

# 测定高岭石和埃洛石含量的 NH<sub>4</sub>Cl 层间吸持法

杨德涌

(中国科学院南京土壤研究所)

## DETERMINATION OF KAOLINITE AND HALLOYSITE CONTENTS BY NH<sub>4</sub>Cl INTERLAYER RETENTION METHOD

Yang De-yong

(Institute of Soil Science, Academia Sinica, Nanjing)

在土壤和沉积物中,高岭石和埃洛石的分布很广,因此,测定高岭类矿物的量是粘土矿物定量分析中的重要组成部分。目前对高岭类矿物的定量分析方法有如下几种:(1)使粘土随机取向,从X-射线衍射谱上测量衍射峰的强度来定量<sup>[2]</sup>,但 ver der Marel 的试验结果表明,各种不同高岭石的衍射强度变化较大,因此,认为不能根据X-射线衍射峰的强度来定量<sup>[6]</sup>。(2)将粘土在525—550℃加热破坏晶格去OH后用0.5 N NaOH溶解,测定溶解下的Si和Al的量,由此计算高岭类矿物的含量<sup>[3]</sup>。唐诵六、蒋梅茵用这一方法对苏州高岭石进行过测定,结果是苏州高岭石中只含62%的高岭石<sup>1)</sup>,而从X-射线图谱来看,苏州高岭石是比较纯的,说明这一方法并不可靠。(3)五十年代也有人用差热和热重分析来对一些简单的粘土混合物中的高岭石进行定量测定。(4)用NH<sub>4</sub>Cl的层间吸持量来定量测定高岭类矿物<sup>[8]</sup>。前面两种定量分析方法都依赖于高岭类矿物的结晶程度和晶体大小,而在土壤和沉积物中这类矿物的结晶较差,结晶程度变化很大,因而对粘土矿物定量分析的准确性影响也很大。而差热分析定量除了受结晶程度的影响外,还受混合样品中其它矿物的影响。如高岭石和伊利石同时存在时,差热曲线上500—600℃之间吸热峰的重叠,使高岭石的定量更困难。第4种方法操作比较简单,并且从试验中可以看到,试样的颗粒大小对NH<sub>4</sub>Cl的层间吸持量影响很小,因此,就不会像以上三种方法那样受结晶程度和颗粒大小的影响。经过反复试验和比较觉得这一方法简便可靠,值得推广。

### 一、NH<sub>4</sub>Cl法定量的原理和操作步骤

和田(1958), Walker(1959), Andrew(1960)等人都先后发现某些盐类能嵌入高岭石和埃洛石的晶层中间,如醋酸钾粉末与高岭石和埃洛石一起研磨,则醋酸钾分子能嵌入

1) 唐诵六等, 1973: 粘土矿物定量分析小结。(未刊稿)

这类矿物的层间而形成复合体,这一特性可由 X-射线衍射图谱中高岭类矿物的底面间距由原来的 7 埃增加到 14 埃加以证明。接着如用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液洗这复合体时,则  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分子能把醋酸钾分子从层间置换出来,而形成底面间距为 10.2 埃的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -高岭类矿物的复合体。和田的试验还证明,对所有高岭石或埃洛石来说,层间所吸持的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  都在  $220 \pm 20$  毫克分子/100 克范围之内;而 1:1 型的蛇纹石和所有其它 2:1 或 2:2 型的粘土矿物层间都不能吸持  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分子。根据高岭类矿物层间能吸持一定量  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分子的特性,和田在 1963 年首先采用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的层间吸持量来定高岭类矿物的含量。

按和田 (1963) 的方法测定粘土的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  层间吸持量,操作比较麻烦,特别是在最后采用奈氏试剂比色法测  $\text{NH}_4$ ,使整个操作过程增加了一系列不必要的步骤,因此,我们对和田的方法进行了适当的修改,用蒸馏法定  $\text{NH}_4$  来代替奈氏试剂比色法。具体步骤如下:

先将粘土样品除去碳酸盐、有机质、游离氧化铁,测出含水量,在分析天秤上称取两份,每份 50 毫克左右,其中一份放入玛瑙研钵(研钵先经红外灯烘 20 分钟)中,并加入 0.1 克左右醋酸钾粉末,研磨 45 分钟,然后用 8—10 N KOAc 溶液小心地将研磨物移入 10 毫升离心管 A 中,塞上橡皮塞(以防浓的 KOAc 溶液因吸收空气中的水分而稀释),摇匀,放置过夜,使醋酸钾嵌入高岭类矿物层间的作用进一步完全。第二天离心,倒去上澄液;另一份试样直接称入离心管 B 中,在  $105^\circ\text{C}$  烘箱中烘干(8—12 小时);经过以上不同处理后的 A, B 两离心管中的样品,同样加 4 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液 8 毫升,用带玻璃球的玻棒搅拌,在每分钟 3000 转的离心机上如此反复洗涤三次,继用 1:1 甲醇-异丙醇溶液 8 毫升洗一次,再用异丙醇 5 毫升离心洗两次。由于嵌入高岭类矿物层间的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  以分子态存在,与矿物之间的结合力较弱,因此,洗涤液的用量要准确的控制<sup>(5)</sup>。最后一次洗完后,将离心管倒立在滤纸上 10 分钟,然后分别将离心管中的样品用蒸馏水洗入半微量定氮仪中,加碱蒸馏,用硼酸吸收,0.02 N HCl 滴定;分别计算出 A, B 两份样品中所吸持的  $\text{NH}_4$  量,以每 100 克样品所吸持  $\text{NH}_4$  的毫克当量数或  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的毫克分子数表示。从离心管 A 中的试样测得的  $\text{NH}_4$  量(假设为 a),相当于高岭类矿物层间所吸持的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  毫克分子数与交换性  $\text{NH}_4$  的和,而从离心管 B 可测得交换性  $\text{NH}_4$  的量(假设为 b),两者的差就是高岭类矿物层间的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  吸持量。根据高岭类矿物层间吸持  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的平均值 220 毫克分子/100 克,计算出粘土样品中高岭类矿物的含量:

$$\text{高岭类矿物}(\%) = \frac{a - b}{220} \times 100$$

## 二、试验实例和讨论

我们对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  法测定粘土中高岭类矿物的含量进行了一些试验,现将试验结果报告如下:

1. 高岭类矿物的层间膨胀:我们对苏州阳山高岭石和埃洛石(亦混有少量高岭石)进行了高岭类矿物晶格膨胀的试验,方法是称取 30 毫克试样与醋酸钾粉末一起研磨 45 分钟,并将研磨物在 8—10 N KOAc 溶液中浸泡过夜,第二天离心,接着用甲醇洗一次,再加

0.5 毫升甲醇搅拌分散后倒入玻璃片上,待空气中干燥后作 X-射线分析。

从 X-射线图谱(图1,2)可以看到,高岭石或埃洛石和醋酸钾一起研磨后,晶层间隔都撑开,底面间距由原来的 7 埃扩展到 14 埃,证明晶层间嵌入了醋酸钾分子<sup>[7]</sup>。如再用 4 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液将玻璃片上的样品洗入离心管中,继续用这溶液离心洗三次,甲醇洗一次,加 0.5 毫升甲醇搅拌分散后倒入玻璃片上,干燥后进行 X-射线分析,则衍射峰值从 14 埃缩回到 10.2 埃,证明  $\text{NH}_4\text{Cl}$  分子可以置换嵌在高岭类矿物层间的  $\text{KOAc}$  分子而形成  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -高岭类矿物的复合体<sup>[1]</sup>。但是对苏州高岭石来说,在研磨处理后还存在着小的 7 埃峰,说明醋酸钾分子不能嵌入所有高岭类矿物的层间, Jackson 等人认为醋酸钾分子不能嵌入

颗粒极细、结晶又好的高岭石的层间<sup>[4]</sup>,看来这是  $\text{NH}_4\text{Cl}$  定量法目前存在的主要问题。我们认为,根据土壤和沉积物中高岭类矿物的晶性一般都比较差的特点,因此,这一问题不会太突出。

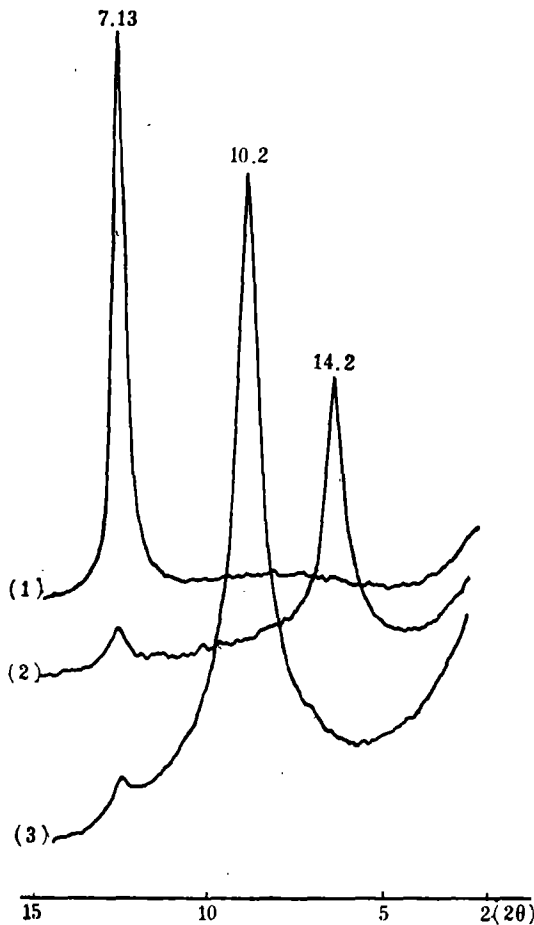


图1 苏州高岭石 (<1 微米)  
X-射线衍射图谱 ( $\text{CuK}\alpha$ )

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of Suzhou kaolinite (<1 $\mu$ ) ( $\text{CuK}\alpha$ )

(1) Mg-甘油水处理 Mg-glycerol water; (2) 与醋酸钾研磨 Ground with  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; (3) 再用 4 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  洗三次 Then washed with 4N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  thrice

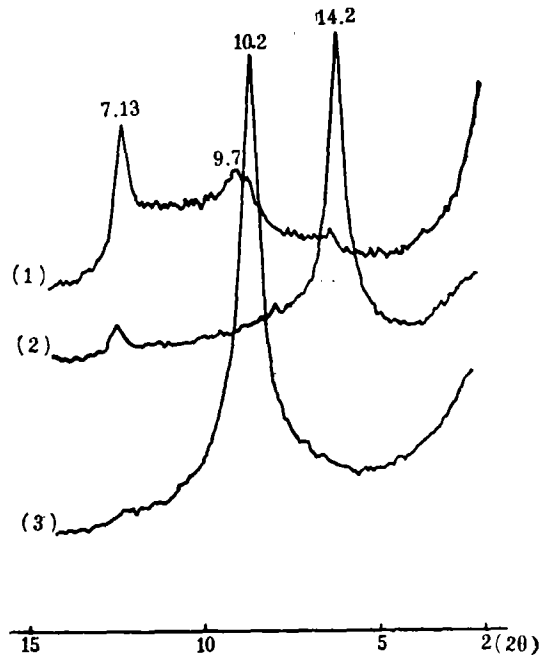


图2 苏州埃洛石(原土) X-射线  
衍射图谱 ( $\text{CuK}\alpha$ )

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of Suzhou halloysite (original soil)

(1) 天然 Natural; (2) 与醋酸钾研磨 Ground with  $\text{KC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ ; (3) 再用 4 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  洗三次 Then washed with 4N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  thrice

2. 研磨时间: 和田等人的试验表明  $\text{NH}_4\text{Cl}$  本身不能直接嵌入高岭石矿物的层间, 但醋酸钾分子有嵌入层间的能力, 所以通过醋酸钾分子的帮助, 可让  $\text{NH}_4\text{Cl}$  置换醋酸钾而嵌入层间。而醋酸钾分子嵌入高岭类矿物层间主要是在研磨过程中进行的, 当然浓的醋酸钾溶液浸泡过程中也能起一定的作用, 所以研磨时间和力量是本法操作的关键。和田采用机械研磨; 力量比较大, 30 分钟就可以得到满意的结果。用手工研磨时须研磨多少时间才能保证  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的层间吸持量达到一个恒值呢? 为此, 又对苏州的高岭石和埃洛石进行了研磨时间的试验(表 1)。

表 1 研磨时间对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  层间吸持量的影响

Table 1 Effect of grinding time on interlayer retention of  $\text{NH}_4\text{Cl}$

样 品 Sample	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 层间吸持量 (毫克分子/100 克) Interlayer retention of $\text{NH}_4\text{Cl}$ (mM/100g)			
	15'	30'	45'	60'
高 岭 石 (苏州, <1 微米) Kaolinite (Suzhou, <1 $\mu$ )	152.4	177.8	202.7	202.4
埃 洛 石 (苏州, 原土) Halloysite (Suzhou, original soil)	184.5	201.7	222.4	224.2

由表 1 可以看出, 高岭类矿物与醋酸钾一起用力研磨 45 分钟后才能使层间所吸持的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  量接近于恒值, 这一数值与和田试验的结果 ( $220 \pm 20$  毫克分子/100 克) 是一致的, 说明颗粒大小和来源不同的高岭类矿物层间所吸持的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  量基本上都在  $220 \pm 20$  毫克分子/100 克的范围之内。因此, 用 220 毫克分子/100 克作为高岭类矿物含量的计算标准是适当的。从表中也可以看到, 试样与醋酸钾研磨 45 分钟后, 苏州高岭石层间所吸持的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  为 202.7 毫克分子/100 克, 如用 220 作为标准来计算苏州高岭石中高岭类矿物的含量, 则为 92%; 同一样品用  $\text{NaOH}$  溶解法测得的高岭石的含量为 62%。而从 X-

表 2 2:1 型矿物  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的层间吸持量 (单位: 毫克分子/100 克)

Table 2  $\text{NH}_4\text{Cl}$  interlayer retention of 2:1 type minerals (mM/100g)

样 品 Sample	$\text{NH}_4$ 吸持总量 Total $\text{NH}_4$ retention	代换性 $\text{NH}_4$ Exchangeable $\text{NH}_4$	$\text{NH}_4\text{Cl}$ 层间吸持量 $\text{NH}_4\text{Cl}$ interlayer retention
蒙 脱 石 (辽宁, 法库, <1 微米) Montmorillonite (Liaoning, Faku, <1 $\mu$ )	82.5	71.9	10.6
蒙 脱 石 (南京, 龙泉, <2 微米) Montmorillonite (Nanjing, Longquan, <2 $\mu$ )	104.5	92.9	11.6
伊 利 石 (南京, 其林门 <2 微米) Illite (Nanjing, Qilinmen, <2 $\mu$ )	25.4	15.3	10.1

射线图谱来看(图 1), 除高岭石外, 未发现有任何杂质, 看来, 用  $\text{NaOH}$  溶解法所测得的高岭石含量似乎太低, 而用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  法测定的高岭类矿物含量可能较能反映样品的实际情况。

另外, 在研磨时空气中的湿度对研磨的效果影响较大, 如空气湿度大时, 醋酸钾在空气中很快就吸水, 这样, 样品与醋酸钾干磨的时间很短, 这往往是分析结果偏低的原因。

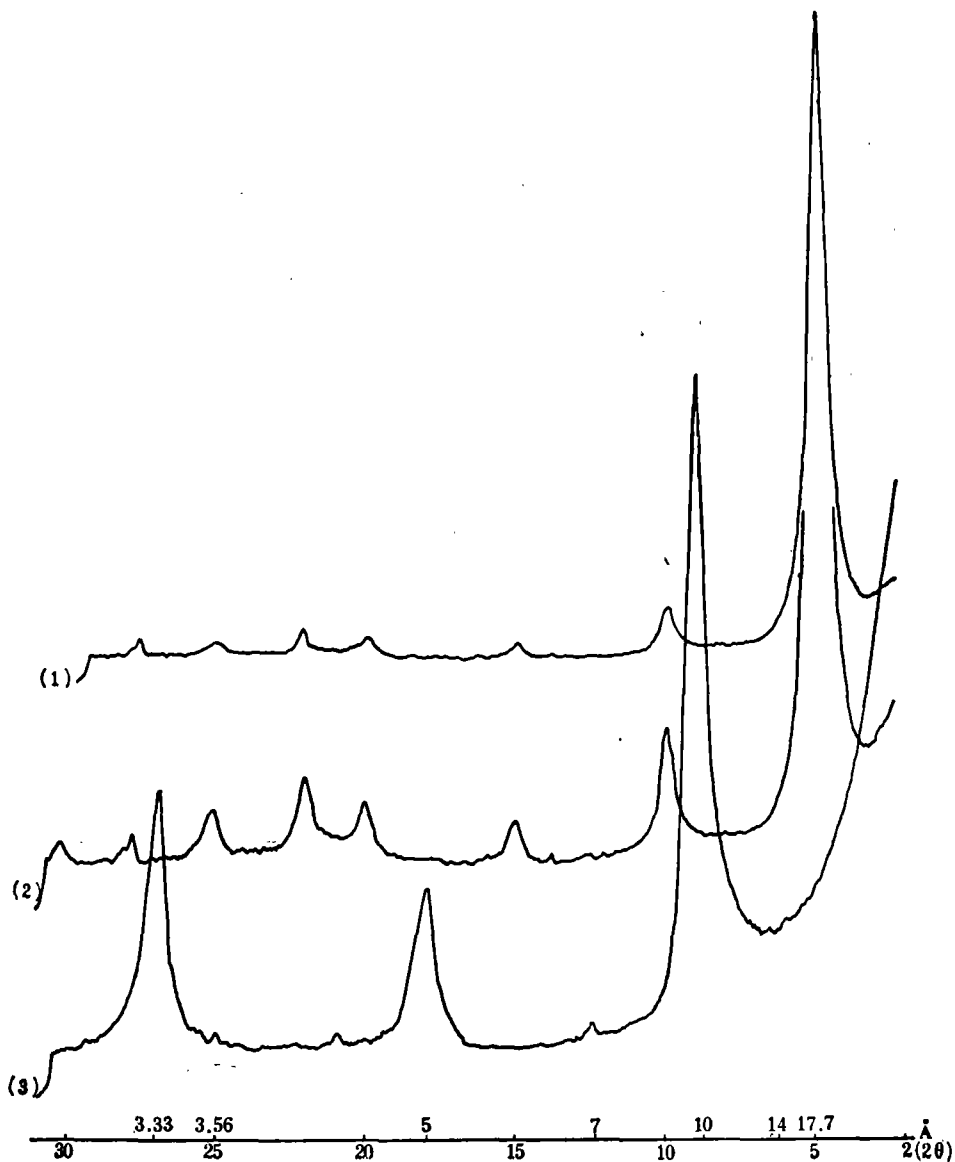


图 3 X-射线衍射图谱 ( $\text{CuK}\alpha$ )

Fig. 3 X-ray diffraction patterns ( $\text{CuK}\alpha$ )

- (1) 蒙脱石(南京, 龙泉,  $<2\mu$ ) Montmorillonite (Longquan, Nanjing,  $<2\mu$ )
- (2) 蒙脱石(辽宁, 法库,  $<1\mu$ ) Montmorillonite (Faku, Liaoning,  $<1\mu$ )
- (3) 伊利石(南京, 其林门,  $<2\mu$ ) Illite (Qilinmen, Nanjing,  $<2\mu$ )

我们认为干磨时间在 15 分钟左右较为合适。

3. 2:1 型矿物层间  $\text{NH}_4\text{Cl}$  吸持量的试验: 要想用  $\text{NH}_4\text{Cl}$  来测定粘土样品中高岭类矿物的含量, 必须排除其它任何粘土矿物的影响。和田的试验结果表明, 不管是 2:1 型的还是 2:2 型的粘土矿物, 其层间的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  吸持量都接近于零<sup>[6]</sup>。为了确证这一点, 曾对辽宁法库和南京龙泉的蒙脱石、南京其林门的伊利石进行了  $\text{NH}_4\text{Cl}$  层间吸持量的测定, 结果列于表 2。

从表 2 可以看到, 蒙脱石和伊利石所吸持的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  绝大部分是代换性  $\text{NH}_4^+$ , 但层间也吸持有 10 毫克分子/100 克左右的  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 这与和田作出的结果不完全符合。从 X-射线衍射图谱(图 3)中可以看到, 法库蒙脱石和南京伊利石样品中混有少量高岭石 (7.13 埃), 而龙泉土未出现明显的高岭石峰, 看来, 高岭石的存在是产生大约 10 毫克分子/100 克  $\text{NH}_4\text{Cl}$  层间吸持量的原因之一, 但也不是唯一的原因。按这一数值可算出上述样品中约有不到 5% 的高岭石, 这也可以说是在本方法的测定误差范围之内。

4. 土壤中高岭类矿物的定量: 用上述的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  法对砖红壤、红壤和黄棕壤的 <2 微米部分 (先除去游离  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 进行了高岭类矿物的定量测定, 也进行了 X-射线分析, 其结果列于表 3 和图 4。

表 3 三种土壤粘粒中高岭类矿物的含量

Table 3 Content of kaolin minerals in the clay of three soils

样 品 Sample	NH <sub>4</sub> 吸持总量 (毫克分子/100克) Total NH <sub>4</sub> retention (mM/100g)	交换性 NH <sub>4</sub> (毫克分子/100克) Exchangeable NH <sub>4</sub> (mM/100g)	NH <sub>4</sub> Cl 层间吸持量 (毫克分子/100克) NH <sub>4</sub> Cl interlayer retention (mM/100g)	高岭类矿物(%) Kaolin (%)	
				NH <sub>4</sub> Cl method	NaOH* method
砖 红 壤 (广东, 徐闻) Laterite (Guangdong, Xuwen)	107.5	12.1	95.4	43.3	30
红 壤 (江西, 进贤) Red earth (Jiangxi, Jinxian)	84.5	28.0	56.5	25.7	—
黄 棕 壤 (南京, 江宁) Yellow brown earth (Nanjing, Jiangning)	88.8	54.9	33.9	15.5	12

\* 用加热至 550°C, 0.5 N NaOH 溶解的方法。  
Heating to 550°C, dissolved with 0.5N NaOH.

从表 3 可以看到, 在三种土壤中, 砖红壤中的高岭类矿物含量最高, 达 43.3%, 其次是红壤, 含量为 25.7%, 下蜀黄土最低, 为 15.5%。从 X-射线图谱(图 4)可以看到, 三个样品高岭石峰高低的趋势与高岭石的百分含量一致的。另外, 从表 3 中还可以看到, 用 NaOH 溶解法所测得的高岭类矿物含量都要比  $\text{NH}_4\text{Cl}$  法低一些, 含高岭类矿物较多的砖红壤, 结果要偏低 13.3%。前面已提到, 对苏州高岭石来说, NaOH 法比  $\text{NH}_4\text{Cl}$  法所测得的高岭类矿物含量更低, 达 30%, 这样看来, 如果样品中高岭类矿物含量越高, NaOH 法所测得的结果可能偏低更多。

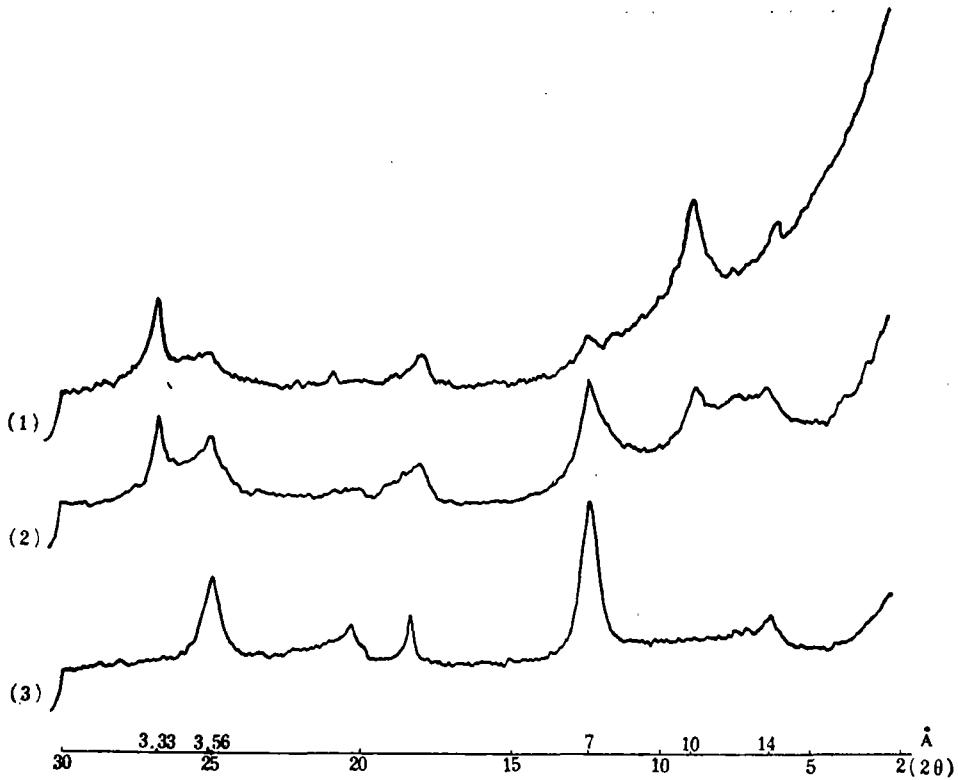


图 4 三种土壤粘粒( $<2$ 微米)的 X 射线衍射谱 ( $\text{CuK}\alpha$ )

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of the clay ( $<2\mu$ ) of three soils ( $\text{CuK}\alpha$ )

- (1) 黄棕壤(南京, 江宁) Yellow brown earth (Jiangning, Nanjing)
- (2) 红壤(江西, 进贤) Red earth (Jinxian, Jiangxi)
- (3) 砖红壤(广东, 徐闻) Laterite (Xuwen, Guangdong)

### 三、小 结

1. 通过试验证明, 高岭类矿物  $\text{NH}_4\text{Cl}$  层间吸持量确在  $220 \pm 20$  毫克分子/100 克的范围之内, 而蒙脱石、伊利石等层间吸持量很小, 可以忽略不计, 按  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的层间吸持量来计算土壤和沉积物中的高岭类矿物含量其方法是可行的。

2. 和田采用机器研磨, 样品与醋酸钾一起研磨 30 分钟即可, 我们用手工研磨的试验表明, 如研磨 30 分钟, 结果要偏低 10% 左右, 研磨时间只有延长到 45 分钟以上, 才能获得较为正确的结果。

3. 由于粘土矿物的结晶程度和颗粒大小对  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的层间吸持量影响较小, 因此, 本法能较正确地测定结晶程度不同的土壤和沉积物中高岭类矿物含量。但对颗粒极细而结晶很好的高岭石, 本法的测定结果可能也会偏低。

### 参 考 文 献

- [1] Andrew, B. W., Jackson M. L. and Wada, K., 1960: Intersaltation as a technique for differen-

- tion of kaolinite from chlorite minerals by x-ray diffraction. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 24: 422—424.
- [ 2 ] Brindley, G. W. and Kurtossy, Sari. S., 1961: Quantitative determination of kaolinite by x-ray diffraction. *Amer. Mineral*, 46: 1205—1215.
- [ 3 ] Hashimoto, I. and Jackson, M. L., 1960: Rapid dissolution of allophane and kaolinite-halloysite after dehydration. *Clays and Clay Minerals*, 7: 102—113.
- [ 4 ] Jackson, M. L. and Abdel-Kader, F. H., 1978: Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with x-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates. *Clays and Clay Minerals*. 26: 81—87.
- [ 5 ] Rich, C. I., 1962: Removal of excess salt in cation exchange capacity determination. *Soil Sci.*, 93: 87—94.
- [ 6 ] van der Marel, H. W., 1962: Quantitative determination of kaolinite by x-ray diffraction. A reply to G. W. Brindley and S. S. Kurtossy *Amer. Mineral*, 47: 1209—1213.
- [ 7 ] Wada, K., 1961: Lattice expansion of kaolin minerals treatment with potassium acetate. *Amer. Mineral*, 46: 78—91.
- [ 8 ] Wada, K., 1963: Quantitative determination of kaolinite and halloysite by  $\text{NH}_4\text{Cl}$  retention measurement. *Amer. Mineral*, 48: 1286—1299.