

〔美〕H·范·奥尔芬 著
许冀泉等 译

粘土胶体 化学导论

农业出版社

粘土胶体化学导论

〔美〕 H·范·奥尔芬著

许冀泉等译

农 业 出 版 社



An Introduction to Clay
Colloid Chemistry
For Clay Technologists.
Geologists and Soil Scientists
H. van Olphen
(Second Edition)
A Wilcy-Interscience Publication
John Wilcy & Sons
Newyork. London, Sgdncy. Toroudo

粘土胶体化学导论

〔美〕H·范·奥尔芬著

许冀泉等译

农业出版社出版 (北京朝内大街130号)

新华书店北京发行所发行 陕西兰田印刷厂印刷

787×1092 毫米 32 开本 9.25 印张 1 插图 71 千字

1982 年12月第1版 1982 年1月西安第1次印刷

印数 1—3,200 册

统一书号 16144·2237 定价 0.96 元

290247

内 容 提 要

本书是粘土胶体化学方面的名著。书中除介绍粘土体系的胶体化学原理和概念外，对粘土的晶体结构、电化学性质、粘粒与水 and 有机物质的相互作用，对粘土工艺和钻井泥浆等应用方面探讨颇深。新版汲取了近十年来胶体科学上的新成就，可供从事于土壤、土工、钻探、陶瓷等有关粘土研究和应用的科技人员参考。

译 者 前 言

粘土，这个人类自古以来就广泛利用的天然物料，我们至今对它还不够了解。虽有最精密的仪器，也只能窥察粘土矿物晶体的梗概和轮廓。对粘土本质方面认识的肤浅，给粘土的利用带来一定的盲目性。运用当代矿物晶体结构和胶体化学方面的成就，探讨粘土分散体系的性质及其与实际应用有关的问题，把大量零碎的现象和对策经验归纳成理论，无疑会使我们减少盲目性，使粘土的研究和利用提高到应有的水平。

范·奥尔芬所著《粘土胶体化学导论》1963年在美国初版，1977年第二版，本书根据第二版译出。本书从现代胶体化学和粘土矿物学基本概念出发，讨论了液相状况的改变对粘土悬浮体内各种相互作用的影响，以及对物理力学性质所引起的后果。书中处处联系实际，并有不少独创见解，尽管受体裁的限制，对许多问题浅谈即止，似感不足，读后仍颇多启发。

目前，有关硅酸盐的胶体化学著作甚少，粘土的胶体化学专著则唯有此书，故在工作之余组织翻译，以便国内有关人员借鉴。

参加翻译的同志大多是初次尝试，加之原作措词严密，科学性强，译文如有不妥处，尚望读者及时指正。

在翻译过程中，不时得到熊毅、陈家坊同志的鼓励，并承蒋剑敏同志详阅全稿，译者在此深表谢意。

许冀泉

1979年4月

译 者 (按姓氏笔划排列)

马毅杰	许冀泉	许祖诒	邵宗臣	李 欣
张敬森	武玖玲	杨德涌	赵美芝	罗家贤
高树青	袁朝良	傅积平	蒋梅茵	虞锁富

校订者 许冀泉

序 言

关于粘土体系的研究，不论是以往和目前，所作的努力都是巨大的，这一点看来不足为奇；我们赖以生存的植物是生长在含有粘粒的土壤中，饮食要用陶瓷餐具，居住的房屋是部分用砖造的，这些砖托基在粘性土上或埋没于土中。作为能源之一的石油也常常在粘土质沉积岩中生成。粘土应用于许多工业生产过程和产品中。除陶瓷工业外，粘土是纸张、钻井泥浆、某些润滑脂的重要组成部分；杀虫剂、粘着剂、油膏、橡胶或合成塑料的配方中要用粘土；在许多生产过程中，粘土用作催化剂或催化剂的载体，而且还用来净化酒。

粘土研究的所有领域几乎都免不了要把粘土分散到水中或其它液体中。这类分散体系都为胶体，其特点是粘土的细小颗粒与周围液体间的界面很大。因此，象土壤固结、植物营养、瓷件成型、油井中泥浆的循环等涉及粘土与液体的各种技术问题，都在一定程度上与胶体化学有关。

写这本书的目的，是让从事于粘土工艺学、沉积学或土壤学等方面的工作者，通晓胶体科学的最新观点及其在粘土体系上的应用。

胶体化学是物理化学中相当专门的分支，而粘土体系的胶体化学可称得上专门里的专门。胶体化学家同粘土工艺技术人员或地质工作者之间的交流，往往由于术语上的不一致

而受到妨碍。虽然工艺技术人员和地质工作者经常用了一些胶体化学家不大欣赏的术语，但是，胶体化学家必须承认自己也用了一些外行人难懂的相当专门的词语，并引起过不少误解。因此，本书特意对术语的用法作了慎重的处理。

胶体化学家与工艺技术人员之间相互交流的另一障碍产生于观点上的不同。胶体化学家主要从微观去看 待一个体系，他们解决离子和分子在亚微观的颗粒表面的分布问题，并企图分析悬浮体中这些颗粒的相互作用力。相反，工艺技术人员首先对体系的主体物理力学性质最感兴趣。

粘土工艺技术人员十分明白，粘土体系的主体性质随粘土的类型和浓度而定；然而，他更知道这些性质对液相成分的依赖性非常强烈，也时常被弄得迷惑失措。液体成分上相对轻微的改变，对体系的性能常有惊人的效应。这里确实是胶体化学家和工艺技术人员应该会战的场所，因为溶解下的少量化学药剂在粘土体系中的效应，是服从胶体化学规律的。有关这些规律的解释，能使工艺技术人员了解体系的性能，从而能更有效地控制住这些体系。实际上，在许多应用场合，他能通过比较少量可溶性添加剂的掺入而得心应手地调整粘土体系的性质。

因此，本书讨论的主题是：（1）液体成分的改变对悬浮着的粘土颗粒相互作用力的效应；（2）这种改变对悬浮体的主体物理力学性质所引起的后果，这些性质在粘土工艺学上是很重要的。

对于后一项论题，想用粘土工艺学和土壤力学方面的若干例子来加以阐明，虽然如此，在挑选实例时，将侧重于如何解决钻井泥浆控制上的问题（作者对这方面最熟悉），性质类似的问题也不时出现于别的领域，可采用类似的办法去解

决。

在章节安排上，是把胶体化学的现代理论和一般事实放在粘土体系的胶体化学逐条讨论之前。在后面关于粘土的论述中，必须介绍一些由于粘土颗粒的不寻常结构特点所带来的复杂性。

为了使内容不超出导论的范围，表达力求浅近扼要，正文中避免用现代胶体科学的数学公式。然而，为了对有志于粘土物理化学的研究者有所裨益，在附录中择要介绍了适用于粘土体系的双电层计算。在正文中只论述理论性探讨的要点，并对实用的结果作了相当详细的解释，为工艺技术人员提供可行的基础知识。此外，附录V还有关于粘土方面的书籍和出版物目录。在每条目录前面，用字母B表示书籍，用字母P表示期刊。

自从本书初版于1963年问世以来，粘土的研究已取得巨大的进展，特别是通过X射线衍射和电子衍射、核磁共振、电子自旋共振、红外吸收和其它物理学工具的深入应用。扫描电子显微镜已照出粘土聚集体的精细相片。各种物理化学研究增进了我们对粘土表面离子和吸附态分子的位置和淌度的理解。关于粘土表面和催化剂活性的理解也有了相当的进展，然而，这已经是本书范围以外的课题了。一般来说，过去十年的研究没有使我们废弃从前的基本概念，但是，我们对粘土的结构和性能方面的知识却比从前更严密。对胶体科学的有关概念也是这样，不过，在这两门领域内都发现了一些新现象，发展了一些新概念。在胶体科学中，带电粒子间相互作用时电荷效应的不连续性，和所谓“疏水性键合”的稳定性机理，已经引起了相当的重视。在粘土科学中，醋酸钾和某些别的盐类以及氢键化合物的夹盐作用（初版已简单述

及)，引起高岭石结构的现象，在过去十年已作过深入的研究。

在这一版中，无论参考书和文献都作了更新，以便读者了解这些新的进展。再者，新版采纳了国际上对胶体科学（国际理论化学和应用化学联合会）和粘土矿物（国际粘土研究协会）术语的最新建议（附录V）。同样，除了某些适当少数例外，都采用国际单位制，也就是说，有适当代用。因而，并没有完全放弃对等的单位，保留了埃（Å）这个单位，双电层计算基本上以静电单位制表示，没有用国际制中的有理化四数量制。理由是用静电单位制更便于利用当前的经典双电层文献。然而，在少数场合，公式推导和计算既采用有理化单位，也采用静电单位，借此说明两种单位制之间的差别。

H·范·奥尔芬

1976年于

弗吉尼亚 雷斯敦

目 录

第一章 粘土悬浮体和普通胶体体系	1
I. 粘土在水中的胶体溶液	1
A. 用肉眼观察	1
B. 用普通光学显微镜观察	2
C. 用超显微镜观察	2
D. 用电子显微镜观察	6
E. 粘土的X射线衍射图	9
F. 粘土颗粒的电子衍射图	9
II. 颗粒的相互作用	10
III. 胶体化学中的术语	12
IV. 胶体体系的分类	14
第二章 疏水溶胶的性质	16
I. 沉降、老化和絮凝	16
A. 沉降	16
B. 老化	17
C. 絮凝(颗粒团聚)	17
II. 颗粒电荷的起源	18
III. 稳定疏水溶胶的制备	21
A. 凝聚法	21
B. 分散法	22
C. 溶胶的净化	23
IV. 用电解质来絮凝溶胶	24
V. 颗粒电荷的反转——不规则絮凝系列	26

VI. 反离子交换	28
VII. 胶凝——絮凝的一种特殊情况	29
第三章 疏水溶胶稳定性的理论	31
I. 双电层的构造	31
II. 电解质对双电层构造的影响	35
III. 颗粒趋近时斥力和吸力的平衡	37
A. 双电层排斥	37
B. 范德瓦尔斯吸引	38
IV. 排斥和吸引的相加	40
V. 相互作用合成曲线与溶胶稳定性	41
第四章 稳定性理论的成就——深一层的理论和修正	44
I. 稳定、絮凝与叔采-哈尔迪法则	44
II. 颗粒大小的界限	45
III. 能与水互溶的有机溶剂所起的絮凝作用	46
IV. 颗粒长程相互作用的直接证明（虹彩层与叠胶）	47
A. 虹彩层	47
B. 叠胶的形成	48
V. 反离子交换	48
VI. 施特恩的双电层模式及其它修正	49
VII. 稳定性的水合理论及其谬误	52
VIII. 临界 ζ 电势	53
IX. “熵”稳定作用	55
第五章 粘土矿物学	57
I. 结构原理	57
II. 蒙脱石（膨胀性2:1层状粘土）	65
III. 伊利石（非膨胀性2:1层状粘土）	69
IV. 高岭石（1:1层状粘土）	71
V. 绿泥石	73

VI. 凹凸棒石 (坡缕石)	73
VII. 混合层粘土	73
VIII. 粘土的热分析和光谱分析	74
A. 热分析	74
B. 光谱分析	78
IX. 粘土矿物的发生和成岩作用——合成粘土	78
X. 结语	79
第六章 颗粒大小、形状、表面积、电荷密度	81
I. 粘土颗粒的大小和形状	81
A. 直接法——超显微镜计算	81
B. 间接法	82
II. 粘土表面积的测定	85
A. 从颗粒大小计算	85
B. 从晶胞大小计算	85
C. 根据吸附数值直接测定	86
III. 表面电荷密度	87
第七章 双电层结构和粘土悬浮体的稳定性	88
I. 双电层结构	88
A. 晶层平面上的双电层	88
B. 粘粒薄片边缘表面上的双电层	89
II. 絮凝和胶凝	92
A. 颗粒缔合的方式	92
B. 粘土絮凝和叔采-哈尔迪法则	94
C. 颗粒缔合和流动性质	96
D. 论证	100
E. 进一步的实验证据	102
F. 稀溶胶中颗粒缔合和蒙脱石的自发膨胀	103
G. 粘土悬浮体的散凝	105

第八章 粘土悬浮体的胶溶	106
I. 用特殊的无机盐类胶溶 (散凝)	106
II. 胶溶的机理	108
III. 粘土胶溶作用中的活度降低与离子交换	113
A. 阳离子活度降低	113
B. 离子交换	114
IV. 碱的胶溶作用	115
第九章 稳定性控制的工艺应用: 沉积、过滤、 流动	117
I. 沉积与稳定性	117
A. 原理	117
B. 应用	121
II. 稳定性与悬浮体的过滤	122
A. 原理	122
B. 应用	122
III. 悬浮体稳定性与流变学	126
A. 术语	127
B. 流动特性的测量	131
C. 悬浮体的流变性质	134
D. 应用	138
E. 沉积物的流变性质	144
F. 土壤力学性质	145
第十章 层间膨胀和渗透膨胀——应用	147
粘土与水的关系: 土工和沉积学上的膨胀和压缩	147
A. 颗粒间的短程相互作用——水合能引起的膨胀	148
B. 颗粒间的长程相互作用——“渗透膨胀”或双电层排斥	153
第十一章 粘土与有机化合物的相互作用	157
I. 引言	157

A. 术语——表面活性	157
B. 湿润	158
C. 分类	159
D. X 射线观察值和红外吸收光谱	160
E. 吸附作用的测定	162
II. 分子量低到中等的化合物	162
A. 有机阴离子——特殊单宁酸盐	162
B. 有机阳离子——特殊胺盐	168
C. 极性有机化合物	170
III. 大分子化合物	171
A. 聚电解质	171
B. 非离子聚合物	179
IV. 含有分散粘土的乳胶	180
应用	181
V. 粘土在油中的分散	182
应用	183
VI. 高岭石中的夹层和夹盐	185
VII. 颗粒相互作用的概括	186
A. 促进散凝的因素	187
B. 促进絮凝的因素	188
VIII. 粘土与有机化合物间的化学反应	189
IX. 粘土与生命起源	192
第十二章 粘土-水体系的电动性质与电化学	
性质	194
I. 电动现象	195
A. 表面电导	195
B. 电泳	198
C. 电渗	199
D. 流动电势	200

E. 多孔介质里的电动现象	201
II. 分散体系的电化学	202
A. 离子活度和 pH 的测定	202
B. 膜电势	211
附录 I 有关制备粘土悬浮体的要点	214
参考文献	217
附录 II 蒙脱石的各种计算数据	220
A. 晶层总表面积和表面电荷密度	220
B. 平行和立方堆积的粘土薄片在悬浮体中的平均颗粒距离	222
C. 由化学分析计算分子式	225
参考文献	226
附录 III 双电层计算	228
A. 单一平面双电层	229
B. 相互作用的平面双电层	240
C. 两个平面双电层相互作用的能量和力	249
D. 阳离子交换量和负吸附	252
E. 阳离子交换平衡	256
F. 古依双电层公式的摘要	258
G. 2:1 型粘土层间短程静电相互作用	263
参考文献	265
附录 IV 两晶层间的范德瓦尔斯吸引能	268
附录 V 粘土文献	270
现刊	270
术语、符号、单位	270
书、专著、综述	270
参考粘土	276
期刊	277

第一章 粘土悬浮体和普通胶体体系

I. 粘土在水中的胶体溶液

在自然界找到的粘土,由于有有机和无机杂质,常呈浅灰到暗灰色,有时稍带绿色或蓝色。虽然,粘土本身的某种离子组分会引起一些颜色。纯净的粘土大多呈白色。下面我们将考察纯白色的粘土粉末,比方说膨润土,并将阐述少量粉末与大量水搅拌时发生什么情况。

A. 用肉眼观察

研成粉末的粘土正如普通的盐一样,似乎溶于水。但是,可看到一些盐溶液未显示过的独特光效应。对着光看粘土“溶液”,溶液显得十分透明,但带棕色。当从侧面对着暗的背景看照亮的粘土“溶液”,溶液呈现蓝白色,好象有点混浊。这种光效应叫做丁铎尔(Tyndall)效应。对它解释如下:

粘土“溶液”实际上是一种非常微小的粘土颗粒分散体系。这些微细的颗粒,将一部分入射光向四面八方散射。根据光散射的理论,散射光的强度随波长减小而增强。因此,当入射光为白色,则散射光带蓝色,失去相当一部分较短波长的透射光,呈现浅黄到浅棕的互补色。当然,对于有色粘土来说,某一定颜色被粘土颗粒优先吸收,观察到的是分布于散射光和透射光之间的各种颜色。