

# 伊毛缟石对蒙脱土和高岭土分散凝聚特性的影响

马玉露<sup>1</sup>, 王秀珍<sup>2</sup>, 马玉桩<sup>1</sup>, 侯迷红<sup>1</sup>, 范富<sup>1</sup>, 徐寿军<sup>1</sup>

(1. 内蒙古民族大学 农学院, 内蒙古 通辽 028000; 2. 内蒙古通辽职业技术学院, 内蒙古 通辽 028000)

**摘要:** [目的] 探究伊毛缟石对蒙脱土和高岭土分散凝聚特性的影响, 为水土保持和环境保护工作提供理论依据。[方法] 采用浊度法测定黏土的分散性、离子交换法测定黏土电荷特性、电子显微镜观察等实验方法, 将蒙脱土和高岭土溶液分别按一定比例混合伊毛缟石溶液, 观察伊毛缟石对蒙脱土和高岭土分散凝聚特性的影响。[结果] 伊毛缟石和蒙脱土的 1:1 混合溶液, 在全部 pH 值范围内保持凝聚; 未脱铁处理的高岭土在 pH 值为 5.9 以下凝聚, 在 pH 值为 6.0 以上分散, 添加约 5% 的伊毛缟石使它的分散凝聚特性逆转。[结论] 从微观上看, 无论在酸性还是碱性条件下, 伊毛缟石混合溶液都呈凝聚状态。酸性时, 伊毛缟石的可变电荷和结晶性黏土矿物的永久电荷之间的引力形成凝聚; 碱性时, 伊毛缟石的表面变成中性形成凝聚。

**关键词:** 伊毛缟石; 蒙脱土; 高岭土; 分散凝聚特性; 电荷特性

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-288X(2017)06-0168-05

**中图分类号:** P619.23<sup>+</sup>1

**文献参数:** 马玉露, 王秀珍, 马玉桩, 等. 伊毛缟石对蒙脱土和高岭土分散凝聚特性的影响[J]. 水土保持通报, 2017, 37(6):168-172. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2017.06.028; Ma Yulu, Wang Xiuzhen, Ma Yuzhuang, et al. Effects of imogolite on colloidal stability of montmorillonite and kaolinite[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2017, 37(6):168-172. DOI:10.13961/j.cnki.stbctb.2017.06.028

## Effects of Imogolite on Colloidal Stability of Montmorillonite and Kaolinite

MA Yulu<sup>1</sup>, WANG Xiuzhen<sup>2</sup>, MA Yuzhuang<sup>1</sup>, HOU Mihong<sup>1</sup>, FAN Fu<sup>1</sup>, XU Shoujun<sup>1</sup>

(1. College of Agriculture, Inner Mongolia University for Nationalities, Tongliao, Inner Mongolia 028000, China; 2. Inner Mongolia Tongliao Vocational College, Tongliao, Inner Mongolia 028000, China)

**Abstract:** [Objective] Exploring the influence of imogolite on the dispersion and coagulation characteristics of montmorillonite and kaolinite, to provide a theoretical basis for soil and water conservation and environmental protection work. [Methods] Montmorillonite and kaolinite solutions were respectively mixed with a certain proportion of imogolite solution. After that, turbidimetric method and ion exchange method were used for the measurements of the dispersion of clay and charge characteristics of clay; and electronic microscope was used to observe the effect of imogolite on the dispersion & flocculation characteristics of montmorillonite and kaolinite. [Results] The mixture kept coagulated in any pH value when imogolite and montmorillonite was mixed in a of proportion of 1:1; solution of Kaolin without iron removal processing was observed agglomerated when pH value was below 5.9 but dispersed when pH value was more than 6.0. The aggregation characteristics of kaolin without iron removal processing reversed when about 5% of imogolite was added. [Conclusion] From the microscopic point of view, imogolite mixed solution was in coagulated state whether in acidic or alkaline condition. When the solution of imogolite was acidic, it agglomerated because of the gravitational coagulation between variable charge of itself and the permanent charge of clay crystallinity minerals; when the solution was alkalinity, the surface of imogolite became neutral and agglomerated.

**Keywords:** imogolite; montmorillonite; kaolinite; colloidal stability; charge characteristics

土壤黏粒是土壤固体的重要组成部分, 土壤黏粒的稳定性很大程度上影响土壤的理化性状和生物学

特征。土壤黏粒分散将引起土壤结构恶化, 使土壤空隙阻塞, 导致土壤湿时泥泞而干时板结, 耕性变差; 土

壤黏粒凝聚可增强土壤的通透能力,加速土壤污染物随水向下迁移,引起地下水二次污染,同时也降低土壤保水保肥的能力。蒙脱土和高岭土分别是中国北方和南方最常见的黏土,因此,研究蒙脱土和高岭土的分散凝聚行为对于中国土壤水土保持和环境保护具有重要意义。影响土壤黏粒分散凝聚的因素较多,包括一般无机离子、重金属离子、表面活性剂、高分子化合物和 pH 值等<sup>[1]</sup>。一般无机离子<sup>[2-4]</sup>和重金属离子<sup>[5-6]</sup>对黏粒的分散凝聚行为国内外研究较多。而黏土矿物对黏粒的分散凝聚行为国内外研究则较少,伊毛缟石是一种在酸性条件下分散,碱性条件下凝聚的特殊的黏土矿物质<sup>[7-8]</sup>。伊毛缟石的电荷等电点(PZNC)为 pH=6.0。pH 值大于 6.0 的时候负电荷高于正电荷<sup>[9]</sup>,伊毛缟石呈凝聚状态。对于伊毛缟石凝聚的原因,Horikawa<sup>[10]</sup>分析说伊毛缟石的负电荷在管状结构的内部发生,由于隔着八面体结构,在伊毛缟石的外表负电荷的影响会减弱;Harsh 等<sup>[11]</sup>和 Tsuchide 等<sup>[7]</sup>分析说,有可能是因为正离子进入管子的内部中和了负电荷。轻部等<sup>[12]</sup>报道了对多水高岭石混合 10% 的伊毛缟石,在碱性时,多水高岭石的分散性降低。表明了伊毛缟石在碱性时具有使别的黏土矿物质凝聚的机能。蒙脱土在结晶平坦面里持有永久负电荷,虽然 pH 值为 6.5 附近结晶段的可变电荷会变化,但是盐浓度低的时候在全部 pH 值范围内是分散状态。高岭土基本上结晶平坦面里不保持电荷,但实际上也存在少持负电荷的情况<sup>[13]</sup>,如果碱性时结晶段里发生可变负电荷,高岭土会分散,如果 pH 值降低可变电荷容易变正电荷,使高岭土凝聚。蒙脱土和高岭土有着不一样的特征<sup>[14-17]</sup>,碱性时分散的特征与伊毛缟石特征相反。因此,本试验将蒙脱土和高岭土溶液分别按一定比例混合伊毛缟石溶液,在不同的 pH 值条件下观察它们的分散凝聚特性来研究伊毛缟石的这一性质,以期进一步加强对土壤环境中共存物分散凝聚行为的理解,准确描述土壤黏粒的分散凝聚行为,为土壤水土保持和环境保护提供理论依据。鉴于伊毛缟石对蒙脱土和高岭土分散凝聚特性的影响,伊毛缟石对蒙脱土和南方高岭土地区,长期耕作造成的土壤板结,结构恶化,耕性变差,甚至次生盐渍化等土壤现象的改良会有良好效果。

## 1 材料与方法

### 1.1 试验材料

伊毛缟石:经脱铁及 2% 碳酸钠离子处理的北上伊毛缟石<sup>[18-19]</sup>。蒙脱土:将负电荷用 Na<sup>+</sup> 饱和<sup>[7]</sup>。高岭土:粒径 < 1.2 μm,脱铁处理及常温下 5% 碳酸

钠离子处理<sup>[20]</sup>,将负电荷用 Na<sup>+</sup> 饱和。所有材料都做了透析,而且平衡外液浓度为 1 m S/m 以下的材料。

### 1.2 试验方法

1.2.1 根据浊度测定黏土的分散性 蒙脱土和伊毛缟石浓度均为 0.2 kg/m<sup>3</sup>,混合溶液的容积比例分别为 1:0,1:0.1,1:0.5,1:1,0:1,混合比例同质量比例相同。

由于高岭土只要混合少量伊毛缟石就会凝聚,因此,高岭土的浓度为 80 g/m<sup>3</sup>,伊毛缟石的浓度为 8 g/m<sup>3</sup>,高岭土和伊毛缟石的质量比例分别为 1:0,1:0.05,1:0.1,0:1。将混合溶液放入螺旋瓶中,用少量的 HCl 和 NaOH 调整 pH 值,不添加其他的电介质。取溶液的一部分测定 pH 值,将各试验溶液用手摇动 1 min 后,超声波处理 15 min,再用手摇动 1 min 后,静置 24 h,以上过程重复 3 次。pH 值测定后,从 24 h 静放溶液的表层用移液管取出约 10 cm<sup>3</sup> 溶液,使用台式浊度计(东京光电制 MODEL TY-4D)从侧面测定散乱光强度。测定浊度后再测定溶液的 pH 值。为确认结果的准确度,改变一部分溶液的设定,使用透射光再次测定浊度。

1.2.2 用离子交换法测定高岭土电荷特性 以轻部等<sup>[22]</sup>的试验方法为标准,将高岭土吸附 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup>,然后用 KNO<sub>3</sub> 交换提取。50 cm<sup>3</sup> 螺旋瓶里取约 1 g 的黏土材料,添加 0.4 M 的 NaCl 为 2 cm<sup>3</sup>,将其浓度调整为 0.02 M,用 HCl 和 NaOH 调整 pH 值后,将溶液校准到 40 cm<sup>3</sup>。然后振动 24 h 后,取出一部分溶液测定 pH 值。先测定离心管的质量,把溶液放进离心管中,使它离心沉淀后将澄清溶液收集到 50 cm<sup>3</sup> 的螺旋瓶中(饱和溶液)。将离心管和全部黏土材料一起称重后,添加 1 M KNO<sub>3</sub> 再离心,分离,将澄清溶液收集到 100 cm<sup>3</sup> 的螺旋瓶(提取溶液),以上过程重复 3 次。饱和溶液和提取溶液的 Na<sup>+</sup> 浓度用原子吸光法测定,Cl<sup>-</sup> 的浓度由硫氰酸水银法(II)测定。从定量 Na<sup>+</sup> 和 Cl<sup>-</sup> 的总量减去空白水中的各离子量,然后再计算出正负离子交换量(CEC 和 AEC)。

1.2.3 电子显微镜观察 将已测定分散凝聚特性的材料和同一个调节成 0.04 kg/m<sup>3</sup> 材料的浓度,轻轻搅拌后,碳强化,火棉胶膜粘帖筛眼里附着的约 1 mm 的厚度,干燥后用渗透型电子显微镜观察。

## 2 结果分析

### 2.1 伊毛缟石对蒙脱土分散凝聚特性的影响

2.1.1 分散凝聚特性 蒙脱土里混合伊毛缟石的混合溶液的分散凝聚特性如图 1 所示。蒙脱土在全部

pH 范围内保持分散状态。蒙脱土里 1 : 0.1 的比例混合伊毛缟石的混合溶液在 pH 值为 2.7 以下凝聚, pH 值为 3.0 以上分散状态。但是,分散的不完整,比浊度比蒙脱土低,容器底部能看见少量的沉淀物。1 : 0.5 混合溶液在 pH 值为 3.3 以下凝聚, pH 值为 3.5 以上是不完整的分散。与 1 : 0.1 混合溶液相比,比浊度较低,容器底部能看见很多沉淀物。1 : 1 混合溶液在全部 pH 值范围内凝聚。酸性时,由于伊毛缟石持有正电荷,因此,可能是正电荷与蒙脱土的永久负电荷的相互吸引使混合溶液凝聚。关于碱性时凝聚的原因在下文集中分析。

**2.1.2 电子显微镜观察结果** 由蒙脱土和伊毛缟石 1 : 0.5 比例混合溶液的电子显微镜观察可知,由酸性(pH 值为 4.4)时伊毛缟石的纤维粒子变细的状况分析,伊毛缟石是分散状态。同时,也能看出伊毛缟石附着在蒙脱土表面的状态。

由碱性(pH 值为 9.4)时伊毛缟石的纤维粒子变粗,再附着在蒙脱土表面的状况分析,可知,伊毛缟石本身的凝聚比伊毛缟石和蒙脱土之间的凝聚优先。因为假设伊毛缟石先与蒙脱土凝聚,那么,它本身就不会凝聚变粗。

根据不同比例伊毛缟石混合溶液的电子显微镜观察,所有比例伊毛缟石和蒙脱土的混合溶液无论在酸性和碱性时,都保持凝聚状态。图 1 的 1 : 0.5, 1 : 0.1 混合溶液不完全分散,虽然在微观上观察呈凝聚状态,但是在凝聚体不会变足够大的情况下,在测定时间内凝聚体没有沉淀。

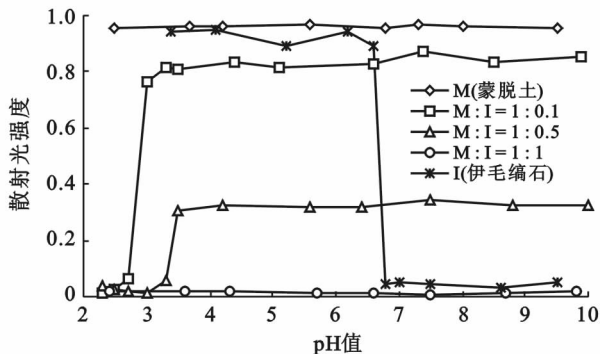


图 1 伊毛缟石对蒙脱土分散凝聚特性的影响

## 2.2 伊毛缟石对高岭土分散凝聚特性的影响

**2.2.1 分散凝聚特性和电荷特性** 伊毛缟石的非脱铁处理溶液, pH 值为 5.9 以下凝聚, pH 值为 6.0 以上分散(图 2)。分散的原因是由于 pH 值变高的时候负电荷增加,正电荷接近零(图 3)。凝聚的原因是由于高岭土的负电荷相对减少,并产生正电荷,但正电荷仍比负电荷少。如果非脱铁处理高岭土溶液里

混合约 5% 伊毛缟石(高岭土和伊毛缟石 1 : 0.05), 则酸性时分散碱性时凝聚(图 2)。酸性时分散的原因是由于伊毛缟石的正电荷的作用。1 : 0.1 混合溶液,酸性时比浊度比碱性时比浊度高。添加的伊毛缟石浓度比较低,低到比浊度无法测量,所以这个原因不是因为添加伊毛缟石而产生的,是高岭土本身分散的结果。关于以上结果,由于在图 2 里使用的散射光强度与溶液浓度不是正比例函数关系,因此在图 4 里使用透射光强度再次验证。验证结论表明,无论在散射光强度还是在透射光强度下结果基本一致。总之,高岭土里约混合 10% 的伊毛缟石(高岭土和伊毛缟石 1 : 0.1)时,高岭土在酸性时比碱性时分散现象还要明显。

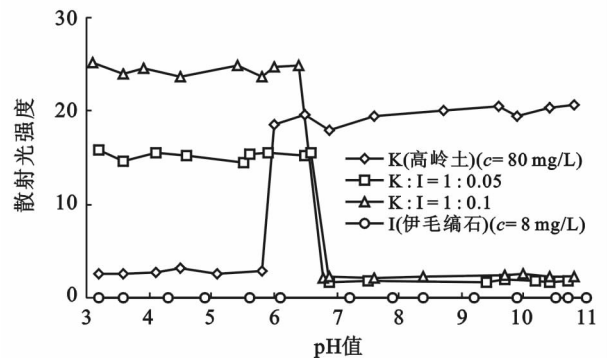
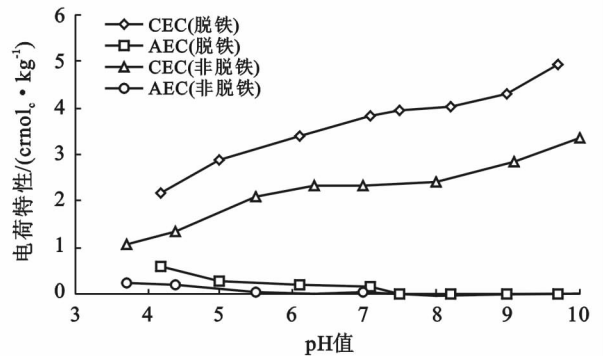


图 2 高岭土(非脱铁)和伊毛缟石混合溶液的分散凝聚特性(根据散射光)



注: CEC 阳离子交换量, AEC 阴离子交换量。

图 3 高岭土(非脱铁和脱铁)的电荷特性(0.02 M NaCl)

脱铁处理的高岭土 pH 值为 4.2 以上时分散(图 5)。原因是脱铁处理溶液比起非脱铁处理溶液在全部 pH 值范围内负电荷变高(图 3)。酸性时虽然产生正电荷,但是比负电荷少。如果混合约 10% 的伊毛缟石(高岭土和伊毛缟石 1 : 0.1),在全部 pH 值范围内凝聚状态(图 5)。酸性时凝聚原因是,因为脱铁处理高岭土在全部 pH 值范围内增加负电荷,与伊毛缟石的正电荷之间的相互引力起了优先作用。关

于碱性时凝聚的原因,在下面的电子显微镜观察结果中进行分析。

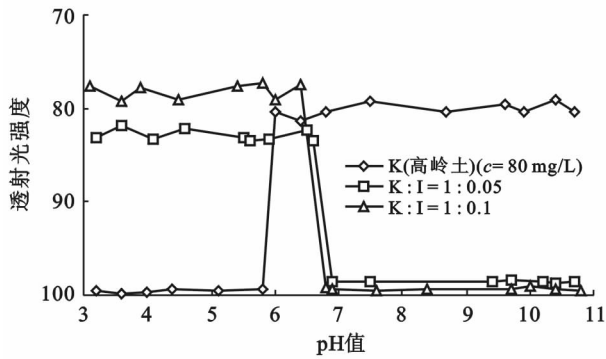


图 4 高岭土(非脱铁)和伊毛缟石混合溶液的分散凝聚特性

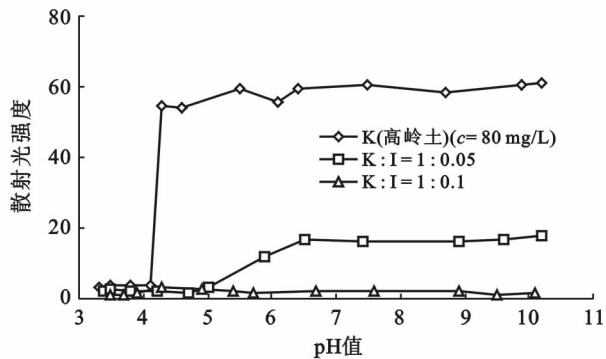


图 5 岭土(脱铁)和伊毛石混合溶液的分散凝聚特性(根据散射光)

2.2.2 电子显微镜观察结果 高岭土非脱铁处理溶液里混合伊毛缟石的 1:0.5 混合溶液的电子显微镜观察可知,无论  $\text{pH}=4.4$ (分散状态)还是  $\text{pH}$  值为 10.4(凝聚状态)时,伊毛缟石均附着在高岭土表面上,因此,在微观上可以说高岭土和伊毛缟石保持凝聚状态。 $\text{pH}$  值为 4.4 时,高岭土表面持有较弱的负电荷,与伊毛缟石的正电荷互相吸引,所以凝聚。 $\text{pH}$  值为 10.4 时凝聚的原因是,伊毛缟石的表面电荷变为中性,离子间范德华引力占据优先作用。虽然有伊毛缟石持有永久正电荷的假设性报告,但是由于碱性时伊毛缟石本身互相凝聚,因此,伊毛缟石的表面电荷变为中性的分析是比较合理的。如果是由于伊毛缟石的表面持有正电荷,那么,伊毛缟石本身互相凝聚变粗之前就应该与高岭土或特别是持有永久负电荷的蒙脱土凝聚。

宏观上观察,在  $\text{pH}$  值为 4.4 时呈分散状态。这是由于伊毛缟石和高岭土粒子互相凝聚,而扩展出来的伊毛缟石的正电荷互相排斥,使混合溶液宏观上看是分散状态。 $\text{pH}$  值为 10.4 时宏观上观察也呈凝聚状态。这是凝聚粒子外的伊毛缟石表面变为中性的

缘故,伊毛缟石互相凝聚使混合溶液保持凝聚状态。

### 3 讨论

#### 3.1 伊毛缟石对蒙脱土分散凝聚特性的影响

蒙脱土在全部  $\text{pH}$  值范围内持有永久负电荷,因此负电荷间的排斥作用下呈分散状态,但是蒙脱土和伊毛缟石 1:1 的比例混合,混合溶液在全部  $\text{pH}$  值范围内呈凝聚状态。降低溶液中伊毛缟石的比例时,虽然不完全分散,但是在电子显微镜观察,蒙脱土和伊毛缟石在全部  $\text{pH}$  值范围内互相凝聚。酸性时凝聚的原因是,蒙脱土的永久负电荷和伊毛缟石的可变正电荷相互吸引。碱性时,伊毛缟石和蒙脱土都持有负电荷,应该分散,但是结果是凝聚。伊毛缟石是管状结构的黏土矿物,如果负电荷存在的位置是管子的内壁,有可能是因为正离子进入管子的内部中和了负电荷,管子的外部没有负电荷的影响或影响很弱,处于电荷中性状态。所以碱性时,蒙脱土和伊毛缟石也相互凝聚。

#### 3.2 伊毛缟石对高岭土分散凝聚特性的影响

高岭土非脱铁处理溶液以  $\text{pH}$  值为 5.9 为界线,酸性时呈凝聚状态,碱性时呈分散状态。混合约 5% 的伊毛缟石时,酸性时呈分散状态,碱性时呈凝聚状态。酸性时分散的原因是,伊毛缟石的可变电荷占据了优势<sup>[21]</sup>。但是,这种情况下,微观上观察,任何  $\text{pH}$  值时,伊毛缟石均附着在高岭土表面,呈凝聚状态。高岭土脱铁处理溶液比非脱铁处理溶液的负电荷大, $\text{pH}$  值为 4.2 以上时呈分散状态。添加 10% 的伊毛缟石溶液后,在全部  $\text{pH}$  值范围内,呈凝聚状态。酸性时凝聚的原因是,脱铁处理后高岭土的负电荷增加,与伊毛缟石的可变正电荷之间的吸引力占据了优势。碱性时伊毛缟石的混合使脱铁高岭土和非脱铁高岭土与伊毛缟石相互凝聚,也是因为伊毛缟石的外部电荷中性的缘故。

#### 3.3 伊毛缟石的分散凝聚特性

伊毛缟石是一种在酸性条件下分散,碱性条件下虽然持有负电荷,但是碱性时保持凝聚的特殊的黏土矿物质。从微观角度来看,全部伊毛缟石与蒙脱土、高岭土混合溶液,无论在酸性还是碱性时相互都呈凝聚状态。酸性时凝聚,是由于伊毛缟石的可变正电荷与结晶性黏土矿物的永久负电荷之间的吸引力所致。碱性时凝聚,是伊毛缟石表面电荷变成中性的缘故。这个结果符合 Harsh 等<sup>[11]</sup>和 Tsuchide 等<sup>[7]</sup>的有可能是因为正离子进入管子的内部中和了负电荷的说法。

## 4 结论

通过对蒙脱土和高岭土溶液分别按一定比例混合伊毛缟石溶液,观察伊毛缟石和蒙脱土、伊毛缟石和高岭土混合溶液的分散凝聚特性的试验结果来看,虽然伊毛缟石碱性条件下持有负电荷,但是因为正离子进入管子的内部中和了负电荷,伊毛缟石的表面没有了电荷影响,因此伊毛缟石碱性时保持凝聚。中国北方蒙脱土和南方高岭土耕作区,由于长期化肥施用和灌水致使土壤板结,结构恶化,耕性变差,甚至出现次生盐渍化,可以用伊毛缟石作为土壤改良剂,来改善土壤理化性状,改进土壤耕作性能。这方面的研究有待进一步深入开展。

### [ 参 考 文 献 ]

- [1] 胡琼英,兰叶青,薛家骅. 土壤胶体稳定性影响因素[J]. 土壤,1996(6):290-315.
- [2] Frenkel H, Fey M V, Levy G J. Organic and inorganic anion effects on reference and soil claycritical flocculation concentration [J]. Soil Science Society of America Journal,1992,56(3):1762-1766.
- [3] Ali O M, Rhoades J D, Noaman K I. Clay dispersion characteristics of arid land soils as influenced by exchangeable cation composition, electrolyte concentration, and clay mineralogy[J]. Egypt journal. Soil Science, 1987,27(5):223-234.
- [4] 陈洪松,邵明安. 有机质、CaCl<sub>2</sub> 和 MgCl<sub>2</sub> 对细颗粒泥沙絮凝沉降的影响[J]. 中国环境科学,2001,21(5):395-398.
- [5] 武玫玲. 土壤矿质胶体的可变电荷表面对重金属的专性吸附[J]. 土壤通报,1985,16(3):138-141.
- [6] 何宏平. 蒙脱石等黏土矿物与重金属的作用特征及机理研究[D]. 广东 广州:中国科学院广州地球化学研究所,1999.
- [7] Tsuchida H, Ooi S, Nakaishi K, et al. of pH and ionic strength on electrokinetic properties of imogolite [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects, 2005,265(2):131-134.
- [8] 张天乐,王宗良. 伊毛缟石在我国的首次发现及其分析电子显微术研究[J]. 岩石矿物学杂志,1989,4(8):347-352.
- [9] Ahmad M M, Karube J. Effect of salinity and sodicity on water retention of montmorillonite [J]. Trans. Jpn. Soc. Irrig. Drain. Reclam. Eng., 2006,244(5):237-241.
- [10] Horikawa Y. Electrokinetic phenomena of aqueous suspensions of allophane and imogolite [J]. Clay Science, 1975,4:255-263.
- [11] Harsh J B, Chorover J, Nizeyimana E, et al. Soil mineralogy with environmental applications of allophane and imogolite [J]. SSSA Book Series, 2002,7:291-322.
- [12] 轻部重太郎,杉本英夫,藤平雅己,等. 多水高岭石和伊毛缟石的分散凝聚和电荷特性[C]. 日本:农业土木学会论文集,1998,196:103-110.
- [13] 中原治. 土的胶体现象[M]. 学会出版中心,2003.
- [14] 滕飞,李福春,吴志强,等. 高岭石和蒙脱石吸附胡敏酸的对比研究[J]. 中国地质,2005,4(36):892-898.
- [15] 杨帅杰,沈忠悦,叶瑛. 高岭石晶粒表面的电荷分布及其工业意义[J]. 非金属矿,2001,32(24):5-7.
- [16] 范红伟,周丽梅,蒋晓慧,等. 不同微环境有机蒙脱土的制备及吸附亚甲基蓝的研究[J]. 西华师范大学学报:自然科学版,2014,1(37):21-27.
- [17] 方圣琼,潘进,李晓,等. 羟基铁柱撑蒙脱石对庆大霉素的吸附性能[J]. 西华师范大学学报:自然科学版,2016,2(44):314-321.
- [18] Karube J, Yukihiro A. Water retention by colloidal allophane and imogolite with different charges [J]. Clays and Clay Minerals, 1998,46(6):322-329.
- [19] Yoshinaga N, Aomine S. Imogolite in some soils [J]. Soil Science and Plant Nutrition, 1962,8(1):22-29.
- [20] 吉永长则. 关于伊毛缟石的分布和生成 [J]. 黏土科学, 1975,15(1):65-69.
- [21] 吉永长则. 火山灰土黏土矿物的最近研究 [J]. 黏土科学,1986,26(5):281-291.