋区域D层剪切波速的传播行为提供了有力证据(Wu et al., 2017)。水对上地幔主要造岩矿物状态方程影响的实验研究也取得了重大进展(范大伟等, 2018; Xu et al., 2019),

发现了造岩矿物是否含水对体弹模量及体弹模量的压力导数影响显著,而对体弹模量的温度导数和热膨胀系数的影响则很小。实验测量发现,水对高温高压下石榴子石和林伍德石中的铁镁互扩散系数有明显影响(Bai et al., 2019; Zhang et al., 2019)。对俯冲带水循环、地幔转换带水化及深部俯冲洋壳含水相等的研究表明(Liu et al., 2019d; Xu et al., 2019),含水玄武岩体稳定的富铝 Phase D 和富铝 Phase H 可以携带俯冲洋壳中至少 2% 的水;冷热板片的俯冲不仅可以造成地幔转换带(Mantle Transition Zone, MTZ)的水化,还可造成 MTZ 含水量的不均一;冷的俯冲板片可能携带自由流体进入 MTZ。近十年来,俯冲带、地幔过渡带和地幔条件下高温高压水相关问题的实验研究,使人们对深部水的赋存形式、迁移行为以及含水矿物的物理化学性质有了新认识。

3 矿物表-界面作用

近十年来,我国的矿物表-界面过程研究领域十分活跃,特别是在矿物与环境物质的表-界面作用机制及环境效应研究等方面,通过与同步辐射、原位谱学、吸附模型、计算模拟等矿物学研究最新手段的结合,从原子、分子水平揭示了矿物的表-界面过程及机理,阐明了表生矿物对环境物质地球化学行为的制约机制。

3.1 类质同象对矿物表面反应性的制约机制

地壳中有许多元素本身含量很低或不能形成独立矿物,而主要以类质同象形式赋存于矿物晶体结构中,导致矿物的一系列表面物理化学性质和反应性发生显著变化。深入研究类质同象对矿物表面反应性的制约机制,有助于掌握矿物在地表系统物质循环中的作用及其机理。国内学者重点研究了金属元素在铁锰氧化物矿物结构中的赋存状态及其对表面反应性的影响。在水钠锰矿结构中,Co²⁺主要存在于水钠锰矿层内,而 Ni²⁺、Fe³⁺、Al³⁺、Cu²⁺大多吸附于八面体空位上下方,V⁵⁺则主要以多聚物形式吸附于层边缘。这些置换离子会不同程度影响锰氧化物的结构和物理化学性质,改变水钠锰矿对重金属的吸附-氧化能力(Yin et al., 2012a, 2013, 2014, 2015, 2017)。在针铁矿结构中,Al³⁺、Mn³⁺→Fe³⁺置换提高了晶体宽径比,增加了比表面积和吸附能力(Liu et al., 2012a, 2013a, 2018a)。Ti⁴⁺、V³⁺、Cr³⁺等置换作用也改变了磁铁矿表面反应性(如吸附、氧化、还原等性能)(Liang et al., 2010a, 2010b, 2015; He et al., 2015; Tan et al.,

2015)。此外,类质同象对赤铁矿、菱铁矿表面反应性的制约机制也得到了较多关注(Li et al., 2016, 2019; Hu et al., 2019)。

3.2 元素在矿物表面的作用机理

长期以来,宏观模拟实验是研究元素-矿物界面过程的主要手段。近年来,原位谱学、微束微区、计算模拟等技术的快速发展,成为了矿物表-界面反应研究的重要手段,并可从原子、分子水平揭示元素-矿物的界面作用机制。

X 射线吸收精细结构谱(XAFS)是研究金属元素在矿物表面赋存形态的重要手段。国内学者通过与北京、上海等先进光源合作,利用该技术揭示了典型金属元素在矿物表面赋存形态。比如,Pb²⁺在磁铁矿表面主要形成内层络合物,吸附构型为双核三齿共角,该构型不随吸附容量变化而改变(Liang et al., 2017)。As⁵⁺在铁锰氧化物表面主要通过双齿双核的键合方式结合(Liu et al., 2017a)。在生物成因水钠锰矿中,Cu²⁺更多地进入锰空位和吸附于锰空位上,而非生物成因水钠锰矿则倾向于在结构层边缘吸附 Cu²⁺(Li et al., 2019)。

计算模拟方法可以直观地揭示金属元素在矿物表面的吸附形态,与实验的认识相辅相成。第一性原理分子动力学模拟离子在黏土矿物表面的络合结构发现,Ni²⁺、Cd²⁺、Pb²⁺、Fe²⁺等重金属离子以单齿或双齿络合的方式与黏土矿物的端面结合(Liu et al., 2012b; Zhang et al., 2016a, 2017b, 2018a),表面络合的 Ni²⁺离子可以水解,为其他离子提供吸附位点,形成多核团簇及促进层状硅酸盐矿物的侧向生长(Zhang et al., 2019)。

对于矿物-水界面的含氧酸根阴离子(如磷酸根、硫酸根、硒酸根和砷酸根),以及一些低分子量有机酸基团的吸附构型和机制等研究,原位红外光谱更为有效。借助该谱学技术,国内学者揭示了无机磷/有机磷在铁/铝氧化物表面的结合类型、配位形态与分子结构,阐明了磷酸根在水铁矿表面的吸附配位机制(Wang et al., 2013c; Yan et al., 2014),以及磷酸根与 Cd²⁺在水铁矿表面的三元络合机制(Liu et al., 2018b)。量子分子动力学方法还揭示了羧酸根在黏土矿物端面以内球络合的形式吸附,形成单齿络合结构;而在层间域内则以双齿络合的形式与阳离子共存(Liu et al., 2017c)。

近年来,表面络合模型不断发展,这些模型不但能描述矿物表面的吸附行为和离子形态分布,还能预测环境条件改变后矿物表面和离子形态的响应特征。同时,国内学者应用多种模型预测了土壤

活性矿物表面的重金属界面行为,如从分子水平揭示了重金属与土壤有机质、铁氧化物、锰氧化物的配位机制,成功构建了铁氧化物、锰氧化物以及针铁矿-腐殖酸复合物吸附重金属的电荷分布多位点络合模型(Xiong et al., 2013, 2018; Zhao et al., 2018b)。

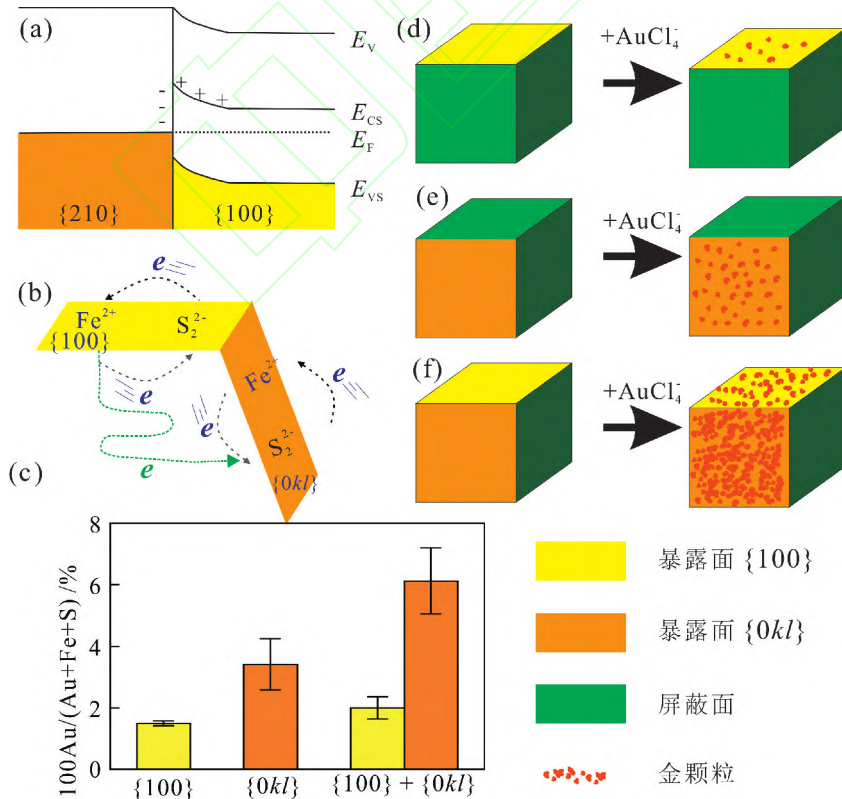
3.3 矿物表面反应的晶面差异性

由于实验条件的限制,绝大多数关于矿物表面反应性的研究主要以矿物粉末为研究对象,所得结果通常是众多矿物颗粒中无数组晶面性质的累加或平均,这导致了对相关地球化学过程的认识和理解存在较大分歧。因此,从天然矿物的稳定晶面入手研究矿物表面反应性,可准确、深入地掌握矿物的表-界面过程(何宏平等, 2019)。

以黄铁矿为例,通过对比黄铁矿典型单形晶体的表面结构与晶面反应性,发现不同晶面的氧化-还原反应存在显著差异性(Zhu et al., 2018; Xian et al., 2019b),进而影响金在黄铁矿表面的还原-沉淀反应速率(Xian et al., 2019a)。相比于立方体(100)和八面体(111)晶面,五角十二面体(210)晶面对离子态金具有最快的还原-沉淀速率,黄铁矿的

各晶面之间存在协同效应(何宏平等, 2019)。相关研究以矿物表面反应性为切入点,揭示了黄铁矿晶面反应性在金富集成矿过程中所起的关键作用(图1)。赤铁矿(110)晶面的 Fe^{2+} 比(001)晶面的 Fe^{2+} 具有更强的 H_2O_2 分解能力,这与晶面上的 Fe^{2+} 配位数有关。铀酰离子在赤铁矿(001)晶面为边共享双齿单核构型,而在(001)和(110)晶面则是角共享双齿双核构型(Huang et al., 2016, 2017, 2018)。此外,锐钛矿的(001)与(101)晶面在光催化反应中也表现出不同的作用,具体表现为光激发产生的电子与空穴分别分布在(001)与(101)晶面上,并在这两个晶面上分别参与光催化还原反应和氧化反应。这两组晶面同时暴露可有效促进光催化反应(王翔, 2013; Wang et al., 2014b; Zhang et al., 2014)。

黏土矿物的基面与端面具有显著不同的结构,对表面反应性的影响体现在差异的表面质子解离能力上。第一性原理分子动力学模拟揭示了黏土矿物不同晶面/水界面的精细结构(Liu et al., 2012c, 2012d),在此基础上进行了热力学计算,定量阐释了表面质子的解离能力差别(Liu et al., 2013c, 2014)。



(a) 黄铁矿{210}和{100}晶面组合的能带弯曲图;(b) 聚形黄铁矿{100}与{0kl}晶面间的电子转移路径;(c) HAuCl_4 溶液中孤立{100}和{0kl}晶面及其聚形晶面沉淀的金浓度;(d)(e)(f) 孤立{100}和{0kl}晶面及其聚形晶面的金沉积行为示意图

图1 金在黄铁矿晶面的沉淀

Fig. 1 The precipitation of gold on surface of the pyrite crystal

上述工作从晶面结构和反应性的角度揭示了发生在矿物表-界面的地球化学过程,为构建更为精确的地球化学模型提供理论支撑。

3.4 光电作用对矿物表面反应性的增强效应

半导体属性是许多表生矿物的重要物理化学特性。利用表生矿物的半导体属性,通过光、电作用可增强其表面反应能力,这是当前环境矿物学研究的前沿热点。在太阳光照下,赤铁矿可催化 $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ 的氧化/还原,氧化-还原反应与吸附作用形成耦合,制约 Cr 的迁移和环境毒性 (Liu et al., 2019b)。紫外光和类质同象置换可增强磁铁矿对四溴双酚 A 等持久性有机污染物的降解能力 (Zhong et al., 2012, 2014)。微波诱导可增强锰氧化物的氧化能力,增大锰氧化物的电子自旋磁矩可增强其微波吸收性能,显著促进羟基自由基和超氧自由基的产生,从而提高对有机污染物的降解性能 (Wang et al., 2014b; Gu et al., 2017; Lv et al., 2017)。在电化学作用下,水铁矿催化 Mn^{2+} 和 O_2 在表面进行电子传递,形成活性 Mn^{3+} 中间产物,显著促进 As^{3+} 及其它变价元素的耦合氧化 (Lan et al., 2017; Wang et al., 2017)。电化学作用还使重金属离子在矿物(如铁锰氧化物、硫化矿物)界面发生转化,该机理的发现有助于研发性能优异的重金属钝化纳米矿物材料,在重金属污染水体和土壤的修复中具有较好的应用前景 (Peng et al., 2016; Liu et al., 2017b; Qiu et al., 2018)。上述研究不仅从分子、原子水平揭示了矿物与环境物质作用的微观机制,而且为理解矿物的环境自净化功能及其在环境修复中的应用奠定了理论基础。

4 黏土矿物学

黏土矿物是一类具有纳米结构的含水层状硅酸盐矿物,兼具环境与资源属性,是自然界中与人类活动联系最为紧密的一类矿物。一方面,它是土壤、沉积物等地球表层系统的重要矿物组分,对地球关键带的物质循环,乃至生命起源等有重要影响;另一方面,作为一类天然的纳-微米材料,黏土矿物在众多领域具有重要应用。长期以来,由于黏土矿物颗粒细小、结构复杂,研究难度大,人们对黏土矿物的晶体生长机制、不同矿物间的演化规律,以及矿物表面反应性的结构本质等问题缺乏清晰的认识,导致对相关重要地质、环境过程的理解难以深入,并严重制约了黏土矿物资源的高效利用。近十年来,我国学者利用高分辨微区、微束微区、原位

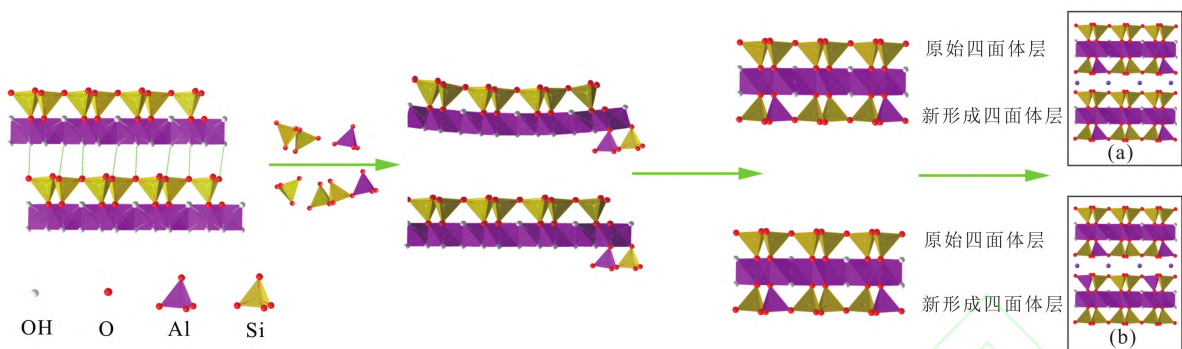
分析技术和计算模拟方法,对黏土矿物开展了深入研究,获得了一些创新认识,并在黏土矿物资源利用方面取得了长足进展。

4.1 黏土矿物的晶体生长机制与物相转变

传统的层生长和螺旋生长理论难以解释黏土矿物的生长现象。例如,同为 2:1 型层状硅酸盐矿物,云母类矿物往往可以形成较大的矿物晶体,而蒙皂石族矿物的粒径则往往小于 $2\ \mu\text{m}$;在蒙皂石族矿物中,只有蒙脱石和皂石具有成矿意义,但两者的已探明储量差异巨大 (彭杨伟和孙燕, 2012)。通过黏土矿物合成、天然与合成黏土矿物微结构的对比研究发现,在蒙皂石族矿物的晶化过程中,其结构中的 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 等金属离子具有占位选择性,即 Al^{3+} 优先与 Si^{4+} 发生类质同象置换进入四面体片层。结构中, $\text{Al}(\text{IV})/\text{Al}(\text{VI})$ 值与 Al^{3+} 对 Si^{4+} 的置换量决定了皂石矿物片层生长与结晶度 (He et al., 2014a; Tao et al., 2016; 张旦等, 2016; Zhang et al., 2017a)。上述认识从结构匹配性角度阐释了“为什么黏土矿物长不大”这一重要科学问题。

通过记录不同热力学条件下绿脱石生长过程的形貌特征,Decarreau 等 (2014) 提出了“黏土矿物 **a-b** 方向的二维生长”理论。基于该理论和蒙皂石生长动力学研究,发现蒙皂石的生长实质为 2:1 单元层沿 **a-b** 方向的延伸,因其层间水化阳离子阻碍了 **c** 方向的生长。此外,蒙皂石生长过程中,元素分布趋向于随机,粒径分布受 2:1 单元层端面生长位点控制。该过程主要为传统的溶解再结晶,同时伴随有非传统的纳米颗粒附着生长 (Zhang et al., 2020)。上述认识为进一步探索黏土矿物生长机制提供了启示。相对于传统的晶体生长研究方法,该研究采用分子探针技术记录了蒙皂石生长过程的形貌演变,并结合谱学方法揭示了不同金属离子在矿物结构中的占位,在一定程度上解决了黏土矿物的表征难题,为其它纳米矿物表征提供了范例 (Zhang et al., 2020)。

一般认为,黏土矿物间的物相转变包括 2:1 型 \rightarrow 1:1 型和 2:1 型之间相互转变两种方式。He 等 (2017) 研究发现,1:1 型黏土矿物可以向 2:1 型矿物转变 (图 2),即 1:1 型蛇纹石-高岭石族黏土矿物表面可以与 Si-O 四面体缩合,进而转变为 2:1 型膨胀性黏土矿物。高岭石等二八面体结构矿物的转变主要从矿物片层的端面开始,逐渐向片层内部延伸。对于三八面体结构的蛇纹石,由于不同蛇纹石矿物结构中的 Si—O 四面体片与 Mg—O 八面体片结合方式的差异,利蛇纹石的转变反应不仅发生在



据 He 等(2017)

图 2 高岭石(1:1型)向蒙皂石(2:1型)转变的示意图

Fig. 2 Schematic cartoon of the transformation from kaolinite (1:1 type) to smectite (1:2 type)

片层边缘,同时也发生在片层内部;而叶蛇纹石的转变反应仅发生在片层边缘(Ji et al., 2018)。由于1:1型黏土矿物的形成条件与其转变为2:1型黏土矿物的环境介质条件存在差异,导致新形成的2:1型黏土矿物结构单元层中的两个四面体片的化学组成存在一定的差异,这很好地阐释了长期无法解决的混层黏土矿物的“极性结构”这一难题,为揭示黏土矿物的形成机制及其矿床成因提供了新的视角(He et al., 2017; Ji et al., 2018; 张俊程等, 2018)。

4.2 黏土矿物演化对重要地质过程的响应

黏土矿物的种类和晶体化学特征与其源区的古气候、古环境密切相关。例如,成土风化和成岩作用过程中,湿热的环境利于化学风化,有助于高岭石和三水铝石的形成,而干冷的环境会减缓化学风化作用,使伊利石和绿泥石得到更好的保存。蒙脱石、蛭石对水热气候条件、介质酸碱度和有机质都十分敏感,沉积地层中伊利石-蒙皂石混层矿物还与所处水体的化学特征、氧化还原条件、微生物作用等密切相关(袁慰顺, 2011; 周济元和崔炳芳, 2015; Hong et al., 2019)。黏土矿物的矿物学特征(组成、粒度、含量、结晶度等)充分记录了成土期的气候与环境信息,并被广泛应用于海洋、湖泊等各类沉积物的物源辨识与古环境恢复、地层划分与对比、油气生成与运移、储集层性质研究等诸多领域(周济元和崔炳芳, 2015)。

Fang 等(2017a)和 Hong 等(2012, 2014, 2015)利用高分辨透射电镜结合 X 射线衍射等技术,发现了南方红土中多种过渡相混层黏土矿物,如高岭石-蒙皂石混层、伊利石-蛭石混层以及伊利石-蒙皂石-高岭石混层等。他们认为不同种类的混层矿物代表成土时期不同的环境和气候条件,根据不同矿物相含量的比值,例如, $(Ch+I)/(K+S)$ 与 Kübler 结晶

度指数等,结合同位素定年可以对这些气候持续的时间跨度做进一步划分(Hong et al., 2013; Yin et al., 2018)。混层矿物组合特征,结合同位素分析与其它指标对比,实现对古气候环境的反演与重建(Hong et al., 2013; Wang et al., 2016; Fang et al., 2017b; Li et al., 2018; 方谦等, 2018)。陈漫游等(2017)研究表明,含 Mg、Al 的金属(氢)氧化物具有良好的水热反应性,它能够快速水合、吸收介质中的 CO_2 , 形成水滑石矿物,并可能进一步转变为 TOT 型的皂石矿物。该研究将环境中 CO_2 与黏土矿物结晶过程联系在一起,不仅提出了一种新的黏土矿物形成机制,同时也为碳循环研究提供了新思路(Tao et al., 2018, 2019)。而分子模拟研究发现含 CO_3^{2-} 的水滑石矿物较之含其他阴离子的水滑石矿物的结构更为稳定,这从结构稳定性上佐证了水滑石对碳循环的作用(Chen et al., 2018c)。

黏土矿物与有机质、金属离子之间的作用一直是土壤学、环境科学、地球化学等领域重点关注的问题。在陆源碎屑物向海洋搬运与沉积过程中,陆源土壤成因的有机质-蒙脱石复合体中的有机质会被海洋成因的有机质所取代,而同为陆源的岩石成因的有机质-云母或绿泥石复合物则不发生变化,说明陆源有机质在海洋沉积物中的赋存状态是由黏土矿物这个一级因素所控制(Liu et al., 2010, 2016; Blattmann et al., 2019)。近年来,页岩气的开发及其赋存机制等相关研究受到广泛关注(赵杏媛和何东博, 2012)。作为页岩主要组成的黏土矿物凭借其吸附作用制约着有机质的富集与裂解、吸附态页岩气的分布(Ji et al., 2012; 刘雄辉, 2015; Wang et al., 2018)。经典分子动力学模拟发现,一定条件下甲烷分子与水分子形成半笼型的类水合物结构固定于蒙脱石硅氧六元环上方,这是黏土矿

物赋存页岩气的结构基础(Zhou et al., 2011)。在蒙脱石向伊利石或绿泥石的转化过程中,结构层间距的减小将导致泥页岩的裂缝和空隙率的增加;层间水的析出则为页岩气的运移提供载体(Wu et al., 2012a; 李颖莉和蔡进功, 2014; Geng et al., 2017; 刘增晖, 2018)。在离子吸附型稀土矿床中,黏土矿物结构的差异可导致稀土离子赋存状态的显著不同。在全风化层的稀土富集部位,稀土离子往往可以通过静电吸附和表面络合形式赋存于高岭石和埃洛石表面。而在半风化层中,由于出现了蒙皂石、伊利石、蛭石等黏土矿物,因此,稀土离子可以通过离子交换作用进入黏土矿物层间(Zhang et al., 2016b; 周军明等, 2018; Alshameri et al., 2019; Yang et al., 2019b)。另外,微生物与黏土矿物的相互作用也会显著影响离子、有机质在土壤、水体中的赋存状态和地球化学行为(Dong, 2012; Sun et al., 2016; 尚海丽等, 2018)。

黏土矿物对地球深部地球化学和物理性质有重要影响,其中,洋壳的“蛇纹石化”(汪小妹等, 2010; 丁兴等, 2016)和黏土矿物(层状硅酸盐矿物)对挥发分的俯冲运移机理(Yang et al., 2017; Liu et al., 2019c)是地球科学的两个前沿热点。蛇纹石化可促进元素在海水与洋壳间的循环,为地球表层与深部元素提供“交换通道”(Zheng and Hermann, 2014)。蛇纹石化还可能诱发洋壳扩张、断层滑移等大型地质构造运动(Wang and Karato, 2013)。蛇纹石化产生的氢气、烷烃和有机酸等可为海底热液区生物提供物质和能量,因而可能对生命的起源和演化具有重要意义(黄瑞芳等, 2016)。多硅白云母能够在地下 300 km 处稳定存在,是将氮、氢携带至地球深部的重要载体矿物。原位高温高压红外光谱揭示了多硅白云母的脱氮与脱水机制的内在联系,把俯冲带氢和氮的循环有机地联系起来,为认识地球深部的氮、水循环提供了新视角(Li et al., 2013, 2019)。

此外,火星表面黏土矿物的研究近年来也受到我国学者的关注(付晓辉等, 2019)。火星黏土矿物的形成机制、共生组合对火星的演化与宜居性的指示,以及火星黏土矿物的演化与有机质的可能赋存形式等正逐步成为我国矿物学研究的一个新热点。

4.3 黏土矿物资源的利用

利用表面活性剂插层技术改善黏土矿物与有机分子间的亲和性是黏土矿物资源高值利用的重要途径(He et al., 2014b)。有研究者使用绿色两性表面活性剂、有机-无机复合插层等方法,获得了

多种性能优异的有机黏土(Qin et al., 2010; Zhu et al., 2011; 苏琳娜, 2019)。而有机嫁接方法是一种新型的黏土有机改性技术,它以可提供共价键的有机硅烷、甲醇等为有机改性剂,通过改性剂与黏土矿物表面间的缩合反应来获得有机改性黏土。目前的研究主要集中在蒙皂石族和高岭石族黏土矿物,前者具有膨胀性能,而后的层间主要为弱的氢键作用(He et al., 2013)。蒙皂石族矿物的有机硅烷改性研究表明,嫁接产物的结构主要受矿物的电荷密度、反应溶剂的极性和嫁接量等因素制约(Su et al., 2012, 2013)。对于高岭石等非膨胀性黏土矿物,一般需要采用极性小分子插层前驱体法,或高温、有机溶剂,或惰性气体保护、长时间回流等苛刻条件才能实现其表面的有机硅烷改性(Cheng et al., 2012; Yang et al., 2012; 佟景贵等, 2013; Tan et al., 2014; Zhang et al., 2015)。

通过黏土矿物的片层剥离可以获得纳米片层材料(Yuan et al., 2013; Jia and Song, 2015; Li et al., 2016a; 赵子豪等, 2018)。剥片后的高岭石片层会进一步发生卷曲,形成类埃洛石的管状结构材料(Yuan et al., 2013; Li et al., 2015)。带正电的黏土矿物片层与带负电的水滑石片层可以通过自组装形成一类由电性相反的片层交替排列组成的新型层状纳米材料(Li et al., 2016a),该材料在储能、离子导体、催化等领域具有重要应用前景。

黏土矿物还作为吸附材料广泛用于污水处理和土壤重金属的钝化(Li et al., 2011; Wu et al., 2012b, 2013a; Sun et al., 2014; Zhu et al., 2016),作为催化剂或载体材料用于化学合成(An et al., 2015; 王兰和曾琪静, 2016),作为功能性填料用于纳米复合材料的制备(Su et al., 2012; 李传常等, 2017),作为缓释和靶向药物载体材料等(Hou et al., 2016; Tan et al., 2014),黏土矿物在复合材料领域展现了广泛的应用前景(Zhou and Keeling, 2013)。

5 矿物学研究展望

在 2011~2020 这十年间,微束微区、原位分析、高温高压和计算模拟等技术的快速发展及其在矿物学研究中的应用极大地推动了矿物学研究的深入,为相关学科的发展以及重大地质过程和事件的解译提供了关键证据。当前,“宏观更宏、微观更微,宏观微观相结合”仍将是地球科学发展的总体趋势。其中,以亚纳观-纳观尺度为特征的矿物学信息可为地球科学的宏观认识提供诊断性证据,“微

观更微”在很大程度上亦有赖于矿物学研究的深入;同时,作为固体地球的基本组成单元,矿物学研究也可在地球系统内部的各种界面过程、类地行星的形成与演化等研究中发挥关键作用(张志强, 1996; Putnis and Ruiz-Agudo, 2013; Putnis, 2014)。例如,虽然地球的形成与演化、生命起源与进化等一直是科学家们关注的热点问题,但有关矿物演化的研究和认识并没有得到足够的重视(郭承基和王中刚, 1981; 蒋匡仁, 1983)。事实上,地球的形成、演化与矿物的演化是密切相关的,甚至生命起源也可能与矿物演化存在内在联系。30 亿年前板块构造运动的全球化启动导致了大陆地壳成分从铁镁质向长英质的过渡(Dhuime et al., 2015; Tang et al., 2016),随之发生全球大氧化事件(24~21 亿年前)(Holland, 2002; Lyons et al., 2014)。虽然许多研究认为,板块启动、地壳成分演变与大氧化事件之间存在某种联系(Kasting, 2013; Lee et al., 2016),但这种联系的内在本质是什么?是否与矿物的演化有关?这是值得我们去思考的。从矿物演化的历史来看,虽然矿物多样性的突变、大气成分的变化、生物活动之间存在显著的相关性(Hazen et al., 2008),但它们之间的因果关系是什么?是大气氧含量的升高以及生物矿化导致了矿物多样性的突变,还是矿物多样性导致了大气组成的变化、甚至加快了生物进化过程?另外,虽然我们对时间尺度上的矿物演化有了一定的了解和掌握,但我们所认知的主要是在地球表层和浅部的矿物;在目前已知的五千多种矿物中,属于深部的超高压矿物种类不过几十种。那么,在空间尺度上,矿物是否也有类似于时间尺度上的矿物多样性的演化序列呢?这也是值得我们思考的问题,这无论是对认识深部物质组成与状态,还是认识地球的形成与演化都是极其重要的。

已有研究表明,地球的矿物组成是从太阳系最初的 12 种初始矿物(ur-minerals)演变至目前的 5 562 种矿物,矿物演化不仅会改变矿物晶体的组成、结构与物理化学性质,还会导致矿物表面活性及其表-界面反应性的改变,进而制约水(流体)-岩作用、元素的活化-迁移(循环)-富集(赋存)等地质地球化学过程,并进一步影响地球不同圈层间的物质与能量交换、生态系统的演化。因此,矿物演化及其表-界面过程必将是未来矿物学研究中的一个重要方向。

长期以来,矿物学研究因其所涉领域众多,所跨越的交叉领域之广,在地球科学领域恐无出其右

者,这也造成了矿物学研究目标和主题不够集中、研究力量分散等问题。随着地球科学研究从学科牵引向科学问题引领的转变,矿物学研究理应做出相应的调整。因此,矿物学作为地球科学的基础和支撑学科,如何围绕深部过程与层圈作用、地球演化与宜居性等前沿科学问题,针对战略性关键金属、页岩气页岩油等国家重大需求,以及登月、火星登陆等国家战略,有效组织队伍、凝练科学目标、开展协同攻关将是近期矿物学研究的一个重要任务。

参考文献 (References):

- Alshameri A, He H P, Xin C, Zhu J X, Wei X H, Zhu R L, Wang H L. 2019. Understanding the role of natural clay minerals as effective adsorbents and alternative source of rare earth elements: Adsorption operative parameters. *Hydrometallurgy*, 185: 149–161
- An N, Zhou C H, Zhuang X Y, Tong D S, Yu W H. 2015. Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors. *Applied Clay Science*, 114: 283–296
- Bai G Y, Gao D, Liu Z, Zhou X, Wang J J. 2019. Probing the critical nucleus size for ice formation with graphene oxide nanosheets. *Nature*, 576(7787): 437–441
- Banfield J F, Welch S A, Zhang H Z, Ebert T T, Lee Penn R. 2000. Aggregation-based crystal growth and microstructure development in natural iron oxyhydroxide biomineralization products. *Science*, 289(5480): 751–754
- Becker R, Döring W. 1935. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik*, 416(8): 719–752
- Bindi L, Brenker F E, Nestola F, Koch T E, Prior D J, Lilly K, Krot A N, Bizzarro M, Xie X D. 2019. Discovery of asimowite, the Fe-analog of wadsleyite, in shock-melted silicate droplets of the Suizhou L6 and the Quebrada Chimborazo 001 CB3.0 chondrites. *American Mineralogist*, 104(5): 775–778
- Blattmann T M, Liu Z, Zhang Y, Zhao Y, Haghpor N, Montluçon D B, Plötze M, Eglinton T I. 2019. Mineralogical control on the fate of continentally derived organic matter in the ocean. *Science*, 366(6466): 742–745
- Chen J J, Zhu E B, Liu J, Zhang S, Lin Z Y, Duan X F, Heinz H, Huang Y, De Yoreo J J. 2018a. Building two-dimensional materials one row at a time: Avoiding the nucleation barrier. *Science*, 362(6419): 1135–1139
- Chen M, Shu J F, Mao H K. 2008. Xieite, a new mineral of high-pressure FeCr_2O_4 polymorph. *Chinese Science Bulletin*, 53(21): 3341–3345
- Chen M, Shu J F, Xie X D, Tan D Y, Mao H K. 2018b. Natural diamond formation by self-redox of ferromagnesian carbonate. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(11): 2676–2680
- Chen M, Zhu R L, Lu X C, Zhu J X, He H P. 2018c. Influences of cation ratio, anion type, and water content on polytypism of layered double hydroxides. *Inorganic Chemistry*, 57(12): 7299–7313
- Chen M, Shu J F, Xie X D, Tan D Y. 2019. Maohokite, a post-spinel

- polymorph of $MgFe_2O_4$ in shocked gneiss from the Xiuyan crater in China. *Meteoritics & Planetary Science*, 54(3): 495–502
- Chen X Y, Qiao M H, Xie S H, Fan K N, Zhou W Z, He H Y. 2007. Self-construction of core-shell and hollow zeolite analcime icositetrahedra: A reversed crystal growth process via oriented aggregation of nanocrystallites and recrystallization from surface to core. *Journal of the American Chemical Society*, 129(43): 13305–13312
- Cheng H F, Liu Q F, Cui X N, Zhang Q, Zhang Z L, Frost R L. 2012. Mechanism of dehydroxylation temperature decrease and high temperature phase transition of coal-bearing strata kaolinite intercalated by potassium acetate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 376(1): 47–56
- Cui H, Zhang Z G, Zhang Y G. 2013. The effect of Si and S on the stability of bcc iron with respect to tetragonal strain at the Earth's inner core conditions. *Geophysical Research Letters*, 40(12): 2958–2962
- De Yoreo J J, Zepeda-Ruiz L A, Friddle R W, Qiu S R, Wasylenki L E, Chernov A A, Gilmer G H, Dove P M. 2009. Rethinking classical crystal growth models through molecular scale insights: Consequences of kink-limited kinetics. *Crystal Growth & Design*, 9(12): 5135–5144
- De Yoreo J J, Gilbert P U P A, Sommerdijk N A J M, Lee Penn R, Whitlam S, Joester D, Zhang H Z, Rimer J D, Navrotsky A, Banfield J F, Wallace A F, Michel F M, Meldrum F C, Cölfen H, Dove P M. 2015. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science*, 349(6247): aaa6760
- De Yoreo J J. 2017. A holistic view of nucleation and self-assembly. *MRS Bulletin*, 42(7): 525–536
- Decarreau A, Petit S, Andrieux P, Villiéras F, Pelletier M, Razafitiana-maharavo, A. 2014. Study of low-pressure argon adsorption on synthetic nontronite: implications for smectite crystal growth. *Clays and Clay Minerals*, 62(2): 102–111
- Dhuime B, Wuestefeld A, Hawkesworth C J. 2015. Emergence of modern continental crust about 3 billion years ago. *Nature Geoscience*, 8(7): 552–555
- Dong H L. 2012. Clay-microbe interactions and implications for environmental mitigation. *Elements*, 8(2): 113–118
- El Goresy A, Dera P, Sharp T G, Prewitt C T, Chen M, Dubrovinsky L, Wopenka B, Boctor N Z, Hemley R J. 2008. Seifertite, a dense orthorhombic polymorph of silica from the Martian meteorites Shergotty and Zagami. *European Journal of Mineralogy*, 20(4): 523–528
- El Goresy A, Dubrovinsky L, Gillet P, Graup G, Chen M. 2010. Akao-giite: An ultra-dense polymorph of TiO_2 with the baddeleyite-type structure, in shocked garnet gneiss from the Ries Crater, Germany. *American Mineralogist*, 95(5–6): 892–895
- Fang Q, Hong H L, Chen Z Q, Yu J X, Wang C W, Yin K, Zhao L L, Liu Z, Cheng F, Gong N N, Furnes H. 2017a. Microbial proliferation coinciding with volcanism during the Permian – Triassic transition: New, direct evidence from volcanic ashes, South China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 474: 164–186
- Fang Q, Hong H L, Zhao L L, Furnes H, Lu H Y, Han W, Liu Y, Jia Z Y, Wang C W, Yin K, Algeo T J. 2017b. Tectonic uplift-influenced monsoonal changes promoted hominin occupation of the Luonan Basin: Insights from a loess-paleosol sequence, eastern Qinling Mountains, central China. *Quaternary Science Reviews*, 169: 312–329
- García-Romero E, Suárez M. 2014. Sepiolite-palygorskite polysomatic series: Oriented aggregation as a crystal growth mechanism in natural environments. *American Mineralogist*, 99(8–9): 1653–1661
- García-Romero E, Suárez M. 2018. A structure-based argument for non-classical crystal growth in natural clay minerals. *Mineralogical Magazine*, 82(1): 171–180
- Geng Y K, Jin Z K, Zhao J H, Wen X, Zhang Z P, Wang Y. 2017. Clay minerals in shales of the Lower Silurian Longmaxi Formation in the Eastern Sichuan Basin, China. *Clay Minerals*, 52(2): 217–233
- Gillet P, Chen M, Dubrovinsky L, El Goresy A. 2000. Natural $NaAl-Si_3O_8$ -hollandite in the shocked Sixiangkou meteorite. *Science*, 287(5458): 1633–1636
- Gu W L, Lv G C, Liao L B, Yang C X, Liu H, Nebendahl I, Li Z H. 2017. Fabrication of Fe-doped birnessite with tunable electron spin magnetic moments for the degradation of tetracycline under microwave irradiation. *Journal of Hazardous Materials*, 338: 428–436
- Gu X P, Xie X D, Wu X B, Zhu G C, Lai J Q, Hoshino K, Huang J W. 2013. Ferrisepiolite: A new mineral from Saishitang copper skarn deposit in Xinghai County, Qinghai Province, China. *European Journal of Mineralogy*, 25(2): 177–186
- Hazen R M, Papineau D, Bleeker W, Downs R T, Ferry J M, McCoy T J, Sverjensky D A, Yang H X. 2008. Mineral evolution. *American Mineralogist*, 93(11–12): 1693–1720
- He H P, Tao Q, Zhu J X, Yuan P, Shen W, Yang S Q. 2013. Silylation of clay mineral surfaces. *Applied Clay Science*, 71: 15–20
- He H P, Li T, Tao Q, Chen T H, Zhang D, Zhu J X, Yuan P, Zhu R L. 2014a. Aluminum ion occupancy in the structure of synthetic saponites: Effect on crystallinity. *American Mineralogist*, 99(1): 109–116
- He H P, Ma L Y, Zhu J X, Frost R L, Theng B K G, Bergaya F. 2014b. Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*, 100: 22–28
- He H P, Zhong Y H, Liang X L, Tan W, Zhu J X, Wang C Y. 2015. Natural Magnetite: An efficient catalyst for the degradation of organic contaminant. *Scientific Reports*, 5: 10139
- He H P, Ji S C, Tao Q, Zhu J X, Chen T H, Liang X L, Li Z H, Dong H L. 2017. Transformation of halloysite and kaolinite into beidellite under hydrothermal condition. *American Mineralogist*, 102(5): 997–1005
- Holland H D. 2002. Volcanic gases, black smokers, and the great oxidation event. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(21): 3811–3826
- Hong H L, Churchman G J, Gu Y S, Yin K, Wang C W. 2012. Kaolinite-smectite mixed-layer clays in the Jiujiang red soils and their climate significance. *Geoderma*, 173–174: 75–83
- Hong H L, Wang C W, Zeng K F, Gu Y S, Wu Y B, Yin K, Li Z H. 2013. Geochemical constraints on provenance of the mid-Pleistocene red earth sediments in subtropical China. *Sedimentary Geology*,

- 290; 97–108
- Hong H L, Churchman G J, Yin K, Li R B, Li Z H. 2014. Randomly interstratified illite-vermiculite from weathering of illite in red earth sediments in Xuancheng, southeastern China. *Geoderma*, 214–215: 42–49
- Hong H L, Cheng F, Yin K, Churchman G J, Wang C W. 2015. Three-component mixed-layer illite/smectite/kaolinite (I/S/K) minerals in hydromorphic soils, south China. *American Mineralogist*, 100(8–9): 1883–1891
- Hong H L, Algeo T J, Fang Q, Zhao L L, Ji K P, Yin K, Wang C W, Cheng S. 2019. Facies dependence of the mineralogy and geochemistry of altered volcanic ash beds: An example from Permian-Triassic transition strata in southwestern China. *Earth-Science Reviews*, 190: 58–88
- Hou D Z, Hu S, Huang Y, Gui R Y, Zhang L C, Tao Q, Zhang C M, Tian S Y, Komarneni S, Ping Q N. 2016. Preparation and in vitro study of lipid nanoparticles encapsulating drug loaded montmorillonite for ocular delivery. *Applied Clay Science*, 119: 277–283
- Hu Q Y, Kim D Y, Yang W G, Yang L X, Meng Y, Zhang L, Mao H K. 2016. FeO₂ and FeOOH under deep lower-mantle conditions and Earth's oxygen-hydrogen cycles. *Nature*, 534(7606): 241–244
- Hu W, Zhang Z X, Li M X, Liu H B, Zhang C A, Chen T H, Zhou Y F. 2019. Enhanced uptake capacity for uranium(VI) in aqueous solutions by activated natural siderite: Performance and mechanism. *Applied Geochemistry*, 100: 96–103
- Huang X P, Hou X J, Song F H, Zhao J C, Zhang L Z. 2016. Facet-dependent Cr(VI) adsorption of hematite nanocrystals. *Environmental Science & Technology*, 50(4): 1964–1972
- Huang X P, Hou X J, Song F H, Zhao J C, Zhang L Z. 2017. Ascorbate induced facet dependent reductive dissolution of hematite nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(2): 1113–1121
- Huang X P, Hou X J, Zhang X, Rosso K M, Zhang L Z. 2018. Facet-dependent contaminant removal properties of hematite nanocrystals and their environmental implications. *Environmental Science: Nano*, 5(8): 1790–1806
- Ji L M, Zhang T W, Milliken K L, Qu J L, Zhang X L. 2012. Experimental investigation of main controls to methane adsorption in clay-rich rocks. *Applied Geochemistry*, 27(12): 2533–2545
- Ji S C, Zhu J X, He H P, Tao Q, Zhu R L, Ma L Y, Chen M, Li S Y, Zhou J M. 2018. Conversion of serpentine to smectite under hydrothermal condition: Implication for solid-state transformation. *American Mineralogist*, 103(2): 241–251
- Jia F F, Song S X. 2015. Preparation of monolayer muscovite through exfoliation of natural muscovite. *RSC Advances*, 5(65): 52882–52887
- Kasting J F. 2013. What caused the rise of atmospheric O₂? *Chemical Geology*, 362: 13–25
- Lan S, Wang X M, Xiang Q J, Yin H, Tan W F, Qiu G H, Liu F, Zhang J, Feng X H. 2017. Mechanisms of Mn(II) catalytic oxidation on ferrihydrite surfaces and the formation of manganese (oxyhydr)oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 211: 79–96
- Lee Penn R, Banfield J F. 1998. Oriented attachment and growth, twinning, polytypism, and formation of metastable phases: Insights from nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist*, 83(9–10): 1077–1082
- Lee Penn R, Banfield J F. 1999. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from Titania. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(10): 1549–1557
- Lee C T A, Yeung L Y, McKenzie N R, Yokoyama Y, Ozaki K, Lenardic A. 2016. Two-step rise of atmospheric oxygen linked to the growth of continents. *Nature Geoscience*, 9(6): 417–424
- Li C J, Zhang J, Lin Y Y, Chen Y, Xie X L, Wang H, Wang L J. 2016a. In situ growth of layered double hydroxide on disordered platelets of montmorillonite. *Applied Clay Science*, 119: 103–108
- Li D S, Nielsen M H, Lee J R I, Frandsen C, Banfield J F, De Yoreo J J. 2012. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science*, 336(6084): 1014–1018
- Li M H, Sun S R, Fang X M, Wang C H, Wang Z R, Wang H L. 2018. Clay minerals and isotopes of Pleistocene lacustrine sediments from the western Qaidam Basin, NE Tibetan Plateau. *Applied Clay Science*, 162: 382–390
- Li W, Liang X L, An P F, Feng X H, Tan W F, Qiu G H, Yin H, Liu F. 2016b. Mechanisms on the morphology variation of hematite crystals by Al substitution: The modification of Fe and O reticular densities. *Scientific Reports*, 6: 35960
- Li X G, Liu Q F, Cheng H F, Zhang S, Frost R L. 2015. Mechanism of kaolinite sheets curling via the intercalation and delamination process. *Journal of Colloid and Interface Science*, 444: 74–80
- Li Y, Wiedenbeck M, Shcheka S, Keppler H. 2013. Nitrogen solubility in upper mantle minerals. *Earth and Planetary Science Letters*, 377–378: 311–323
- Li Y, Liu F F, Xu X M, Liu Y W, Li Y Z, Ding H R, Chen N, Yin H, Lin H, Wang C Q, Lu A H. 2019. Influence of heavy metal sorption pathway on the structure of biogenic birnessite: Insight from the band structure and photostability. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 256: 116–134
- Li Z H, Hong H L, Liao L B, Ackley C J, Schulz L A, MacDonald R A, Mihelich A L, Emard S M. 2011. A mechanistic study of ciprofloxacin removal by kaolinite. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88(1): 339–344
- Liang X L, Zhong Y H, Zhu S Y, Zhu J X, Yuan P, He H P, Zhang J. 2010a. The decolorization of Acid Orange II in non-homogeneous Fenton reaction catalyzed by natural vanadium-titanium magnetite. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1–3): 112–120
- Liang X L, Zhu S Y, Zhong Y H, Zhu J X, Yuan P, He H P, Zhang J. 2010b. The remarkable effect of vanadium doping on the adsorption and catalytic activity of magnetite in the decolorization of methylene blue. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97(1–2): 151–159
- Liang X L, He Z S, Tan W, Liu P, Zhu J X, Zhang J, He H P. 2015. The oxidation state and microstructural environment of transition metals (V, Co, and Ni) in magnetite: An XAFS study. *Physics and Chemistry of Minerals*, 42(5): 373–383
- Liang X L, Wei G L, Xiong J, Tan F D, He H P, Qu C C, Yin H, Zhu J X, Zhu R L, Qin Z H, Zhang J. 2017. Adsorption isotherm,

- mechanism, and geometry of Pb(II) on magnetites substituted with transition metals. *Chemical Geology*, 470: 132–140
- Liao H G, Cui L K, Whitelam S, Zheng H M. 2012. Real-time imaging of Pt₃Fe nanorod growth in solution. *Science*, 336(6084): 1011–1014
- Lin Y H, Hu Q Y, Meng Y, Walter M, Mao H K. 2020. Evidence for the stability of ultrahydrous stishovite in Earth's lower mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 117(1): 184–189
- Liu H, Lu X C, Li J, Chen X Y, Zhu X Y, Xiang W L, Zhang R, Wang X L, Lu J J, Wang R C. 2017a. Geochemical fates and unusual distribution of arsenic in natural ferromanganese duricrust. *Applied Geochemistry*, 76: 74–87
- Liu H, Lu X C, Li M, Zhang L J, Pan C, Zhang R, Li J, Xiang W L. 2018a. Structural incorporation of manganese into goethite and its enhancement of Pb(II) adsorption. *Environmental Science & Technology*, 52(8): 4719–4727
- Liu H B, Chen T H, Frost R L, Chang D Y, Qing C S, Xie Q Q. 2012a. Effect of aging time and Al substitution on the morphology of aluminous goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 385(1): 81–86
- Liu H B, Chen T H, Chang J, Zou X H, Frost R L. 2013a. The effect of hydroxyl groups and surface area of hematite derived from annealing goethite for phosphate removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 398: 88–94
- Liu H B, Shu D B, Sun F W, Li Q, Chen T H, Xing B B, Chen D, Qing C S. 2019a. Effect of manganese substitution on the crystal structure and decomposition kinetics of siderite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 136(3): 1315–1322
- Liu J, Zhu R L, Liang X L, Ma L Y, Lin X J, Zhu J X, He H P, Parker S C, Molinari M. 2018b. Synergistic adsorption of Cd(II) with sulfate/phosphate on ferrihydrite: An in situ ATR-FTIR/2D-COS study. *Chemical Geology*, 477: 12–21
- Liu J, Zhu R L, Chen Q Z, Zhou H J, Liang X L, Ma L Y, Parker S C. 2019b. The significant effect of photo-catalyzed redox reactions on the immobilization of chromium by hematite. *Chemical Geology*, 524: 228–236
- Liu L H, Luo Y, Tan W F, Liu F, Suib S L, Zhang Y S, Qiu G H. 2017b. Zinc removal from aqueous solution using a deionization pseudocapacitor with a high-performance nanostructured birnessite electrode. *Environmental Science: Nano*, 4(4): 811–823
- Liu W D, Yang Y, Busigny V, Xia Q K. 2019c. Intimate link between ammonium loss of phengite and the deep Earth's water cycle. *Earth and Planetary Science Letters*, 513: 95–102
- Liu X C, Matsukage K N, Nishihara Y, Suzuki T, Takahashi E. 2019d. Stability of the hydrous phases of Al-rich phase D and Al-rich phase H in deep subducted oceanic crust. *American Mineralogist*, 104(1): 64–72
- Liu X D, Jan Meijer E, Lu X C, Wang R C. 2012b. First-principles molecular dynamics insight into Fe²⁺ complexes adsorbed on edge surfaces of clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 60(4): 341–347
- Liu X D, Lu X C, Meijer E J, Wang R C, Zhou H Q. 2012c. Atomic-scale structures of interfaces between phyllosilicate edges and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 81: 56–68
- Liu X D, Lu X C, Wang R C, Meijer E J, Zhou H Q, He H P. 2012d. Atomic scale structures of interfaces between kaolinite edges and water. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 92: 233–242
- Liu X D, Cheng J, Sprik M, Lu X C, Wang R C. 2013b. Understanding surface acidity of gibbsite with first principles molecular dynamics simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 120: 487–495
- Liu X D, Lu X C, Sprik M, Cheng J, Meijer E J, Wang R C. 2013c. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117: 180–190
- Liu X D, Cheng J, Sprik M, Lu X C, Wang R C. 2014. Surface acidity of 2:1-type dioctahedral clay minerals from first principles molecular dynamics simulations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 410–417
- Liu X D, Lu X C, Zhang Y C, Zhang C, Wang R C. 2017c. Complexation of carboxylate on smectite surfaces. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(28): 18400–18406
- Liu Y F, Geng H B, Qin X Y, Yang Y, Zeng Z, Chen S M, Lin Y X, Xin H X, Song C J, Zhu X G, Li D, Zhang J, Song L, Dai Z F, Kawazoe Y. 2019e. Oriented attachment revisited: Does a chemical reaction occur?. *Matter*, 1(3): 690–704
- Liu Z F, Colin C, Li X J, Zhao Y L, Tuo S T, Chen Z, Siringan F P, Liu J T, Huang C Y, You C F. 2010. Clay mineral distribution in surface sediments of the northeastern South China Sea and surrounding fluvial drainage basins: Source and transport. *Marine Geology*, 277(1–4): 48–60
- Liu Z F, Zhao Y L, Colin C, Statterger K, Wiesner M G, Huh C A, Zhang Y W, Li X J, Sompongchaiyakul P, You C F, Huang C Y, Liu J T, Siringan F P, Le K P, Sathiamurthy E, Hantoro W S, Liu J G, Tuo S T, Zhao S H, Zhou S W, He Z D, Wang Y C, Bunsomboonsakul S, Li Y L. 2016. Source-to-sink transport processes of fluvial sediments in the South China Sea. *Earth-Science Reviews*, 153: 238–273
- Liu Z M, Shao C Y, Jin B, Zhang Z S, Zhao Y Q, Xu X R, Tang R K. 2019f. Crosslinking ionic oligomers as conformable precursors to calcium carbonate. *Nature*, 574(7778): 394–398
- Lv G C, Xing X B, Liao L B, An P F, Yin H, Mei L F, Li Z H. 2017. Synthesis of birnessite with adjustable electron spin magnetic moments for the degradation of tetracycline under microwave induction. *Chemical Engineering Journal*, 326: 329–338
- Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. 2014. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere. *Nature*, 506(7488): 307–315
- Ma C, Tschauer O, Bindi L, Beckett J R, Xie X D. 2019. A vacancy-rich, partially inverted spinelloid silicate, (Mg, Fe, Si)₂(Si, □)O₄, as a major matrix phase in shock melt veins of the Tenham and Suizhou L6 chondrites. *Meteoritics & Planetary Science*, 54(9): 1907–1918
- Nielsen M H, Aloni S, De Yoreo J J. 2014. In situ TEM imaging of CaCO₃ nucleation reveals coexistence of direct and indirect pathways. *Science*, 345(6201): 1158–1162
- Peng Q C, Liu L H, Luo Y, Zhang Y S, Tan W F, Liu F, Sui S L, Qiu

- G H. 2016. Cadmium removal from aqueous solution by a deionization supercapacitor with a birnessite electrode. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 8(50): 34405–34413
- Putnis A. 2014. Why Mineral Interfaces Matter. *Science*, 343(6178): 1441–1442
- Putnis C V, Ruiz-Agudo E. 2013. The mineral-water interface: Where minerals react with the environment. *Elements*, 9(3): 177–182
- Qin Z H, Yuan P, Zhu J X, He H P, Liu D, Yang S Q. 2010. Influences of thermal pretreatment temperature and solvent on the organosilane modification of Al₁₃-intercalated/Al-pillared montmorillonite. *Applied Clay Science*, 50(4): 546–553
- Qiu G H, Gao T Y, Hong J, Luo Y, Liu L H, Tan W F, Liu F. 2018. Mechanisms of interaction between arsenian pyrite and aqueous arsenite under anoxic and oxic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 228: 205–219
- Shao C Y, Jin B, Mu Z, Lu H, Zhao Y Q, Wu Z F, Yan L M, Zhang Z S, Zhou Y C, Pan H H, Liu Z M, Tang R K. 2019. Repair of tooth enamel by a biomimetic mineralization frontier ensuring epitaxial growth. *Science Advances*, 5(8): eaaw9569
- Su L N, Tao Q, He H P, Zhu J X, Yuan P. 2012. Locking effect: A novel insight in the silylation of montmorillonite surfaces. *Materials Chemistry and Physics*, 136(2–3): 292–295
- Su L N, Tao Q, He H P, Zhu J X, Yuan P, Zhu R L. 2013. Silylation of montmorillonite surfaces: Dependence on solvent nature. *Journal of Colloid and Interface Science*, 391: 16–20
- Sun S Y, Li M, Dong F Q, Wang S J, Tian L F, Mann S. 2016. Chemical signaling and functional activation in colloidosome-based protocells. *Small*, 12(14): 1920–1927
- Sun Y B, Li J X, Wang X K. 2014. RETRACTED: The retention of uranium and europium onto sepiolite investigated by macroscopic, spectroscopic and modeling techniques. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 140: 621–643
- Tan D Y, Yuan P, Annabi-Bergaya F, Liu D, He H P. 2014. High-capacity loading of 5-fluorouracil on the methoxy-modified kaolinite. *Applied Clay Science*, 100: 60–65
- Tan W, Wang C Y, He H P, Xing C M, Liang X L, Dong H. 2015. Magnetite-rutile symplectite derived from ilmenite-hematite solid solution in the Xinjie Fe-Ti oxide-bearing, mafic-ultramafic layered intrusion (SW China). *American Mineralogist*, 100(10): 2348–2351
- Tang M, Chen K, Rudnick R L. 2016. Archean upper crust transition from mafic to felsic marks the onset of plate tectonics. *Science*, 351(6271): 372–375
- Tao Q, Fang Y, Li T, Zhang D, Chen M Y, Ji S C, He H P, Komarneni S, Zhang H B, Dong Y, Noh Y D. 2016. Silylation of saponite with 3-aminopropyltriethoxysilane. *Applied Clay Science*, 132–133: 133–139
- Tao Q, Chen M Y, He H P, Komarneni S. 2018. Hydrothermal transformation of mixed metal oxides and silicate anions to phyllosilicate under highly alkaline conditions. *Applied Clay Science*, 156: 224–230
- Tao Q, Zeng Q J, Chen M Y, He H P, Komarneni S. 2019. Formation of saponite by hydrothermal alteration of metal oxides: Implication for the rarity of hydrotalcite. *American Mineralogist*, 104(8): 1156–1164
- Teng H H. 2013. How ions and molecules organize to form crystals. *Elements*, 9(3): 189–194
- Vekilov P G. 2007. What determines the rate of growth of crystals from solution?. *Crystal Growth & Design*, 7(12): 2796–2810
- Wang C W, Hong H L, Abels H A, Li Z H, Cao K, Yin K, Song B W, Xu Y D, Ji J L, Zhang K X. 2016. Early middle Miocene tectonic uplift of the northwestern part of the Qinghai – Tibetan Plateau evidenced by geochemical and mineralogical records in the western Tarim Basin. *International Journal of Earth Sciences*, 105: 1021–1037
- Wang D J, Karato S I. 2013. Electrical conductivity of talc aggregates at 0.5 GPa: Influence of dehydration. *Physics and Chemistry of Minerals*, 40(1): 11–17
- Wang F, Zhang S T, Li C M, Liu J, He S, Zhao Y F, Yan H, Wei M, Evans D G, Duan X. 2014a. Catalytic behavior of supported Ru nanoparticles on the (101) and (001) facets of anatase TiO₂. *RSC Advances*, 4(21): 10834–10840
- Wang Q T, Lu H, Wang T L, Liu D Y, Peng P A, Zhan X, Li X Q. 2018. Pore characterization of Lower Silurian shale gas reservoirs in the Middle Yangtze region, central China. *Marine and Petroleum Geology*, 89: 14–26
- Wang S S, Xu A W. 2013. Template-free facile solution synthesis and optical properties of ZnO mesocrystals. *CrystEngComm*, 15(2): 376–381
- Wang X M, Li W, Harrington R, Liu F, Parise J B, Feng X H, Sparks D L. 2013b. Effect of ferrihydrite crystallite size on phosphate adsorption reactivity. *Environmental Science & Technology*, 47(18): 10322–10331
- Wang X M, Hu Y F, Tang Y D, Yang P, Feng X H, Xu W Q, Zhu M Q. 2017. Phosphate and phytate adsorption and precipitation on ferrihydrite surfaces. *Environmental Science: Nano*, 4(11): 2193–2204
- Wang X Y, Mei L F, Xing X B, Liao L B, Lv G C, Li Z H, Wu L M. 2014b. Mechanism and process of methylene blue degradation by manganese oxides under microwave irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 160–161: 211–216
- Wu L M, Zhou C H, Keeling J, Tong D S, Yu W H. 2012a. Towards an understanding of the role of clay minerals in crude oil formation, migration and accumulation. *Earth-Science Reviews*, 115(4): 373–386
- Wu P X, Dai Y P, Long H, Zhu N W, Jai P, Wu J H, Dang Z. 2012b. Characterization of organo-montmorillonites and comparison for Sr(II) removal: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal*, 191: 288–296
- Wu Q F, Li Z H, Hong H L. 2013a. Adsorption of the quinolone antibiotic nalidixic acid onto montmorillonite and kaolinite. *Applied Clay Science*, 74: 66–73
- Wu X, Lin J F, Kaercher P, Mao Z, Liu J, Wenk H R, Prakapenka V B. 2017. Seismic anisotropy of the D' layer induced by (001) deformation of post-perovskite. *Nature Communications*, 8: 14669
- Wu Z Q, Wentzcovitch R M. 2009. Effective semiempirical ansatz for computing anharmonic free energies. *Physical Review B*, 79

- (10): 104304
- Wu Z Q, Wentzcovitch R M. 2011. Quasiharmonic thermal elasticity of crystals: An analytical approach. *Physical Review B*, 83 (18): 184115
- Wu Z Q, Justo J F, Wentzcovitch R M. 2013b. Elastic anomalies in a spin-crossover system: Ferroperricite at lower mantle conditions. *Physical Review Letters*, 110(22): 228501
- Wu Z Q, Wentzcovitch R M. 2014. Spin crossover in ferroperricite and velocity heterogeneities in the lower mantle. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111 (29): 10468–10472
- Xian H Y, Zhu J X, Tang H M, Liang X L, He H P, Xi Y F. 2016. Aggregative growth of quasi-octahedral iron pyrite mesocrystals in a polyol solution through oriented attachment. *CrystEngComm*, 18 (46): 8823–8828
- Xian H Y, He H P, Zhu J X, Du R X, Wu X, Tang H M, Tan W, Liang X L, Zhu R L, Teng H H. 2019a. Crystal habit-directed gold deposition on pyrite: Surface chemical interpretation of the pyrite morphology indicative of gold enrichment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 264: 191–204
- Xian H Y, Zhu J X, Tan W, Tang H M, Liu P, Zhu R L, Liang X L, Wei J M, He H P, Teng H H. 2019b. The mechanism of defect induced hydroxylation on pyrite surfaces and implications for hydroxyl radical generation in prebiotic chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244: 163–172
- Xiao W S, Tan D Y, Xiong X L, Liu J, Xu J. 2010. Large volume collapse observed in the phase transition in cubic PbCrO_3 perovskite. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(32): 14026–14029
- Xiao W S, Tan D Y, Zhou W, Chen M, Xiong X L, Song M S, Liu J, Ma H K, Xu J. 2012. A new cubic perovskite in PbGeO_3 at high pressures. *American Mineralogist*, 97(7): 1193–1198
- Xiao W S, Tan D Y, Zhou W, Liu J, Xu J. 2013. Cubic perovskite polymorph of strontium metasilicate at high pressures. *American Mineralogist*, 98(11–12): 2096–2104
- Xie X D, Minitti M E, Chen M, Mao H K, Wang D Q, Shu J F, Fei Y W. 2003. Tuite, $\gamma\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$: A new mineral from the Suizhou L6 chondrite. *European Journal of Mineralogy*, 15(6): 1001–1005
- Xiong J, Koopal L K, Tan W F, Fang L C, Wang M X, Zhao W, Liu F, Zhang J, Weng L P. 2013. Lead binding to soil fulvic and humic acids; NICA-Donnan modeling and XAFS spectroscopy. *Environmental Science & Technology*, 47(20): 11634–11642
- Xiong J, Weng L P, Koopal L K, Wang M X, Shi Z H, Zheng L R, Tan W F. 2018. Effect of soil fulvic and humic acids on Pb binding to the goethite/solution interface: Ligand charge distribution modeling and speciation distribution of Pb. *Environmental Science & Technology*, 52(3): 1348–1356
- Xu J G, Zhang D Z, Fan D W, Dera P K, Shi F, Zhou W G. 2019. Thermoelastic properties of eclogitic garnets and omphacites: Implications for deep subduction of oceanic crust and density anomalies in the upper mantle. *Geophysical Research Letters*, 46(1): 179–188
- Yan Y P, Li W, Yang J, Zheng A M, Liu F, Feng X H, Sparks D L. 2014. Mechanism of Myo-inositol hexakisphosphate sorption on amorphous aluminum hydroxide: Spectroscopic evidence for rapid surface precipitation. *Environmental Science & Technology*, 48 (12): 6735–6742
- Yang H X, Gu X P, Downs R T, Evans S H, Van Nieuwenhuizen J J, Lavinsky R M, Xie X D. 2019a. Meieranite, $\text{Na}_2\text{Sr}_3\text{MgSi}_6\text{O}_{17}$, a new mineral from the Wessels Mine, Kalahari Manganese Fields, South Africa. *The Canadian Mineralogist*, 57(4): 457–466
- Yang M J, Liang X L, Ma L Y, Huang J, He H P, Zhu J X. 2019b. Adsorption of REEs on kaolinite and halloysite: A link to the REE distribution on clays in the weathering crust of granite. *Chemical Geology*, 525: 210–217
- Yang R, Wu Z Q. 2014. Elastic properties of stishovite and the CaCl_2 -type silica at the mantle temperature and pressure: An ab initio investigation. *Earth and Planetary Science Letters*, 404: 14–21
- Yang S Q, Yuan P, He H P, Qin Z H, Zhou Q, Zhu J X, Liu D. 2012. Effect of reaction temperature on grafting of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) onto kaolinite. *Applied Clay Science*, 62–63: 8–14
- Yang X, Keppler H, Li Y. 2016. Molecular hydrogen in mantle minerals. *Geochemical Perspectives Letters*, 2(2): 160–168
- Yang Y, Busigny V, Wang Z P, Xia Q K. 2017. The fate of ammonium in phengite at high temperature. *American Mineralogist*, 102(11): 2244–2253
- Yin H, Tan W F, Zheng L R, Cui H J, Qiu G H, Liu F, Feng X H. 2012a. Characterization of Ni-rich hexagonal birnessite and its geochemical effects on aqueous $\text{Pb}^{2+}/\text{Zn}^{2+}$ and As(III). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 93: 47–62
- Yin H, Liu F, Feng X H, Hu T D, Zheng L R, Qiu G H, Koopal L K, Tan W F. 2013. Effects of Fe doping on the structures and properties of hexagonal birnessites – Comparison with Co and Ni doping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117: 1–15
- Yin H, Li H, Wang Y, Ginder-Vogel M, Qiu G H, Feng X H, Zheng L R, Liu F. 2014. Effects of Co and Ni co-doping on the structure and reactivity of hexagonal birnessite. *Chemical Geology*, 381: 10–20
- Yin H, Liu Y, Koopal L K, Feng X H, Chu S Q, Zhu M Q, Liu F. 2015. High Co-doping promotes the transition of birnessite layer symmetry from orthogonal to hexagonal. *Chemical Geology*, 410: 12–20
- Yin H, Kwon K D, Lee J Y, Shen Y, Zhao H Y, Wang X M, Liu F, Zhang J, Feng X H. 2017. Distinct effects of Al^{3+} doping on the structure and properties of hexagonal turbostratic birnessite: A comparison with Fe^{3+} doping. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 208: 268–284
- Yin K, Zhou H Q, Huang Q, Sun Y C, Xu S J, Lu X C. 2012b. First-principles study of high-pressure elasticity of CF- and CT-structure MgAl_2O_4 . *Geophysical Research Letters*, 39(2): L02307
- Yin K, Zhou H Q, Lu X C. 2016. Thermodynamic properties of calcium ferrite-type MgAl_2O_4 : A first principles study. *Science China Earth Sciences*, 59(4): 831–839
- Yin K, Hong H L, Churchman G J, Li Z H, Fang Q. 2018. Mixed-layer illite-vermiculite as a paleoclimatic indicator in the Pleistocene red soil sediments in Jiujiang, southern China. *Palaeogeography, Palae-*

- oclimatology, *Palaeoecology*, 510: 140–151
- Yuan P, Tan D Y, Annabi-Bergaya F, Yan W C, Liu D, Liu Z W. 2013. From platy kaolinite to aluminosilicate nanoroll via one-step delamination of kaolinite: Effect of the temperature of intercalation. *Applied Clay Science*, 83–84: 68–76
- Zhang B H, Li B W, Zhao C C, Yang X Z. 2019. Large effect of water on Fe-Mg interdiffusion in garnet. *Earth and Planetary Science Letters*, 505: 20–29
- Zhang C, Liu X D, Lu X C, Meijer E J, Wang K, He M J, Wang R C. 2016a. Cadmium (II) complexes adsorbed on clay edge surfaces: Insight from first principles molecular dynamics simulation. *Clays and Clay Minerals*, 64(4): 337–347
- Zhang C, Liu X D, Lu X C, He M J, Meijer E J, Wang R C. 2017b. Surface complexation of heavy metal cations on clay edges: Insights from first principles molecular dynamics simulation of Ni (II). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 203: 54–68
- Zhang C, Liu X D, Lu X C, He M J. 2018a. Complexation of heavy metal cations on clay edges at elevated temperatures. *Chemical Geology*, 479: 36–46
- Zhang C Q, He H P, Tao Q, Ji S C, Li S Y, Ma L Y, Su X L, Zhu J X. 2017a. Metal occupancy and its influence on thermal stability of synthetic saponites. *Applied Clay Science*, 135: 282–288
- Zhang C Q, Petit S, He H P, Viliéras F, Razafitianamaharavo A, Baron F, Tao Q, Zhu J X. 2020. Crystal growth of smectite: A study based on the change in crystal chemistry and morphology of saponites with synthesis time. *ACS Earth and Space Chemistry*, 4(1): 14–23
- Zhang L, Yuan H S, Meng Y, Mao H K. 2018b. Discovery of a hexagonal ultradense hydrous phase in (Fe, Al)OOH. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 115(12): 2908–2911
- Zhang S L, Liu Q F, Cheng H F, Zhang Y D, Li X G, Frost R L. 2015. Intercalation of γ -aminopropyl triethoxysilane (APTES) into kaolinite interlayer with methanol-grafted kaolinite as intermediate. *Applied Clay Science*, 114: 484–490
- Zhang S T, Li C M, Yan H, Wei M, Evans D G, Duan X. 2014. Density functional theory study on the metal-support interaction between Ru cluster and Anatase TiO₂(101) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(7): 3514–3522
- Zhang Z G, Stixrude L, Brodholt J. 2013. Elastic properties of MgSiO₃-perovskite under lower mantle conditions and the composition of the deep Earth. *Earth and Planetary Science Letters*, 379: 1–12
- Zhang Z G, Mao Z, Liu X, Zhang Y G, Brodholt J. 2018c. Stability and reactions of CaCO₃ polymorphs in the Earth's deep mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(8): 6491–6500
- Zhang Z W, Zheng G D, Takahashi Y, Wu C Q, Zheng C F, Yao J H, Xiao C Y. 2016b. Extreme enrichment of rare earth elements in hard clay rocks and its potential as a resource. *Ore Geology Reviews*, 72: 191–212
- Zhao M Q, Zhou H Q, Yin K, Sun Y C, Liu X, Xu S J, Lu X C. 2018a. Thermoelastic properties of aluminous phases in MORB from first-principle calculation: Implications for earth's lower mantle. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 123(12): 10583–10596
- Zhao W, Tan W F, Wang M X, Xiong J, Liu F, Weng L P, Koopal L K. 2018b. CD-MUSIC-EDL modeling of Pb²⁺ adsorption on birnessites: Role of vacant and edge sites. *Environmental Science & Technology*, 52(18): 10522–10531
- Zheng Y F, Hermann J. 2014. Geochemistry of continental subduction-zone fluids. *Earth, Planets and Space*, 66: 93
- Zhong Y H, Liang X L, Zhong Y, Zhu J X, Zhu S Y, Yuan P, He H P, Zhang J. 2012. Heterogeneous UV/Fenton degradation of TBBPA catalyzed by titanomagnetite: Catalyst characterization, performance and degradation products. *Water Research*, 46(15): 4633–4644
- Zhong Y H, Liang X L, He Z S, Tan W, Zhu J X, Yuan P, Zhu R L, He H P. 2014. The constraints of transition metal substitutions (Ti, Cr, Mn, Co and Ni) in magnetite on its catalytic activity in heterogeneous Fenton and UV/Fenton reaction: From the perspective of hydroxyl radical generation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 150–151: 612–618
- Zhou C H, Keeling J. 2013. Fundamental and applied research on clay minerals: From climate and environment to nanotechnology. *Applied Clay Science*, 74: 3–9
- Zhou Q, Lu X C, Liu X D, Zhang L H, He H P, Zhu J X, Yuan P. 2011. Hydration of methane intercalated in Na-smectites with distinct layer charge: Insights from molecular simulations. *Journal of Colloid and Interface Science*, 355(1): 237–242
- Zhou W, Tan D Y, Xiao W S, Song M S, Chen M, Xiong X L, Xu J. 2012. Structural properties of PbVO₃ perovskites under hydrostatic pressure conditions up to 10.6 GPa. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(43): 435403
- Zhu J X, Qing Y H, Wang T, Zhu R L, Wei J M, Tao Q, Yuan P, He H P. 2011. Preparation and characterization of zwitterionic surfactant-modified montmorillonites. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360(2): 386–392
- Zhu J X, Xian H Y, Lin X J, Tang H M, Du R X, Yang Y P, Zhu R L, Liang X L, Wei J M, Teng H H, He H P. 2018. Surface structure-dependent pyrite oxidation in relatively dry and moist air: Implications for the reaction mechanism and sulfur evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 228: 259–274
- Zhu R L, Chen Q Z, Zhou Q, Xi Y F, Zhu J X, He H P. 2016. Adsorbents based on montmorillonite for contaminant removal from water: A review. *Applied Clay Science*, 123: 239–258
- 陈漫游, 陶奇, 何宏平, 吉世超, 李尚颖, 张朝群. 2017. 固体核磁共振法研究镁铝复合氧化物的水热转化机制. *岩石矿物学杂志*, 36(6): 887–893
- 丁兴, 刘志锋, 黄瑞芳, 孙卫东, 陈多福. 2016. 大洋俯冲带的水岩作用: 蛇纹石化. *工程研究: 跨学科视野中的工程*, 8(3): 258–268
- 丁兴, 何俊杰, 刘灼瑜. 2018. 热液条件下锐钛矿晶体生长的实验. *地球科学*, 43(5): 1763–1772
- 方谦, 洪汉烈, 赵璐璐, 程峰, 殷科, 王朝文. 2018. 风化成土过程中自生矿物的气候指示意义. *地球科学*, 43(3): 753–769
- 范大伟, 李博, 陈伟, 许金贵, 匡云倩, 叶之琳, 周文戈, 谢鸿森. 2018. 石榴子石族矿物状态方程研究进展. *高压物理学报*, 32

(01): 4-16.

- 付晓辉, 凌宗成, 周琴, Jolliff B L, 尹庆柱, 王阿莲, 李勃, 武中臣, 张江. 2019. 火星陨石和火星表面泥岩中蚀变过程对比研究. 地学前缘, DOI: 10.13745/j.esf.sf.2019.8.21
- 郭承基, 王中刚. 1981. 矿物演化. 矿物学报, (1): 1-9
- 何宏平, 鲜海洋, 朱建喜, 谭伟, 梁晓亮, 陈锰. 2019. 从矿物粉晶表面反应性到矿物晶面反应性; 以黄铁矿氧化行为的晶面差异性为例. 岩石学报, 35(1): 129-136
- Greer H F, 于丰娇, 周午纵. 2012. 非传统晶体生长的早期观察. 中国科学: 化学, 42(1): 74-83
- 黄瑞芳, 孙卫东, 丁兴, 刘金钟, 彭少邦. 2016. 橄榄石和橄榄岩蛇纹石化过程中气体形成的对比研究. 中国科学: 地球科学, 46(1): 97-108
- 蒋匡仁. 1983. 矿物演化周期性的探讨. 矿物学报, (4): 304-312
- 李传常, 杨立新, 肖桂雨, 曾铃, 何忠明, 陈荐. 2017. 蛭石改型及其功能化研究进展. 硅酸盐通报, 36(4): 1203-1208
- 李颖莉, 蔡进功. 2014. 泥质烃源岩中蒙脱石伊利石化对页岩气赋存的影响. 石油实验地质, 36(3): 352-358
- 刘雄辉. 2015. 页岩岩石学特征及其对吸附气量的影响. 硕士学位论文. 成都: 西南石油大学
- 刘增晖. 2018. 页岩储层黏土矿物学特征及其对孔隙性影响研究. 硕士学位论文. 徐州: 中国矿业大学
- 彭杨伟, 孙燕. 2012. 国内外膨润土的资源特点及市场现状. 金属矿山, 41(4): 95-99, 105
- 尚海丽, 毕银丽, 李少朋, 解文武. 2018. 解钾细菌对不同黏土矿物含量土壤微生物和酶活性的影响. 安徽农业科学, 46(31): 124-129
- 苏琳娜. 2019. 黏土矿物有机硅烷改性研究进展. 矿产保护与利用, 39(1): 124-130
- 佟景贵, 何宏平, 陶奇. 2013. 分步升温法制备有机硅烷嫁接高岭石. 硅酸盐学报, 41(11): 1571-1576
- 王兰, 曾琪静. 2016. 层状粘土矿物负载 TiO₂ 光催化材料的合成与应用研究进展. 化工新型材料, 44(4): 11-13
- 王翔, 李仁贵, 徐倩, 韩洪宪, 李灿. 2013. 锐钛矿(001)与(101)晶面在光催化反应中的作用. 物理化学学报, 29(07): 1566-1571
- 汪小妹, 曾志刚, 欧阳荷根, 殷学博, 王晓媛, 陈帅, 张国良, 武力. 2010. 大洋橄榄岩的蛇纹石化研究进展评述. 地球科学进展, 25(6): 605-616
- 吴忠庆, 王文忠. 2009. 矿物高温高压下弹性的第一性原理计算研究进展. 中国科学: 地球科学, 46(5): 582-617
- 袁慰顺. 2011. 膨润土的成因类型与应用方向关系探讨. 中国非金属矿工业导刊, (5): 1-4
- 张旦, 何宏平, 陶奇, 陈漫游, 吉世超, 李甜. 2016. 皂石的异相水热合成及其影响因素. 矿物学报, 36(2): 241-246
- 张俊程, 李本仙, 孟杰, 李耀宗, 王晓峰, 刘晓吻, 施伟光. 2018. 蒙脱石伊利石化的水热实验模拟. 世界地质, 37(1): 316-326
- 张志强. 1996. 地球科学发展的新走向. 自然杂志, 18(3): 168-176
- 赵杏媛, 何东博. 2012. 黏土矿物与页岩气. 新疆石油地质, 33(6): 643-647
- 赵子豪, 孙红娟, 彭同江, 杨梦娜. 2018. 蒙脱石的剥离分散行为及其结构、性能变化. 硅酸盐学报, 46(5): 739-745
- 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): 420-428
- 周济元, 崔炳芳. 2015. 中国凹凸棒石粘土矿床成因类型探讨. 资源调查与环境, 36(4): 266-275

(本文责任编辑:龚超颖;英文审校:张兴春)