第 49 卷第 10 期　　硅　酸　盐　学　报　　Vol. 49，No. 10
2021 年 10 月　　JOURNAL OF THE CHINESE CERAMIC SOCIETY　　October，2021
http://www.gxyb.cbpt.cnki.net　　**DOI**：10.14062/j.issn.0454-5648.20210121

亚甲基蓝法测试黏性土阳离子交换量的适用性

王　文[1]，梁维云[1]，韦昌富[1,2]，颜荣涛[1]，冯晓乔[1]

(1. 桂林理工大学 广西岩土力学与工程重点实验室，广西 桂林 541004；
2. 中国科学院武汉岩土力学研究所 岩土力学与工程国家重点实验室，武汉 430071)

摘　要：阳离子交换量(CEC)是黏性土重要的物理化学指标，可以用来表征黏性土的物理力学性质，而亚甲基蓝吸附法能够快速测定黏性土的 CEC。因此，采用亚甲基蓝吸附法(MB 法)、氯化铵–氨水交换法(氨法)、氯化钡缓冲液法(钡法) 3 种方法对几种典型黏性土的阳离子交换量进行了测试与对比，探究 MB 法的适用性。结果表明：氨法和钡法测试的结果较为一致，而 MB 法较氨法和钡法而言，在低 CEC 时测试结果偏低，高 CEC 时测试结果偏高。通过 X 射线衍射试验分析亚甲基蓝分子对黏性土的吸附行为，发现当 CEC 值较低时(小于 40 mmol/100 g)，亚甲基蓝分子在表面吸附；当 CEC 值较高时(大于 40 mmol/100 g)，亚甲基蓝分子大量被层间吸附。结合 X 射线衍射结果，利用晶层间距(d_{001})的变化对 MB 法的测试结果进行了修正。在低 CEC 时，采用经验关系修正了 MB 法的测试结果；在高 CEC 时，采用 d_{001} 进行了修正，取得了较好的结果。

关键词：阳离子交换量；亚甲基蓝法；黏性土；X 射线衍射；晶层间距
中图分类号：P574.1; TQ424　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：0454–5648(2021)10–2106–09
网络出版时间：2021–09–03



Suitability of Methylene Blue Method for Measuring Cation Exchange Capacity of Clayey Soils

WANG Wen[1], *LIANG Weiyun*[1], *WEI Changfu*[1,2], *YAN Rongtao*[1], *FENG Xiaoqiao*[1]
(1. Guangxi Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, Guangxi, China; 2. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China)

Abstract: Cation exchange capacity (CEC) is an essential physicochemical index of clayey soil, which can characterize the physicomechanical properties of clayey soil, and methylene blue method can quickly determine the CEC of clayey soil. Therefore, methylene blue method (MB method), ammonium chloride ammonia water exchange method (ammonia method), and barium chloride buffer method (barium method) were used to measure the CEC of several typical clayey soils, to explore the applicability of MB method. The results show that the ammonia method and barium method are consistent, but MB method is different from ammonia method and barium method; The test result is low when the CEC is low, and the test result is high when the CEC is high. The adsorption behavior of methylene blue to clayey soil was analyzed by X ray diffraction test, which was found that methylene blue molecules were adsorbed on the surface when the CEC was lower (less than 40mmol/100g); When the CEC was higher (greater than 40 mmol/100 g), a large number of methylene blue molecules were absorbed between layers. Combined with the results of X ray diffraction, the results of the MB method are modified by the change of basal spacing (d_{001}). The results of the MB method are modified by empirical relation at low CEC and modified by d_{001} at high CEC, and good results are obtained.

Keywords: cation exchange capacity; methylene blue method; clayey soil; X ray diffraction; basal spacing

黏性土由于同晶置换使颗粒表面带负电荷，为了满足电中性要求，黏土矿物表面吸附有可交换的阳离子。所吸附的可交换性阳离子总量称为阳离子交换量(CEC)，以每 100 g 黏性土中含有各种阳离

收稿日期：2021–02–10。　修订日期：2021–03–04。
基金项目：国家自然科学基金(11962004)；广西自然科学基金项目(No. 2019GXNSFAA245025)；广西科技基地和人才专项项目(桂科 AD20325010)。
第一作者：王　文(1994—)，男，硕士研究生。
通信作者：韦昌富(1966—)，男，博士，教授。

Received date: 2021–02–10.　**Revised date:** 2021–03–04.
First author: WANG Wen (1994–), male, Master candidate.
E-mail: wenwang0907@163.
Correspondent author: WEI Changfu (1966–), male, Professor.
E-mail: cfwei@mail.whrsm.ac.cn

子的毫摩尔数来表示。CEC 可以表征黏土矿物表面带电的数量，能够反映土中黏粒含量及矿物成分，一定程度上反映了黏性土双电层发育的程度，由此可以判断黏性土膨胀势[1]。因此，CEC 作为反映黏性土负电荷总量及表征黏性土物理化学特性的重要指标，其快速准确地测定十分重要[2]。

测定 CEC 常用的方法有乙酸铵交换法[3]、氯化铵–乙酸铵交换法[3]、氯化钡–硫酸交换法[4]、同位素示踪法[5]、三氯化六氨合钴浸提–分光光度法[6]等。但这些方法试验操作繁琐、效率低下，对操作者要求很高。亚甲基蓝(简称 MB)是一种有机染料，溶于水后形成亚甲基蓝阳离子(MB^+)和亚氯酸根阴离子(ClO^-)，MB^+能够通过替换可交换阳离子而将其自身吸附于黏土矿物表面上。基于 MB 分子对黏土矿物的吸附能力，亚甲基蓝法(简称 MB 法)广泛的用于比表面积测试[7]、测定膨润土中蒙脱石的含量[8–9]、鉴定黏土矿物含量[10]、评估黏性土的吸附能力[11–15]。当吸附饱和时，黏性土表面所吸附的MB^+的量即为阳离子交换量，由于操作简便、易于使用的特点，MB 法也被用来测试黏性土的 CEC。

早在 1957 年，Fairbairn[16]发现可以通过 MB 分子对黏土矿物的吸附来确定 CEC 值，于是许多学者对此进行了研究。例如，Yukselen 等[17]使用 MB 法测试多种黏性土的 CEC 并与常规乙酸铵交换法的测试结果相比较，结果表明 2 者之间具有良好的线性关系，但总体上 MB 法测试的 CEC 值偏小，可能是由于MB^+的大量聚集，H^+的形成或者MB^+的吸附被抑制而引起的。Cokca 和 Birand[18]、Wang 等[19]使用 MB 法对低 CEC 值黏性土进行了测试，结果表明，MB 法与常规乙酸铵交换法测定的结果相当接近，平均误差分别为 19.81%和 21.23%。Taylor[20]通过总结前人测试结果发现，对于高岭石、埃洛石、伊利石，MB 法测试 CEC 的结果与其他方法的测试结果具有良好的相关性，但 MB 法测试值总体偏低，蒙脱石含量较多时，MB 法测试结果的分散性较大。

虽然 MB 法用于测定黏性土的 CEC 是可行的，但是许多学者研究发现 MB 分子在晶层间不同的吸附方式对测试结果也会造成影响。Hang 和 Brindley[21]认为 MB 分子在晶层间有多种吸附方式，不同的吸附方式会影响 MB 法测试 CEC 的数值，并提出了几种可能的吸附模型。Li 等[22]、Bujdak 等[23]使用偏振紫外光谱等设备观察 MB 分子在层间的吸附，结果证实了 Hang 和 Brindley[21]的观点，即 MB 分子在层间的吸附并不是都完全平行的，而是以一定的角度倾斜吸附。

由上述可知，MB 法用于测试黏性土 CEC 被广泛的研究，取得了较好的结果，并验证了该方法的适用性。但是由于黏性土的 CEC 数值跨度较大，该方法针对不同类型的黏性土会存在一定的偏差，特别是高 CEC 时误差较大，需要开展更多的研究以修正测试结果。因此，本研究使用 MB 法、氨法和钡法对典型黏性土(高岭土、伊利石黏土、膨润土)的 CEC 值进行了测试，并比较了 MB 法与氨法、钡法测试结果的差别。通过 X 射线衍射(XRD)试验对典型黏土矿物晶层间距 d_{001} 的变化特征进行研究，根据晶层间距的变化情况对 MB 法的测试结果进行了修正。

1　实验

1.1　原料

试验土样为 7 种典型黏性土，分别为市售高岭土、南宁红黏土、市售伊利石黏土、广西宁明的膨胀土(低膨胀性)和膨润土(高膨胀性)、内蒙古的高庙子(GMZ)膨润土以及美国怀俄明州的 Wyoming 膨润土，按照#1 土样～#7 土样的顺序进行编号。所有土样均过 0.5 mm 筛，基本物理性质指标见表 1。对#5 土样、#6 土样、#7 土样膨润土进行了 X 射线荧光光谱(XRF)试验，测试 3 种土样的元素组成，测试结果见表 2。

从表 2 中可以看出#5 宁明膨润土和#7 Wyoming 膨润土中 Na_2O 的含量大于 CaO 含量，说明此试样一价可交换阳离子(Na^+)占主导；而#6 GMZ 膨润土中 CaO 的含量大于 Na_2O 含量，说明此试样二价可

表 1　实验土样的基本物性指标

Table 1　Basic physical properties of soils

Sample	Relative density G_s	Liquid limit ω_p/%	Plastic limit ω_L/%	Plasticity index I_p	Specific surface area S/($m^2 \cdot g^{-1}$)
Kaolin	2.60	40.30	25.80	14.50	24.19
Red clay	2.73	54.40	29.50	24.90	34.42
Illite clay	2.65	40.95	19.50	21.45	83.19
Ningming expansive clay	2.74	71.45	28.65	42.80	197.20
Ningming bentonite	2.85	218.00	58.00	160.00	463.50
GMZ bentonite	2.54	140.95	54.77	86.18	387.10
Wyoming bentonite	2.70	310.30	28.80	281.50	682.30

表 2 膨润土的化学组成

Table 2 Chemical components of the bentonites

Sample	Analysis project quality score *w*%									
	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
#5 (Ningming bentonite)	15.04	1.52	6.55	1.45	2.39	0.15	1.85	0.42	53.53	0.46
#6 (GMZ bentonite)	18.04	3.14	3.71	0.59	1.91	0.03	0.42	0.04	54.92	0.16
#7 (Wyoming bentonite)	18.01	1.46	3.90	0.58	2.21	0.03	1.96	0.06	55.11	0.15

w is mass fraction.

交换阳离子(Ca^{2+})占主导[24–25]。从图 3 黏性土 XRD 谱对比可以看出#5 土样和#7 土样中蒙脱石的 d_{001} 衍射峰小于 1.2 nm (层间小于 1 层水分子)，而#6 土样中蒙脱石的 d_{001} 衍射峰为 1.509 nm (层间约为 2 层水分子)。Villar[26]指出，Ca^{2+}由于具有高水合能和八面体配位能，因此在较大的相对湿度范围内会保持 2 个水层复合物的状态。Iwasaki 和 Watanabe[27]也在文中指出，Ca 基膨润土在 20%相对湿度下会形成其 2 个水层复合物，此后，增加湿度只会使蒙脱石的层间距 d_{001} 稍有增加，这表明水复合物基本保持不变。

蒙脱石完全脱水后的层间距约为 0.9 nm，而 2 层水分子的半径约为 0.6 nm [7]，这与本研究测试#6 GMZ 膨润土的层间距为 1.509 nm 一致；而 Na 基蒙脱石中的 Na^+没有高水合能和八面体配位能，由于试验测试过程中土样暴露在空气中，一定的水分子进入蒙脱石，故测试#5 宁明膨润土和#7 Wyoming 膨润土的层间距 0.9～1.2 nm 之间。

综上，结合 XRF 和 XRD 数据能够说明#6 GMZ 膨润土为钙基膨润土，#5 宁明膨润土和#7 Wyoming 膨润土为钠基膨润土。

1.2 试验方法

在 25℃恒温室中进行，分别使用 3 种方法测试 CEC。为保证试验结果的准确性，每组试验做 2 个平行样，对测试的结果取平均值：1) 亚甲基蓝吸附法[28]；2) 氯化铵–氨水交换法[29]；3) 氯化钡缓冲液法[30]；

1.2.1 亚甲基蓝吸附法(简称 MB 法) 取 30 g 样品在烧杯中与 500 mL 水混合、充分搅拌成悬浊液，然后往烧杯中加入 10 g/L 的亚甲基蓝溶液，直至烧杯中悬浊液在滤纸上滴定成有淡蓝色光晕的蓝点为止，记录加入的亚甲基蓝体积 V，以计算样品的阳离子交换量。其原理是：亚甲基蓝是由有机阳离子和阴离子组成，当亚甲基蓝固体溶于水时，会形成亚甲基蓝阳离子和亚氯酸根阴离子。亚甲基蓝阳离子与矿物层间的可交换阳离子发生不可逆的离子交换，将层间的阳离子交换出来，其反应式可以表示为[18]：

$$[C]^+\text{clay}^- + \text{MB}^+\text{ClO}^- \longrightarrow \text{MBclay} + [C]^+\text{ClO}^-$$

其中，$[C]^+$为土壤中的可交换阳离子类型；MBclay 指所有颗粒表面都被亚甲基蓝覆盖的状态。

土样的阳离子交换量计算公式 [18]：

$$\gamma'_{\text{CEC}} = \frac{100}{m_{\text{d}}} \cdot V_{\text{cc}} \cdot c_{\text{MB}} \tag{1}$$

其中，γ'_{CEC} 为阳离子交换容量，mmol/100g；m_{d} 为黏性土试样质量，g；V_{cc} 为亚甲基蓝滴定的体积，mL；c_{MB} 为亚甲基蓝的摩尔浓度，mmol/mL。

亚甲基蓝摩尔浓度的公式为[18]：

$$c_{\text{MB}} = \frac{m}{320} \cdot \frac{100 - x}{100} \tag{2}$$

式中，x 为亚甲基蓝的水分含量，%；m 为亚甲基蓝的质量，g；亚甲基蓝的相对分子含量为 320。

1.2.2 氯化铵–氨水交换法(简称氨法) 将 1 g 样品和 20 mL 3%氯化铵–氨水溶液混合并搅拌 30 min，抽滤，弃去滤液。使用 95%的乙醇抽滤清洗样品 10 次，每次 20 mL，得到泥浆状的 NH_4^+饱和土。将上述样品转移至烧杯中，加入 25 mL 10%甲醛–$CaCl_2$ 溶液，0.5%酚酞指示剂 5 滴，充分搅拌，之后滴加 0.03 mol/L NaOH 标准溶液，滴定至溶液呈稳定的粉红色，记录加入 NaOH 标准溶液的体积。

阳离子交换量(CEC)公式为：

$$\gamma''_{\text{CEC}} = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH})}{m_{\text{d}}} \times 100 \tag{3}$$

式中，γ''_{CEC} 为阳离子交换容量，mmol/100g；c(NaOH)为 NaOH 标准溶液的浓度，mol/L；V(NaOH)为滴定时加入的 NaOH 标准溶液体积，mL；m_{d} 为样品质量，g。

1.2.3 氯化钡缓冲液法(简称钡法) 将 2 g 样品和 80 mL pH=8.1 的氯化钡缓冲试剂混合，充分搅拌后放置过夜(12 h)，离心后弃去上清液，得到泥浆状的 Ba^{2+}饱和土。将上述样品与 40 mL 0.025 mol/L $MgSO_4$ 溶液混合，间歇摇晃 2 h 后，离心，取 5 mL 上清液，滴加 8 滴 pH=10 的缓冲溶液(保持体系的 pH 值稳定)和 4 滴 0.1%铬黑 T 指示剂，之后滴加 0.01 mol/L Na_2–EDTA 溶液滴定至颜色由红变蓝为

止，根据消耗滴定试剂的体积计算出土壤的阳离子交换量。

阳离子交换量计算公式如下：

$$\gamma''_{\mathrm{CEC}}=\frac{(V_2-V_3)\times10^{-3}\times\frac{40}{5}\times c\times100}{m_{\mathrm{d}}\times10^{-3}} \tag{4}$$

式中，γ''_{CEC} 为阳离子交换量，mmol/100g；V_2 为滴定硫酸镁溶液所消耗 Na_2–EDTA 溶液的体积，mL；V_3 为滴定经硫酸镁处理的样品溶液所消耗的 Na_2–EDTA 的体积，mL；c 为 Na_2–EDTA 标准溶液的摩尔浓度，mol/L；m_{d} 为烘干土样的质量，g；

氨法和钡法均需要多种试剂，且操作步骤较多，耗时较长；而 MB 法只需要 1 种试剂，且易于操作，耗时较少。

1.3　X 射线衍射试验

将土样过 0.075 mm 的筛，使用粉晶压片法对样品进行 X 射线衍射试验，分析黏性土的矿物成分。为了探究黏土矿物被 MB 溶液饱和后晶层间距的扩张情况，分别将#1 高岭土、#3 伊利石黏土、#5 宁明膨润土、#6 GMZ 膨润土和#7 Wyoming 膨润土用 MB 溶液浸泡 72h 后进行 X 射线衍射(XRD)试验，观察晶层间距的变化规律。试验采用 X'Pert PRO X 射线衍射仪，由荷兰 PANalytical B.V.公司生产。黏土矿物的 d_{001} 衍射峰能够表征晶层间距，而此衍射峰出现在低角度，采用 Cu K_α 射线(λ=0.154 nm；40 kV；50 mA)，使用 0.02°的步长，扫描角度范围为 3°～15°和 5°～80°。

2　结果与讨论

2.1　阳离子交换量

表 3 为 3 种 CEC 测试方法的测试结果，可以看出氨法和钡法的测试结果基本一致，而 MB 法的测试结果有一定的偏差。MB 法与氨法和钡法的结果对比，#1、#2、#3、#4 土样的测试结果偏低，#6 GMZ 膨润土的测试结果相近，但#5 宁明膨润土、#7 Wyoming 膨润土的测试结果明显偏高。

表 3　3 种方法的测试结果

Table 3　Test results of three methods

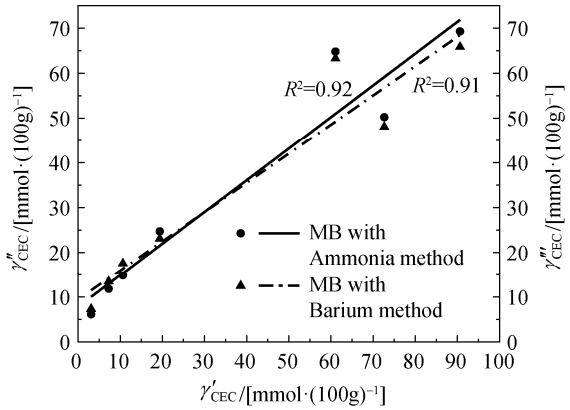
Sample type	Cation exchange capacity (CEC) per 100 g/mmol			d_{001} expansion factor	MB method (after fixing)/mmol
	Ammonia method	Barium method	MB method		
#1 Kaolin	6.15	7.35	3.09		7.68
#2 Red clay	11.85	13.48	7.26		11.98
#3 Illite clay	14.85	17.61	10.63		15.45
#4 Ningming expansive clay	24.75	23.10	19.38		24.46
#5 Ningming bentonite	50.25	48.09	72.66	1.51	48.12
#6 GMZ bentonite	64.80	63.28	61.09	1.00	61.09
#7 Wyoming bentonite	69.30	65.86	90.63	1.43	63.38

图 1 对 3 种方法的测试结果进行了线性拟合。由图 1 可见，氨法和钡法测得的 CEC 值数据点基本重合，一致性较好。MB 法与氨法和钡法存在一定的差别，在高 CEC 时数据点的分散性较大。

为了更直观的从数值上体现 3 种方法的差别，使用图 2 的柱状图比较了 3 种方法测试 CEC 值的结果，从图 2 可以看出，MB 法在低 CEC 值(小于 40 mmol/100 g)的黏性土中测试结果偏低，在高 CEC 值(大于 40 mmol/100 g)的黏性土中测试结果偏高。

2.2　XRD 试验结果

将土样于 105℃烘箱中烘干，取少量干燥粉末进行 XRD 试验，结果见图 3。由图 3 可见，#5 宁明膨润土、#6 GMZ 膨润土和#7 Wyoming 膨润土的蒙脱石含量很高，其余 4 种土样未见明显的蒙脱石衍射峰，表明其蒙脱石矿物含量非常低甚至不含蒙脱石。



Cation exchange capacity of γ'_{CEC}, γ''_{CEC}, γ''_{CEC} are indexed by methylene blue (MB) method, ammonia method, Barium method.

图 1　3 种测试结果的线性关系

Fig. 1　Linear relationship between three methods

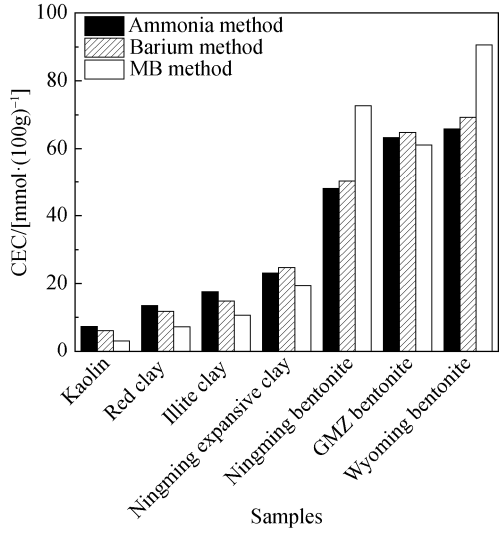


图 2 3 种测试结果的柱状图

Fig. 2 Histogram of three test results

将 MB 溶液浸泡 72 h 后的膨润土、伊利石黏土和高岭土，取至铝盒在 105 ℃烘干、研磨并过 0.075 mm 的筛，取少量干燥粉末进行 XRD 试验，与未饱和的土样进行对比，结果见图 4。由实验结果可知，图 4 中烘干#7 土样中蒙脱石的 d_{001} 约为 1.013 nm，而 MB 溶液饱和后的 d_{001} 扩张到 1.45 nm；图 4 中#5 土样中蒙脱石的 d_{001} 从 1.142 nm 扩张到 1.721 nm；而其他土样 XRD 谱均无明显变化。

利用 XRD 技术分别对#1 土样、#2 土样、#3 土样、#4 土样粉末进行全岩定量分析和黏土矿物分析，结果如表 4。

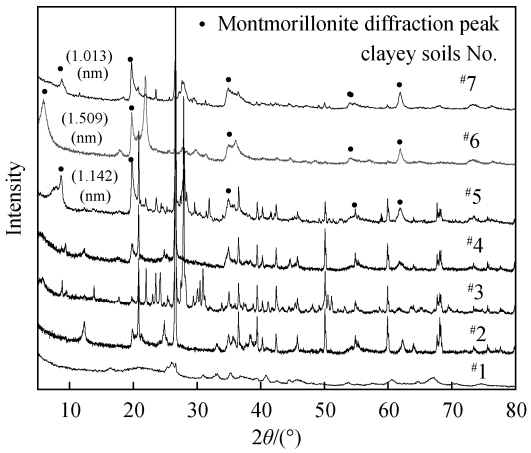


图 3 黏性土 XRD 谱对比

Fig. 3 XRD patterns of clayey soils

从表 4 可以看出#1 高岭土和#2 红黏土的主要黏土矿物成分是高岭石，且黏土矿物含量较高；而#3 伊利石黏土质地不纯，黏土矿物含量较少，但黏土矿物中含量最多的是伊利石，结合表 1 可知，此类土属于黏性土，故命名为伊利石黏土。#4 宁明膨胀土含有伊蒙混层，混层比为 60%，有效的蒙脱石含量约为 30%。根据表 1 中基本物性指标以及图 3 中#4 土样没有明显的蒙脱石衍射峰，可以判断其膨胀性不高，故为膨胀土。

表 4 4 种土样矿物成分分析

Table 4 Mineral compositions analysis of four clayey soils

Samples	Mineral composition and content/%				Mixed-layer ratio/%	Other mineral composition and content/%				
	I/S	Smectite	Illite	Kaolinite	I/S	Quartz	Goethite	Gibbsite	Plagioclase	Dolomite
#1 Kaolin				90.30		9.70				
#2 Red clay				57.68		13.54	16.28	12.64		
#3 Illite clay		4.56	5.5	2.68		33.91			45.15	8.20
#4 Ningming expansive clay	54.12		8	15	60	22.88				

I/S is Illite/Smectite formation.

2.3 MB 分子吸附机理

在黏性土矿物中，高岭石的晶层间距约为 0.72 nm，伊利石的晶层间距约为 1 nm，而蒙脱石的晶层间距为 0.96～2.10 nm。MB 分子是一种有机大分子，形状可以近似为一个矩形，其尺寸为 1.700 nm×0.760 nm×0.325 nm[21]。对于晶层间距较小的高岭石和伊利石，MB 分子只能吸附在矿物表面，但对于晶面层距可以扩张的蒙脱石来说，MB 分子存在 2 种吸附机理，第 1 种是离子交换吸附，亚甲基蓝阳离子与矿物层间的可交换阳离子发生不可逆的离子交换，将层间的离子交换出来；第 2 种为物理吸附，亚甲基蓝阳离子被 van der Waals 力和静电引力吸附在黏土矿物表面[31]。MB 分子会以不同的吸附方式进入层间进行离子交换吸附[21]，常见的吸附方式包括：单层吸附、倾斜吸附和多层吸附。MB 分子吸附会引起晶层间距 d_{001} 不同的扩张，导致晶

层间距和比表面积增大，为离子交换吸附作用提供了更大的空间，也使表面的物理吸附增加。

据此，结合 XRD 试验结果对 MB 法测试黏性土 CEC 的结果进行分析。

2.4　MB 法测试结果分析

由以上研究可知，MB 法测得的#7 Wyoming 膨润土和#5 宁明膨润土的 CEC 值偏大。从图 4 中#5 土样、#7 土样可得，MB 饱和后 d_{001} 衍射峰向左偏移，表明 MB 分子有效地进入了膨润土层间进行离子交换吸附，导致晶层间距增大，并且使 MB 分子对矿物表面的物理吸附增加，导致测试结果较其它 2 种方法偏高。对于#1 土样～#4 土样来说，其主要黏土矿物成分为伊利石或者高岭石，与蒙脱石不同，MB^+只在伊利石和高岭石矿物表面进行离子交换，从而附着在其表面。由式(1)可得 MB 法测试的 CEC 值与黏土颗粒吸附的 MB 分子数量成正比。而 MB 分子是一种有机大分子，最大尺寸面吸附矿物表面的面积约为 1.70 nm×0.76 nm=1.30 nm^2，比普通的无机阳离子尺寸大很多[21]，于是单位面积内矿物表面吸附的 MB 分子数量减少，测得的 CEC 值偏低。

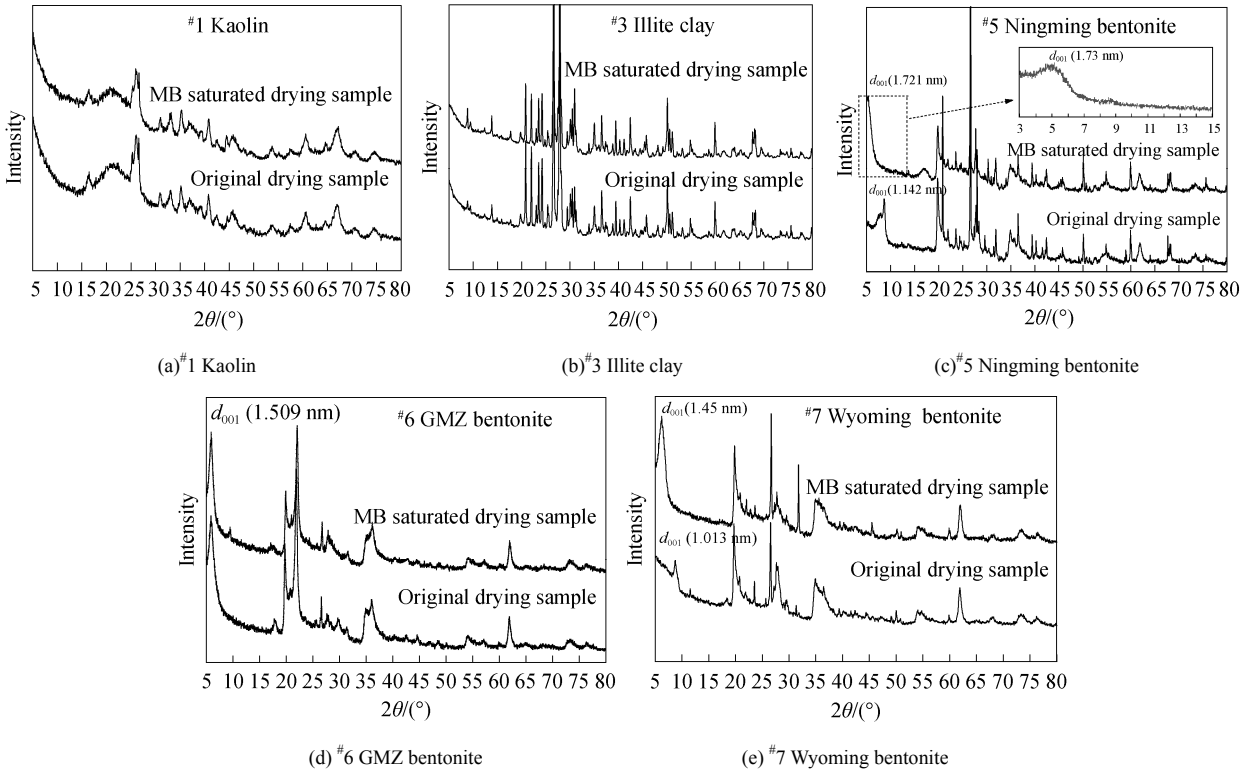


图 4　MB 溶液饱和后 XRD 谱

Fig. 4　XRD patterns after MB solution saturated

对于#6 GMZ 钙基膨润土，其蒙脱石含量也很高，但 3 种方法的测试结果却较为接近。由图 4 中#6 土样可知 MB 分子并未引起#6 GMZ 膨润土晶层间距 d_{001} 的扩张，此时主要是层间阳离子交换吸附，物理吸附占比较小。Cokca 和 Birand[18]、Hang 和 Brindley[21]认为膨润土层间阳离子的类型会影响阳离子交换的程度，对于 2 价离子蒙脱石来说，其膨胀程度明显小于完全分散的一价离子蒙脱石，因此表面物理吸附会显著减少。同样 Neumann 等[32]也发现钙基膨润土在水中分散为较大的颗粒，导致可用于吸附 MB 分子的外表面减少，CEC 值较低。因此，#6 GMZ 钙基膨润土在水中聚集，且分散性较差，MB 法测得的 CEC 值比#5 宁明膨润土、#7 Wyoming 膨润土低。

3　亚甲基蓝测试方法修正

3.1　修正参数的选择

从 2.3 节中 MB 分子的吸附机理可知，MB^+由于离子交换作用进入蒙脱石层间，导致晶层间距 d_{001} 的扩张，而 d_{001} 的扩张又会产生大量的表面物理吸附，导致吸附的 MB^+数量增多，最终导致测得的 CEC 偏大[由式(1)可知，MB 法测试结果与吸附的 MB^+数量成正比]。由上述可知，MB 法的测试结果的偏差是由晶层间距 d_{001} 的变化引起的，于是将

d_{001} 作为修正参数，考虑消除晶层间距 d_{001} 扩张的影响，来修正表面物理吸附的影响，以达到修正 MB 法测试结果的目的。

3.2 MB 法的修正

MB 法在低 CEC 值(小于 40 mmol/100 g)的黏性土中测试结果稍低，而对高 CEC 值(大于 40 mmol/100 g)的黏性土 MB 法测试结果偏差较大。

对于 CEC 小于 40 mmol/100 g 的#1 土样～#4 土样，其矿物成分主要是由伊利石或高岭石组成，MB^+在表面进行离子交换，附着在矿物表面，对此所引起 CEC 值偏差的修正需要进一步探究。对 MB 法测试#1 土样～#4 土样 CEC 的结果与氨法和钡法测试结果的均值进行线性拟合，得出经验公式修正：

$$\gamma_{CEC} = 1.0302 \times \gamma'_{CEC} + 4.4982 \quad (5)$$

使用修正公式修正前人数据的结果见图 7。

对于 CEC 大于 40 mmol/100g 的膨润土，MB 分子进入蒙脱石层间进行离子交换吸附，使晶层间距 d_{001} 扩张，导致测试结果偏大，将测得的 CEC 值除以 d_{001} 的扩张倍数来修正测试结果。经 MB 溶液饱和后，#7 土样中蒙脱石的 d_{001} 由 1.013 nm 扩张至 1.450 nm (图 4 中#7 土样)，晶层间距扩张了 1.43 倍，故#7 土样 CEC 值修正后的结果为 63.38 mmol/100g；#6 土样中蒙脱石的 d_{001} 并未扩张(图 4 中#6 土样)，其扩张倍数为 1，修正后为 61.09 mmol/100g。#5 土样中蒙脱石的 d_{001} 从 1.142 nm 扩张到 1.721 nm (图 4 中#5 土样)，晶层间距扩张 1.51 倍，修正结果为 48.12 mmol/100g；将修正后的结果列于表 3 和图 5 中。由图 5 可见，修正后 MB 法与另外 2 种方法的相关系数高达 0.99，修正效果明显。

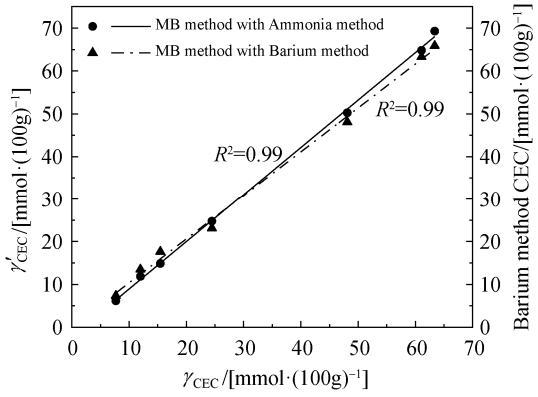


图 5 修正后 MB 法结果与氨法和钡法数据对比

Fig. 5 Comparison of the results of modified MB method with those of ammonia method and barium method

为了证实本研究的修正方法，从 Yukselen 等[17]、Cokca 和 Birand[18]、Wang 等[19]、Taloy[20]以及 Meier 等[33]文献中收集到 78 个样本，对修正前 MB 法和其他方法测得的 CEC 结果进行对比，如图 6 所示。

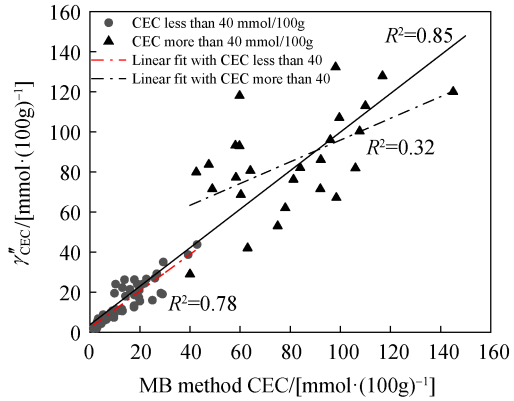


图 6 研究数据比较

Fig. 6 Comparison of previous research data

由图 6 可见，使用最小二乘法对试验结果进行拟合，MB 法与其他方法的总体线性关系数为 0.85。在低 CEC 值范围内线性关系为 0.78，在 CEC 值大于 40 mmol/100 g 时离散性较大，线性关系仅为 0.32。综合已有研究可知，MB 法对于 CEC 值小于 40 mmol/100 g 范围内的黏性土适用性较好，对于 CEC 值大于 40 mmol/100 g 黏性土的适用性较差，与本研究测试结果相同。用本研究的方法进行修正，修正后的结果见图 7；即 CEC 值小于 40 mmol/100 g 的黏性土使用线性拟合的经验公式进行修正；CEC 值大于 40 mmol/100 g 的黏性土，通过消除晶层间距 d_{001} 的变化来修正，修正系数选择#5 土样和#7 土样中蒙脱石 d_{001} 扩张倍数的均值即 1.47。由图 7 的修正结果可见，在低 CEC 值范围内，使用本研究的

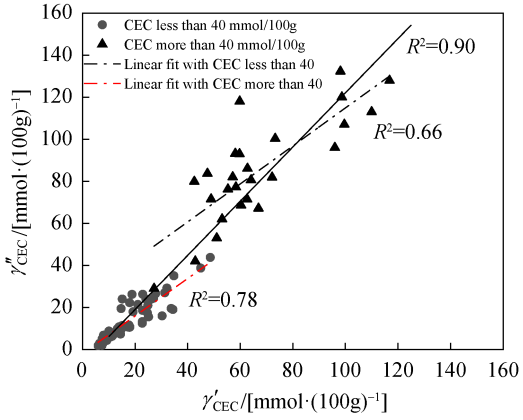


图 7 研究数据修正后 MB 法与其他方法对比

Fig. 7 Comparison of MB method and other methods after revision of previous research data

经验公式修正前人数据后线性关系没有改变，说明 MB 法在低 CEC 值范围内是适用的；高 CEC 值范围内的线性相关系数从 0.32 增加到 0.66，修正之后结果较好；总体范围内线性相关系数从 0.85 增加至 0.90，修正效果明显。

综上所述，使用 MB 法测试黏性土的阳离子交换量在低 CEC 值是适用的，在高 CEC 值时经过适当的修正，可以得到较为准确的结果。

4　结论

1) 氨法和钡法测试 CEC 值结果基本一致；而 MB 法与氨法和钡法对比，在低 CEC 值时测试结果偏低，高 CEC 值时测试结果偏高。

2) 通过 X 射线衍射试验分析亚甲基蓝分子对黏性土的吸附行为，发现 CEC 值小于 40 mmol/100 g 的$^{\#}$1 土样～$^{\#}$4 土样，使用 MB 法测得的 CEC 值偏低；当 CEC 值大于 40 mmol/100 g 时，使用 MB 法测得的 CEC 值偏高。但是对于 GMZ 膨润土来说，由于其层间高价态 Ca^{2+}的作用，使黏性土颗粒聚集，表面物理吸附较少，故测试 CEC 值基本一致。

3) 针对 MB 法测试的偏差，对不同的 CEC 值范围进行修正。当 CEC 值小于 40 mmol/100 g 时，使用线性拟合的经验关系式进行修正；当 CEC 值大于 40 mmol/100 g 时，根据晶层间距 d_{001} 的扩张倍数进行修正。对数据进行修正后，MB 法的线性相关系数达到 0.99，修正效果显著；使用本研究的修正方法对前人文献数据进行修正，修正后的试验数据相关系数达到 0.90，验证了本研究修正方法的可行性。同时验证了使用 MB 法对黏性土的 CEC 值进行测试是适用的。

参考文献：

[1] 高国瑞. 近代土质学[M]. 北京: 科学出版社, 2013.

[2] 陈勇, 邹献中, 卢瑛, 等. 磁力搅拌法改进土壤阳离子交换量测定的研究[J]. 土壤学报, 2020, 57(2): 508–514.
CHEN Yong, ZOU Xianzhong, LU Ying, et al. Acta Pedo Sinica(in Chinese), 2020, 57(2): 508–514.

[3] LY/T 1243-1999. 森林土壤阳离子交换量的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 1999.

[4] 窦蓓蕾, 张沛, 田渭花, 等. 陕西地区土壤阳离子交换量(CEC)测定方法研究[J]. 安徽农学通报, 2015, 21(22): 65–66.
DOU Beilei, ZHANG Pei, TIAN Wei-hua, et al. Anhui Agri Sci Bull(in Chinese), 2015, 21(22): 65–66.

[5] WANG J, YAO Y, CAO J, et al. Enhanced catalysis of K_2CO_3 for steam gasification of coal char by using $Ca(OH)_2$ in char preparation[J]. Fuel, 2010, 89(2): 310–317.

[6] HJ 889-2017土壤 阳离子交换量的测定 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.

[7] 吕海波, 钱立义, 常红帅, 等. 黏性土几种比表面积测试方法的比较[J]. 岩土工程学报, 2016, 38(1): 124–130.
LV Haibo, QIAN Liyi, CHANG Hongshuai, et al. Chin J Geo Engin(in Chinese), 2016, 38(01): 124–130.

[8] HEGYESI N, VAD R T, PUKANSZKY B. Determination of the specific surface area of layered silicates by methylene blue adsorption: The role of structure, pH and layer charge[J]. Appl Clay Sci, 2017, 146: 50–55.

[9] MIYOSHI Y, TSUKIMURA K, MORIMOTO K, et al. Comparison of methylene blue adsorption on bentonite measured using the spot and colorimetric methods[J]. Appl Clay Sci, 2018, 151: 140–147.

[10] ARAB P B, ARAUJO T P, PEJON O J. Identification of clay minerals in mixtures subjected to differential thermal and thermogravimetry analyses and methylene blue adsorption tests[J]. Appl Clay Sci, 2015, 114: 133–140.

[11] PARDO L, CECILIA J A, LOPEZ-MORENO C, et al. Influence of the Structure and Experimental Surfaces Modifications of 2:1 Clay Minerals on the Adsorption Properties of Methylene Blue[J]. Minerals, 2018, 8(8): 359.

[12] 王志增, 李通, 赵秦仪, 等. 托贝莫来石改性及其对亚甲基蓝的吸附性能[J].硅酸盐学报, 2021, 49(6): 1185–1194.
WANG Zhizeng, LI Tong, ZHAO Qinyi, et al. J Chin Ceram Soc, 2021, 49(6): 1185–1194.

[13] YUAN W, LI J X, LI Z H, et al. A strength reduction method based on the Generalized Hoek-Brown (GHB) criterion for rock slope stability analysis[J]. Computers Geotech, 2020, 117, 103240.

[14] 李铭哲, 郑水林, 孙志明, 等. 含石灰水热条件下硅藻土微结构演化及其对亚甲基蓝吸附性能的影响[J]. 硅酸盐学报, 2020, 48(4): 567–576.
LI Mingzhe, ZHENG Shuilin, SUN Zhiming, et al. J Chin Ceram Soc, 2020, 48(4): 567–576.

[15] 刘建红, 贾志刚, 李圣标, 等. 锰氧化物修饰铁酸钴纳米棒对亚甲基蓝的吸附性能[J]. 硅酸盐学报, 2015, 43(5): 678–684.
LIU Jianhong, JIA Zhigang, LI Shengbiao, et al. J Chin Ceram Soc, 2015, 43(5): 678–684.

[16] FAIRBAIRN P E. Liquid Limit and Dye Adsorption[J]. Clay Minerals, 1957, 3(17): 129–136.

[17] YUKSELEN Y, Kaya A. Suitability of the methylene blue test for surface area, cation exchange capacity and swell potential determination of clayey soils[J]. Eng Geo, 2008, 102(1): 38–45.

[18] COKCA E, BIRAND A. Determination of Cation Exchange Capacity of Clayey Soils by the Methylene Blue Test[J]. Geotech Testing J, 1993, 16(4): 518–524.

[19] WANG M K, WANG S L, WANG W M, et al. Rapid Estimation of Cation-Exchange Capacities of Soils and Clays with Methylene Blue Exchange[J]. Soil Sci Soc Amer J, 1996, 60(1): 138–141.

[20] TAYLOR R K. Cation exchange in clays and mudrocks by methylene blue[J]. J Chem Tech Biotech: Chem Tech, 1985, 35(4): 195–207.

[21] HANG P T, BRINDLEY G W. Methylene Blue Absorption by Clay Minerals. Determination of Surface Areas and Cation Exchange Capacities (Clay-Organic Studies XVIII)[J]. Clays Clay Miner, 1970, 18(4): 203–212.

[22] LI Z H, WANG C J, JIANG W, et al. Intercalation of Methylene Blue in a High-Charge Calcium Montmorillonite — An Indication of Surface Charge Determination[J]. Adsorption Sci Tech, 2010, 28(4): 297–312.

[23] BUJDAK J, LYI N, KANEKO Y, et al. Molecular orientation of methylene blue cations adsorbed on clay surfaces[J]. Clay Miner, 2003, 38(4): 561–572.

[24] 闫智超, 王海玲, 孙德尚, 等. 钠基膨润土插层改性的微结构与吸附机理[J]. 环境工程学报, 2016, 10(9): 4879–4886.
YAN Zhichao, WANG Hailing, SUN Deshang, et al. Chin J Environ Engin(in Chinese), 2016, 10(9): 4879–4886.

[25] 刘晓东, 罗太安, 朱国平, 等. 缓冲/回填材料——内蒙古高庙子膨润土性能研究[J]. 中国核科技报告, 2007(2): 140–156.
LIU Xiaodong, LUO Taian, ZHU Guoping, et al. Chin Nuclear Sci Tech Rep(in Chinese), 2007(2): 140–156.

[26] VILLAR M V. Water retention of two natural compacted bentonites[J]. Clays Clay Miner, 2007, 55 (3): 311–322.

[27] IWASAKI T, WATANABE T. Distribution of Ca and Na Ions in dioctahedral smectites and interstratified dioctahedral mica/smectites[J]. Clays Clay Miner, 1988, 36(1): 73–82.

[28] CHIAPPONE A, MARELLO S, SCAVIA C, et al. Clay mineral characterization through the methylene blue test: comparison with other experimental techniques and applications of the method[J]. Canad Geotech J, 2004, 41(6): 1168–1178.

[29] DZG 93-06非金属矿物化性能测试规程[S]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1993.

[30] GB/T 50123-2019土工试验方法标准[S]. 北京: 中国计划出版社, 2019.

[31] YENER N, BICER C, ONAL M, et al. Simultaneous determination of cation exchange capacity and surface area of acid activated bentonite powders by methylene blue sorption[J]. Appl Surf Sci, 2012, 258(7): 2534–2539.

[32] NEUMANN M G, GESSNER F, SCHMITT C C, et al. Influence of the Layer Charge and Clay Particle Size on the Interactions between the Cationic Dye Methylene Blue and Clays in an Aqueous Suspension[J]. J Colloid Inter Sci, 2002, 255(2): 254–259.

[33] MEIER L P, KAHR G. Determination of the Cation Exchange Capacity (CEC) of Clay Minerals Using the Complexes of Copper (II) Ion with Triethylenetetramine and Tetraethylenepentamine[J]. Clays Clay Miner, 1999, 47(3): 386–388.