第 29 卷 第 1 期　　土 壤 学 报　　Vol. 29, No. 1
1992 年 2 月　　ACTA PEDOLOGICA SINICA　　Feb., 1992

重叠双电层粘土体系中粘土的膨胀

蒋　新
(南京大学环境科学系，210008)

薛家骅　林华华
(南京农业大学基础部)

摘　要

本文采用 Ag-AgCl 电极判断平衡的方法，在 25℃ 恒温条件下探讨了重叠双电层粘土体系中 Upton 蒙脱粘土的膨胀压与粘粒板层间距离的关系；同时应用双电层理论计算了该体系中粘土的膨胀压，并对膨胀压的理论值与实验值进行了比较和讨论。实验结果表明：不同电解质浓度下，膨胀压 P 与粘粒板层间距 λ 呈较好的指数关系；在相同的 λ 距离下，膨胀压随电解质浓度的增加而减小；由双电层理论导出的渗透膨胀公式所计算得到的粘土的膨胀压与实验值偏差甚大，渗透膨胀压仅占实际粘土膨胀压的很小比例，完全可忽略不计。看来，双电层理论可能不适用于讨论粘土的膨胀。

关键词　重叠双电层，粘土，膨胀

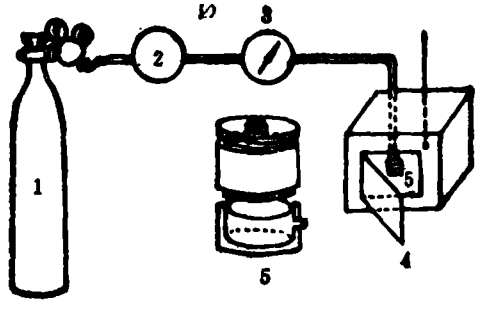
粘土矿物由于晶格内的同晶替代作用而带永久负电荷，在电解质溶液中，粘粒板表面会形成扩散双电层。在含水量较高的粘土悬液中，粘粒板间相距较远，表面双电层能充分扩展开来而不致发生相互重叠，此时，由于双电层未发生重叠，故粘粒板间的斥力即膨胀压为零。随着粘土水体系中含水量的减少，粘粒板相互靠近，当两粘粒板间的半距离小于双电层厚度时，表面双电层就会发生相互重叠，其重叠程度随两粘粒板间距离的减小而增加[1]。由于双电层的相互重叠，粘粒板间产生了膨胀压，该膨胀压实际上为渗透膨胀压，由两粘粒板间中点处的离子浓度与外部平衡液中离子浓度之差造成的[2,6]。因此，双电层理论讨论的粘土膨胀实际为渗透膨胀。

早在 1946 年 Schofield 就首先将扩散双电层理论应用于粘土水体系，并定量地描述了粘土的膨胀。随后，Warkentin, Norrish, Bolt 和 Low 等人也先后对粘土的膨胀作过一些研究。但就双电层理论能否应用于讨论粘土膨胀的问题仍有争论。近来的文献认为双电层理论不适用于讨论粘土的膨胀[2,5]。国外在该领域内虽做过一些工作，但从重叠双电层的角度来探讨粘土的膨胀至今尚未有人作过研究。为此，作者从该角度在理论和实验上探讨了粘土膨胀的规律及其影响因素，并试图回答目前尚有争论的问题。此外，本文的工作对于研究实际土壤体系中土壤的物理性质以及建筑物和筑路的稳定性等方面也有理论上的借鉴意义。

一、实验材料与方法

（一）样品： <2μm Na 饱和的 Upton 蒙脱粘土矿物，该粘土矿物由美国 Purdue 大学土壤物理化学教授 P.F.Low 提供。

（二）实验装置： 如图 1 所示，该装置主要由(1)N_2 气钢瓶，(2) 稳压阀，(3) 标准压力表，(4) 温度控制箱，(5) 压力膜装置共五部分构成。其中压力膜装置是由有机玻璃加工制成，分上、下两室，两室间被孔径<0.025μm 的半透膜所隔开，半透膜下部由一多孔铜片作支持物，上下两室还分别装有 Ag-AgCl 电极。



(1) N_2 气钢瓶，(2) 稳压阀，(3) 标准压力表　(4) 温度控制箱　(5) 压力膜装置

图 1　实验装置

Fig.1　Experimental apparatus

（三）实验步骤： 用已知浓度的 NaCl 溶液准确配制 25gL^{-1} NaCl 蒙脱粘土悬液，放置一天后，振荡 15 分钟使成匀质胶体。然后准确称取约 25g 蒙脱悬液加入压力膜装置(图 1 中 (5) 部分)的上室，打开 N_2 阀，施加一个所需要的压力于上室蒙脱悬液上，待下室充满由上室滤下来的清液后，搅拌下室清液使浓度均匀，达到平衡所需要的时间由压力膜装置上、下室中两根 Ag-AgCl 电极间电位差随时间的变化来确定。平衡后，迅速拆下压力膜装置，吸出下室清液，刮下半透膜上的粘土饼，将其分成两部分供测定水和粘土的质量比 m_w/m_c（m_w 为粘土饼中水的质量，m_c 为粘土饼中粘土的质量）及粘土饼中 Cl^- 的浓度。

1. m_w/m_c 的测定，准确称取一部分粘土饼于称量瓶中，在 110℃ 烘箱中烘至恒重后，再称重，最后计算出 m_w/m_c。

2. 粘土饼中 Cl^- 浓度的测定：准确称取另一部分粘土饼于 50ml 离心管中，加去离子水 20.00 ml，充分振荡成悬液，在 HITACHI SCR 20BC 高速冷冻离心机上以 18000 转/分恒温 25℃ 离心 60分钟，离心后迅速吸取离心管上面的清液 12.00ml，加 0.24ml 5.00mol L^{-1} 的 $NaNO_3$ 调节溶液中离子强度，用美国 ORION94—17B 氯离子选择电极和 ORION 离子计测定 Cl^- 浓度，最后由式 (1) 换算出粘土饼中 Cl^- 浓度。

$$C_{上} = C_{测} \cdot \frac{12.24}{12.00} \cdot \frac{(20.00 + V_{饼})}{V_{饼}} \tag{1}$$

式 (1) 中：$C_{上}$为平衡时上室粘土饼中 Cl^- 的浓度，$C_{测}$ 为氯离子选择电极测定的 Cl^- 浓度，$V_{饼}$ 为平衡时粘土饼中溶液的体积。

这里应该指出的是由于上室粘土饼中粘土对 Cl^- 的负吸附，排斥进入下室的 Cl^- 所引起平衡液中 Cl^- 浓度的增加很小，实验上测定较困难。因此，下室平衡液中 Cl^- 浓度可根据上室粘土饼中 Cl^-

浓度的显著变化，由式（2）计算出来。

$$C_{下} = C_{cl} + (C_{cl} - C_{上}) \cdot V_{饼}/(V_t - V_{饼}) \quad (2)$$

式（2）中：$C_{下}$ 为平衡时平衡液中 Cl^- 浓度，C_{cl} 为加压前上室粘土悬液中 Cl^- 的浓度，V_t 为体系中溶液的总体积。

二、结果与讨论

如图 1 的实验装置所示，当上下两室中两根Ag-AgCl 电极间的电位差随时间不再发生变化而趋于一稳定的mv 读数时，上室粘土饼与下室溶液即达到平衡。此时，不仅粘土饼中含水量达到稳定，而且粘土胶体表面溶液中离子的分布也达到了平衡。这里 Cl^-是电极判定平衡的指示离子。这一方法较前人的方法[3,4,6]更科学和可靠。

（一）膨胀压与粘粒板层间距离的关系

平衡时，对于粘土来说，每个粘粒板周围都由薄层溶液包围，上室所施加的压力都由该层溶液承受。因此所施加的压力实际上等于粘土的膨胀压[2]，且施加的压力与粘粒板表面方向垂直[4]。当在某一压力下达到平衡时，上室蒙脱粘土饼中 m_w/m_c 以及两粘粒板间距离 λ 都恒定。假定所有的溶液都处于粘粒板层间[6]，Low 据此导出了 m_w/m_c 与 λ 的近似公式。

表 1 三种电解质浓度下的 λ、P 及 ϕ_d 值

Table 1 The data of λ、P and ψ_d at three electrolyte concentration

粘土悬液中 NaCl 浓度（mol L^{-1}）	$10^{-4}\lambda$(cm)	ψ_d(mV)	10^4P(Pa)实验值	10^4P(Pa)理论值
3×10^{-3}	91.36	3.956	4.904	0.186
	74.78	6.294	9.807	0.451
	57.14	10.071	19.614	1.187
	45.04	15.742	29.421	2.972
	34.80	15.143	49.035	2.717
	27.10	14.010	68.649	2.305
1×10^{-2}	121.76	8.247	4.904	0.275
	90.78	13.861	9.807	0.785
	63.20	19.628	19.614	1.589
	52.68	19.859	29.421	1.608
	40.66	19.859	49.035	1.716
	33.86	20.475	68.649	1.589
6×10^{-2}	127.08	10.967	4.904	0.294
	96.72	17.775	9.807	0.794
	65.94	27.772	19.614	2.040
	57.02	27.961	29.421	2.030
	43.14	27.920	49.035	2.010
	35.12	27.025	68.649	1.854

$$(m_w/m_c)_{层间} \doteq \frac{1}{2}\lambda P_w s \quad (3)$$

式中 P_w 为水的密度，s 为 Upton 蒙脱矿物的比表面积 ($800m^2/g$)[4,5]，λ 为两粘粒板间距离。

用式 (3) Low 测得怀俄明州的蒙脱粘土悬液的 λ 值和用 x 衍射法测得的 λ 值基本一致[2]。因此用 m_w/m_c 来计算两粘粒板间的距离 λ 是可靠的。本文根据式 (3) 计算了 λ 值，其结果见表 1。由表 1 中的实验结果，以粘土膨胀压实验值 P 对 λ 作图得到图 2。从图 2 可见：P 与 λ 呈较好的指数关系，而且能遵循如下的经验公式：

$$\ln(P+1)=\frac{2\alpha}{\rho_w s}\left(\frac{1}{\lambda}-\frac{1}{\lambda_0}\right) \tag{4}$$

式 (2) 中 λ_0 为膨胀压等于零时粘粒板间的距离，$\frac{2\alpha}{\rho_w s}$ 为一常数，α 与粘土的种类有关，是比表面积和阳离子交换量的函数[3]。式 (4) 早期由 Low 提出，现作者在几种不同电解质浓度下，且粘粒板表面双电层处于深度重叠条件下所得到的实验结果，也能较好地由该式来描叙。

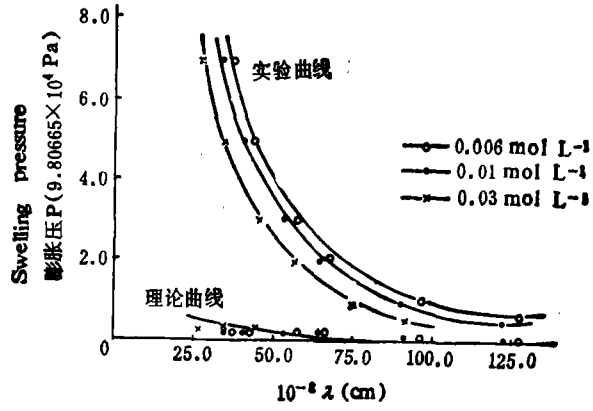


图 2　P 随 λ 呈指数关系变化

Fig. 2　Exponential variation of swelling pressure with distance between two clay plates

对含三种不同 NaCl 浓度的蒙脱粘土体系，以 $\ln(P+1)$ 对 $\frac{1}{\lambda}$ 作图，都得到直线关系 (图 3)。直线分成两部分，有一转折点。这是由于膨胀压达到一定值时，α 值发生了改变使直线出现了转折，但线性仍然不变。图 3 还清楚地表明，三种不同浓度下，直线的转折点都发生在同一 λ 处，其原因尚不清楚。这一结果与 Low 的实验结果基本一致[3,4]。

图 2 实验曲线表明：在相同的 λ 距离下，膨胀压随电解质浓度的增加而减小。这是因为电解质浓度的增加压缩了粘粒板表面双电层，使双电层厚度减小，因而在相同的 λ 距离下，电解质浓度增加双电层重叠程度减小[1]，粘粒板间的膨胀压也就减小，这一结果与理论上的预见相符。

(二) 膨胀压的理论值与实验值的比较

对平面双电层发生相互重叠的体系，Langmuir 首先推导出两平面双电层之间的斥力(渗透膨胀压)与两粘粒板间的中点电位及平衡液浓度有关。其公式：

$$P=2n_0kT[\cosh(zF\phi_d/RT)-1] \tag{5}$$

式(5)中 P 为膨胀压，n_0 为平衡液浓度，k 为 Boltzmann 常数，R 为气体常数，T 为绝对温度，Z 为离子价数，F 为 Faraday 常数，ψ_d 为两粒粘板之间的中点电位。式(5)的详细推导参见文献[7, 8]。

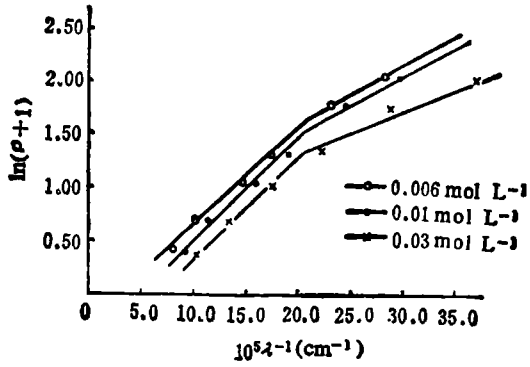


图 3 $\ln(P+1)$ 与 λ^{-1} 的关系

Fig. 3 Relationship between $\ln(P+1)$ and λ^{-1}

在式(5)中，温度为已知的，n_0 是实验上可测定的，对于重叠双电层粘土体系只要求出两粘粒板之间的中点电位 ψ_d 就可从理论上计算出膨胀压。ψ_d 的计算过程较繁琐，可依据于作者导出的阴离子负吸附方程式(6)[1]，和重叠双电层理论公式(7)[2,8]联立求解得到。

$$\frac{\Gamma_- \cdot s}{n_0} = V_{ex} = \delta \cdot s + \frac{zFS}{\kappa RT}\int_{\psi_\delta}^{\psi_d} \frac{\left[1-\exp\left(\frac{zF\psi}{RT}\right)\right]d\psi}{\left[2\cosh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right)-2\cosh\left(\frac{zF\psi_d}{RT}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \tag{6}$$

$$\frac{\lambda}{2} - \delta = \frac{zF}{kRT}\int_{\psi_\delta}^{\psi_d} \frac{d\psi}{\left[2\cosh\left(\frac{zF\psi}{RT}\right)-2\cosh\left(\frac{zF\psi_d}{RT}\right)\right]^{\frac{1}{2}}} \tag{7}$$

式(6)中 $\kappa = (8\pi n_0 z^2 e^2/\varepsilon kT)^{1/2}$，$\Gamma_-$ 为胶体表面阴离子负吸附量，δ 为 Helmhotz 面到胶体表面的距离，V_{ex} 为阴离子的禁域体积 (Exclusion volume)，

$$V_{ex} = V_t\left(1-\frac{C_{Cl}}{C_T}\right)/m_{co}$$

式(7)中 ψ_δ 为外 Helmhotz 面处的电位，式(6)和(7)中其余符号之含意同前。

在式(6)和式(7)中，V_{ex}、k 和 λ 可由实验上测得，δ 被假定一合理值 0.5nm，联立式(6)和(7)，借助于计算机数值积分，解出平面双电层处于不同重叠程度下的中点电位 ψ_d，计算结果见表 1。

根据式(5)计算出了膨胀压的理论值 (表 1)，以膨胀压理论值对 λ 作图得到理论曲线，由图 2 中的理论曲线可见，实验值与理论值偏差较大，双电层理论计算得到的膨胀压仅是实验值的一个很小比例。产生这种偏差的可能原因是：双电层理论中的一些假设对该粘土体系而言本身就不够合理；更可能是由于双电层理论考虑的粘土膨胀是渗透膨胀，而粘土的膨胀主要是由于水和粘土表面相互作用而导致势能降低引起的，渗透膨胀的作

用甚微[5]，Low 曾用 10^{-4}mol L^{-1} NaCl 和 0.015% 蒙脱悬液做过的实验也表明，在蒙脱粘土表面扩散层中，98% 的离子处于滑动面以内，只有 2% 的离子处在扩散层中对渗透膨胀起作用[5]，本实验结果与 Low 的结论基本相符，说明双电层理论也许不适用于讨论粘土的膨胀。

参　考　文　献

[1] 蒋新、薛家骅等，1989：粘土胶体表面双电层重叠时 ψ_0 及 ψ_d 的计算。物理化学学报，第 5 卷 4 期，403—408 页。

[2] (美) P. F. 劳著，薛家骅等译，1985：土壤物理化学。农业出版社。

[3] Low, P. F., and Margheim, J. F., 1979: The swelling of clay I. Basic concepts and empriical equation. Soil Sci. Soc. Am. J., 43: 473—481.

[4] Low, P. F., 1980: The swelling of clay. II. Montmorillonites Soil Sci. Soc. Am. J., 44: 667—676.

[5] Low, P. F., 1981: The swelling of clay. III. Dissociation of exchangeable cations. Soc Sci. Soc. Am. J., 45: 1074—1079.

[6] Norrish, K., 1954: The swelling of montmorillonite. Faraday Soc. Disc., 18: 124—134.

[7] Van Olphen, H., 1977: An introduction to clay colloid chemistry. interscience publisher, New York.

[8] Sparks, Donald L., 1986: The soil physical chemistry, CRC Press Inc., Boca Raton, Florida, pp. 1—38.

SWELLING OF CLAY IN CLAY SYSTEM WITH OVERLAPPING ELECTRIC DOUBLE LAYER

Jiang Xin

(Department of Environmental Science, Nanjing University, 210008)

Xue Jiahua and Lin Huahua

(Department of Basic Science, Nanjing Agricultural University)

Summary

The experimental apparatus which is applied to study the swelling of clay has been designed and made. The experimental apparatus is mainly composed of five parts which are (1) nitrogen tank, (2) gas valve, (3) pressure gauge, (4) temperature control box, and (5) pressure membrane system. The fifth part is made of polymethyl methacrylate and consists of two chambers, i.e., upper chamber and lower chamber in which two Ag-AgCl electrods are respectively installed to indicate the equilibrium.

The swelling of clay in the upton montmorillonite clay system with overlapping electric double layer was studied at 25℃ by using the method of Ag-AgCl electrod to set the equilibrium. The clay suspensions with different electrolyte concentrations were made up by montmorillonite and NaCl solution of given concentration. When the experiment began, the given pressure was applied to the clay suspension surface in upper chamber by nitrogen gas. When the difference of millivolt between two Ag-AgCl electrods did not vary with time, the equilibrium had been obtained. The experimental data, such as swelling pressure, P, di-

stance between two clay plates, λ, Cl^- concentration in clay cake of the upper chamber and in the bulk solution of lower chamber were measured. The experimental results shown that the swelling pressure, P, was the exponential function of the distance between two clay plates, λ, and the variation of swelling pressure with the distance between two clay plates could be described by empirical equation,

$$\ln(P+1) = \frac{2\alpha}{\rho_w s}\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right),$$

where α is constant related to the kinds of clays, specific surface area and cation exchange capacity, ρ_w the density of water and s the specific surface area of clay. A plot of ln (P + 1) versus $1/\lambda$ produced a straight line having a slope equal to $\frac{2\alpha}{\rho_w s}$, but the straight line was divided into two parts because of the change of α (Fig.3). This empirical equation early proposed by Low could be used to describe the results under several different experimental conditions in this study.

The electric potential at the midplane, ϕ_d, was calculated by the combination of anion negative adsoption equation derived by author and the overlapping electric double layer theoretical equation. The theoretical value of swelling pressure, i.e., osmotic pressure was calculated by Langmuir swelling equation according to the electric double layer theory. It is concluded that the osmotic pressure of clay calculated by electric double layer theory occupies the small fraction of the experimental swelling pressure value through comparision of theoretical swelling pressure value with the experimental value and that the theory of electric double layer may not be applied to discuss the swelling pressure of clay.

Key words Overlapping flat double layer, Clay, Swelling