

高庙子膨润土胶体的基本性质

王凯峰¹, 林志茂¹, 杨颀维¹, 王春丽², 王东文³,
刘福强³, 张 灏³, 刘春立^{1,*}

1. 北京分子科学国家实验室, 放射化学与辐射化学重点学科实验室, 北京大学 化学与分子工程学院, 北京 100871;

2. 环境保护部 核与辐射安全中心, 北京 100082;

3. 中国工程物理研究院 材料研究所, 四川 绵阳 621907

摘要: 在高放废物处置库的演化过程中, 地下水侵蚀缓冲回填材料膨润土会产生胶体。因此, 有效提取膨润土胶体并表征其性质, 对理解胶体对放射性核素迁移行为的影响具有重要意义。本工作以备选缓冲回填材料内蒙古高庙子膨润土和去离子水为实验材料, 通过沸热分散方法提取膨润土胶体, 并借助多种表征方法研究了膨润土胶体的性质。X 射线粉末衍射和高分辨透射电子显微镜测试结果表明, 膨润土胶体的主要成分为蒙脱石; 动态光散射仪测试分析结果显示, 膨润土胶体的水合动力学直径为 94 nm, zeta 电位为 -45 mV, 具有较好的稳定性; 原子力显微镜测试结果表明, 膨润土胶体的平均粒径和高度分别为 (90 ± 27) nm 和 (16.6 ± 2.6) Å ($1 \text{ Å} = 0.1 \text{ nm}$), 且单片层膨润土胶体主要以附着双层和三层水分子的形式存在; 电位滴定技术测得膨润土胶体的零电荷点的 pH 平均值约为 9.9。

关键词: 高庙子膨润土; 胶体提取; 表征

中图分类号: O648.1; TL942.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2018)03-0189-07

doi: 10.7538/hhx.2018.40.03.0189

Basic Properties of Gaomiaozi Bentonite Colloids

WANG Kai-feng¹, LIN Zhi-mao¹, YANG Zhuan-wei¹, WANG Chun-li²,
WANG Dong-wen³, LIU Fu-qiang³, ZHANG Hao³, LIU Chun-li^{1,*}

1. Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Fundamental Science Laboratory on Radiochemistry & Radiation Chemistry, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Nuclear and Radiation Safety Center, Ministry of Ecology and Environment
of the People's Republic of China, Beijing 100082, China;

3. Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, China

Abstract: In the evolution of high-level radioactive waste repository, colloids will be produced when groundwater contacts the bentonite which is used as the buffer and backfill material in the near field of the repository. Therefore, extraction and characterization of the bentonite colloids are of great importance for understanding the diffusion and migration behavior.

收稿日期: 2017-06-05; **修订日期:** 2017-09-25

基金项目: 高放射性废物处置特别基金资助项目(2007-840, 2012-851); 国家自然科学基金资助项目(NSFC No. U1530112, 11475008, 11075006, 91026010)

作者简介: 王凯峰(1989—), 男, 陕西西安人, 硕士研究生, 应用化学专业, E-mail: wangkaifeng@pku.edu.cn

*** 通信联系人:** 刘春立(1964—), 男, 河南郑县人, 博士, 教授, 博士生导师, 从事环境放射化学研究, E-mail: liucl@pku.edu.cn

iors of key radionuclides. In this paper, Gaomiaozi bentonite and deionized water were used and boiling dispersion method was developed to extract bentonite colloids, and multiple analytical techniques were used to characterize the properties of the colloids. X-ray diffraction (XRD) analysis shows that the main mineralogical composition of the colloids is montmorillonite, which is confirmed by high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) information. The average equivalent circle diameter and zeta potential of the colloids are obtained as 94 nm and -45 mV respectively by dynamic light scattering (DLS), suggesting that the colloids have good stability. Atomic force microscopy (AFM) results show that the mean diameter and height of bentonite colloids are (90 ± 27) nm and (16.6 ± 2.6) Å (1 Å = 0.1 nm) respectively and the 2/3-layer hydrate exhibits the most ordered layer stacking. The average pH_{PZC} of the bentonite colloids is around 9.9 from the results of acid-base titrations.

Key words: Gaomiaozi bentonite; colloid extraction; characterization

我国拟在 21 世纪中叶建造高放废物地质处置库,计划使用高庙子膨润土作为缓冲回填材料^[1]。科学界普遍认为,地下水中胶体对放射性核素的迁移会造成很大的影响^[2-5]。在地质处置库实际运行阶段,地下水自围岩裂隙侵至缓冲回填材料时,由于水合、溶胀、挤压等作用会释出膨润土胶体。地下水中胶体的粒径、稳定性及与核素间的相互作用等是地下水中胶体对核素迁移的主要影响因素^[5-6],因此,有效地提取膨润土胶体并表征其性质对理解地下水中放射性核素的扩散和迁移具有重要意义。

文献^[7-8]认为胶体材料(一维直径在 1 nm ~ 1 μm 的颗粒物)是环境污染物的重要载体之一。大部分胶体表面均带电。造成表面带电性的主要原因有:(1) 表面化学反应(二氧化硅、纤铁矿等);(2) 固相表面晶格缺陷和同晶置换(硅铝酸盐);(3) 吸附离子。研究表明,地下含水体系水文化学性质的改变(离子浓度、pH 值等)和物理扰动(雨水的渗入、人工抽水等)均会诱生一定量的胶体,特别是在高放废物地质处置库关闭后的监管过程中^[9]。一般而言,胶体在地下水中的迁移与胶体的粒径和表面性质有关。若胶体的粒径比围岩中的孔隙或裂隙的尺度大,则胶体的扩散和迁移会因受到空间限制而被阻止;反之,则胶体将随地下水运动的作用发生扩散和迁移。若胶体所带电荷与周围介质表面所带电荷的电性相反,胶体将有可能在这些基质表面上聚集,其扩散和迁移将受到拖滞;反之,电荷的排斥作用将加速胶体的扩散和迁移。

目前,国际上主要以膨润土和去离子水/地下水/电解质溶液为实验材料提取膨润土胶体,并借

助多种表征方法研究膨润土胶体的性质^[10-14]。德国卡尔斯鲁厄理工学院(Karlsruhe Institute of Technology)的 Norrfors 等^[10]采用 X 射线粉末衍射(XRD)技术和光子相关光谱(PSC)技术研究了不同粒径 MX-80 膨润土胶体的矿物组成和稳定性。韩国原子能研究机构(Korea Atomic Energy Research Institute)的 Baik 等^[11]采用电位滴定技术和动态光散射(DLS)技术研究了不同 pH 和离子强度条件下庆尚北道膨润土胶体的表面电荷性质和稳定性。北京大学杨颀维等^[15]采用动态光散射和扫描电子显微镜(SEM)技术对比研究了超声振荡和沸热分散方法提取的高庙子膨润土胶体的粒径分布和稳定性。然而,到目前为止,有关高庙子膨润土胶体的矿物组成、形貌特征和表面电荷性质的研究尚未见报道。

本工作拟以内蒙古高庙子膨润土和去离子水为实验材料,通过沸热分散方法提取膨润土胶体,并借助多种表征方法研究其性质。用 XRD 和高分辨透射电子显微镜(HRTEM)测试膨润土胶体矿物成分;利用原子力显微镜(AFM)和 DLS 测试膨润土胶体的粒径分布和形貌特征;采用电位滴定实验测试胶体膨润土的表面电荷性质。这些工作的开展有望为后续开展膨润土胶体对放射性核素影响的研究提供帮助。

1 实验部分

1.1 材料和仪器

NaOH、HCl 为市售分析纯。以内蒙古高庙子矿区Ⅲ号矿床的膨润土和去离子水(18.2 MΩ · cm)为实验材料开展所有相关研究。该膨润土的阳离子交换容量为 34.86 mmol/100 g,蒙脱石质

量分数在 52% 左右,为典型的钠基膨润土^[15]。膨润土胶体提取实验按照文献[15]所提供的方法。将 15.0 g 原状高庙子膨润土浸泡于 3.0 L 去离子水中,沸热分散 2 h。将浑浊液静置 1 周后,离心后移取上清液(10 000 r/min;10 min;室温)。

Nano ZS90 动态光散射仪, Malvern Instruments 公司; T70 自动电位滴定仪, Mettler Toledo 公司; D/max-rB X 射线粉末衍射仪, 带 Sol-X 能量色散探测器, 日本理学公司; 带 X 射线能量散射谱(EDS)的 JEM-2100F 场发射高分辨透射电子显微镜, JEOL Ltd.; Dimension Icon 原子力显微镜 (Atomic Force Microscope, AFM), Bruker 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 水合动力学直径测定 将 1.0 mL 膨润土胶体悬浮液注入聚苯乙烯样品池中。在 20 ℃ 下平衡 2 min 后,采用动态光散射仪测量其扩散系数(D),通过 Stokes-Einstein 方程计算该膨润土胶体的水合动力学直径。计算公式如下:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_h}$$

其中: D 为扩散系数, m^2/s ; k 为玻尔兹曼常数, J/K ; η 为溶剂粘度系数, $\text{N} \cdot \text{s}/\text{m}^2$; R_h 为水合动力学半径, m ; T 为绝对温度, K 。

1.2.2 电位滴定实验 在室温及氮气氛围保护下,采用自动电位滴定仪进行膨润土胶体的表面电荷测定。先用 0.095 mol/L NaOH 溶液滴定至 $\text{pH} \approx 11.0$,然后用 0.092 mol/L HCl 溶液滴定至 $\text{pH} = 2.0$ 。表面质子过剩量 $Q(\text{mol/g})$ 参照 Rozalén^[14]介绍的方法计算,计算公式如下:

$$Q = c_a - c_b - c(\text{H}^+) + c(\text{OH}^-)$$

式中: c_a 和 c_b 分别为滴定用酸和碱的浓度, $c(\text{H}^+)$ 和 $c(\text{OH}^-)$ 分别为 H^+ 和 OH^- 的平衡浓度, mol/L 。

1.2.3 形貌测量 将两滴膨润土胶体悬浮液滴在干净的云母片层上(约 1.0 cm^2),待干燥后,采用轻敲模式的 AFM 在室温下观测胶体的形貌特征。通过胶体的重均高度 $S(A)$ 和数均高度 $N(A)$ 计算其分散性,计算公式如下:

$$S(A) = \frac{\sum_i n_i A_i^2}{\sum_i n_i A_i}$$
$$N(A) = \frac{\sum_i n_i A_i}{\sum_i n_i}$$

其中: n_i 表示胶体的数目; A_i 表示每个胶体的高

度, $\text{\AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm}$)。

1.2.4 矿物组成和结构鉴定 将 20.0 mL 的膨润土胶体悬浮液移至干净的玻璃瓶中,放入冰箱中低温冷冻后进行真空干燥获得膨润土胶体固相样品,在低氧条件下,采用配有能量色散探测器的 XRD 测试固相样品的矿物组成。得到的实验数据由 MDI Jade 6.0 软件处理,用 ICDD PDF-2 晶体衍射标准卡片库的图谱数据对谱峰进行比对。将一滴膨润土胶体悬浊液滴加到镀碳铜网上(300 目)并置于手套箱中干燥。采用场发射高分辨透射电子显微镜在 200 kV 加速电压下测试胶体的化学组成,用 OSIS CANTEGA CCD 相机采集高分辨电镜图像。

2 结果与讨论

2.1 矿物组成和结构

图 1 为高庙子膨润土胶体的 XRD 谱图。不同符号代表不同组成矿物的特征峰及其相应的 ICDD 标准卡片编号。通过 MDI Jade 6.0 软件处理分析,拟合得到的膨润土胶体的不同矿物组成比例如下:蒙脱石质量分数(w)在 97% 左右,仅含有少量的方石英和盐岩($w \approx 3\%$)。已有的研究^[10, 16]表明,采用 MX-80 和 FEBEX 膨润土提取胶体时,静置和离心方法可除去悬浊液中大的颗粒物和一些副产物(方石英、长石和石英等),MX-80 和 FEBEX 膨润土胶体的主要矿物组成为蒙脱石,这与高庙子膨润土胶体成分基本一致。2 θ 角在 7° 和 28° 左右有强度高且较宽的衍射峰,图谱拟合归其为蒙脱石的(001) 和(004) 晶面特征峰,XRD 谱图中(001) 晶面衍

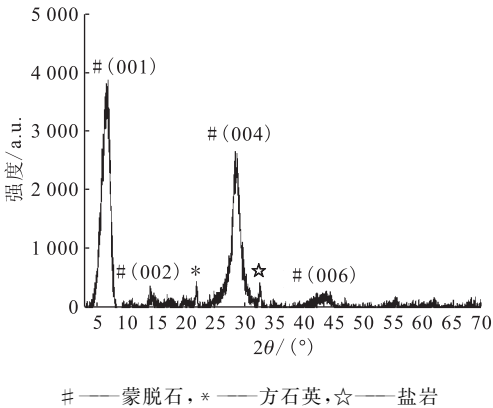


图 1 高庙子膨润土胶体的 XRD 谱图
Fig. 1 X-ray powder diffraction patterns of bentonite colloids

射峰的位置和宽度与蒙脱石(001)晶面的水分子层数有关^[17]。此外,蒙脱石(002)和(006)晶面衍射强度较低。

采用 HRTEM 对膨润土胶体进行能谱、高分辨结构图像和电子衍射测定,结果示于图 2。图 2(a)为膨润土胶体的 TEM 图像,图 2(b)、(d)分别为图 2(a)圆圈内区域胶体的 EDS 分析结果和电子衍射标定结果,该区域为晶体。该晶

体所含元素包括 O、Al、Si、K、Fe、Ca、Cu 和 C (Cu 和 C 源于铜网和超薄碳膜),其结构式为 $K_{0.40}(Al_{0.75}Fe_{0.08}Ca_{0.02})(Si_{2.73}Al_{1.27})O_{10}(OH)_2$ 。图 2(c)为膨润土胶体高分辨电子显微结构图像,根据比例尺长度获知该区域层间距为 3.4 Å,与 ICCD 标准卡片中的 Montmorillonite(PDF # 13-0259)数据相匹配,证明该衍射区域的单矿为蒙脱石。

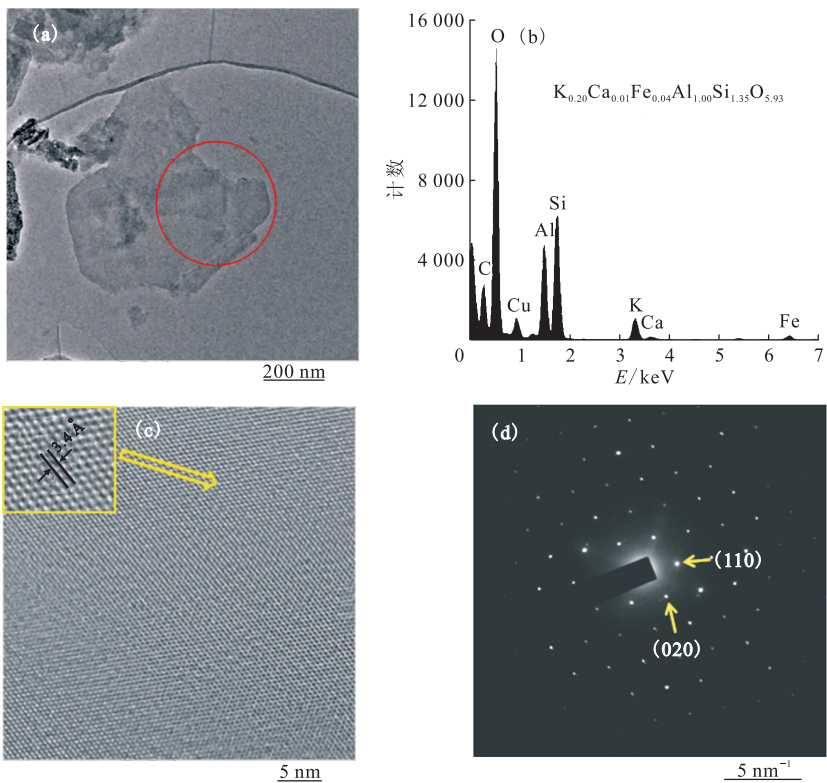


图 2 膨润土胶体的 TEM 图像(a)、图(a)中圆圈区域胶体 EDS 分析结果(b)、胶体高分辨电子显微结构图像(c)和图(a)中圆圈区域胶体电子衍射图(SAED)(晶带轴:001)(d)
Fig. 2 TEM macrograph(a) of bentonite colloids, EDS analysis(b) according to circle area in Fig. 2(a), HRTEM macrograph(c), SAED pattern(d) according to circle area in Fig. 2(a) (zone axis: 001)

2.2 粒径分布和形貌

膨润土胶体的粒径分布结果示于图 3。由图 3可知,其平均粒径为 94 nm,尺寸分布范围为 34~356 nm,分散系数(P. D. I)为 0.192。分散系数代表粒子在体系中的均一程度,是粒径表征的一个重要参数。一般来说,P. D. I 介于 0.08~0.70 表示体系分散程度适中。P. D. I>0.70 表示粒径分布范围比较宽。从测试结果来看,膨润土胶体样品分散较好。Albarran 等^[12]采用静态和动态水流法提取的 FEBEX 膨润土胶体的粒径主要分布在 50~100 nm,与本工作的粒径范围差

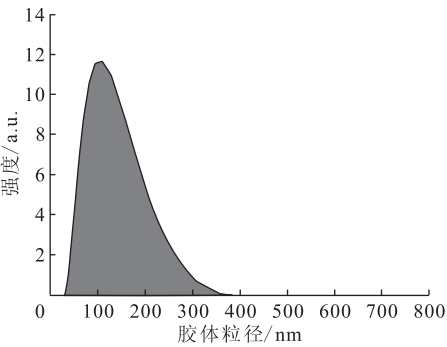


图 3 膨润土胶体的粒径分布图
Fig. 3 DLS image of bentonite colloids

别较大,其原因有待进一步研究。Norrfors等^[10]采用不同离心时间或离心速率获得了不同尺寸范围的MX-80 膨润土胶体粒子。

图 4(a)为膨润土胶体的 AFM 图。从图 4(a)可看出,胶体基本上是独立均匀地分布在基底上的,呈无规则形状。图 4(b)、(d)分别为膨润土胶体的纵断面图(沿图 4(a)中线的纵断面)和高度统计图($N=260$)。膨润土胶体的高度指吸附或不吸附水分子的蒙脱石片层高度,可通过纵断面图来测量单个膨润土胶体的高度。高度统计结果显示,膨润土胶体的平均高度为 $(16.6 \pm 2.6) \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$),分布范围

为 $9.4 \sim 23.2 \text{ \AA}$ 。有研究表明,不吸附水分子的单片层蒙脱石胶体高度为 $9.7 \sim 10.2 \text{ \AA}$,吸附单层水分子的高度为 $11.6 \sim 12.9 \text{ \AA}$,吸附双层水分子的高度为 $14.9 \sim 15.7 \text{ \AA}$,吸附三层水分子的高度为 $18.0 \sim 19.0 \text{ \AA}$ ^[18-20]。膨润土胶体高度范围在 $14.9 \sim 19.0 \text{ \AA}$ 的胶体占胶体总数的 73.5%,表明单片层的膨润土胶体主要是以吸附双层和三层水分子的形式存在,而不吸附或吸附单层水分子的膨润土胶体的数量较少。膨润土胶体的粒径分布示于图 4(c)。粒径统计结果显示,膨润土胶体的平均粒径为 $(90 \pm 27) \text{ nm}$ ($N=260$),与 DLS 测试结果(图 3)基本一致。

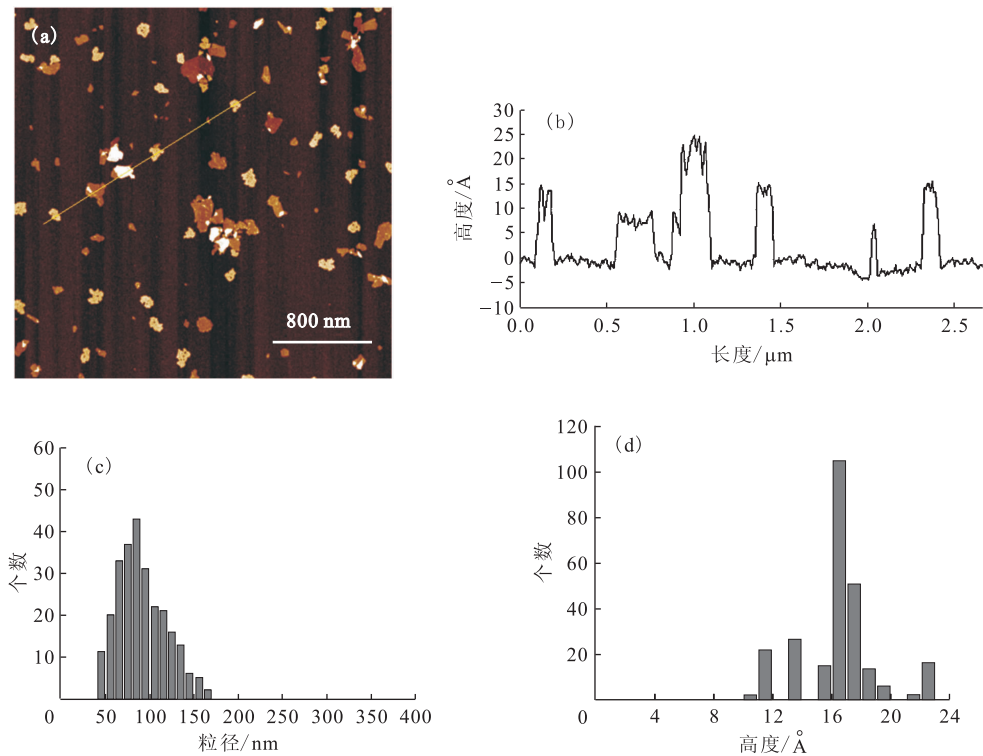


图 4 膨润土胶体的 AFM 图像(a)、纵断面图(沿图 4(a)中线的纵断面)(b)、粒径分布图($N=260$)(c)和高度统计图($N=260$)(d)

Fig. 4 AFM image of bentonite colloids(a), section analysis(b) according to the line in Fig. 4(a), particle size distributions determined by AFM measurement($N=260$)(c), and height histogram from AFM measurement($N=260$)(d)

2.3 表面电荷

图 5 为膨润土胶体在不同浓度背景电解质溶液(0.001、0.01、0.1 mol/L 的 NaCl 溶液)条件下的酸碱滴定曲线。由图 5 可知:当 $\text{pH} < 9.7$ 时,膨润土胶体表面吸附质子而带正电荷;当 $\text{pH} > 10.0$ 时,膨润土胶体表面因释出质子而带负电荷,其零电荷点(PZC)的 pH 平均值约为 9.9,随着背

景电解质浓度从 0.001 mol/L 增加至 0.1 mol/L, pH_{PZC} 从 10.0 降至 9.7。对于一般氧化物如 TiO_2 、 Al_2O_3 等而言,其 pH_{PZC} 基本不受离子强度的影响,即不同离子强度条件下的滴定曲线交叉于相同 pH 处^[21-22]。而膨润土胶体在不同浓度背景电解质溶液条件下的滴定曲线往往是近乎平行的,且随着离子强度的增大,其 pH_{PZC} 逐渐降低。目

前,公开发表的文献^[11, 23-26]有关膨润土胶体零电荷点数值不尽一致,且高庙子膨润土胶体的测量值均高于文献中的值(3.4~8.2)。表征胶体表面电学性质的另一个重要理化参数为 zeta 电位。zeta 电位的数值与胶体的稳定性有关,其正负值代表胶体表面双电层所带电荷的类型。文献[27]报道的膨润土胶体的 zeta 电位一般在-50~-30 mV,且基本上不随溶液 pH 值的变化而变化。本工作测得的高庙子膨润土胶体的 zeta 电位为-45 mV,说明该胶体具有较好的稳定性。

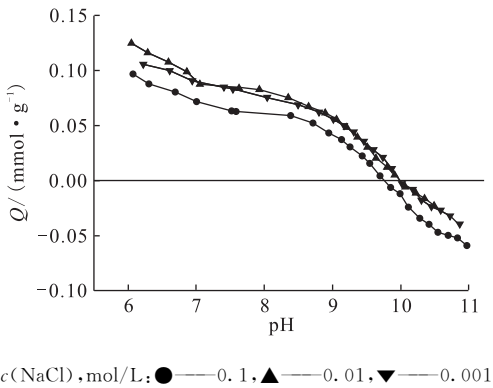


图 5 不同离子强度条件下膨润土胶体的表面质子过剩随溶液 pH 的变化图

Fig. 5 Surface proton excess of bentonite colloids as function of pH at variable ionic strengths

3 结 论

膨润土胶体的粒径分布、表面电荷、矿物组成及其与核素间的相互作用等是地下水中膨润土胶体影响核素扩散和迁移的主要因素,研究膨润土胶体的性质是研究其对核素扩散和迁移影响的基础。本工作采用沸热分散法提取了高庙子膨润土胶体,并借助 DLS、AFM、XRD、HRTEM 等多种表征技术研究了高庙子膨润土胶体的粒径分布、形貌特征、矿物组成和表面带电性质。结果表明,高庙子膨润土胶体的 zeta 电位数值为-45 mV,稳定性较好;主要成分为蒙脱石;零电荷点的 pH 平均值约为 9.9;平均粒径和高度分别为(90±27) nm 和(16.6±2.6) Å;单片层的膨润土胶体主要以附着双层和三层水分子的形式存在。

参考文献:

[1] Pusch R. Highly compacted sodium bentonite for isolating rock-deposited radioactive-waste products[J].

Nucl Technol, 1997, 45: 153-157.
[2] Kersting A B, Efurd D W, Finnegan D L, et al. Migration of plutonium in ground water at the Nevada Test Site[J]. Nature, 1999, 397: 56-59.
[3] Mori A, Alexander W R, Geckeis H, et al. The colloid and radionuclide retardation experiment at the Grimsel Test Site: influence of bentonite colloids on radionuclide migration in a fractured rock[J]. Colloids Surf, A, 2003, 217: 33-47.
[4] Novikov A P, Kalmykov S N, Utsunomiya S, et al. Colloid transport of plutonium in the far-field of the Mayak Production Association, Russia[J]. Science, 2006, 314: 638-641.
[5] Faure M H, Sardin M, Vitorge P. Transport of clay particles and radioelements in a salinity gradient: experiments and simulations[J]. J Contam Hydrol, 1996, 21: 255-267.
[6] Ryan J N, Elimelech M. Colloid mobilization and transport in groundwater [J]. Colloids Surf, A, 1996, 107: 1-56.
[7] Lapworth D J, Stolpe B, Williams P J, et al. Characterization of suboxic groundwater colloids using a multi-method approach[J]. Environ Sci Technol, 2013, 47(6): 2554-2561.
[8] Wilkinson K J, Lead J R. Environmental colloids and particles: behaviour, structure and characterization[M]//Lead J R, Wilkinson K J. Environmental colloids and particles: current knowledge and future developments. New York: Wiley, 2007: 1-15.
[9] McDowellboyer L M. Chemical mobilization of micron-sized particles in saturated porous-media under steady flow conditions[J]. Environ Sci Technol, 1992, 26: 586-593.
[10] Norrfors K K, Bouby M, Heck S, et al. Montmorillonite colloids I: characterization and stability of dispersions with different size fractions[J]. Appl Clay Sci, 2015, 114: 179-189.
[11] Baik M H, Lee S Y. Colloidal stability of bentonite clay considering surface charge properties as a function of pH and ionic strength[J]. J Ind Eng Chem, 2010, 16: 837-841.
[12] Albarran N, Degueldre C, Missana T, et al. Size distribution analysis of colloid generated from compacted bentonite in low ionic strength aqueous solutions[J]. Appl Clay Sci, 2014, 95: 284-293.
[13] Cadene A, Durand-Vidal S, Turq P, et al. Study of individual Na-montmorillonite particles size, morphology, and apparent charge[J]. J Colloid Inter-

- face Sci, 2005, 285: 719-730.
- [14] Rozalén M, Brady P V, Huertas F J. Surface chemistry of K-montmorillonite: ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics[J]. J Colloid Interface Sci, 2009, 333: 474-484.
- [15] 杨颢维,王凯峰,刘春立. 缓冲回填材料膨润土胶体的提取与分析[J]. 核化学与放射化学, 2015, 37(6): 463-468.
- [16] Missana T, Alonso U, Turrero M J. Generation and stability of bentonite colloids at the bentonite/granite interface of a deep geological radioactive waste repository[J]. J Contam Hydrol, 2003, 61: 17-31.
- [17] Ferrage E, Lanson B, Sakharov B A, et al. Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental X-ray diffraction patterns: Part I: montmorillonite hydration properties[J]. Am Mineral, 2005, 90: 1358-1374.
- [18] Cases J M, Berend I, Besson G, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water-vapor by homoionic montmorillonite 1: the sodium-exchanged form[J]. Langmuir, 1992, 8: 2730-2739.
- [19] Berend I, Case J M, Francois M, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water-vapor by homoionic montmorillonites 2: the Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ exchanged forms[J]. Clays Clay Miner, 1995, 43: 324-336.
- [20] Cases J M, Berend I, Besson G, et al. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite 3: the Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms[J]. Clays Clay Miner, 1997, 45: 8-22.
- [21] Tombacz E, Szekeres M. Interfacial acid-base reactions of aluminum oxide dispersed in aqueous electrolyte solutions 1: potentiometric study on the effect of impurity and dissolution of solid phase[J]. Langmuir, 2001, 17: 1411-1419.
- [22] Szekeres M, Tombacz E. Surface charge characterization of metal oxides by potentiometric acid-base titration, revisited theory and experiment[J]. Colloids Surf, A, 2012, 414: 302-313.
- [23] Tombacz E, Szekeres M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes[J]. Appl Clay Sci, 2004, 27: 75-94.
- [24] Rozalén M, Brady P V, Huertas F J. Surface chemistry of K-montmorillonite: ionic strength, temperature dependence and dissolution kinetics[J]. J Colloid Interface Sci, 2009, 333: 474-484.
- [25] Cao X, Chen Y, Zhang Y, et al. Study and modeling surface charge characteristics of montmorillonite[J]. J Func Mater, 2016, 47: 4152-4156.
- [26] Ijagbemi C O, Baek M H, Kim D S. Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions[J]. J Hazard Mater, 2009, 166: 538-546.
- [27] Thomas F, Michot L J, Vantelon D, et al. Layer charge and electrophoretic mobility of smectites[J]. Colloids Surf, A, 1999, 159(2-3): 351-358.