

文章编号: 1000-6524(2003)04-0397-04

几种常见矿物的接触角测定及其讨论

陆现彩¹, 侯庆锋², 尹琳¹, 赵连泽¹, 刘显东¹

(1. 南京大学地球科学系 江苏省凹凸工程技术研究中心, 江苏南京 210093;

2. 江苏省表面工程技术研究中心, 江苏南京 210093)

摘要: 为了评价矿物表面与特征液体的界面能量, 分别测定了长石、石英、黑云母、方解石、萤石和黄铁矿等7种常见矿物与水、正庚烷和正丁醇的接触角, 并计算了相应的表面自由能。结果表明同一矿物不同结晶面(晶面)的接触角有一定的差异, 这一差异与矿物结构面上原子种类和相对含量差异有一定的对应关系。

关键词: 接触角; 矿物; 结晶学; 表面自由能

中图分类号: O552.4⁺21; P573

文献标识码: A

Measurement of contact angles of several common minerals and its discussion

LU Xian_cai¹, HOU Qing_feng², YIN Lin¹, ZHAO Lian_ze¹ and LIU Xian_dong¹

(1. Research Center of Attapulgite Clay Engineering and Technology, Department of Earth Sciences, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 2. Research Center of Surface and Interface Chemical Engineering Technology, Nanjing 210093, China)

Abstract: In this paper, the contact angles between common minerals and water, n-heptane and n-butanol are reported. Seven common minerals, i. e., quartz, biotite, fluorite, pyrite, calcite, microcline and perthite, were polished and measured, and the surface free energies were calculated based on the Young's Equation. The results indicate that most of the crystalline planes are partially wetted by water and fully wetted by n-heptane and n-butanol. Furthermore, the heterogeneity between different crystalline planes is found, which could be attributed to the distinctive density of atoms of different elements as shown from the crystalline lattices. The data obtained and the viewpoint held in this paper will be helpful to understanding the interface process between the mineral and the liquid phase.

Key words: contact angle; mineral; crystallography; surface free energy

矿物的表面自由能与矿物的润湿性、吸附性和界面动力学特征等均有直接的关系, 例如: 矿物填料与基体之间的结合强度与产品属性密切相关(Wang *et al.*, 1991; 胡东红等, 1998); 在石油污染防治和地下水污染研究中需要考虑有机污染物与矿物碎屑间的结合强度, 矿物的表面自由能是关键参数(Garcia *et al.*, 1998; 武晓峰等, 2000; Buckley & Lord, 2003); 微粒状矿物材料的分散与凝聚行为受控于界面力作用(董莲叶等, 1999), 界面力实际上是表面自由能的外在表现, 这对于矿业浮选、非金属矿物的提纯分离等工艺有着重要意义(Prestidge & Ralston, 1996; Kelebek & Yoruk, 2002), 对于认识粉尘污染也有着积极作用(董发勤等, 1999); 同时矿物

的表面自由能还是矿物改性效果的一个重要量度和表征(Gonzalez_Martin *et al.*, 1996)。

然而矿物表面自由能的直接测定还是一个难题, 针对不同属性的矿物材料尚无通用的实验室方法, 其中通过测定不同液体在矿物表面的接触角可以间接计算出表面的自由能, 对于粉末样品和平整表面的接触角测定方法和相关仪器的开发在近年来已达到非常成熟的水平(何金田等, 1995; 籍延坤等, 2002)。对于高比表面积的多孔材料还可以通过N₂吸附等温线的解析进行计算(Paul *et al.*, 1997; 陆现彩等, 2003)。虽然矿物表面自由能研究, 特别是通过接触角的测定和Young方程计算自由表面能的工作多有报道(Myers,

收稿日期: 2003-07-31; 修订日期: 2003-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40003002); 南京大学分析测试基金资助项目(DK3-7)

作者简介: 陆现彩(1972-), 男, 博士, 副教授, 从事矿物学岩石学矿床学研究, 电话: 025-3594664, E-mail: xcljun@nju.edu.cn。

1999),但对于矿物不同结晶面表面自由能差异还缺少有针对性的工作。本文选择了常见的7种矿物,分别测定了它们2~3个结晶方向上的液体接触角,以期认识表面自由能的结晶学基础并为岩石矿物材料开发提供参考。

1 测试样品和实验方法

1.1 测试矿物样品

样品均为晶形较为完整的粗晶矿物,即:石英、微斜长石、条纹长石、云母、方解石、黄铁矿和萤石。其中石英、方解石、萤石均为典型的单晶形态,产于矿山晶洞,黄铁矿取自块状硫化物矿床的矿石。条纹长石为伟晶花岗岩分离得到,另有一标本为文象花岗岩,具有典型的文象结构。为了排除表面粗糙度对接触角的影响(张曙光等,2001),测定前对部分样品进行了抛光处理,光面与解理面或晶面平行,抛光面面积在3 cm²左右,并在抛光过程中避免了有机物质污染。

1.2 实验方法

接触角的测定在南京大学表界面工程技术研究中心完成,仪器为美国生产的RAMHART_100型台式光学接触角测量仪,环境温度为26℃。用微量注射器控制测定液滴的体积在1~2 μL左右,以消除液滴因重力作用而对接触角产生的影响。对每组样品均进行了4~5次重复测定,然后取平均值并计算其偏差。测定用化学试剂有蒸馏水、正庚烷和正丁醇,后两种试剂为上海化学试剂厂生产的化学纯。

1.3 表面自由能计算方法

由于所测矿物多对正庚烷和正丁醇浸润,铺展现象显著,

无法计算各种矿物表面自由能的各个分量。本文计算表面能的方法参见韩玉香等(1995),计算公式如下:

$$\gamma_s = \gamma_l \cos \theta + \frac{[(\gamma_s)^{1/2} - (\gamma_l)^{1/2}]}{1 - 0.015(\gamma_s \gamma_l)^{1/2}}$$

其中 θ 为接触角, γ_s 、 γ_l 分别是固体表面自由能和液体表面自由能。水的表面自由能为72.80 mJ/m²。

2 结果与讨论

测试结果(表1)表明,正庚烷在所测矿物的各结晶面多表现为铺展现象,正丁醇与矿物表面的浸润性很强,接触角多小于10°或出现铺展。下文仅就水的接触角进行讨论。

水在各矿物表面的接触角多在90°以上,其中石英、方解石、微斜长石的接触角可达140°以上,在测试的过程中发现水滴可在上述表面上稳定保持10分钟之久。水在萤石表面的接触角为75°,水滴大约在2分钟后即铺展,而水在云母解理面上的接触角仅有14°,水滴铺展迅速,表明二者间具较好的亲合性。

不同矿物表面自由能各向异性特征有非常大的差异。对于等轴晶系的萤石和黄铁矿来说,没有观察到结晶方位对接触角的明显影响,如黄铁矿的{100}、{001}面的水接触角没有差异,均为118.5°,萤石的{111}完全解理面和{100}结晶面的接触角差别仅仅为0.5°,相应地,其表面能的差异也几乎相同。但对于不等轴晶系的矿物,不同结晶方位的表面存在差异,有的矿物还非常显著,如条纹长石和方解石的不同面之间的差异非常大:本文测得的条纹长石{601}面上的水接触角

表1 接触角测定结果

Table 1 The measured contact angles of the selected minerals

矿物名称	晶面	水接触角	正庚烷接触角	正丁醇接触角	表面自由能/mJ·m ⁻²
萤石	{111}	75.1±3.0°	铺展	8.3±0.25°	9.710
	{100}	74.6±2.5°	铺展	8.4±0.25°	9.920
黄铁矿	{100}	118.5±2.5°	铺展	铺展	61.893
	{001}	118.5±2.0°	铺展	铺展	61.893
α-石英	{1010}	142.2±2.1°	铺展	3.1±1.1°	61.743
	{0001}	121.0±1.6°	铺展	3.0±0.5°	61.87
条纹长石	{601}	59.0±1.0°	铺展	铺展	27.496
	{010}	129.0±1.3°	铺展	4.8±0.3°	61.812
方解石	{1011}	77.2±2.1°	铺展	铺展	7.220
	{2131}	141.0±1.0°	铺展	铺展	61.747
石英(文象花岗岩)	近{1010}	144.0±8.0°	铺展	3.0±0.0°	61.735
	近{0111}	161.7±2.1°	铺展	3.0±0.0°	61.685
	近{1011}	150.5±2.5°	铺展	3.0±0.0°	61.712
微斜长石(文象花岗岩)	{110}	160.0±0.5°	铺展	4.2±0.5°	61.688
	{001}	164.2±1.0°	铺展	铺展	61.680
	{010}	155.0±2.5°	铺展	3.0±0.0°	61.699
黑云母	{001}	14.0±0.0°	1.2±0.5°	铺展	52.693

测试单位:南京大学表界面工程研究中心。

为 $59.0 \pm 1.0^\circ$, 而在同一晶体的 $\{010\}$ 面上, 水接触角则高达 $129.0 \pm 1.3^\circ$, 表明两表面间存在着显著的非均质性; 方解石的表面也有相似的特征, 晶面 $\{10\bar{1}1\}$ 上的水接触角为 $77.2 \pm 2.1^\circ$, 而在完全解理面上的水接触角为 $141.0 \pm 1.0^\circ$, 也存在成倍的差异, 但文象花岗岩 3 个方向光面的测定表明在微斜长石的 $\{110\}$ 、 $\{001\}$ 、 $\{010\}$ 上, 水接触角的差异相对较小, 仅在 $155 \sim 164^\circ$ 之间。 α -石英的表面差异也是非常明显的, 在单晶体的锥面和横截面上的接触角为 142° 和 121° , 而在近 $\{10\bar{1}0\}$ 、 $\{01\bar{1}1\}$ 、 $\{10\bar{1}1\}$ 3 个方位之间的差异也在 $144 \sim 161.7^\circ$ 之间, 总结两次测量的结果, 石英表面水接触角的分布至少在 $121 \sim 161^\circ$ 之间。

在不同的结晶方位, 水的接触角存在差异表明矿物表面自由能存在明显的非均质性, 即矿物表面的分子间色散相互作用和非色散相互作用存在差异, 具体体现在 London 力和 Debye 诱导力、Keesom 偶极-偶极力和氢键等长程力和短程力间的差别 (Myers, 1999)。上述力与矿物表面层中原子的种类和空间密度有着直接的关系。黄铁矿和萤石均为等轴晶系, 晶体内部的原子排布为各向同性, 对于不同的晶面或解理面, 表面原子的种类和分布密度没有较大差异, 故其表面力的性质差异不明显, 测得的水接触角也就没有差异。而对于方解石来看, 虽然矿物各表面的化学成分不存在任何差异, 但晶面 $\{10\bar{1}1\}$ 上的原子排布密度远小于完全解理 $\{21\bar{3}1\}$ 上的排布密度, 致使后者的水接触角相对较大, 表现出对水的较高的排斥力, 表面能达到 $61.747 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, 远大于晶面的 $7.220 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ 。作为条纹长石主体的微斜长石也有类似的特点, $\{60\bar{1}\}$ 面的表面能要比 $\{010\}$ 面小很多, 这也是后者作为较好的解理面的原因之一。上述差异在仅有的几个正丁醇接触角数据中也有一定程度的表现。

3 结论

矿物表面的物理化学属性严格地受控于矿物的化学成分和晶体结构。矿物表面的液体浸润性与液体本身的属性和矿物表面性质有关, 如本文所测的正丁醇和正庚烷多表现为表面铺展, 但水的接触角测定则揭示出矿物表面存在显著的各向异性, 表明矿物的表面自由能与结晶学方位存在密切的联系, 表面化学成分和原子排列密度起着控制性作用。

对于岩石矿物材料的开发和人工合成, 有目的地改变工艺条件控制矿物某些晶面的优先发育或者在矿物原料选择时注意其结晶学特征, 可以使矿物材料的表面能在整体上发生一定的变化, 在环境工程或其他应用领域可能有着重要的意义。

致谢: 感谢南京大学地球科学系孙明志副教授、南京地质矿产研究所刘红樱副研究员提供了部分样品。

References

Buckley J S and Lord D L. 2003. Wettability and morphology of mica

- surfaces after exposure to crude oil [J]. *Petroleum Science and Engineering*, 39: 261~ 273.
- Dong Faqin, Wan Pu, Feng Qiming, *et al.* 1999. A study of the surface active sites of mineral dusts and their variation [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(3): 264~ 272 (in Chinese with English abstract).
- Dong Lianye, Liu Yanchun and Li Xi. 1999. Surface characteristic of wollastonite particles and its application [J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 21(3): 29~ 31 (in Chinese with English abstract).
- Garcia A B, Martinez_Tarazona M R, Vega J M G, *et al.* 1998. On the role of oil wetting in the clearing of high rank coals by agglomeration [J]. *Fuel*, 77(5): 387~ 392.
- Gonzalez_Martin M L, Bruque J M, Gonzalez_Caballero F, *et al.* 1996. The mechanism of adsorption of sodium dodecylsulfonate on fluorite and its surface free energy [J]. *Applied Surface Science*, 103: 395~ 402.
- Han Yuxiang, Han Ping, Wang Yongfu, *et al.* 1995. The calculation method of the free energy and its component on solid surface —by determining the angle of contact between two surfaces [J]. *Journal of Liaoning Normal University (Natural Sciences)*, 18(3): 214~ 216 (in Chinese with English abstract).
- He Jintian, Chen Yuren and Dong Hongbin. 1995. The simple method and apparatus of measuring surface tension and contact angle [J]. *Applied Laser*, 15(5): 230~ 232 (in Chinese with English abstract).
- Hu Donghong, Wu Jihuai, Shen Zhen, *et al.* 1998. Surface energy of mineral fine powders and its influence on reinforcing effect upon silicone rubber [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 17(2): 173~ 178 (in Chinese with English abstract).
- Ji Yankun, Hao Jiuqing and Cui Yuguang. 2002. Measurement about contact angle between solid and liquid [J]. *Journal of Fushun Petroleum Institute*, 22(3): 84~ 86 (in Chinese with English abstract).
- Kelebek S and Yoruk S. 2002. Bubble contact angle variation of sulphide minerals in relation to their self-induced flotation [J]. *Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 196: 111~ 119.
- Lu Xiancai, Yin Lin, Zhao Lianze, *et al.*, 2003. Surface characteristics of general phyllosilicate minerals [J]. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 31(1): 60~ 65 (in Chinese with English abstract).
- Myers D. 1999. *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 415~ 447.
- Paul A W and Clyde Orr. 1997. *Analytical Methods in Fine Particle Technology* [M]. *Micromeritics*, 53~ 155.
- Prestidge C A and Ralston J. 1996. Contact angle studies of particulate sulphide minerals [J]. *Minerals Engineering*, 9(1): 85~ 102.
- Wang M J and Wolff S. 1991. Filler-elastomer interaction with model compounds [J]. *Rubb. Chem. & Tech.*, 64: 559 (in Chinese with English abstract).
- Wu Xiaofeng, Tang Jie and Yukihisa Fujima. 2000. Study on light non-

aqueous phase liquid lens in subsurface water [J]. Environmental Pollution and Remedying, 22(3) : 17~ 21 (in Chinese with English abstract).

Zhang Shuguang, Liu Jinglong and Deng Ying. 2001. The uncertainty of surface contact angle in the reservoir rock [J]. Journal of Mineralogy and Petrology, 21(1): 48~ 51 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

董发勤, 万 朴, 冯其明, 等. 1999. 矿物粉尘表面活性及其变化分析[J]. 岩石矿物学杂志, 18(3): 264~ 272.

董莲叶, 刘彦春, 李 曦. 1999. 硅灰石微粒表面特性及其应用的研究[J]. 武汉工业大学学报, 21(3): 29~ 31.

韩玉香, 韩 平, 王永富, 等. 1995. 固体表面自由能及其分量的计

算方法(1)——接触角法[J]. 辽宁师范大学学报(自然科学版), 18(3): 214~ 216.

何金田, 陈渝仁, 董宏斌. 1995. 测量表面张力和接触角的简单方法和装置[J]. 应用激光, 15(5): 230~ 232.

胡东红, 吴季怀, 沈 振, 等. 1998. 矿物粉体的表面能及对硅橡胶增强作用的影响[J]. 岩石矿物学杂志, 17(2): 173~ 178.

籍延坤, 郝久清, 崔玉广. 2002. 固体与液体接触角的测定[J]. 抚顺石油学院学报, 22(3): 84~ 86.

陆现彩, 尹 琳, 赵连泽, 等. 2003. 常见层状硅酸盐矿物表面特征初步分析[J]. 硅酸盐学报, 31(1): 60~ 65.

武晓峰, 唐 杰, 藤间幸久. 2000. 地下水中轻质有机污染物(LNAPL)透镜体研究[J]. 环境污染与防治, 22(3): 17~ 21.

张曙光, 刘景龙, 邓 颖. 2001. 储层岩石表面接触角的不确定性研究[J]. 矿物岩石, 21(1): 48~ 51.

《岩石矿物学杂志》征订征稿启事

《岩石矿物学杂志》是由中国地质学会岩石学专业委员会、矿物学专业委员会、中国地质科学院地质研究所联合主办的学术性期刊, 属地质类全国中文核心期刊, 主要报道内容包括: 岩石学领域的专题性或区域性岩浆岩、变质岩、沉积岩的岩类学、岩理学、实验岩石学等方面的基础理论和应用研究成果; 矿物学领域的应用矿物学、宝玉石矿物学、环境矿物学、新矿物等方面的研究成果; 边缘交叉学科中的构造岩石学、岩石地球化学、环境地质学、煤岩学等方面的创造性和综合性研究成果; 鉴定岩石和矿物的新方法、新技术、新仪器; 与岩石学和矿物学有关的最新地质科技信息、研究动态、会议简讯等。

《岩石矿物学杂志》为季刊, 每期 96 页, 逢季末月初出版。国内外公开发行, 国内邮发代号 82- 52, 国外发行代号: Q5791, 大 16 开本, 每本订价 25 元, 全年 100 元。热忱欢迎专业人士踊跃投稿, 同时欢迎广大读者通过邮局订阅本刊。如误时漏订, 请直接与本刊编辑部联系。

地址: 北京西城区百万庄 26 号中国地质科学院地质所《岩石矿物学杂志》编辑部

邮编: 100037

电话: 010- 68328475

传真: 010- 68997803

E_mail: yskwzazhi@sohu.com; yskw@chinajournal.net.cn