

DOI:10.13232/j.cnki.jnju.2020.05.008

高岭石水化作用和离子吸附的微量热研究

白英生, 陆现彩*, 李 勤, 张立虎

(表生地球化学教育部重点实验室, 南京大学地球科学与工程学院, 南京, 210023)

摘 要: 黏土矿物是最常见的地表矿物, 其水化和吸附行为有着重要的地质工程和环境工程应用意义. 为了研究不同金属阳离子溶液在不同温度下对高岭石水化能力的影响, 利用微量热仪测定不同温度条件下高岭石与水、不同盐溶液作用产生的反应热. 结果表明: 离子浓度越高, 吸附量越大, 高岭石与溶液混合产生的释热量越高; 碱金属阳离子与高岭石的作用强度与离子半径有关, 具有 $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ 强度顺序. 温度对高岭石-碱金属离子相互作用强度有着重要影响. 相对高温条件下的释热量明显升高, 可能与高岭石羟基面反应性增强、碱金属离子与羟基氢的交换反应加强有关. 由此可知, 黏土矿物-流体相互作用与温度、离子半径和离子浓度呈正相关关系.

关键词: 高岭石, 微量热学, 水 化, 吸 附, 碱金属离子

中图分类号: P579

中文献标识码: A

Microcalorimetry of hydration and ion adsorption of kaolinite

Bai Yingsheng, Lu Xiancai*, Li Qin, Zhang Lihu

(Key Lab of Surficial Geochemistry of MOE, School of Earth Sciences and Engineering,
Nanjing University, Nanjing, 210023, China)

Abstract: Clay minerals are the most common minerals in nature, and its hydration and adsorption play critical roles in engineering geologies and environmental applications. In order to study the effect of different metal cation solutions on the hydration of kaolinite at different temperature, we use microcalorimeter to measure the heat generated by the mixing of kaolinite and water as well as different salt solutions at different temperature. The results show that the heat release derived from the mixing of kaolinite with salt solution increases with the ion concentration as well as adsorption amount. The intensity of interactions between alkali metal cations and kaolinite is closely related to the ionic radius, and present the order of $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ in strength. Temperature plays an important role to determine the interaction strength. The heat release at relative high temperature obviously increases, which may be attributed to the enhanced reactivity of kaolinite hydroxyl surface and the exchange reaction between alkali metal ions and hydroxyl hydrogen. Therefore, the clay mineral-fluid interactions are positively correlated with temperature, ionic radius and ionic concentration.

Key words: kaolinite, microcalorimetry, hydration, adsorption, alkali metal ions

黏土矿物是土壤、沉积物和沉积岩中最常见的矿物类别, 因其往往具有较大的比表面积和较高的表面电荷, 容易与环境流体相互作用发生水化和表面吸附作用. 高岭石作为典型的 1:1 型黏

土矿物, 其高效吸附水体 Cu^{2+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} 等重金属离子的能力使其成为良好的水处理材料^[1-2]. 易水化特性会显著影响其表面反应性和土体力学性质, 使其具有良好的分散性, 并与表面活性剂配

基金项目: 国家重点研究发展计划 (2016ZX05002-006-005, 2017ZX05036-002-006)

收稿日期: 2020-05-29

* 通讯联系人, E-mail: xcljun@nju.edu.cn

合在水泥造浆、泥浆钻井、矿物浮选等方面具有巨大的应用潜能^[3-5]。高岭石还往往是致密储层和页岩的主要组成矿物^[6-7],遇水发生水化后分散性显著提高,不仅降低岩石强度,高岭石颗粒还可随注入流体运移并堵塞孔喉,表现为地层水敏现象,所以往往加入水敏剂、抑制剂提高采收率^[8-10]。因此,研究高岭石的表面水化和离子吸附作用有着重要的应用矿物学意义。

目前,对矿物表面水化作用的研究主要是通过电渗透法^[11]、核磁共振波谱法^[12]、透射电镜和纳米压痕法^[13]、黏度法^[14]以及计算模拟^[15-16]等方法直接或间接测定矿物表面水化特性和水化膜厚度来判断水化的强度。水溶液中的黏土矿物表面会形成水化膜,水化膜中的水分子为表面局限流体,具有密度高、活动性弱的特点,水化膜具有双电层结构,导致颗粒间存在静电斥力,使其保持稳定的胶体溶液,水化作用越强,胶体溶液越稳定^[17-19]。在与金属离子相互作用方面,越来越多的研究发现离子的电价和水合半径是决定其与黏土矿物作用强度大小的关键因素,并且与温度有显著的依赖关系^[20-24]。Jańczuk et al^[25]曾通过测量接触角方法测量并计算高岭石在不同盐溶液中的表面能,发现 $\text{Na}^+ < \text{水} < \text{Ca}^{2+} < \text{K}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Al}^{3+}$,但是这种方法获得的表面能仅涉及水化和吸附的间接反应。水化热和吸附热的测定更具有直接关联,而且水化热和吸附热的释放是作用过程的实时体现,通过水化热测定可以进一步研究水化和吸附的动力学机理^[26]。本文使用微量热仪测定了水和不同盐溶液与高岭石混合过程中的释热过程,通过对比分析探讨不同的离子类型(Na^+ , K^+ 和 Cs^+)、离子浓度、温度等条件下高岭石表面吸附和水化的热力学差异,为探索黏土矿物水化作用机理提供新的数据基础。

1 样品与实验方法

1.1 实验样品 实验用高岭石粉末样品购自西格玛公司,具有典型的X射线衍射(X-Ray Diffraction, XRD)图谱(图1a),呈特征的薄片状结构,粒径在0.5~10.0 μm 之间,厚度约1.2~1.3 μm (图1b)。高岭石具有典型的1:1型层状结构(图1c),具有硅氧四面体构成的氧原子和羟基暴露

的两种基面类型^[27],是与环境流体相互作用的主要表面类型;边缘面往往具有羟基和氧两种原子,能够与过渡金属离子形成稳定的内球络合结构^[28]。

1.2 微量热分析 本研究使用法国塞塔拉姆公司生产的C80型微量热仪。该仪器基本结构如图2a所示,通过补偿功率加热实现理想热流环境,即样品池吸收或释放热量只与参比池交换,通过测量理想热流大小确定样品体系的热量变化。高岭石与流体反应使用了膜反应池(图2b),实验时使用搅拌棒捅破隔膜并搅拌使固液充分混合,对反应池的热变化进行实时测量。

1.3 实验设计 本实验分别测定了高岭石与去离子水和浓度分别为10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl, KCl和CsCl溶液混合过程的热变化。首先在膜反应池中加入60 mg高岭石粉末,用聚四氟乙烯薄膜将下部舱室封闭,然后向上部舱室中加入2.5 mL溶液并封闭,保持样品池与参比池状态一致,分别维持体系温度在40 $^{\circ}\text{C}$ 和70 $^{\circ}\text{C}$ 。在体系温度和热流均平衡30 min后,保持参比池不变,但利用搅拌棒顶端刺穿样品池聚四氟乙烯薄膜使溶液与高岭石混合,搅拌6 min后将搅拌器重新升至最高处并固定。在此过程中测量样品池的热量变化,直至达到平衡不再有热流传输为止。对扣除基线的热流曲线积分,即可得出高岭石与水、盐溶液混合释放的热量。

2 实验结果

在40 $^{\circ}\text{C}$ 和70 $^{\circ}\text{C}$ 时,高岭石与去离子水以及10 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和100 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaCl, KCl和CsCl溶液混合过程的热流-时间曲线如图3所示,离子吸附量和根据热流曲线计算的反应热列于表1。

2.1 水化作用 从时间-热流曲线看,水化反应快速发生并在5 min左右达到最大释热量(0.97 mW),但整个水化作用持续约0.5 h。高岭石在70 $^{\circ}\text{C}$ 时的水化作用持续时间略短,但热流-时间曲线形态基本一致,说明温度提高了反应速度,但热效应差异不明显。

2.2 盐溶液条件 高岭石与盐溶液混合后,立即有热释放,持续时间与水化作用时间基本一致,与

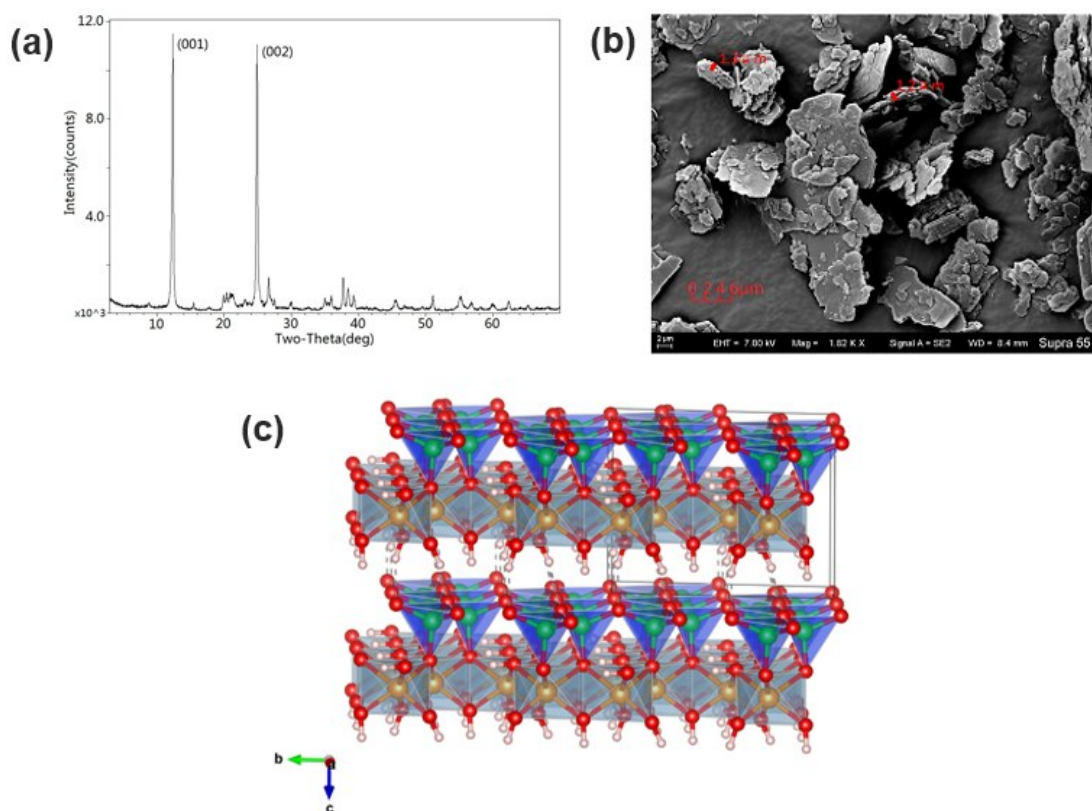


图 1 高岭石的 XRD 图谱 (a), SEM 图像 (b) 和晶体结构 (c)

Fig. 1 XRD pattern (a), SEM image (b) and crystal structure of kaolinite

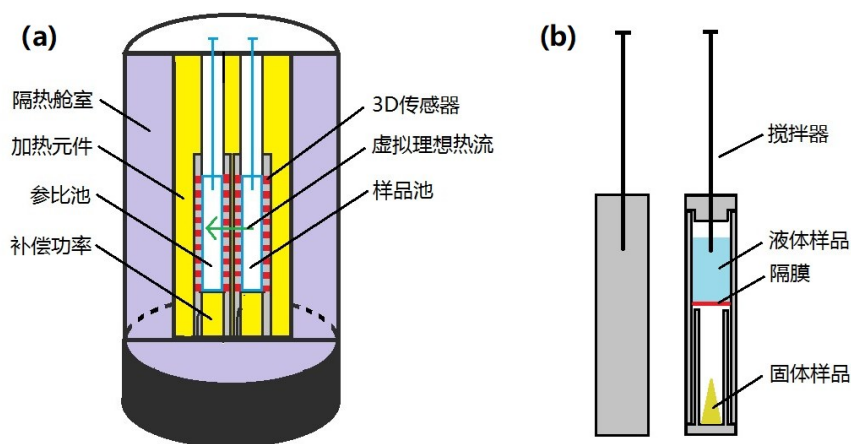


图 2 C80 微量热仪 (a) 和膜反应池 (b) 结构图

Fig. 2 Structure of the C80 microcalorimeter (a) and the membrane reaction device (b)

高浓度溶液的作用时间略长于低浓度条件(图 3)。吸附量与温度有明显的关系,高温条件下的离子吸附量明显低于低温条件(表 1)。不同温度条件下,热流曲线形态相似但峰值存在一定差异,70 °C 条件下持续时间略短,释放的热量一般高于

40 °C 条件,但差值大小与离子类型有关。

在 NaCl 溶液中,40 °C 条件下的时间-热流曲线和水化曲线的差异不明显,但在 70 °C 时 100 mmol·L⁻¹ 溶液中反应热(14.513 J·g⁻¹)显著高于水化热(12.054 J·g⁻¹)和 40 °C 时的反应热

表1 高岭石与水、盐溶液混合的反应热

Table 1 Released heat from the hydration and interaction with salt solution of kaolinite

离子种类	初始浓度(mmol·L ⁻¹)	平衡浓度(mmol·L ⁻¹)	浓度变化(mmol·L ⁻¹)	反应热(J·g ⁻¹)
去离子水				12.282 (40 ℃)
				12.054 (70 ℃)
NaCl	10.17	8.94 (40 ℃)	1.23	12.309 (40 ℃)
		8.97 (70 ℃)	1.20	12.735 (70 ℃)
	97.03	83.61 (40 ℃)	13.42	12.984 (40 ℃)
		91.65 (70 ℃)	5.38	14.513 (70 ℃)
KCl	10.72	8.83 (40 ℃)	1.89	12.513 (40 ℃)
		9.17 (70 ℃)	1.55	13.941 (70 ℃)
	100.43	91.54 (40 ℃)	8.89	15.282 (40 ℃)
		94.29 (70 ℃)	6.14	15.910 (70 ℃)
CsCl	10			13.414 (40 ℃)
				14.309 (70 ℃)
	100			17.016 (40 ℃)
				17.424 (70 ℃)

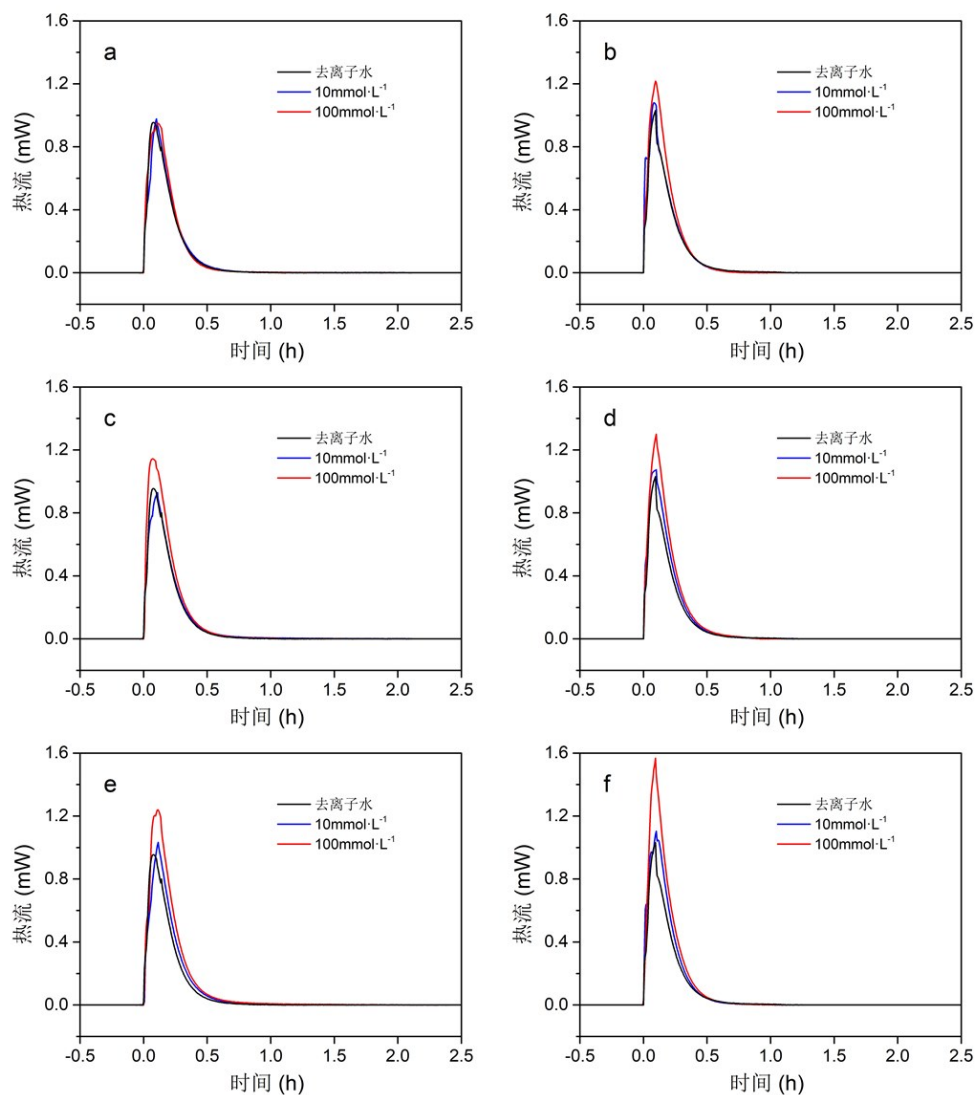
(12.984 J·g⁻¹). 特别值得注意的是,在70 ℃,10 mmol·L⁻¹溶液中,时间-热流曲线的左端出现一个小的次级峰,可能代表一种作用过程(表1,图3a至图3b).但在KCl溶液中,两种温度条件下作用持续的时间均略长于水化过程.10 mmol·L⁻¹溶液中的反应热仅比同温度下的水化热略高,70 ℃时的差值为1.887 J·g⁻¹,但在100 mmol·L⁻¹溶液中的反应热显著高于水化热,70 ℃时的释热量比40 ℃的分别高3.000 J·g⁻¹和3.856 J·g⁻¹(表1,图3c至图3d).高岭石与CsCl溶液混合的反应热显著高于NaCl和KCl溶液,70 ℃时的作用速度明显快于40 ℃条件.时间-热流曲线的峰值均晚于单纯水化作用过程出现.高岭石在100 mmol·L⁻¹ CsCl溶液中的释热量显著高于10 mmol·L⁻¹溶液,两种温度下的差值分别为3.602 J·g⁻¹和3.115 J·g⁻¹,但温度的影响很小,在10 mmol·L⁻¹和100 mmol·L⁻¹溶液中两种温度的热流值差值仅为0.895 J·g⁻¹和0.408 J·g⁻¹.10 mmol·L⁻¹条件下的热流-时间曲线的形态较为复杂,可能反映了多种相互作用的存在(表1,图3e至图3f).

3 讨论

在高岭石与水或盐溶液混合的过程中发生了多种物理化学过程^[29],至少包括:(1)水与高岭石

表面发生作用,与基面的氧、羟基和边缘面原子形成氢键^[30-31],并在高岭石表面形成水分子紧缚层^[27];(2)阳离子进入紧缚水分子层而与高岭石表面发生作用;(3)高岭石硅氧四面体基面与水合阳离子发生相互作用,表面氧原子与水合离子形成外球络合或直接与阳离子形成内球络合^[32];(4)水合离子与高岭石羟基基面发生交换反应,阳离子替代羟基氢而形成表面吸附^[1].由于高岭石的边缘面具有较强的极性,更倾向于与过渡金属络合^[28,33-34],且边缘面对高岭石比表面积贡献较小,所以对碱金属离子的吸附作用可以不予考虑,同时金属离子进入紧缚水分子层的过程是物理过程,一般来说热量变化相对较小,亦不做讨论.高岭石水化和吸附碱金属离子的量热学分析显示了高岭石表面的多种微观过程,不同离子类型在不同温度条件下有着不同的表现(图4),但水化作用是基础过程,本文重点分析不同阳离子的差异.

3.1 离子类型的影响 由于不同离子的水合能力和离子半径存在差异,在高岭石表面的吸附行为存在区别.前期分子模拟研究提出^[35-36],在水溶液条件下水合Na⁺离子一般更倾向于远离矿物表面^[32],不与羟基面发生交换反应.K⁺离子则与硅氧四面体的作用更强,倾向于陷入六元环而与



NaCl (a), KCl (c) and CsCl (e) at 40 °C. NaCl (b), KCl (d) and CsCl (f) at 70 °C

图 3 40 °C 和 70 °C 条件下高岭石与不同溶液混合的热流-时间曲线

Fig. 3 Heat flow curves of the mixing between kaolinite and fluids at 40 °C and 70 °C

表面氧原子形成内球络合^[36],又可形成外球络合;与羟基面有发生交换反应的可能,但受制于溶液的pH和温度. Cs^+ 离子具有更大的原子量和离子半径,其物理化学行为与 K^+ 离子类似,但与羟基面发生交换反应的能力更强^[35]. 从量热分析结果看,相同温度和浓度下,吸附热从高到低依次为 $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$,高浓度下三者之间的差异更为明显. 这可能与 K^+ 和 Cs^+ 离子在高岭石表面同时发生交换反应、内球络合和外球络合三种作用有关,其中 Cs^+ 离子可能与高岭石表面的作用强度

更大、发生交换反应的程度更高. 在40 °C时高岭石与 Na^+ 和 K^+ 离子作用的释热量与离子浓度呈现很好的线性关系,但两种 Na^+ 离子浓度溶液体系的释热量与水化作用的差异很小,说明 Na^+ 离子与高岭石的作用很弱,这与前期的计算模拟结果一致^[32].

3.2 温度的影响 温度对高岭石与溶液混合释热影响较大,由图4可知,尽管70 °C时离子吸附量低,但混合反应热普遍高于40 °C时. 这一特征可能与离子的活动性和高岭石表面反应性变化有

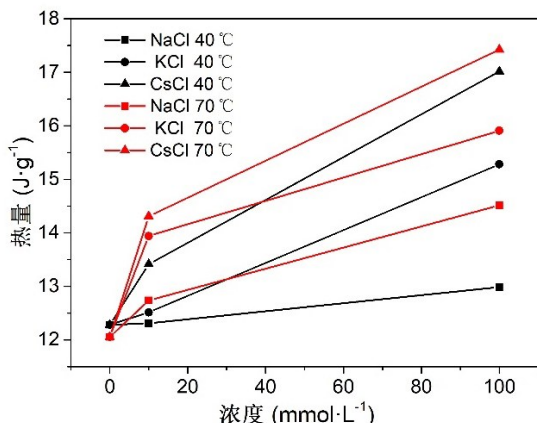


图4 高岭石与不同流体混合的热流值

Fig. 4 Heat flow derived from the kaolinite-fluid mixing

关。一方面,随着温度上升,阳离子的活动性增强,更多外球络合形式的离子有机会靠近六元环中心位置而形成内球络合^[32,37],从而造成释热量增加;另一方面,高岭石羟基面的解离能力增强^[30-31,33],从而导致更多交换反应发生。由于交换反应是化学作用,释热量相对较高,是控制释热量变化的主要过程。从量热结果看,温度对高浓度NaCl溶液体系的影响最大,10 mmol·L⁻¹浓度条件下40 °C和70 °C的释热差为0.426 J·g⁻¹,但浓度为100 mmol·L⁻¹时,释热差上升至1.529 J·g⁻¹,说明在高浓度和相对高温条件下可能有更多的Na⁺-H⁺交换反应发生。值得注意的是,10 mmol·L⁻¹ KCl溶液与高岭石混合释热量明显受温度影响,40 °C和70 °C条件下释热差为1.528 J·g⁻¹,上升约12%,这一明显差别也可能与更多的K⁺-H⁺交换反应发生有关。相反,在CsCl体系中,由于Cs⁺-H⁺交换反应程度较高,温度对释热量的影响相对较小,变化在7%以内。

3.3 研究意义 黏土矿物的水化热能够直接准确地表示它的水化程度,也可以表现出在复杂溶液中黏土矿物表面吸附金属阳离子和离子交换的趋势。大半径金属阳离子更容易与黏土矿物表面结合,并且会大幅度降低黏土矿物的水化能力,黏土矿物水化能力的降低导致其在溶液中的分散性较差。因此,不同温度和盐溶液条件下高岭石水化热和吸附热的测定直接给出了热力学参数,定量描述了不同温度条件下吸附碱金属离子的能力

和吸附结构的稳定性。前人较少讨论温度对吸附过程的影响,本研究给出的微量热数据能够揭示实验室常温条件与深部地层中水和作用及吸附金属离子属性的差异,进而为解决油气开发水敏问题提供物理化学参照,有助于地质条件下黏土矿物水化抑制剂的开发;同时,也为认识复杂环境流体条件下黏土矿物吸附重金属而实现环境修复功能提供基础数据。

4 结 论

本文利用微量热仪系统测定了高岭石与不同盐溶液混合反应热,揭示了高岭石吸附不同碱金属离子的热力学差异和影响因素,得到以下结论:

(1)碱金属阳离子与高岭石表面作用的强度存在显著差异,离子半径越大作用越强,具有Cs⁺>K⁺>Na⁺强度顺序。离子浓度越高,吸附量增大,释热量越高。

(2)温度对高岭石-碱金属离子相互作用强度有着重要影响。相对高温条件下的释热量明显升高,可能与高岭石羟基面反应性增强、碱金属离子与羟基氢的交换反应加强有关。但对不同离子,不同浓度的影响程度存在差异,这方面的研究值得进一步细化、深入。

(3)金属离子在高岭石表面的吸附会破坏水化膜的结构和稳定性,温度升高、离子半径增加和离子浓度升高都表现为作用强度上升,宏观上会降低高岭石的水化能力。

参考文献

- [1] Bhattacharyya K G, Gupta S S. Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2008, 140(2): 114—131.
- [2] Anirudhan T S, Bringle C D, Radhakrishnan P G. Heavy metal interactions with phosphatic clay: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 200—202: 149—157.
- [3] Tao D, Zhou X H, Kennedy D, et al. Improved phosphate flotation using clay binder. *Separation Science and Technology*, 2010, 45(5): 604—609.

- [4] Žbik M S, Smart R S C, Morris G E. Kaolinite flocculation structure. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 328(1): 73–80.
- [5] Žbik M S, Song Y F, Frost R L. Kaolinite flocculation induced by smectite addition - a transmission X-ray microscopic study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 349(1): 86–92.
- [6] 王辉锋, 赵龙, 徐志强, 等. 高岭石对煤泥沉降影响的研究. *选煤技术*, 2012(3): 8–10, 18. (Wang H F, Zhao L, Xu Z Q, et al. The influence of kaolinite on settlement of coal slime and countermeasures. *Coal Preparation Technology*, 2012(3): 8–10, 18.)
- [7] 刘亮. 影响煤泥水沉降的因素分析. *煤炭加工与综合利用*, 2013(S1): 20–24. (Liu L. The influence of factors of slurry settlement analysis. *Coal Processing and Comprehensive Utilization*, 2013(S1): 20–24.)
- [8] Liu Q, Dong M, Zhou W, et al. Improved oil recovery by adsorption - desorption in chemical flooding. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2004, 43(1–2): 75–86.
- [9] Amirianshoja T, Junin R, Idris A K, et al. A comparative study of surfactant adsorption by clay minerals. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2013, 101: 21–27.
- [10] Iglauer S, Wu Y F, Shuler P, et al. New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2010, 71(1–2): 23–29.
- [11] Alekseyev O L, Bojko Y P, Pavlova L A. Electroosmosis in concentrated colloids and the structure of the double electric layer. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, 222(1–3): 27–34.
- [12] Lebeda R, Turov V V, Marciniak M, et al. Characteristics of the hydration layer structure in porous titania-silica obtained by the chemical vapor deposition method. *Langmuir*, 1999, 15(24): 8441–8446.
- [13] Parsons D F, Ninham B W. Surface charge reversal and hydration forces explained by ionic dispersion forces and surface hydration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 383(1–3): 2–9.
- [14] Song S, Peng C, Gonzalez - Olivares M A, et al. Study on hydration layers near nanoscale silica dispersed in aqueous solutions through viscosity measurement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 287(1): 114–120.
- [15] Zhang B, Kang J T, Kang T H. Effect of water on methane adsorption on the kaolinite (001) surface based on molecular simulations. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 792–800.
- [16] 闵凡飞, 陈军, 彭陈亮. 煤泥水中微细高岭石/蒙脱石颗粒表面水化分子动力学模拟研究. *煤炭学报*, 2018, 43(1): 242–249. (Min F F, Chen J, Peng C L. Molecular dynamics simulation on the surface hydration of fine kaolinite and montmorillonite particles in coal slurry water. *Journal of China Coal Society*, 2018, 43(1): 242–249.)
- [17] Nosrati A, Addai-Mensah J, Skinner W. Muscovite clay mineral particle interactions in aqueous media. *Powder Technology*, 2012, 219: 228–238.
- [18] Manciu M, Calvo O, Ruckenstein E. Polarization model for poorly - organized interfacial water: Hydration forces between silica surfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2006, 127(1): 29–42.
- [19] Peng C S, Song S X, Fort T. Study of hydration layers near a hydrophilic surface in water through AFM imaging. *Surface and Interface Science*, 2006, 38(5): 975–980.
- [20] Anderson R L, Ratcliffe I, Greenwell H C, et al. Clay swelling: A challenge in the oilfield. *Earth - Science Reviews*, 2010, 98(3–4): 201–216.
- [21] Whitley H D, Smith D E. Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs - , Na - and Sr - montmorillonite clays. *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(11): 5387–5395.
- [22] Ballah J, Chamerois M, Durand-Vidal S, et al. Effect of chemical and geometrical parameters influencing the wettability of smectite clay films. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 511: 255–263.
- [23] Quintero L. An overview of surfactant applications in drilling fluids for the petroleum industry. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2002, 23(1–3): 393–404.

- [24] 刘令云, 陆芳琴, 闵凡飞, 等. 微细高岭石颗粒表面水化作用机理研究. 中国矿业大学学报, 2016, 45(4): 814—820. (Liu L Y, Lu F Q, Min F F, et al. Hydration mechanism of fine kaolinite particles in different electrolyte aqueous solutions. Journal of China University of Mining & Technology, 2016, 45(4): 814—820.)
- [25] Jańczuk B, Chibowski E, Hajnos M, et al. Influence of exchangeable cations on the surface free energy of kaolinite as determined from contact angles. Clays and Clay Minerals, 1989, 37(3): 269—272.
- [26] Cases J M, Bérend I, François M, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite: 3. The Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms. Clays and Clay Minerals, 1997, 45(1): 8—22.
- [27] Zhou J, Zheng W, Xu J F, et al. Formation of 0.84 nm hydrated kaolinite as an environmentally friendly precursor of a kaolinite intercalation compound. Clays and Clay Minerals, 2013, 61(5): 416—423.
- [28] Zhang C, Liu X D, Lu X C, et al. Understanding the heterogeneous nucleation of heavy metal phyllosilicates on clay edges with first-principles molecular dynamics. Environmental Science and Technology, 2019, 53(23): 13704—13712.
- [29] Déekany I, Berger F. Adsorption from liquid mixtures on solid surfaces//Tóth J. Adsorption Theory, Modeling, and Analysis. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002: 573—630.
- [30] Liu X D, Lu X C, Wang R C, et al. Atomic scale structures of interfaces between kaolinite edges and water. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2012, 92: 233—242.
- [31] Liu X D, Lu X C, Sprik M, et al. Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, 117: 180—190.
- [32] Zhang L H, Lu X C, Liu X D, et al. Hydration and mobility of interlayer ions of (Na_x, Ca_y) -montmorillonite: A molecular dynamics study. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(51): 29811—29821.
- [33] Liu X D, Lu X C, Cheng J, et al. Temperature dependence of interfacial structures and acidity of clay edge surfaces. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2015, 160: 91—99.
- [34] Zhang C, Liu X D, Lu X C, et al. Complexation of heavy metal cations on clay edges at elevated temperatures. Chemical Geology, 2018, 479: 36—46.
- [35] Liu X D, Lu X C, Wang R C, et al. Effects of layer-charge distribution on the thermodynamic and microscopic properties of Cs-smectite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, 72(7): 1837—1847.
- [36] Liu X D, Lu X C. A thermodynamic understanding of clay - swelling inhibition by potassium ions. Angewandte Chemie International Edition, 2006, 45(38): 6300—6303.
- [37] Zhou J H, Lu X C, Boek E S. Changes in the interlayer structure and thermodynamics of hydrated montmorillonite under basin conditions: Molecular simulation approaches. Clays and Clay Minerals, 2016, 64(4): 503—511.

(责任编辑 杨 贞)