

中国土壤胶体研究

II. 几种土壤和粘土的颗粒分离法及其 矿物组成的研究*

罗 义 真

(内蒙古大学化学系)

土壤和粘土的分离方法对粘土矿物组成及性质的研究具有十分重要的意义。本文选择了三种原则上差别较大的颗粒分离方法:(1)化学分散法(碳酸钠为分散剂);(2)研磨分散法;(3)研磨与化学分散相结合的方法。分析样品也是挑选性质差别较大的三种,即以蒙脱石为主的膨润土,以云母为主的黄土和以高岭石为主的瓷土。各种粘土用不同分离方法所得出的各级颗粒均分别研究其性质,借以阐明和比较各种分离方法的优缺点。

1933年 Robinson^[1] 用机械分析吸管法全面的比较了五种化学分散剂对土壤颗粒的分散作用,认为 NaOH 和 NH_4OH 是最好的分散剂,同时指出研磨分散法是不大合用的。1935年 Drosdoff^[2] 及 Troug 等^[3] 讨论了有关化学分散的条件,如去掉有机质及游离硅、铁、铝的氧化物等。1949年 Jackson 等^[4] 在 Troug 等的工作基础上提出了一个较完整的粘土各级颗粒分散分离的方法,认为 Na_2CO_3 的分散作用比 NaOH 效能还高。1947年 Айдинян^[5] 并不十分赞成用化学处理来分散粘土矿物,认为化学处理会破坏粘土矿物的结构而影响研究结果,研磨分散可以得到良好的结果。1953年 契尔妮柯娃^[6] 采用研磨与化学分散相结合的方法来分散土壤粘粒部分,认为这是一种比较完善的方法。至于各级颗粒矿物性质的研究前人工作得还较少。1951年 熊毅曾用 X 射线定量分析各级颗粒的矿物组成。1951年 Горбунов 等^[8] 亦曾用 X 射线分析和差热分析进行各级土粒的研究。1953年 Early 等^[9] 对蒙脱石的各级颗粒作差热分析、X 射线分析、电子显微镜及离子交换量等性质的研究。熊毅等^[10] 曾对中国黄土各粒级的矿物组成用 X 射线进行定量分析,并分别研究各粒级的离子交换性质及差热曲线。本文除比较各种分离方法之外,还应用差热分析、X 射线、离子交换性来研究各级颗粒的性质,现分别叙述于后。

试验方法及样品选择

1. 研究样品概性:所研究的四种样品均产自我国,其一般性质见表 1。

2. 颗粒分离方法:颗粒分离方法有三种:

(1) 化学分散分离方法:按 Jackson 等^[4] 的分散分离方法,先用稀盐酸去掉 CaCO_3

* 此项工作系在熊毅教授指导下进行,工作中并得许冀泉及蒋剑敏同志的帮助,谨志谢于此。

及交換性 Ca^{++} , 繼用双氧水去有机質, 再用 2% Na_2CO_3 煮沸分散, 用自由沉降与离心 (1000 轉/分) 相結合的方法分离出 $> 10\mu$, $10-1\mu$, $< 1\mu$ 諸粒級, 用离心法 (3200 轉/分) 分离出 $1-0.2\mu$, $< 0.2\mu$ 粒級。

表 1 样品的一般性質

	蒙 脫 类		云 泰 类	高 岭 类
样 品	膨 潤 土	膨 潤 土*	黄 土	瓷 土
产 地	錦西常家沟	內蒙烏盟前旗	陝西武功	江苏苏州阳西
外表特性	白色, 略帶綠, 腊状, 杂质少	白色, 略黃, 腊状, 杂质較多	褐黃色, 粉状, 易分散	白色稍帶淺灰紫, 硬, 不易分散
CaCO_3 含量	微 量	无	較 多	无
有机質含量	微 量	无	多	无
可溶性盐	少 量 Ca^{++} , Cl^- , SO_4^{--}	SO_4^{--} , Cl^-	大量 Ca^{++} , Cl^- ; 少量 Mg^{++}	无
pH 值	7.50	8.76	8.52	6.80
染色試驗	呈蒙脫石正反应	呈蒙脫石正反应	本身色深不易辨別	呈高岭石正反应
阳离子交換量 (me/100g) ($< 1\mu$ 顆粒)	103.4	104.0	34.13	3.47
$< 1\mu$ 顆粒含量 (%)	53.85	48.09	28.64	65.88

* 当地俗称皂石。

(2) 十次研磨分散分离法: 根据 Айдинян^[5] 的研磨分散法, 将样品加少量水 (有一定比例) 使成糊状进行研磨, 共研磨分散十次 (第一次 10 分钟, 其余每次 2 分钟), 然后再用攪动分散至分离完全。分离的粒級与前法相同。

(3) 一次研磨加化学分散分离法: 根据契尔妮柯娃^[6] 的分散原則, 但具体方法不同。先将样品加水成糊状研磨 10 分钟, 然后加化学分散剂进行分散分离 (后一步的具体操作与化学分散分离法完全相同)。

3. 分析方法: 包括阳离子交換量測定、差热分析及 X 射綫分析。

(1) 阳离子交換量的測定: 用修改后的 Бобко $\text{BaCl}_2-\text{H}_2\text{SO}_4$ 半微量速測法进行^[11]。

(2) 差热分析: 用 Linsers 設計的自动調节和照相記錄差热分析器进行。以 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 为中性体。样品准备与前文^[10] 相同, 分析用量 0.3—0.4 克, 在鉑制試料管内用自动控制电炉加热到 1050—1100°C。

(3) X 射綫分析: 用 VEM 型 X 光粉末照相机摄影, 相机直径 5.73 厘米, 平直器孔径 0.8—1.2 毫米, 用 Co (鈷) 对阴极, 不用滤光片, 高压为 32 千伏, 管电流为 10 毫安, 样品均为 Mg 質, 装入賽璐珞管中封好; 露光 1.5—2 小时。

結 果 与 討 論

1. 各种分散分离方法的比較

从不同方法所分离出的 $< 1\mu$ 顆粒的百分含量 (表 2) 可明显的看出, 只用化学分散

的方法不能将矿物中粘粒部分分离完全,而十次研磨对分散分离却有较大的作用,但是对不同类的粘土矿物来说,最适合的分散分离方法是不完全相同的(表 2)。

表 2 不同分散方法分离出各粒级的百分含量

土 样	处 理 方 法	百 分 含 量 (%)				
		$> 10\mu$	$10-1\mu$	$< 1\mu$	$1-0.2\mu$	$< 0.2\mu$
武功黄土	化学分散	49.08	25.29	25.23	—	—
	十次研磨*	47.71	23.65	28.64	—	—
	一次研磨加化学分散	50.29	25.02	24.69	—	—
常家沟膨润土	化学分散	26.07	33.07	40.16	—	—
	十次研磨	30.16	30.96	38.88	—	—
	一次研磨加化学分散	10.09	36.06	53.85	24.30	29.55
内蒙膨润土	化学分散	52.11	32.82	15.07	—	—
	十次研磨	16.92	34.99	48.09	—	—
	一次研磨加化学分散**	20.98	37.89	41.04	—	—
阳西瓷土	Na_2CO_3 分散	23.69	10.43	65.88	—	—

* 研磨前先去掉有机质及 CaCO_3 , 然后洗去游离酸, 烘干后再进行研磨处理。

** 此结果为机械分析吸管法所得, 其他均为分散分离结果。

由表 2 可以看出, 黄土由十次研磨分散分离出 $< 1\mu$ 颗粒的百分含量较其他两种方法稍高, 但总的看来, 三种方法对黄土分散分离的效能, 相差并不十分大, 而且分散分离过程中黄土较易分离完毕(分干净 $< 1\mu$ 的颗粒只需 10—15 次), 这种现象可能是由于黄土中 $< 1\mu$ 粘粒部分主要矿物组成是云英类型(表 4, 5, 6)。这种矿物表面的钾离子结合得十分牢固, 表面自由电荷较少, 颗粒间静电吸力小, 容易分离开, 分开后又不易聚合的缘故。常家沟膨润土和内蒙膨润土共同之点是用不同方法分离出的 $< 1\mu$ 颗粒百分含量相差颇大(见表 2), 而且很难分离干净(需要 30—50 次才能分清), 这种现象可能是由于矿物中粘粒含量较高, 粘粒部分主要矿物组成是蒙脱类(表 4, 5, 6), 而蒙脱类矿物的表面自由电荷较多, 颗粒相互容易聚合, 研磨可将颗粒逐渐分离开来。由表 2 还可看出, 两种同类的粘土矿物的颗粒分散分离的最好的条件是不相同的, 这可能是由于两种样品表面可交换性离子不同的缘故。由盐基交换定性试验及表 1 处理看来, 常家沟膨润土主要是钙质蒙脱, 因此除用研磨的处理外, 还需用化学处理颗粒才能充分分散和分离。内蒙“皂石”主要是钠质蒙脱, 粘土本身已有分散物质, 所以只经研磨颗粒即可得到较完善的分离。这个结果说明了除矿物组成和结构影响分散和分离的方法外, 同类粘土矿物由于表面离子的种类不同, 对颗粒分散和分离也有很大的影响。几种物理分散方法(表 3)对于不同粘土矿物的分散程度也有不同, 研磨处理对于蒙脱类的矿物分散作用最大, 但对于黄土则没有很显著的差异, 这个结果和以上讨论是相符的。

阳西瓷土只用物理分散方法, 颗粒立即下沉, 不能进行分离, 必须加适当的化学分散剂才能得到较为稳定的分散体系。三种化学分散剂 (Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NH_4OH) 中以 Na_2CO_3 的分散作用最大, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 最差。因此对阳西瓷土的颗粒分离采用 Na_2CO_3 为分散剂。阳西瓷土主要含高岭类矿物(表 4, 5, 6), 颗粒分散较蒙脱类和云英类矿物更为

困难(分离 $< 1\mu$ 颗粒需 50 次以上才能分清)。高岭类矿物表面的 OH 基可借氢键与其他颗粒牢固结合,同时由于其疏水性,分散后易产生絮凝作用,因此这类矿物的分散作用较为复杂,条件难以控制,尚待进一步研究。

表 3 各种物理分散方法所分离出各粒级的百分含量*

粒 级	常家沟膨润土				武功黄土			
	研 磨 10分钟	煮 沸 2 小时	振 盪 8 小时	攪 拌 半小时	研 磨 10分钟	煮 沸 2 小时	振 盪 8 小时	攪 拌 半小时
>0.1 毫米(%)	9.03	35.49	29.79	34.39	—	—	—	—
<0.01 毫米(%)	48.01	27.84	25.43	20.96	51.92	52.32	48.44	42.12
<0.001 毫米(%)	19.85	8.67	7.33	4.90	20.20	19.32	19.60	13.08
$0.1-0.01$ 毫米(%)	42.96	36.67	44.60	44.65	—	—	—	—
$0.01-0.001$ 毫米(%)	28.16	19.17	18.10	16.16	31.72	33.00	28.84	29.04

* 用机械分析吸管法作出。

在分离蒙脱类与高岭类矿物的颗粒时要降低分散悬浮体的浓度。据试验结果,进行分离措施的悬浮体浓度如控制在 0.5% 左右可使分离次数减少一半。在分离过程中,可用离心机配合进行,以缩短分离工作时间。

总的看来,研磨处理是一个很有前途的分散方法,特别对不含有机质和碳酸钙的钠质粘土矿物最为有效。此法操作简便,用 10 分钟的研磨即可代替冗长的化学处理(一两天甚至一星期)。同时这种方法对矿物原始的表面性质及结构都没有任何化学破坏作用,因此能满足若干实际问题中要求不改变矿物原始化学状态的研究。对含有有机质和碳酸钙较多的钙质粘土矿物和高岭类矿物必须用化学处理才能充分分散,但若能与研磨分散结合起来,则分散分离更为完全。关于研磨处理的条件如研磨次数、研磨时水与土的比例、研磨时间等,尚待进一步研究。最好采用机器代替人工研磨,使方法更为简便,提高结果的重复性。

2. 各级颗粒的性质

表 4 各级颗粒的阳离子交换量

样 品	分 离 方 法	离 子 交 换 量 (me/100g)				
		$> 10\mu$	$10-1\mu$	$1-0.2\mu$	$< 1\mu$	$< 0.2\mu$
武功黄土	化学分散	0.180	9.32	—	34.13	—
	十次研磨	0.254	9.79	—	46.12	—
	一次研磨加化学分散	0.163	9.49	28.27	35.26	40.61
常家沟膨润土	化学分散	87.84	75.16	—	101.5	—
	十次研磨	73.97	77.89	—	102.2	—
	一次研磨加化学分散	81.45	75.36	104.8	103.4	107.8
内蒙膨润土	化学分散	86.30	84.72	—	101.7	—
	十次研磨	49.79	96.73	—	104.0	—
	一次研磨加化学分散	84.40	91.10	—	103.5	—
阳西黄土	化学分散	3.41	2.72	—	3.47	—

(1) 各粒级阳离子交换量的测定: 阳离子交换量是粘土矿物特征性质之一, 它反映了不同类型粘土矿物结构和表面性质的差异, 因此可利用此项性质来鉴别粘土矿物。根据 Grim^[12], 高岭的阳离子交换量范围是 3—15ml/100g, 蒙脱是 80—150me/100g, 云泰是 10—40me/100g。由表 4, 各级颗粒阳离子交换量的结果可以看出, 四种样品 $< 1\mu$ 颗粒的阳离子交换量均符合于上列三类粘土矿物的交换量范围。黄土 $< 1\mu$ 颗粒主要属于云泰。内蒙“皂石”、常家沟膨润土 $< 1\mu$ 颗粒主要为蒙脱。阳西瓷土 $< 1\mu$ 颗粒主要为高岭。

由表 4 还可看出交换量随颗粒大小而变化, 其中黄土各粒级的交换量差别很大, 而且是有规律的变化, 交换量随着颗粒减小而增加。根据交换量结果可以推论黄土中 $> 10\mu$ 部分是原生矿物(如石英等离子交换惰性物质), 而 $< 1\mu$ 特别是 $< 0.2\mu$ 的颗粒则以云泰为主, $10-1\mu$ 是云泰与原生矿物的混合物, 这种推论为以后差热分析及 X 射线分析结果所证实(表 5, 6)。由不同分散方法所分离出的黄土同级颗粒的交换量相差较大, 其中十次研磨法所分离出的各级颗粒均较其他二法所分离出的颗粒交换量为高, 特别是 $< 1\mu$ 部分比其他法约高 20%, 而且超过一般云泰交换量的范围, 这种现象可能是十次研磨处理增加了黄土颗粒的比表面或破键。

表 5 各粒级差热曲线中吸热谷和放热峰的溫度

样 品	粒 级	吸 热 谷				放 热 峰
		I	II	III	IV	
武功黄土	$> 10\mu$	—	573°C	—	—	—
	$10-1\mu$	90°, 110°, 215°, 260°	540°C, 573°C	—	870°C	—
	$1-0.2\mu$	100°, 130°, 270°	580°C	—	915°, 940°	(1000°)*
	$< 1\mu$	100°, 125°, 230°	580°C	—	915°	(970°)
	$< 0.2\mu$	100°, 150°	585°C	—	940°	(980°)
阳西瓷土	$> 10\mu$	—	590°	—	—	1060°
	$10-1\mu$	—	576°	—	—	1030°
	$< 1\mu$	—	600°	—	—	1030°
常家沟膨润土	$> 10\mu$	105°, 180°, 215°	(600°)*	705°	975°	1060°
	$10-1\mu$	106°, 180°, 216°	(590°)	712°	970°	1070°
	$1-0.2\mu$	95°, 160°, 200°	(570°)	710°	975°	1060°
	$< 1\mu$	115°, 180°, 215°	(580°)	705°	950°	1030°
	$< 0.2\mu$	112°, 180°, 215°	(600°)	706°	950°	1030°
内蒙膨润土	$> 10\mu$	100°, 160°, 215°	573°	715°	970°	1060°
	$10-1\mu$	106°, 180°, 215°	—	710°	960°	1050°
	$1-0.2\mu$	100°, 175°, 215°	—	700°	965°	1030°
	$< 1\mu$	105°, 180°, 215°	—	715°	960°	1030°
	$< 0.2\mu$	105°, 180°, 215°	—	710°	960°	1030°

* 曲线上很不显著。

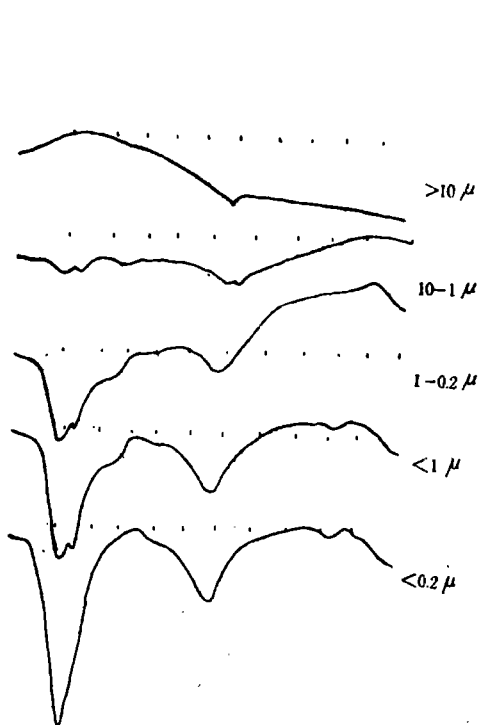


图1 黄土各粒级的差热曲线

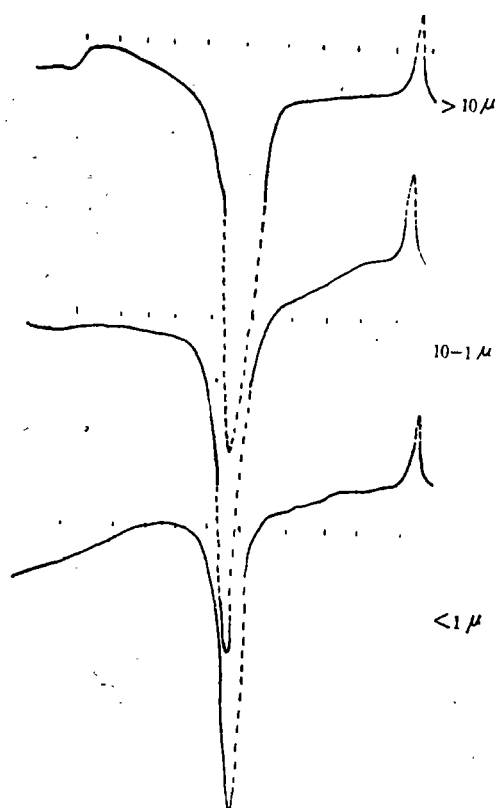


图2 阳西淤土各粒级的差热曲线

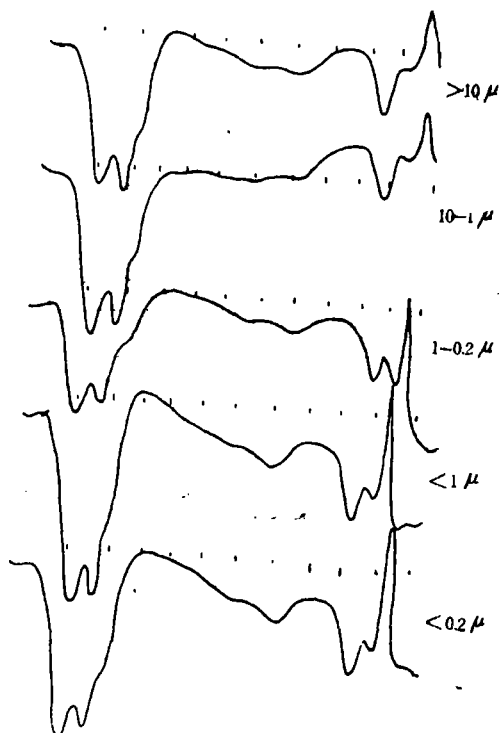


图3 常家沟膨润土各粒级的差热曲线

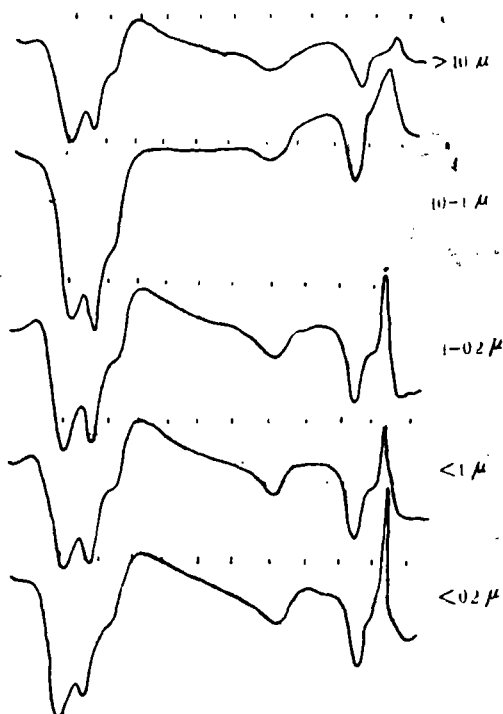


图4 内蒙膨润土各粒级的差热曲线

两种蒙脱类粘土的交换量也是随颗粒的大小而变化的, 颗粒越小交换量越大, 特别是研磨处理所分离出的各粒级变化规律更较显著, 但总的说来没有黄土那样显著。两种粘土的比较, 内蒙膨润土比锦西的膨润土较显著。阳离子交换量未能随颗粒的减小而产生显著的变化原因很多。

首先是各级颗粒分离得不够清楚, 其次是蒙脱类矿物的交换反应主要发生在层间, 所以颗粒大小对交换量的影响较小^[13]。两种蒙脱类粘土用化学分散及研磨加化学分散所得 $>10\mu$ 颗粒的交换量都比 $1-10\mu$ 颗粒的交换量要大, 这个反常现象可能是由于这两种分散方法对蒙脱类矿物分离得不够完全, 其中还有 $<1\mu$ 颗粒存在 $>10\mu$ 粒级中未分离开。各级颗粒交换量的结果更显示出十次研磨分散的优越性。

阳西瓷土各级颗粒交换量相差较少, 而且没有变化规律, 可能是高岭类矿物的分散方法尚存在问题, 分离出的 $>10\mu$ 部分中还存在其他更小的粒级。

(2) 各级颗粒的差热分析: 差热分析也是鉴定粘土矿物重要方法之一, 不同类型的粘土矿物具有特征性的差热曲线。由表 5 及图 1—4 的结果中看出, 四种粘土 $<1\mu$ 颗粒的差热曲线形状及其吸热、放热温度都分别属于三类主要粘土矿物, 结果与离子交换量的推论相符合。

由各粒级的差热曲线可以推论黄土 $>10\mu$ 颗粒主要是石英和其他原生矿物, $10-1\mu$ 是石英与云母的混合物, $<1\mu$ 及 0.2μ 主要是云母类矿物。此外, 还可看出颗粒越小第一吸热谷的面积越大, 说明亲水性随颗粒减小而增加; $<0.2\mu$ 部分可能存在拜来石类矿物。

内蒙膨润土和常家沟膨润土各粒级的差热曲线变化虽不如黄土显著, 但也可以看出规律性, 蒙脱石的几个具有鉴定性的吸热谷和放热峰的面积和高度都随颗粒减小而增加(图 3, 4), 说明蒙脱石的含量随颗粒的减少而增加。差热分析曲线还鉴定出内蒙膨润土用研磨分散法所得 $>10\mu$ 颗粒中显著的含有石英, 瓷土中各粒级的差热曲线并无显著的差别。不同分散方法所得同级颗粒的差热曲线也无显著的差别(表 6)。

表 6 不同分散方法所得同级颗粒的差热曲线的温度

样 品	分离方法	吸 热 谷				放 热 峰
		I	II	III	IV	
黄 土 $<1\mu$	化学分散	100°, 130°, 215°	580°	800°	900°	(970°)
	十次研磨分散	105°, 120°, 215°	580°	—	915°	(990°)
常家沟膨润土 $>1\mu$	化学分散	110°, 170°, 215°	(605°)	715°	980°	1080°
	化学加研磨分散	105°, 180°, 215°	(600°)	705°	975°	1060°
内蒙膨润土 $<1\mu$	化学分散	105°, 180°, 220°	—	715°	970°	1060°
	十次研磨分散	105°, 180°, 220°	—	715°	960°	1030°

(3) X 射线分析: X 射线分析是鉴定粘土矿物的一个重要方法, 比上述二法更直接的反映矿物的结构, 不同类型的粘土矿物具有特征的 X 射线粉末图, 可根据此特点来鉴定粘土矿物。

石英(由 $3.3\text{\AA}$ 线条的强度来推论)和极大量的云泰, $< 0.2\mu$ 颗粒则以云泰为主。从常家沟膨润土和内蒙膨润土的X射线粉末图看出, $> 10\mu$ 颗粒含有一定量的石英(常家沟膨润土中石英含量较少, 内蒙膨润土中石英含量较多), 其余部分的主要线条均符合标准蒙脱石的线条, 但由于实验所用X射线机不能照到低角度部分, 因此对蒙脱石缺少最鉴定性的一条线($17\text{\AA}$ — $18\text{\AA}$), 而使所得X光粉末图与云泰(黄土)很难区别开来, 这是实验中一大缺陷。

综合以上三种性质的研究结果, 可得出粘土矿物在各级颗粒中的分布, 如表 8。

摘 要

本文选择了几种粘土进行颗粒分散分离方法的比较。实验结果证明, 研磨分散法很适宜于粘土颗粒的分离, 以云泰为主的黄土, 研磨十次分离较完全; 以蒙脱为主的常家沟膨润土除采用研磨处理外要加上化学处理, 内蒙膨润土是钠质粘土, 十次研磨处理很好; 以高岭石为主的阳西盗土以碳酸钠的分离法较适合。

各级颗粒分别用阳离子交换量、差热分析、X射线分析来研究粘土矿物的组成, 结果表明膨润土及黄土颗粒愈细, 蒙脱石及云泰含量愈增。

参 考 文 献

- [1] Robinson, G. W.: 1933. The dispersion of soil in mechanical analysis.
- [2] Drosdoff, M.: 1935. The separation and identification of mineral constituents of colloidal clay. *Soil Sci.*, **39**, 463—478.
- [3] Troug, E., and Taylor, J. R.: 1936. Procedure for special type mechanical and mineralogical soil analysis. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **1**, 101—112.
- [4] Jackson, M. L., Whittig, L. D., and Pennington, R. P.: 1950. Segregation procedure for the mineralogical analysis of soils. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.*, **14**, 77—81.
- [5] Айдинян Р. X.: 1947. Выделение почвенных коллоидов без химической обработки. *Колл. Ж.* т. **9**, вып. **I**, 3—12.
- [6] Т. Н. 契尔妮珂娃: 1953. 论机械分析中土壤处理的方法, 土壤学报 **2** (3), 195—199.
- [7] 熊毅: 1951. 胶体矿物与土壤风化(未刊印)。
- [8] Горбунов, Н. И., и Цюрупа, И. Г.: 1951. Оптимальные для рентгенографического изучения размеры частиц, выделенных из почв и глин. *ДАН СССР*, **4**, 717—720.
- [9] Early, J. W., Asthans, B. B. and Milk, J. M.: 1953. Purification and properties of montmorillonite. *Am. Min.*, **36**, 707—724.
- [10] 熊毅、许冀泉、蒋剑敏: 1958. 中国土壤胶体研究 I. 黄土胶体的矿物组成和性质, 土壤学报 **6**(2): 89—98.
- [11] 罗义真: 1958. 阳离子交换量半微量速测法, 土壤学报 **6**(3): 209—213.
- [12] Grim, R. E.: 1953. *Clay Mineralogy*. McGraw-Hill, London.
- [13] Kelley, W. P., Dore, W. H. and Brown, S. M.: 1931. The nature of base-exchange material of bentonite, soils, and zeolites, as, revealed by chemical investigation and X-ray analysis. *Soil Sci.*, **31**, 25—45.

ИЗУЧЕНИЕ ПОЧВЕННЫХ КОЛЛОИДОВ КИТАЯ II. МЕТОД ВЫДЕЛЕНИЯ И СВОЙСТВА РАЗЛИЧНЫХ ФРАКЦИЙ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ

Лу И-чжэнь

(Внутримогильский университет)

(Резюме)

Данны сравнительные характеристики нескольких методов выделения глинистых минералов, Результаты опытов свидетельствуют о необходимости процесса многократного размелчения, особенно для монтмориллонитовых и гидрослюдистых глин.

На основании анализа емкости поглощения катионов, рентгенографических, дифференциальных термических анализов определяют минералогический состав различных фракций глин.