



坡缕石的孔道结构及其环境矿物学意义

周金虹, 陆现彩

关键地球物质循环教育部前沿科学中心, 南京大学地球科学与工程学院, 江苏 南京 210093

中图分类号: P578 文献标志码: A

文章编号: 1001-6872(2025)01-0024-07

DOI: 10.19719/j.cnki.1001-6872.2025.01.03

网络首发地址: <https://link.cnki.net/urlid/51.1143.TD.20250303.1853.002>

引用格式: 周金虹, 陆现彩. 坡缕石的孔道结构及其环境矿物学意义[J]. 矿物岩石, 2025, 45(1): 24-30.

ZHOU Jinhong, LU Xiancai. Tunnel Structure of Palygorskite and Its Environmental Mineralogical Significance[J]. *Mineralogy and Petrology*, 2025, 45(1): 24-30.

【摘要】 坡缕石是一种特殊的具有一维孔道结构的富镁铝纤维状黏土矿物, 具有比表面积大、吸附性能好的特性, 广泛应用于重金属污染和有机污染的环境治理, 是重要的环境友好矿物材料。由于天然坡缕石, 通常晶体细小、结晶程度差、晶体化学多样, 实验技术的限制使得对其晶体结构的研究进展较为缓慢, 尤其是坡缕石孔道内部结构及其纳米限域效应认识不足。本文初步总结了关于坡缕石孔道结构研究的实验和分子模拟研究的进展, 系统介绍了坡缕石孔道水的主要类型和沸石水的分布规律和活动性, 对比了实验和分子模拟的结果, 发现坡缕石中的沸石水有相对稳定的分布位点, 其中结构层间为中性的孔道沸石水有两个分布位置, 而结构层间带电荷的孔道沸石水只有一个位置。通过对孔道内离子和水分子活动性的分析以及横向对比发现, 坡缕石对孔道内分子和离子活动有明显的约束能力。在这些认识的基础上, 本文进一步探讨了坡缕石孔道结构的环境矿物学意义。

【关键词】 坡缕石; 孔道结构; 孔道水; 环境矿物学

坡缕石(又称凹凸棒石)是一种含水富镁的硅酸盐黏土矿物, 属于2:1型层链状结构的坡缕石-海泡石族矿物。坡缕石的晶体结构由不连续的八面体层和连续的四面体层组成, 沿c轴(001)方向延伸, 从而形成特殊的孔道结构。坡缕石的理想化学式为 $Mg_5(H_2O)_4[Si_4O_{10}]_2(OH)_2 \cdot 4H_2O$, 包含了三种水: (1)结构水(羟基OH); (2)结晶水, 与孔道边缘Mg原子配位的水; (3)沸石水^[1]。坡缕石八面体位置通常被Mg(II)占据, 但实际产出时, 由于类质同晶取代现象, 部分三价阳离子如Al(III)和Fe(III)会取代八面体位置上的Mg(II), 形成二八面体或

二/三八面体过渡结构^[2,3]。坡缕石纤维状形态、比表面积大, 孔道结构发育的特性使其工业应用广泛。除常规的黏土应用外, 坡缕石的独特孔道结构和纳米尺寸使其用于建筑行业的隔音、隔热和涂料^[4,5]; 因其表面反应性和大比表面积, 坡缕石可以用作催化剂、药剂载体^[6~9], 甚至在油品脱色、粮食防腐剂等方面也有着重要的应用^[10,11], 不过最常用作吸附材料, 如吸附污水中的重金属、有机污染物以及磷等影响水质的物质^[12~17], 利用低成本的坡缕石用于环境污染的高效治理已经显示出其相对优势^[18]。坡缕石矿的分布相对局限, 通常与玄武岩密切共生, 已

收稿日期: 2025-01-09; 改回日期: 2025-02-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(批准号: 42172050)

第一作者简介: 周金虹, 女, 37岁, 博士, 地质学专业, 研究方向: 矿物学。E-mail: jinhongzhou@nju.edu.cn

通信作者: 陆现彩, 男, 53岁, 教授(博士生导师), 地质学专业, 研究方向: 矿物学、计算地球化学。

探明并开发的矿床主要分布在我国和美国,我国江苏盱眙、安徽明光以及甘肃临泽等地已探明一系列大型、超大型坡缕石矿床^[19,20],总探明储量占全球储量的50%以上^[21],已成为世界上重要的优质坡缕石矿产地,因此,对坡缕石的矿物学研究和高效开发利用对我国经济发展具有重要意义。

坡缕石的材料学性能和环境矿物学应用的基础缘于其独特的晶体结构。Bradley (1940) 最早基于X射线衍射分析(XRD)建立了坡缕石单斜晶系模型,确定空间群为C2/m^[22]。后来,Christ等(1969)、Drits和Sokolova (1971)通过XRD分析确认了Bradley提出的坡缕石结构,同时发现坡缕石可以正交和单斜两种形式存在^[23,24]。坡缕石结构研究的难点是精细描述其孔道结构,一般认为孔道内被水分子占据,水含量随环境温度、湿度变化而变化^[3,25,26]。谢晶晶等(2014)发现坡缕石加热至300℃度以上后其孔道结构会发生变形折叠^[27],可见孔道水是保持坡缕石晶体结构和晶体形态的重要结构单元。但是,由于坡缕石晶体细小、孔道尺寸小,其晶体结构特别是孔道结构的研究还很薄弱,常规XRD结构分析和其他谱学分析很难直接表征孔道内部微观结构。近年来,随着分子模拟和实验新技术深度结合,针对坡缕石晶体结构的研究取得了一系列新的进展。

1 坡缕石孔道水的分布

实验上研究坡缕石孔道分布的手段主要有中子衍射和同步辐射粉末X射线衍射。Giustetto和Chiari(2004)使用粉末中子衍射数据对氟化混合单斜和正交坡缕石样品进行了Rietveld细化^[28],获得了沸石水分子倾向分布的4个位点:(1)与两个结构水形成氢键;(2)与一个配位水形成氢键;(3)靠近孔道六元环的位置;(4)孔道中心位置。Post等(2008)利用同步辐射粉末X射线衍射和Rietveld精修分析获得了较以往实验都更直观的坡缕石孔道信息^[29],该工作揭示了坡缕石中的两个沸石H₂O位点(图1),第一个位置是和边缘Mg配位水靠近,第二个位置是和内表面六元环靠近。这个工作给出的孔道分布信息相对清晰,往后十余年未见对孔道内部分布更先进的实验工作报告。

随着黏土矿物的力场ClayFF^[30]的提出及普及,分子模拟方法开始应用在多种黏土矿物的研究中。以分子动力学方法(molecular dynamics simulation, MD)

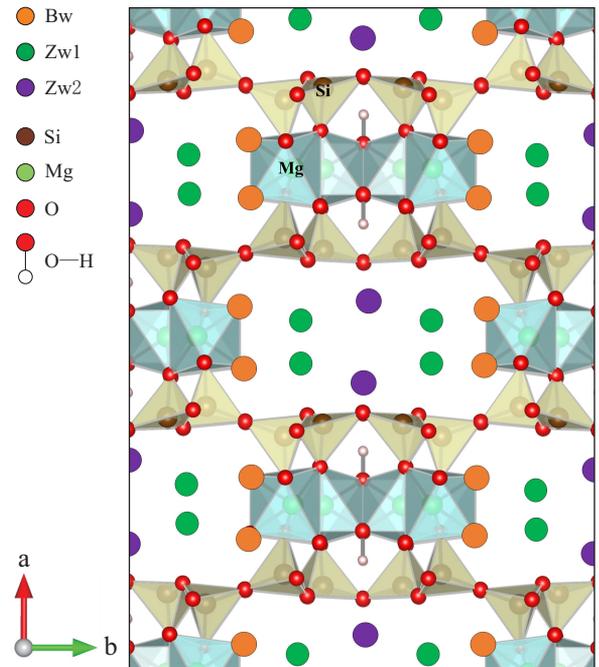


图1 坡缕石内部沸石水分布图

Fig. 1 Distribution of zeolite water within palygorskite. Zw1. 第一个沸石水位置; Zw2. 第二个沸石水位置(修改自 Post and Heaney, 2008); Bw. 结晶水; 淡黄色为硅氧四面体; 浅蓝色为镁氧八面体; 红色小球为氧原子。

和巨正则蒙特卡罗方法(grand canonical Monte Carlo, GCMC)为代表的分子模拟方法成为研究黏土矿物微观结构的重要手段,尤其对黏土矿物层间和孔道内各组分(如水、金属离子、有机组分等)的微观结构、动力学特征及其效应进行了系统的研究^[31~37],并用于解释蒙脱石为代表的黏土矿物与污染物相互作用的机制^[38,39]。GCMC方法在揭示多孔材料吸附行为方面具有独特优势,可准确预测水分子和气体分子在黏土矿物及多种多孔材料上的吸附行为^[40]。笔者将两种方法结合应用于坡缕石的结构研究。相对正交坡缕石,单斜坡缕石更为常见,我们的研究均采用单斜晶体坡缕石模型。基于实验对孔道内水分子无法测量出具体含量,我们先用巨正则蒙特卡罗方法进行了不同模型的坡缕石(富镁坡缕石,镁铝坡缕石,含钠富镁坡缕石)孔道吸附模拟,获得了坡缕石在不同湿度下的吸水量。我们发现在相对湿度低于5%的时候,坡缕石沸石水就开始在孔道中出现,在相对湿度不足20%的时候,就全部填满孔道。自然条件下,相对湿度一般都大于20%,因此常温常压下各种类型的坡缕石中都是充满沸石水^[4]。

基于GCMC模拟获得的充满沸石水的孔道结构,我们进行了系统的分子动力学模拟,得到水分子

轨迹,拟合出2种孔道水分布模型:(1)对于不存在类质同象替代的结构不带电的坡缕石(富镁坡缕石,镁铝坡缕石),孔道内没有阳离子,除八面体结合水之外,存在两种位置的沸石水(图2a);(2)对于结构层发生不等价中心离子替代的坡缕石(含钠富镁坡缕石),孔道中有补偿电荷的金属离子,邻近金属离子的沸石水的空间分布发生根本性变化,而呈现出一种沸石水位置,但八面体结合水不受影响(图2b)。这两种形式是坡缕石孔道水的一般分布模式。尽管天然坡缕石类质同象替代非常常见,但是从已有的分析数据看,孔道内阳离子的含量并不高,

更多沸石水以中性孔道内的分布形式为主。Post等(2008)的研究样品的可交换阳离子含量极低,因此和我们的坡缕石中性模型接近。而受孔道金属离子影响的沸石水分布形式中的位点,可以在Giustetto和Chiari(2004)工作提出的4个分布位置找到对应的点,但是他们的研究未给出黏土具体成分,一些细微的差异可能与样品晶体化学组成的差异有关。体相水的O-O距离为0.28 nm^[42],我们发现坡缕石孔道内的水分子O-O距离约0.27 nm,说明孔道对水分子的分布产生明显限域效应。

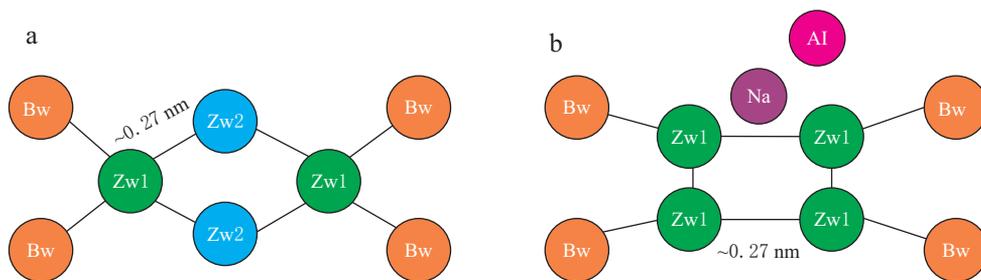


图2 坡缕石孔道水分布模型

Fig. 2 Palygorskite pore water distribution model

a. 中性孔道一两种沸石水(Zw1,Zw2)分布位; b. 带电孔道一一种沸石水分布位; Bw代表边缘Mg配位水;Zw代表沸石水;Na代表孔道中Na离子;Al为孔道表面六元环中的四面体替代位(Al替代Si)对应位置。

2 坡缕石孔道的动力学信息

坡缕石沸石水的分布模式反映了纳米孔道的限域效应,这一限域效应还表现在对沸石水活动性的抑制作用。仪器观测技术尚无法直接获得孔道沸石水的动力学信息,借助MD模拟方法,可以记录孔道水分子的运动轨迹,统计获得各个方向的均方位移(Mean Square Displacement,MSD),然后通过方程1计算这些水分子的自扩散系数(表1)。自扩散系数越高,分子的活动性越强。模拟结果表明,坡缕石孔道内八面体结合态水的活动性极低,自扩散系数接近0;三种坡缕石(富镁坡缕石,镁铝坡缕石,含钠富镁坡缕石)的沸石水在常温常压下的自扩散系数均在 $10^{-10} \sim 10^{-11}$ 数量级范围内,比相同条件下体相水的自扩散系数($\sim 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$)低2个数量级,也低于蒙脱石层间水(包括1、2、3层水合物)的扩散系数($10^{-9} \sim 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$)^[34];当孔道内含有金属离子时,孔道沸石水的活动性进一步下降,而 Na^+ 离子的活动性更低,几乎被束缚在结构层带电位置, Na^+ 的相对固定可能进一步抑制了沸石水的活动性。

$$MSD = 6Dt \quad (1)$$

方程1中MSD为均方位移,D为自扩散系数,t是采集时间,6为三维方向扩散的系数(二维系数为4,一维系数为2)^[40]。

表1 不同黏土矿物中各种水的自扩散系数

Table 1 Self-diffusion coefficients of various water types in different clay minerals

黏土名称	水类型	自扩散系数/($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)
富镁坡缕石	配位水	≈ 0
	沸石水	1.15×10^{-10}
镁铝坡缕石	配位水	≈ 0
	沸石水	8.62×10^{-11}
含钠富镁坡缕石	配位水	≈ 0
	沸石水	1.54×10^{-11}
	钠离子	≈ 0
富镁海泡石	沸石水	7.7×10^{-11}
蒙脱石	层间水	$10^{-10} \sim 10^{-9}$
体相水 SPC		$\sim 10^{-9}$

3 坡缕石的环境矿物学应用

坡缕石是制备应用广泛的环境矿物材料的原料。实验研究显示坡缕石及改性产物具有很强的吸附重金属离子(如 Cu^{2+} , Cd^{2+} 等)的能力^[43~49],因此可用作污水处理和重金属污染土壤的修复材料。但

是,重金属离子的吸附位置一直存在争议,争议的焦点是金属离子能否进入坡缕石孔道。蔡元峰等(2006)推断 Cu^{2+} 离子能够进入孔道并占据表面六元环位置或八面体吸附位^[46]。由于 Cu^{2+} 的水合半径比 Na^+ 的还稍小($\text{Na}^+ = 0.235 \text{ nm}$, $\text{Cu}^{2+} = 0.205 \text{ nm}$)^[50,51],完全可以进入孔道并通过静电力与内表面发生作用,在孔道中的位置与 Na^+ 的相似,这与蔡元峰等(2006)的观点一致^[46]。但是,重金属离子的质量均高于 Na^+ 离子,活动性更低,而水合半径大多小于坡缕石孔道,这些因素使得坡缕石有可能通过重金属离子的孔道吸附而表现为重金属污染修复能力。廖立兵等(2004)对几种 Mg 八面体含量不同的坡缕石进行了重金属 Cd^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附研究,发现 Mg 含量越高,对 Cd^{2+} 吸附越好, Pb^{2+} 则相反^[52]。我们的模拟结果发现八面体的不同对孔道水分子活性性有一定的影响,和实验的发现也是吻合的。我们后续将用计算模拟深化研究坡缕石结构更多的信息,期待可以通过模拟预测不同地区坡缕石对重金属的吸附能力。

坡缕石的纳米孔道结构还表现为对小分子挥发性污染物的吸附作用。陈天虎课题组系统研究了甲醛在坡缕石中的吸附^[53,54],发现加热脱去孔道水的坡缕石对甲醛吸附效果优于硅藻土和埃洛石。这些挥发性小分子均为电中性的极性分子,既能和孔道沸石水发生作用(如氢键作用),又有可能取代沸石水的位置而进入孔道。尽管沸石水的活动性比体相水低 1-2 个数量级(表 1),但是依旧与环境中的水分子之间存在动态的吸附平衡,即水分子与孔道水的缓慢交换;在挥发性分子浓度高的环境中,这些小分子气体完全有可能与孔道沸石水交换而进入孔道,并进入孔道内的自扩散过程。

近年来,新污染物的处理成为环境科学与工程领域共同关注的热点话题,矿物材料学界重点关注了坡缕石对新污染物的吸附作用及其环境意义。新污染物是指具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特点的新型有害化学物质,主要包括持久性有机

污染物、内分泌干扰物、抗生素和微塑料,对生态环境或人体健康存在较大风险隐患。王爱勤课题组发现改性坡缕石对霉菌毒素有很好的吸附作用,而且吸附效果不受到环境 pH 值和其他共存物质的影响^[55],在动物饲料中加入坡缕石可以降低霉菌毒素的毒性^[11];Chang 等发现坡缕石能够高效吸附四环素,吸附效果受 pH 值和离子强度影响非常大,猜测在坡缕石孔道外吸附^[56]。这些研究均表明坡缕石在新污染物的吸附固定方面有实际应用的潜力。新污染物一般都具有较大的分子结构或复杂官能团(如羧基、芳香环等),在坡缕石外表面肯定是重要的吸附位,但是否能够进入孔道,还没有直接的支持证据。考虑到坡缕石仅在极低湿度条件下(5%)孔道沸石水才处于未充满状态,在非沙漠、戈壁等极端条件下,充满沸石水的坡缕石孔道应无法接纳分子尺寸相对较大的有机污染物;但是新污染物分子类型多样,分子大小和极性特点差异很大,坡缕石孔道是否对某类新污染物具有吸附作用还需要进一步研究。

4 存在的问题和研究展望

坡缕石孔道中水分子分布位置及其活性性呈现明显的纳米限域效应。沸石水有相对稳定的分布位点,中性坡缕石孔道沸石水有两个分布位置,带电孔道的沸石水只有一个位置。在坡缕石孔道结构对 Na^+ 离子有固定作用,水合半径更小的重金属离子理论上应能够进入孔道,但如何进入被沸石水充满的孔道可能存在动力学障碍。坡缕石与有机污染物和小分子挥发分的作用方式还仍是待解之谜,坡缕石吸附这些分子的吸附位点尚不清晰,尤其对其能否进入孔道尚无法进行表征,影响吸附作用的主要物理化学条件更缺少系统研究,坡缕石晶体化学的多样性进一步增加了这方面研究的困难。随着基于同步辐射的分析技术愈发成熟和更大体系分子模拟能力的跃升,有望进一步揭示坡缕石的这种重金属污染修复能力。

参考文献

- [1] 汪 灵. 矿物材料学原理[M]. 北京:地质出版社,2021:1-660.
WANG Ling. *Principles of Mineral Material Science*[M]. Beijing:Geological Publishing House,2021:1-660.
- [2] 厉淑贞,李 真,黄彦君,等. 穆斯堡尔谱研究坡缕石中铁的占位[J]. 核技术, 2007, 30(4):302-305.
LI Shuzhen, LI Zhen, HUANG Yanjun, et al. Mossbauer study of occupation of iron ions in palygorskite[J]. *Nuclear Techniques*, 2007, 30(4):302-305 (in Chinese with English abstract)
- [3] Guggenheim, S.M. P. S. Krekeler. Chapter 1-The Structures and Microtextures of the Palygorskite-Sepiolite Group Minerals. *Developments in Clay Science*[M]. E. Galán and A. Singer, Elsevier, 2011,3:3-32.
- [4] 杨亚莉. 贵州坡缕石的环保型生活用品开发与应用[J]. 矿产保护与利用, 2009,(2):11-15.

- YANG Yali. Development and application of Guizhou palygorskite for environment-friendly daily necessities[J]. **Conservation and Utilization of Mineral Resources**, 2009, (2):11-15 (in Chinese with English abstract)
- [5] 董文凯, 王文波, 王爱勤. 凹凸棒石功能化及其吸附应用研究进展[J]. **高分子通报**, 2018, (8):87-98.
DONG Wenkai, WANG Wenbo, WANG Aiqin. Progress in functionalization of attapulgite and its application in adsorption[J]. **Polymer Bulletin**, 2018, (8):87-98 (in Chinese with English abstract)
- [6] 高 薇, 陈天虎, 庆承松, 等. 坡缕石/磁性铁氧化物/TiO₂ 复合光催化剂性能实验研究[J]. **岩石矿物学杂志**, 2009, 28(2):185-190.
GAO Wei, CHEN Tianhu, QING Chengsong, *et al.* A study of the photocatalytic properties of palygorskite/magnetic iron oxide/TiO₂ composite photocatalyst[J]. **Acta Petrologica et Mineralogica**, 2009, 28(2):185-190 (in Chinese with English abstract)
- [7] 刘海波, 陈天虎, 张先龙, 等. 助剂对镍基催化剂催化裂解生物质气化焦油性能的影响[J]. **催化学报**, 2010, 31(4):409-414.
LIU Haibo, CHEN Tianhu, ZHANG Xianlong, *et al.* Effect of additives on catalytic cracking of biomass gasification tar over nickel-based catalyst[J]. **Chinese Journal of Catalysis**, 2010, 31(4):409-414 (in Chinese with English abstract)
- [8] 马志远, 邹雪华, 李宏伟, 等. 热处理白云石-凹凸棒石黏土催化裂解甲苯的性能[J]. **硅酸盐学报**, 2018, 46(5):731-738.
MA Zhiyuan, ZOU Xuehua, LI Hongwei, *et al.* Catalytic cracking properties of toluene calcined dolomite-palygorskite clay[J]. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, 2018, 46(5):731-738 (in Chinese with English abstract)
- [9] 陈 芳, 陶迎泰, 刘雅梦, 等. 凹凸棒石在食品、医药和化妆品领域的研究进展[J]. **华西药学杂志**, 2024, 39(4):488-492.
CHEN Fang, TAO Yingtai, LIU Yameng, *et al.* Research progress on attapulgite in the field of food, medicine and cosmetics[J]. **West China Journal of Pharmaceutical Sciences**, 2024, 39(4):488-492 (in Chinese with English abstract)
- [10] 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(Z2):3411-3424.
WANG Aiqin, LU Yushen, MU Bin, *et al.* Research status and prospects on overall mineral use of mixed-dimensional attapulgite clay[J]. **Chinese Science Bulletin**, 2022, 67(Z2):3411-3424 (in Chinese with English abstract)
- [11] 王爱勤, 卢予沈, 康玉茹, 等. 凹凸棒石在动物健康养殖中应用研究进展[J]. **饲料工业**, 2024, 45(10):1-9.
WANG Aiqin, LU Yushen, KANG Yuru, *et al.* Research progress on the applications of attapulgite in animal healthy breeding[J]. **Feed Industry**, 2024, 45(10):1-9 (in Chinese with English abstract)
- [12] 彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 等. 坡缕石对 Zn²⁺ 的吸附性能及吸附工艺条件优化研究[J]. **岩石矿物学杂志**, 2004, 23(3):282-286.
PENG Shuchuan, HUANG Chuanhui, CHEN Tianhu, *et al.* The adsorption of Zn²⁺ on palygorskite and the optimization of the adsorption technological conditions[J]. **Acta Petrologica et Mineralogica**, 2004, 23(3):282-286 (in Chinese with English abstract)
- [13] 彭书传, 黄川徽, 陈天虎, 等. 盐酸活化纯凹凸棒石吸附 Cr³⁺ 的性能研究[J]. **合肥工业大学学报(自然科学版)**, 2004, 7(6):611-614.
PENG Shuchuan, HUANG Chuanhui, CHEN Tianhu, *et al.* Study of the properties of adsorption of Cr³⁺ on attapulgite activated with hydrochloric acid[J]. **Journal of Hefei University of Technology(Natural Science)**, 2004, 7(6):611-614 (in Chinese with English abstract)
- [14] 彭书传, 王诗生, 陈天虎, 等. 坡缕石对水中亚甲基蓝的吸附动力学[J]. **硅酸盐学报**, 2006, 34(6):733-738.
PENG Shuchuan, WANG Shisheng, CHEN Tianhu, *et al.* Adsorption kinetics of methylene blue onto purified palygorskite from aqueous solutions[J]. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, 34(6):733-738 (in Chinese with English abstract)
- [15] 崔婉莹, 艾恒雨, 张世豪, 等. 改性吸附剂去除废水中磷的应用研究进展[J]. **化工进展**, 2020, 39(10):4210-4226.
CUI Wanyin, AI Hengyu, ZHANG Shihao, *et al.* Research status on application of modified adsorbents in phosphorus removal from wastewater[J]. **Chemical Industry and Engineering Progress**, 2020, 39(10):4210-4226 (in Chinese with English abstract)
- [16] 王青青. 凹凸复合微纳材料对废水中铀吸附性能与机理研究[D]. 徐州:中国矿业大学, 2023.
WANG Qingqing. Study of the adsorption performance and mechanism of attapulgite-based composite micro-nano materials on uranium-containing wastewater[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2023. (in Chinese with English abstract)
- [17] 雷 爽, 刘书霞, 刘根强, 等. 三维凹凸棒石对水中镍离子(II)的吸附性能研究[J]. **山西化工**, 2024, 44(10):10-13.
LEI Shuang, LIU Shuxia, LIU Genqiang, *et al.* Study on the adsorption performance of 3D attapulgite for nickel ions (II) in water[J]. **Shanxi Chemical Industry**, 2024, 44(10):10-13 (in Chinese with English abstract)
- [18] Álvarez-Ayuso, E., García, X and A. a-Sánchez. Palygorskite as a feasible amendment to stabilize heavy metal polluted soils[J]. **Environmental Pollution**, 2003, 125(3):337-344.
- [19] 陈天虎. 苏皖凹凸棒石黏土研究现状和存在的问题[J]. **合肥工业大学学报(自然科学版)**, 2001, 24(5):885-889.
CHEN Tianhu. Progress and problems in the research on palygorskite clay in the provinces of Jiangsu and Anhui[J]. **Journal of Hefei University of Technology(Natural Science)**, 2001, 24(5):885-889 (in Chinese with English abstract)
- [20] 徐 帆, 谢巧勤, 徐 亮, 等. 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.
XU Fan, XIE Qiaoqin, XU Liang, *et al.* Mineralogy and formation mechanism of attapulgite clay in Zhengbeishan, Linze, Gansu Province[J]. **Chinese Journal of Geology(Scientia Geologica Sinica)**, 2022, 57(2):587-605 (in Chinese with English abstract)
- [21] 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.
WANG Wenbo, MU Bin, ZHANG Juping, *et al.* Attapulgite: from clay minerals to functional materials[J]. **Scientia**

Sinica(Chimica), 2018,48(12):1432-1451 (in Chinese with English abstract)

- [22] BRADLEY, W. F. The structural scheme of attapulgite[J]. **American Mineralogist**, 1940, 25(6):405-410.
- [23] Christ, C. L., J. C. Hathaway, P. B. Hostetler and A. O. Shepard. Palygorskite; New X-Ray data1[J]. **American Mineralogist**, 1969,54(1-2):198-205.
- [24] DRITS, V. G. SOKLOVA. Structure of Palygorskite[J]. **American Institute of Physics**, 1971,16:183-&.
- [25] VanScoyoc, G. E., C. J. Serna, J. L. Ahlrichs. Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation[J]. **American Mineralogist**, 1979,64(1-2):215-223.
- [26] Kuang, W., G. A. Facey and C. Detellier. Dehydration and rehydration of palygorskite and the influence of water on the nanopores[J]. **Clays and Clay Minerals**, 2004,52(5):635-642.
- [27] 谢晶晶, 陈天虎, 庆承松, 等. 热处理凹凸棒石的结构演化[J]. **地学前缘**, 2014,21(5):338-345.
XIE Jingjing, CHEN Tianhu, QING Chengsong, *et al.* Structure evolution of palygorskite after heat-treatment[J]. **Earth Science Frontiers**, 2014,21(5):338-345(in Chinese with English abstract)
- [28] Giustetto, R., G. Chiari. Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction[J]. **European Journal of Mineralogy**, 2004,16(3):521-532.
- [29] Post, J. E. and P. J. Heaney. Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite[J]. **American Mineralogist**, 2008,93(4):667-675.
- [30] Cygan, R. T., J.-J. Liang and A. G. Kalinichev. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field[J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2004,108(4):1255-1266.
- [31] Hensen, E. J., B. Smit. Why clays swell[J]. **The Journal of Physical Chemistry B**, 2002,106(49):12664-12667.
- [32] Heinz, H., H. Koerner, K. L. Anderson, R. A. Vaia and B. Farmer. Force field for mica-type silicates and dynamics of octadecylammonium chains grafted to montmorillonite[J]. **Chemistry of materials**, 2005, 17(23):5658-5669.
- [33] Zhu, R., W. Chen, T. V. Shapley, M. Molinari, F. Ge and S. C. Parker. Sorptive characteristics of organomontmorillonite toward organic compounds; a combined LFERs and molecular dynamics simulation study[J]. **Environmental science & technology**, 2011,45(15):6504-6510.
- [34] Zhang, L., X. Lu, X. Liu, *et al.* Hydration and Mobility of Interlayer Ions of (Nax, Cay)-Montmorillonite: A Molecular Dynamics Study[J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2014,118(51):29811-29821.
- [35] Cheng, H., S. Zhang, Q. Liu, *et al.* The molecular structure of kaolinite-potassium acetate intercalation complexes: A combined experimental and molecular dynamic simulation study[J]. **Applied Clay Science**, 2015,116:273-280.
- [36] Greathouse, J. A., R. T. Cygan, J. T. Fredrich and G. R. Jerauld. Molecular dynamics simulation of diffusion and electrical conductivity in montmorillonite interlayers[J]. **The Journal of Physical Chemistry C**, 2016,120(3):1640-1649.
- [37] Shen, W., L. Li, H. Zhou, Q. Zhou, M. Chen and J. Zhu. Effects of charge density on the hydration of siloxane surface of montmorillonite: A molecular dynamics simulation study[J]. **Applied Clay Science**, 2018,159:10-15.
- [38] Mei, L., H. Tao, C. He, X. Xin, L. Liao, L. Wu and G. Lv. Cd²⁺ exchange for Na⁺ and K⁺ in the interlayer of montmorillonite; experiment and molecular simulation[J]. **Journal of Nanomaterials**, 2015, (1):925268.
- [39] Zhou, Q., R. Zhu, S. C. Parker, J. Zhu, H. He and M. Molinari. Modelling the effects of surfactant loading level on the sorption of organic contaminants on organoclays[J]. **Rsc Advances**, 2015,5(58):47022-47030.
- [40] Frenkel, D., Smit, B. **Understanding molecular simulation: from algorithms to applications**[M]. Academic Press, San Diego, 2002.
- [41] Zhou, J., X. Lu, L. Zhang and Q. Li. Effects of crystal chemistry on adsorption, occurrence, and mobility of water in palygorskite tunnels[J]. **American Mineralogist**, 2003,8(11):2065-2074.
- [42] Lin, I.-C., A. P. Seitsonen, I. Tavernelli and U. Rothlisberger. Structure and Dynamics of Liquid Water from ab Initio Molecular Dynamics Comparison of BLYP, PBE, and revPBE Density Functionals with and without van der Waals Corrections[J]. **Journal of chemical theory and computation**, 2012,8(10):3902-3910.
- [43] 陈天虎, 史晓莉, 彭书传, 等. 水悬浮体系中凹凸棒石与 Cu²⁺ 作用机理[J]. **高校地质学报**, 2004,10(3):385-392.
CHEN Tianhu, SHI Xiaoli, PENG Shuchuan, *et al.* Mechanism of interaction between palygorskite and copper ion in an aqueous suspended system[J]. **Geological Journal of China Universities**, 2004,10(3):385-392 (in Chinese with English abstract)
- [44] 黄川徽. 凹凸棒石对重金属的吸附及其酸溶动力学研究[D]. 合肥:合肥工业大学, 2004.
HUANG Chuanhui. Study on adsorption of heavy metal ions to palygorskite and kinetics of acid-dissolution of palygorskite[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2004 (in Chinese with English abstract)
- [45] 史晓莉. 凹凸棒石表面特性及其与重金属离子的界面作用[D]. 合肥:合肥工业大学, 2005.
SHI Xiaoli. Study on surface characteristic of palygorskite and interaction of heavy metal ions to palygorskite[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2005. (in Chinese with English abstract)
- [46] 蔡元峰, 薛纪越. 铜在坡缕石中的吸附位置和吸附机理研究[J]. **地质论评**, 2006, (1):107-112.
CAI Yuanfeng, XUE Jiyue. Adsorption Sites and Mechanism of Cu in Palygorskite[J]. **Geological Review**, 2006, (1):107-112. (in Chinese with English abstract)
- [47] 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 Ling, LIU Wei, LIU Ruizhen, *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 (in Chinese with English abstract)
- [48] 钟晓琴, 贺广喜, 马雪, 等. 凹凸棒石-双交联水凝胶微球钝化修复镉污染土壤研究[J]. **岩石矿物学杂志**, 2024,43(1):109-116.
ZHONG Xiaolin, HE Guangxi, MA Xue, *et al.* Passivation remediation of cadmium contaminated soil by attapulgite-double-crosslinked hydrogel microspheres[J]. **Acta Petrologica et Mineralogica**, 2024,43(1):109-116.
- [49] 孙祥云, 梁龙, 谢广元, 等. 凹凸棒石的研究与应用发展现状[J]. **矿产综合利用**, 2024,45(5):111-118, 132.

- SUN Xiangyun, LIANG Long, XIE Guangyuan, *et al.* Development status of research and application of attapulgite[J]. **Multipurpose Utilization of Mineral Resources**, 2024,45(5):111-118+132 (in Chinese with English abstract)
- [50] Rempe, S. B. and L. R. Pratt. The hydration number of Na⁺ in liquid water[J]. **Fluid Phase Equilibria**, 2001,183-184:121-132.
- [51] Liu, X., X. Lu, E. J. Meijer and R. Wang. Hydration mechanisms of Cu²⁺: tetra-, penta-or hexa-coordinated? [J]. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2010,12(36):10801-10804.
- [52] 廖立兵, 张培均, 刘 昊. 盱眙、明光、临泽坡缕石的八面体阳离子占位及其性能的影响[J]. **地质学报**, 2024,98(3):876-888.
- LIAO Libing, ZHANG Peijun, LI Hao. Octahedral cation occupancy of Xuyi, Mingguang and Linze palygorskites and its effect on properties[J]. **Acta Geologica Sinica**, 2024,98(3):876-888 (in Chinese with English abstract)
- [53] 王 灿, 陈天虎, 刘海波, 等. 纳米矿物材料净化甲醛污染的研究进展[J]. **材料导报**, 2020,34(15):15003-15012.
- WANG Chan, CHEN Tianhu, LIU Haibo, *et al.* Research progress on application of nanominerals in formaldehyde removal[J]. **Materials Reports**, 2020,34(15):15003-15012 (in Chinese with English abstract)
- [54] 赵 亿, 陈天虎, 王 灿, 等. 热活化凹凸棒石室温下净化空气中甲醛[J]. **硅酸盐学报**, 2021,49(6):1176-1184.
- ZHAO Yi, CHEN Tianhu, WANG Can, *et al.* Removal of formaldehyde by thermally activated attapulgite at room temperature[J]. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, 2021,49(6):1176-1184 (in Chinese with English abstract)
- [55] 康玉茹, 牟 斌, 朱永峰, 等. 离子液体表面活性剂改性凹凸棒石去除玉米赤霉烯酮[J]. **硅酸盐学报**, 2024,52(10):3170-3179.
- KANG Y R, MOU Bin, ZHU Yongfeng, *et al.* Adsorption properties of ionic liquid surfactants modified attapulgite toward zearalenone[J]. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, 2024,52(10):3170-3179. (in Chinese with English abstract)
- [56] Chang, P.-H., Z. Li, T.-L. Yu, S. Munkhbayer, T.-H. Kuo, Y.-C. Hung, J.-S. Jean and K.-H. Lin. Sorptive removal of tetracycline from water by palygorskite[J]. **Journal of Hazardous Materials**, 2009,165(1):148-155.

TUNNEL STRUCTURE OF PLYGORSKITE AND ITS ENVIRONMENTAL MINERALOGICAL SIGNIFICANCE

ZHOU Jinhong, LU Xiancai

Frontiers Science Center for Critical Earth Material Cycling, School of Earth Sciences and Engineering, Nanjing University, Nanjing, 210093

Abstract: Palygorskite is a special magnesium-rich aluminum fibrous clay mineral with a one-dimensional channel structure, characterized by large specific surface area and good adsorption properties. It is widely applied in environmental remediation of heavy metal pollution and organic contamination and therefore, is an important environmentally friendly mineral material. Due to the fine crystals, poor crystallinity and chemical diversity of natural palygorskite, as well as the limitations of experimental techniques, research on its crystal structure has progressed slowly, particularly in terms of understanding the internal structure of the palygorskite channels and its nanoconfinement effects. This paper focus on the summarization of progress in experimental and molecular simulation studies of the palygorskite channel structure. It is realized that, after decades of experimental research, a consensus has been reached regarding the channel structure characteristics of palygorskite, especially with more new insights into the distribution of structures within the channels and the distribution of water molecules. Comparing experimental and molecular simulation studies, this paper systematically introduces the main types of water in palygorskite channels and the distribution and activity patterns of zeolite water. The results show that the zeolite water in palygorskite has relatively stable distribution sites. Among these, the neutral channel zeolite water in the interlayer structure has two distribution locations, while the charged channel zeolite water in the interlayer structure has only one location. Through the analysis of the activity of ions and water molecules within the channels and lateral comparisons, it is found that palygorskite has a significant ability to constrain the activity of molecules and ions within the channels. Based on these insights, this paper further explores the environmental mineralogical significance of the palygorskite channel structure.

Keywords: palygorskite; tunnel structure; zeolitic water; environmental mineralogy

ISSN 1001-6872(2025)01-0024-07; CODEN:KUYAE2

Synopsis of the first author: ZHOU Jinhong, female, 37 years old, doctor, majoring in geology, Now she is engaged in the computational mineralogy.