

文章编号: 1673 - 9620 (2007) 04 - 0005 - 05

导电凹凸棒土的制备^{*}

姚 超¹, 张 良¹, 丁永红¹, 李效棠², 徐启利³

(1. 江苏工业学院 化学化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 江苏省凹凸工程技术研究中心, 江苏 盱眙 210094; 3. 常州华珠颜料有限公司, 江苏 常州 213016)

摘要: 以 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 SbCl_3 为原料, 采用化学共沉淀的方法在凹凸棒土表面包覆了二氧化锡掺杂锑形成的导电层。运用 XRD 和 TEM 对样品进行了表征。研究了水解 pH、水解温度、氧化锡的包覆率、 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$ 、反应时间和热处理条件对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响。制备导电凹凸棒土合适条件是: pH 1.0 ~ 2.0, $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3) = 10 \sim 15$, 反应温度 70 ~ 75 °C, 加料时间 1.5 h, 包覆率 70 %, 煅烧温度 550 °C, 煅烧时间 3 h。XRD 表明, 掺杂二氧化锡为四方相金红石结构。TEM 显示, 在凹凸棒土表面形成了导电包覆层。

关键词: 凹凸棒土; 导电粉体; 体积电阻率; 二氧化锡; 掺杂

中图分类号: TD 985; TB 383

文献标识码: A

Preparation of Conductive Attapulgite

YAO Chao¹, ZHANG Liang¹, DING Yong-hong¹, LI Xiao-tang², XU Qi-li³

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. Jiangsu Engineering Technology Research Center of Attapulgite, Xuyi 211700; 3. Changzhou Huazhu Pigment Co., Ltd., Changzhou 213016)

Abstract: The attapulgite was covered with conductive layers of antimony - doped tin oxide by chemical coprecipitation using $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ and SbCl_3 as source materials. The samples were characterized by XRD and TEM techniques. The effects of pH value, reaction temperature, covering ratio, $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$, reaction time and heat treatment conditions on the volume resistivity and color of conductive attapulgite were investigated in detail. The suitable conditions for preparation of conductive attapulgite were ascertained as: pH value, 1.0 - 2.0; $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$, 10 - 15; reaction temperature, 70 - 75 °C; reaction time, 1.5 h; covering ratio, 70 %; calcination temperature, 550 °C; calcination time, 3 h. The XRD revealed that antimony - doped tin dioxide is tetrahedral rutile structure. The TEM images showed that a conductive coating layer on the surface of attapulgite was produced.

Key words: attapulgite; conductive powder; volume resistivity; tin dioxide; doping

无机导电粉体作为一种功能材料, 具有广泛的应用领域^[1~6]。无机浅色导电粉体主要有两类: 一

类是包覆型导电材料, 在以云母粉、二氧化钛、氧化锌、重晶石、白炭黑为核体, 包覆层为二氧化锡

^{*} 收稿日期: 2007 - 06 - 03

基金项目: 江苏省科技攻关 (BE2006373, BE2006045); 江苏省博士后科研资助计划 (0602020B); 常州市科技攻关 (CE2005016, CE2007075); 常州青年科技人才培养计划 (CQ2006009)

作者简介: 姚超 (1969 -), 男, 安徽怀远人, 副教授, 博士, 主要从事纳米材料制备和表面处理研究。

掺杂 Sb、In、P、F 等而形成的导电层^[7~9]。包覆型导电材料的生产成本相对较低,但体积电阻率较高。另一类为掺杂型导电氧化物粉体^[10~13],如导电二氧化锡、导电氧化锌和导电氧化钛等,是通过氧化物进行高温掺杂而形成缺陷固溶体,典型的有 ATO、ITO、CTO 等,掺杂型导电氧化物粉体的生产成本相对较高,但体积电阻率低。凹凸棒土是一种天然硅酸盐矿物,属于一维纳米材料。本文以凹凸棒土为核体,采用化学共沉淀的方法在凹凸棒土表面包覆了二氧化锡掺杂铈形成的导电层,研究了各工艺参数对导电凹凸棒土粉体体积电阻率和颜色的影响,并运用 XRD 和 TEM 对样品进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要实验原料

凹凸棒土(江苏南大紫金科技集团有限公司); $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (国药集团化学试剂有限公司, AR); SbCl_3 (上海试剂四厂, AR); 氨水(国药集团化学试剂有限公司, AR); 盐酸(国药集团化学试剂有限公司, AR)。

1.2 主要分析仪器

日本 Rigaku 公司 D/Max 2500pc 型 X 射线衍射仪; 日本 JEOL 公司 JEM-2010 型透射电子显微镜。

1.3 实验方法

首先取一定量的凹凸棒土进行表面活化处理,然后在四口烧瓶分别放入表面活化后的凹凸棒土和蒸馏水配成一定固含量,用稀盐酸或氢氧化钠水溶液调节悬浮液至一定的 pH,控制一定温度、pH,在不断搅拌下滴加一定浓度的四氯化锡和三氯化铈的盐酸混合液,同时滴加一定浓度的氨水溶液,以保持溶液的 pH 恒定。待混合液滴完后,再继续熟化 0.5 h,然后过滤,用蒸馏水洗涤至滤液中无 Cl^- (1% AgNO_3 检测)。将滤饼烘干,置于马弗炉中在设定的温度下煅烧一定时间,即得到导电凹凸棒土粉体。

1.4 粉体体积电阻率的测定

在一带刻度的聚丙烯酸酯玻璃管内,放入 10.0 g 导电凹凸棒土粉体,用 9.81×10^5 Pa 的压

力把导电粉体压在两金属片之间,用万用电表测出两金属片间的电阻,根据粉体层的厚度和截面积按下式计算导电粉体的电阻率。

$$R_{\text{sp}} = R \times A / L$$

式中: R_{sp} 为体积电阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$), R 为实测电阻 (Ω), A 为玻璃管的内径截面积 (cm^2), L 为导电粉体层的高度 (cm)。

2 结果与讨论

2.1 制备工艺条件研究

2.1.1 包覆率的影响

包覆率以 SnO_2 的质量占导电粉体总质量的质量分数计。在水解 pH 为 1.5 ~ 2.0、反应温度 75 $^\circ\text{C}$ 、 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3) = 10$ 、投料时间为 1.5 h、煅烧温度 550 $^\circ\text{C}$ 和煅烧时间 3 h 的条件下,包覆率对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响见表 1。

表 1 包覆率对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响

Table 1 Effect of covering ratio on the volume resistivity and color of conductive attapulgite

| No. | Covering ratio/ % | $R_{\text{sp}} / (\Omega \cdot \text{cm})$ | Color |
|-----|-------------------|--|-------|
| 1 | 33 | 1) | 灰白 |
| 2 | 43 | 50 000 | 灰白 |
| 3 | 50 | 40 000 | 灰白 |
| 4 | 55 | 10 000 | 浅灰 |
| 5 | 60 | 3 000 | 浅灰 |
| 6 | 64 | 120 | 灰色 |
| 7 | 67 | 70 | 灰色 |
| 8 | 70 | 40 | 灰色 |
| 9 | 75 | 41 | 深灰 |
| 10 | 80 | 39 | 深灰 |

1) 体积电阻率超过 500 000 $\Omega \cdot \text{cm}$, 本文用 表示。

从表 1 可以看出,当包覆率较小时,由于凹凸棒土表面不能够被 Sn/Sb 氧化物完全包覆,导致体积电阻率很高。当包覆率大于 60 % 时,随着包覆率的增加,导电凹凸棒土的体积电阻率开始急剧下降;当包覆率为 70 % 时,粉体的体积电阻率降至 40 $\Omega \cdot \text{cm}$,继续再增加包覆量,体积电阻率基本不变,并趋近一定值,表明凹凸棒土表面已被导电层前驱体完全覆盖。另外,随着包覆量的增大,导电凹凸棒土的颜色也在逐渐加深。因此,合适的包覆率为 70 % 左右。

2.1.2 水解 pH 的影响

在反应温度 75 $^\circ\text{C}$ 、 SnO_2 的包覆率为 70 %、 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3) = 10$ 、反应时间 1.5 h、煅烧温度 550 $^\circ\text{C}$ 和煅烧时间 3 h 的条件下,

pH 对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响见表 2。

表 2 水解 pH 对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响

Table 2 Effect of pH on the volume resistivity and color of conductive attapulgite

| No. | pH | $R_{sp}/(\Omega \cdot \text{cm})$ | Color |
|-----|-----------|-----------------------------------|-------|
| 1 | < 0.5 | 300 | 灰色 |
| 2 | 0.5 ~ 1 | 100 | 灰色 |
| 3 | 1 ~ 1.5 | 50 | 灰色 |
| 4 | 1.5 ~ 2.0 | 40 | 灰色 |
| 5 | 2 ~ 3 | 300 | 灰色 |
| 6 | 3 ~ 4 | 5 000 | 浅灰 |
| 7 | 5 ~ 6 | 10 000 | 浅灰 |
| 8 | > 7 | | 灰白 |

由表 2 可见, 在 pH = 1.0 ~ 2.0 之间时, 导电凹凸棒土的体积电阻率最小, 这是因为 SbCl_3 比 SnCl_4 更容易水解; 当 pH < 0.5 时, SnCl_4 水解受到抑制, 不能完全水解, Sn 和 Sb 不能按照预定的比例共同沉淀, 从而导致粉体体积电阻率升高; 当 pH > 3 时, 导电粉体体积电阻率快速增大, 粉体颜色逐渐变淡, 其原因是 pH 较高时, SnCl_4 和 SbCl_3 水解速度加快, 水解产物自身均相成核和颗粒粗化, 难以吸附在凹凸棒土的表面。

2.1.3 水解温度的影响

在水解 pH = 1.5 ~ 2.0、 SnO_2 包覆率为 70 %、 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3) = 10$ 、反应时间 1.5 h、煅烧温度 550 和煅烧时间 3 h 的条件下, 水解温度对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响如表 3 所示。

表 3 水解温度对导电凹凸棒土体积电阻率的和颜色的影响

Table 3 Effect of hydrolysis temperature on the volume resistivity and color of conductive attapulgite

| No. | Temperature/ | $R_{sp}/(\Omega \cdot \text{cm})$ | Color |
|-----|--------------|-----------------------------------|-------|
| 1 | 20 | 10 000 | 浅灰 |
| 2 | 40 | 5 000 | 浅灰 |
| 3 | 60 | 150 | 灰色 |
| 4 | 70 | 40 | 灰色 |
| 5 | 75 | 40 | 灰色 |
| 6 | 80 | 90 | 灰色 |
| 7 | 90 | 120 | 灰色 |

表 3 显示, 当反应温度在 70 ~ 80 时, 粉体的导电性最佳。如果温度过高, 水解速度加快, 水解产生的 Sn/Sb 水合物来不及吸附在凹凸棒土表面而产生均相成核; 如果温度过低, 水解速度下降, 水解产生的 Sn/Sb 水合物粒子变细, 表面更容易吸附杂质离子, 洗涤困难, 造成粉体中存在大量 Na^+ , 导致粉体的体积电阻率增大。同时从表 3 可以看出, 水解温度对粉体颜色的影响不大。

2.1.4 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$ 的影响

在水解温度为 75、水解 pH = 1.5 ~ 2.0、包覆率为 70 %、投料时间 1.5 h、煅烧温度 550 和煅烧时间 3 h 的条件下, $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$ 对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响如表 4 所示。

表 4 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$ 对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响

Table 4 Effect of $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$ on the volume resistivity and color of conductive attapulgite

| No. | $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$ | $R_{sp}/(\Omega \cdot \text{cm})$ | Color |
|-----|---|-----------------------------------|-------|
| 1 | 200 | | 白 |
| 2 | 100 | | 白 |
| 3 | 40 | 40 000 | 灰白 |
| 4 | 30 | 1 000 | 灰白 |
| 5 | 20 | 300 | 浅灰 |
| 6 | 15 | 42 | 灰色 |
| 7 | 10 | 40 | 灰色 |
| 8 | 8 | 45 | 灰色 |
| 9 | 6 | 150 | 浅灰 |
| 9 | 4 | 1 000 | 灰白 |

从表 4 中可以看出, $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3)$ 为 8 ~ 15 时, 所得产品的体积电阻率最小。这是由于当 Sb 含量过少时, 掺杂形成的氧空位数量较少, 导电性差; 当 Sb 的含量太高时, 虽然掺杂形成的氧空位多, 但是会产生新的物相和造成的 SnO_2 内部产生大量晶格缺陷而阻碍了导电载流子的迁移运动, 导致粉体导电性能下降。从表 4 还可以看出, 粉体的导电性能越好, 粉体颜色越深, 与其他无机导电粉体的研究结果相一致^[14]。

2.1.5 投料时间的影响

在水解温度 75、水解 pH = 1.5 ~ 2.0、 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3) = 10$ 、 SnO_2 的包覆率为 70 %、煅烧温度为 550 和煅烧时间 3 h 的条件下, 投料时间对导电凹凸棒土的体积电阻率和颜色的影响见表 5。

表 5 投料时间对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响

Table 5 Effect of reaction time on the volume resistivity and color of conductive attapulgite

| No. | Time/ h | $R_{sp}/(\Omega \cdot \text{cm})$ | Color |
|-----|---------|-----------------------------------|-------|
| 1 | 0.5 | 2 000 | 浅灰 |
| 2 | 1.0 | 100 | 灰色 |
| 3 | 1.5 | 40 | 灰色 |
| 4 | 2.0 | 40 | 灰色 |
| 5 | 2.5 | 120 | 灰色 |
| 6 | 3.0 | 200 | 灰色 |

投料时间是一个重要的影响因素, 时间太短, 溶液中产生 Sn/Sb 水合氧化物的过饱和度太高, 发生均相成核, 而难以发生异相成核。由于溶液中

产生的大量 Sn/Sb 水合氧化物胶粒来不及吸附在凹凸棒土核体上, 导致其自身相互聚集, 无法在凹凸棒土表面形成均匀、连续的包覆层, 极大影响了粉体的导电性能。如果反应时间太长, 加料速度过慢, 水解产物不足, 并将选择性地吸附在凹凸棒土表面活性较高的地方, 也不利于均匀成膜。从表 5 中数据可以看出, 合适的投料时间在 1.5 ~ 2.0 h 左右, 粉体颜色与投料时间无关。

2.1.6 煅烧条件的影响

在水解温度 75 °C、水解 pH = 1.5 ~ 2.0、 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SbCl}_3) = 10$ 、包覆率为 70 % 和投料时间 1.5 h 的条件下, 煅烧温度和时间对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响分别如表 6 和表 7 所示。

表 6 煅烧温度对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响

Table 6 Effect of calcination temperature on the volume resistivity and color of conductive attapulgite (calcination time is 3 h)

| No. | Temperature/ °C | $R_{sp}/ (\Omega \cdot \text{cm})$ | Color |
|-----|-----------------|------------------------------------|-------|
| 1 | 300 | | 浅黄 |
| 2 | 350 | 8 000 | 浅灰 |
| 3 | 400 | 450 | 浅灰 |
| 4 | 450 | 200 | 灰色 |
| 5 | 550 | 40 | 灰色 |
| 6 | 600 | 75 | 灰色 |
| 7 | 650 | 130 | 灰色 |
| 8 | 700 | 7 800 | 浅灰 |

表 7 煅烧时间对导电凹凸棒土体积电阻率和颜色的影响

Table 7 Effect of calcination time on the volume resistivity and color of conductive attapulgite (calcination temperature is 550 °C)

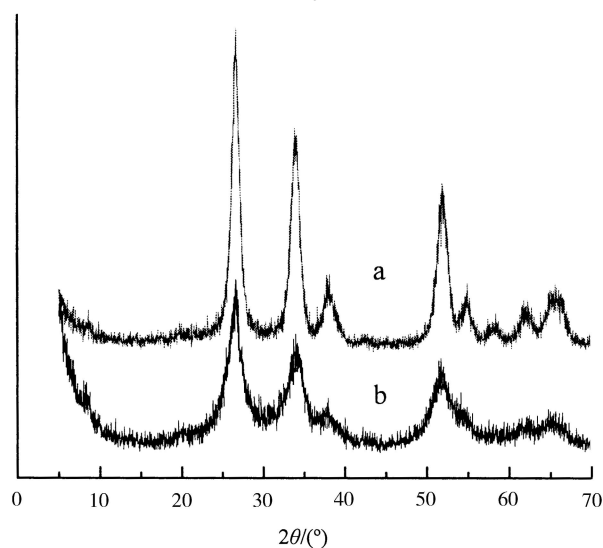
| No. | Calcination time/h | $R_{sp}/ (\Omega \cdot \text{cm})$ | Color |
|-----|--------------------|------------------------------------|-------|
| 1 | 0 | 470 | 浅灰 |
| 2 | 0.5 | 140 | 浅灰 |
| 3 | 1.0 | 60 | 灰色 |
| 4 | 1.5 | 50 | 灰色 |
| 5 | 2.0 | 45 | 灰色 |
| 6 | 3.0 | 40 | 灰色 |
| 7 | 4.0 | 40 | 灰色 |
| 8 | 6.0 | 40 | 灰色 |
| 9 | 10.0 | 40 | 灰色 |

固相掺杂反应需要一定的温度和时间, 温度越高, 掺杂反应越快。从表 6 可以看出, 如果煅烧温度较低, 则固相掺杂不完全, 不能产生大量的导电氧空位, 导致体积电阻率较高。在 350 ~ 550 °C 之间, 随着煅烧温度的升高, 粉体的颜色由黄色转变为浅灰色和灰色, 粉体导电性能明显增强, 这是因为随着温度的升高, 固相掺杂反应效率提高, SnO_2 晶格中 Sb^{5+} 浓度上升, 提高了导电粉体中导电载流子的浓度。最佳煅烧温度在 550 °C 左右, 如果煅烧温度继续升高, 粉体的体积电阻率却急剧升

高, 这是由于导电包覆层脱落造成的, 过高的温度会使凹凸棒土发生结构性变化^[15]。表 7 显示, 合适的煅烧时间为 3 h, 当煅烧时间小于 3 h, 随着煅烧时间的增长, 产品的导电性变好; 但是当煅烧时间大于 3 h, 再增加煅烧的时间, 导电凹凸棒土的体积电阻率基本恒定。

2.2 煅烧前后导电凹凸棒土 XRD 分析

在最佳制备条件下制得导电凹凸棒土前驱体, 然后在 550 °C 下煅烧 3 h 的条件下, 制得导电凹凸棒土产品, 煅烧前后凹凸棒土的 XRD 图谱如图 1 所示。从图 1 可以看出, 在热处理之前, 粉体就出现了金红石结构的二氧化锡, 其 d 值与 JCPDS 标准卡 (41-1445) 相一致。在热处理之后, 导电粉体中二氧化锡晶体的 X 射线衍射峰更加尖锐, 表明其晶粒尺寸有所长大, 结晶趋于完善。但在产物中并未出现锑氧化物的衍射峰, 说明少量 Sb 的掺杂并没有产生新的物相, 锑氧化物以固溶体的形式存在于二氧化锡的晶格中。



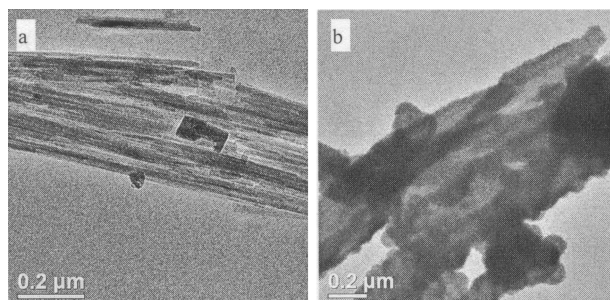
a. after calcination treatment; b. before calcination treatment

图 1 煅烧前后凹凸棒土 XRD 图谱

Fig 1 XRD patterns of conductive attapulgite before and after calcination treatment

2.3 TEM 分析

图 2 是纯凹凸棒土和在最佳制备条件下所得的导电凹凸棒土的 TEM 照片, 由图 2 可见, 纯凹凸棒土呈棒束结构。导电凹凸棒土的粒径明显变大, 表面存在大量沉积物形成的导电包覆层。



a. pure attapulgite; b. attapulgite after coverage with conductive layer

图2 凹凸棒土的 TEM 照片

Fig. 2 TEM patterns of the attapulgite

3 结 论

(1) 以凹凸棒土为核体, 采用化学共沉淀的方法表面包覆 Sb_2O_5 掺杂 SnO_2 , 可制得体积电阻在 $40 \cdot \text{cm}$ 左右的导电凹凸棒土。导电凹凸棒土的颜色与 $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SnCl}_3)$ 和包覆率有关, 其他条件影响不大; 体积电阻率越小, 导电粉体颜色越深。

(2) 制备导电凹凸棒土的合适条件是: $\text{pH} 1.0 \sim 2.0$, $m(\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}) / m(\text{SnCl}_3) 10 \sim 15$, 反应温度 $70 \sim 75$, 投料时间 1.5 h 、包覆率为 70% 、煅烧温度为 550 和煅烧时间 3 h 。

(3) Sb 的掺杂并没有产生新的物相, 锑氧化物以固溶体的形式存在于二氧化锡的晶格中。相对于纯凹凸棒土, 导电凹凸棒土的粒径明显变大, 表面存在导电包覆层。

参考文献:

- [1] 蔡传琦, 徐启利, 辛伟华, 等. 新材料-浅色导电颜料 [J]. 精细与专用化学品, 2000, (17): 18-19.
- [2] 王晓丽, 杜仁国, 王胜岩. 防静电涂料用导电填料 [J]. 涂料工业, 2002, 32 (4): 29-31.
- [3] 许国根, 贾瑛, 张剑. 隐身伪装技术与化工新型材料的应用 [J]. 化工新型材料, 2001, 29 (11): 1-5.
- [4] 傅敏, 狄志刚, 袁立新. 浅色抗静电涂料的研制 [J]. 涂料工业, 2001, 31 (9): 7-9.
- [5] 刘红伟. 浅色导电填料 [J]. 化工新型材料, 1996, 24 (6): 33-35.
- [6] Hayashi Toshiharu, Yamaguchi Hiroshi, Shibuta Daisuke, et al. Conductive pigment powder and transparent conductive film formed by using the same [P]. US: 6471889, 2002-10-29.
- [7] 夏华, 张伟, 钱建荣. 白色重晶石导电颜料的制备 [J]. 精细化工, 2000, 17 (5): 284-286.
- [8] 杨华明, 谭定桥, 陈德良, 等. 石英基复合导电粉末的制备与应用 [J]. 中国粉体技术, 2002, 8 (4): 13-15.
- [9] 姚超, 吴凤芹, 林西平, 等. 纳米导电二氧化钛的研制 [J]. 涂料工业, 2003, 33 (7): 18-21.
- [10] 卓立宏, 谢海泉, 郭应臣. 纳米级掺锑 SnO_2 导电粉体的水热合成及性能研究 [J]. 化学研究与应用, 2006, 18 (1): 97-100.
- [11] 张建荣, 顾立新, 高濂. 水热法合成单分散性锑掺杂氧化锡纳米导电粉体 [J]. 硅酸盐学报, 2006, 34 (4): 417-421.
- [12] 李雄平, 吴介达, 韩传有. 掺锑二氧化锡 (ATO) 导电粉体的制备与表征 [J]. 化学世界, 2006, 4: 196-203.
- [13] 袁明军, 崔文权, 李苹, 等. 高温氮掺杂制备二氧化钛导电粉 [J]. 化学通报, 2006, 8: 619-622.
- [14] 姚超, 吴凤芹, 林西平, 等. 浅色导电云母粉研制 [J]. 非金属矿, 2003, 26 (4): 15-18.
- [15] 陈天虎, 徐晓春, 岳书仓. 凹凸棒石黏土纳米矿物学及地球化学 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.