

•环境矿物学•

高岭石表面酸碱反应的电位滴定实验研究

高 嵩, 何广平, 吴宏海, 孙伟亚
(华南师范大学, 广东 广州 510631)

摘 要: 采用表面酸碱电位滴定法探讨高岭石表面酸碱性质, 基于多位模式(即假定高岭石表面存在3种基团 $\text{>Al}_2\text{OH}$ 、 >AlOH 和 >SiOH), 根据实验所得数据对高岭石表面的质子化和去质子化过程的相关参数进行拟合, 讨论各个位点所发生的反应, 并探讨了支持电解质浓度、高岭石溶解过程对表面酸碱电位滴定结果的影响。高岭石的表面零净质子电荷点(pH_{PZNPC} , 5.2) 不等于零电荷点, 当 $\text{pH} < 5.2$ 时, 高岭石表面荷正电荷, 主要由于表面富硅贫铝层的形成和 Al 位的质子化所致; 当 $\text{pH} > 5.2$ 时, 高岭石表面荷负电荷, 以 Si 位和 Al 的去质子化反应为主。
关键词: 高岭石; 表面酸碱电位滴定; 多位模式; 表面位密度

中图分类号: P578.964; O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)03-0239-06

A study of surface acid-base properties of kaolinite on the basis of the multi-sites model

GAO Song, HE Guang-ping, WU Hong-hai and SUN Wei-ya

(Department of Chemistry, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: Surface acid-base properties of kaolinite were investigated by potentiometric surface titration. On the basis of the multi-sites model (assuming the presence of $\text{>Al}_2\text{OH}$, >AlOH and >SiOH), relative parameters of proton adsorption/desorption were calculated according to the experimental data which had been corrected in consideration of the kaolinite dissolution. The reactions at every site were also discussed. The influence of various ionic strengths and kaolinite dissolution on the results of potentiometric surface titration was studied. The point_of_zero_net_proton charge of kaolinite (pH_{PZNPC} , 5.2) differed from the point of zero charge. Below pH 5.2, the positive charge at the kaolinite surface was mainly attributed to the formation of silica rich/aluminum deficient precursor complex and proton adsorption at aluminum sites, whereas above pH 5.2, the negative charge at the kaolinite surface was contributed chiefly by deprotonation of Si and Al sites.

Key words: kaolinite; surface acid-base potentiometric titration; multi-sites model; surface site densities

高岭石是一种常见的重要粘土矿物,也是大气、水体漂浮颗粒的主要成分。其表面或界面对大气、水体和沉积物中多种无机离子或有机分子赋存态、迁移性和生态效应起着关键控制作用,而这种作用主要受高岭石的表面结构、表面形貌和表面酸碱性

质所控制。

高岭石属于 1:1 型二八面体层状硅酸盐矿物,其结构单元层由 1 个 $\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ 八面体片(三水铝石层)和 1 个 SiO_4 四面体片(硅氧烷层)连接而成,图 1 为高岭石结构示意图。单元层平行于 ab 平面,

收稿日期: 2004-10-12; 修订日期: 2005-01-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40373042); 广东省自然科学基金资助项目(031504)

作者简介: 高 嵩(1979-), 女, 硕士, E-mail: ccyy1022@163.com, Tel: (020) 33526307; 通讯联系人: 吴宏海(1965-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为环境水质学与水处理技术。

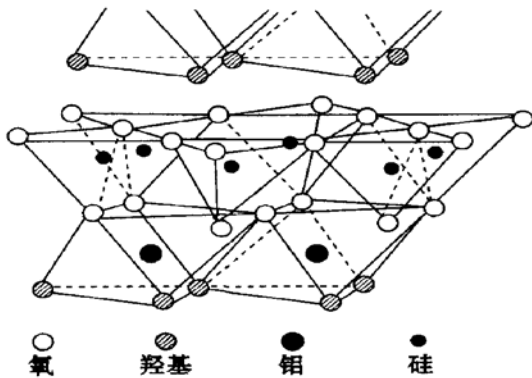


图1 高岭石结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of kaolinite

沿 c 轴重叠,片与片之间通过桥氧(Al—O—Si)相连接。对于硅氧烷层,每个 Si 通过桥氧与其他 Si 相连接,6 个共角顶的硅氧四面体的氧连接成复(双)三角网孔,该网孔的直径约为 0.26 nm,并以围绕氧原子的环所发射的 6 组未共享电子对轨道为边界,表现出 Lewis 碱的特征(Sposito, 1984)。对于水铝氧层,6 个配位体(2 个氧原子和 4 个羟基)的分布是固定的,每个 Al 与 Si 层的 2 个氧连接,与相邻的 Al 共用 4 个羟基。在背离 Si—O 四面体的一侧,分布有 3 个羟基,称为外羟基。而在紧邻 Si—O 四面体的一侧,有 1 个羟基和其他 2 个氧原子同时作为 Al 的配位体。高岭石表面功能团的活性和作用,包括硅氧烷复三角网孔功能团、铝醇基、Lewis 酸位点[在此点上 Al(III)吸附有 H₂O]和硅烷醇基,主要以后三者为主(Sposito, 1984)。

高岭石的结构层带有电荷是使其具有一系列电学性质的根本原因,并直接影响着高岭石的性质,其电荷的来源可分为两类:永久电荷(也称结构电荷, permanent structural charge, Q_p)和可变电荷(也称表面配位电荷, coordinative surface charge, Q_0),其表面净电荷可定义为永久电荷和可变电荷之和(Bolland *et al.*, 1980)。永久电荷源于矿物晶格中的类质同象置换,即在四面体片中的 Al(III)对 Si(IV)的替代,它决定着高岭石的阳离子交换容量(CEC)。与蒙脱石等其他常见粘土矿物比较,高岭石的 CEC 值较小,约为 2~15 cmol/kg(李学恒, 2003)。可变电荷来源于表面(边面和基面)的可离子化基团与水溶液中的离子或配体之间的反应,即表面位的质子化和去质子化过程,这对研究高岭石

的溶解过程及其表面对其他离子和基团的吸附是非常重要的。本文通过惰性电解质溶液中高岭石悬浮液的酸碱电位滴定法研究高岭石的表面酸碱性质。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验材料有高岭石(茂名)、NaCl(广州化学试剂厂)、HCl(广州市东红化工厂)、NaOH(天津市化学试剂三厂)和二次蒸馏水。实验仪器有美国 ASAP2010 表面与孔径自动分析仪、日本岛津 UV260 紫外分光光度计、PHSJ_3F 型实验室 pH 计(上海精密科学仪器有限公司)、HQ 恒温摇床(中国科学院武汉科学仪器厂)、JB_1 型磁力搅拌器(上海雷磁仪器厂)和芬兰 BIOHIT 移液器(上海大龙医疗设备有限公司)。

高岭石化学成分分析结果表明,除含有微量的杂质(TiO₂ 0.22%, Fe₂O₃ 0.33%, MgO 0.09%, CaO 0.12%, Na₂O 0.06%, K₂O 0.22%)外,其主要化学成分为:SiO₂ 46.41%, Al₂O₃ 38.26%, H₂O 14.18%, 与理想情况下高岭石化学成分(SiO₂ 46.5%, Al₂O₃ 39.53%, H₂O 13.95%)基本一致。通过 BET 法测知该样品的比表面积为 13.96 m²/L。

1.2 实验步骤

高岭石经选矿精制后酸(HCl)洗再用蒸馏水漂洗,洗至清液用 AgNO₃ 检验至无 AgCl 沉淀生成。将高岭石粉末分散于两种不同浓度的 NaCl 溶液(离子强度分别为 0.01M 和 0.1M)中并配成若干份溶液,溶液固液比约为 30 g/L,将溶液置于恒温摇床中振荡 2 h 以使溶液分散均匀。分别向溶液中加入适量的酸(HCl~0.1 M)和碱(NaOH~0.1 M),然后将滴加酸碱后的溶液在一密封的充满氮气的装置中静置 24 h。

1.3 理论依据

表面位密度的计算:在理想情况下,根据质子平衡理论,表面所吸附质子的浓度可按(1)式计算:

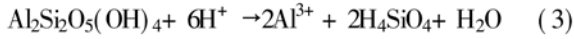
$$C_a - C_b = [H^+]_{ads} + [H^+]_{meas} + [OH^-]_{meas} \quad (1)$$

C_a 和 C_b 分别指所滴加的酸和碱的浓度,单位为 mol/L, $[H^+]_{ads}$ 指表面位所吸附质子的浓度, $[H^+]_{meas}$ 和 $[OH^-]_{meas}$ 分别指通过 pH 测量装置测得的溶液中的氢离子和氢氧根离子浓度。需要指出的是,在滴定过程中高岭石的溶解作用(Huertas *et al.*, 1999)也同时发生。因此,考虑到滴定过程中溶解的 Al 和 Si,表面所吸附质子的浓度应按下式计算

(Huertas *et al.*, 1998):

$$C_a - C_b = [H^+]_{ads} + [H^+]_{meas} + [OH^-]_{meas} + [H^+]_{dis} \quad (2)$$

$[H^+]_{dis}$ 指由于溶解反应所消耗的氢离子的浓度。在酸性条件下,高岭石的溶解反应如下:



根据溶液 pH 值的不同,铝离子可以形成不同的水合物,同时硅可以形成硅酸。

$$\alpha_{Al^{3+}} = \left[\frac{1}{\gamma_{Al^{3+}}} + \frac{K_1}{\gamma_{Al(OH)^{2+}} \alpha_{H^+}} + \frac{K_1 K_2}{\gamma_{Al(OH)_2^+} \alpha_{H^+}^2} + \frac{K_1 K_2 K_3}{\gamma_{Al(OH)_3^0} \alpha_{H^+}^3} + \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{\gamma_{Al(OH)_4^-} \alpha_{H^+}^4} \right] \quad (4)$$

$$\alpha_{Al(OH)^{2+}} = \alpha_{Al^{3+}} \frac{K_1}{\alpha_{H^+}} \frac{\gamma_{Al^{3+}}}{\gamma_{Al(OH)^{2+}}} \quad (5)$$

$$\alpha_{Al(OH)_2^+} = \alpha_{Al(OH)^{2+}} \frac{K_2}{\alpha_{H^+}} \frac{\gamma_{Al(OH)^{2+}}}{\gamma_{Al(OH)_2^+}} \quad (6)$$

$$\alpha_{Al(OH)_3^0} = \alpha_{Al(OH)_2^+} \frac{K_3}{\alpha_{H^+}} \frac{\gamma_{Al(OH)_2^+}}{\gamma_{Al(OH)_3^0}} \quad (7)$$

$$\alpha_{Al(OH)_4^-} = \alpha_{Al(OH)_3^0} \frac{K_4}{\alpha_{H^+}} \frac{\gamma_{Al(OH)_3^0}}{\gamma_{Al(OH)_4^-}} \quad (8)$$

$K_1 \sim K_4$ 指不同铝水合物的水解常数(Wesolowski *et al.*, 1994), K_5 是硅酸的电离常数(Drever, 1988),上式中的 γ 可以根据 Davies 方程求得。电离的硅酸分数可用下式计算:

$$\alpha_{H_4SiO_4} = \frac{K_5 / \gamma_{H_4SiO_4}}{K_5 / \gamma_{H_4SiO_4} + \alpha_{H^+}} \quad (9)$$

溶解过程消耗的氢离子浓度可以按下式计算,

$$[H^+]_{dis} = C_{Al^{3+}} (3\alpha_{Al^{3+}} + 2\alpha_{Al(OH)^{2+}} + \alpha_{Al(OH)_2^+} - \alpha_{Al(OH)_4^-}) - C_{Si} \alpha_{H_4SiO_4} \quad (10)$$

$C_{Al^{3+}}$ 和 C_{Si} 分别指溶解的硅和铝的总浓度,因此,表面位密度 Γ_H (mol/m^2) 为:

$$\Gamma_H = \frac{[H^+]_{ads}}{SA V_0 / V_f} \quad (11)$$

SA 指单位体积溶液中矿物表面积 (m^2/L), V_0 指溶液的初始体积, V_f 指滴加酸碱后溶液的体积。

2 结果和讨论

2.1 滴定曲线

高岭石不同的表面位均可发生质子化和去质子化反应,且不同位点的反应相互独立,整个滴定曲线体现了在这些表面位上发生的质子化和去质子化过程。图 2 为 0.01 M NaCl 和 0.01 M NaCl 溶液中高岭石表面位密度随 pH 值变化图。图 3 为考虑高岭石溶解过程,经校正后在不同浓度的 NaCl 溶液中高岭石表面位密度随 pH 值变化图。由图 2 和图 3 可知高岭石的溶解过程对滴定曲线有较大影响。图 3 表明离子强度对酸碱电位滴定曲线的影响较小,与文献资料(Ganor *et al.*, 2003)吻合较好。

2.2 酸碱电位滴定曲线的回归拟合

应用多位模式(即高岭石表面存在 3 种基团:硅

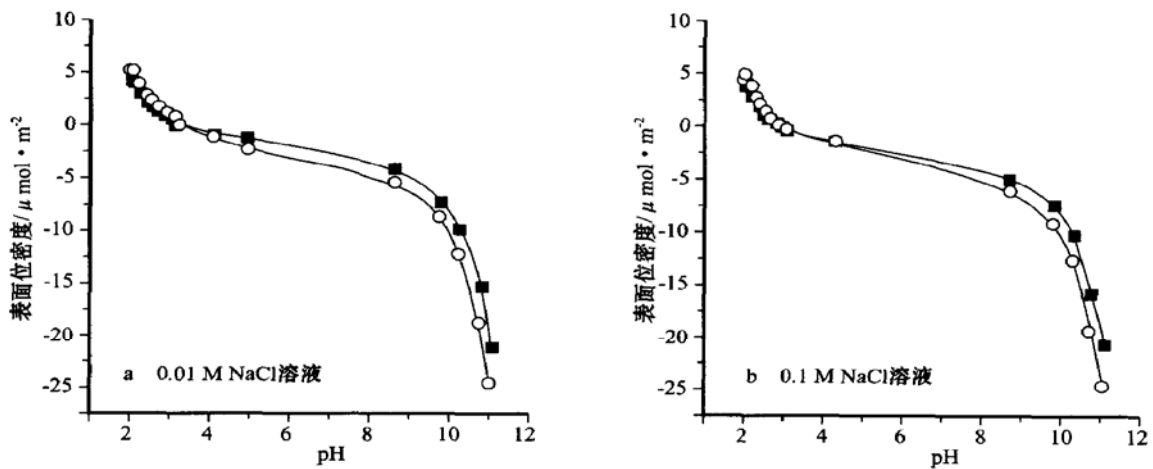


图 2 不同浓度的 NaCl 溶液中高岭石表面位密度随 pH 值变化图解

Fig. 2 Relation diagram between surface site density and pH value in NaCl solution at various ionic strengths

○—未考虑高岭石溶解过程; ■—考虑高岭石溶解过程

○—without consideration of kaolinite dissolution; ■—with consideration of kaolinite dissolution

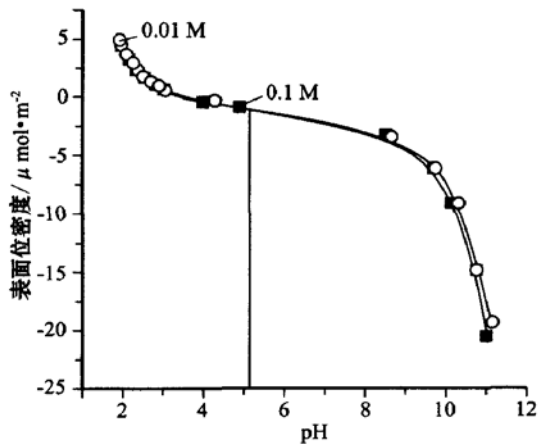


图3 不同浓度 NaCl 溶液中高岭石酸碱电位滴定曲线
Fig 3 Experimental acid-base titration of kaolinite at various ionic strengths

醇基、铝醇基和铝氧八面体片(001)面上的 Al_2OH 基团。假定吸附自由能中的化学作用远大于静电作用项,忽略固液界面双电层以及表面电荷的静电作用,表面位吸附是可逆的平衡过程,整个吸附过程中表面离子或基团的活度系数是恒定的。

若 θ_M 代表 M 的表面位密度, X_i 指表面离子或基团的摩尔分数,则:

$$\theta_M = \theta_{\text{MOH}_2^+} + \theta_{\text{MOH}} + \theta_{\text{MO}^-} = \theta_M (X_{\text{MOH}_2^+} + X_{\text{MOH}} + X_{\text{MO}^-}) \quad (12)$$

假设 MOH_2^+ 和 MO^- 是溶液中惟一的带电离子,上述方程可简化为:

$$\theta_M = \theta_{\text{MOH}_2^+} + \theta_{\text{MOH}} = \theta_M (X_{\text{MOH}_2^+} + X_{\text{MOH}})$$

$$\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}} \quad (13)$$

$$\theta_M = \theta_{\text{MOH}} + \theta_{\text{MO}^-} = \theta_M (X_{\text{MOH}} + X_{\text{MO}^-})$$

$$\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}} \quad (14)$$

则总表面电荷密度:

$$\Gamma_H = \theta_{\text{MOH}_2^+} - \theta_{\text{MO}^-} = \theta_M (X_{\text{MOH}_2^+} - X_{\text{MO}^-}) \quad (15)$$

对于多位模式:

$$\Gamma_H = \sum_i \theta_{M_i} \frac{\alpha_{H^+}}{K_{a1, M_i} + \alpha_{H^+}} - \sum_j \theta_{M_j} \frac{K_{a2, M_j}}{K_{a2, M_j} + \alpha_{H^+}} \quad (16)$$

根据上式,对酸碱电位滴定曲线进行最小二乘非线性回归拟合。图4为在不同 NaCl 溶液中所得到的拟合曲线,与实验所得酸碱表面电位滴定曲线基本一致。经拟合得到高岭石表面各个反应的平衡常数和每个位点的表面位密度,见表1。

2.3 基于多位模式的高岭石表面的酸碱性质分析

在高岭石表面所荷电荷经历由正到负的过程中发生了4个连续的反应:强酸位点在 pH 值大于4时释放吸附质子至中性;弱酸位点在 pH 值接近3~6之间脱去所吸附质子;在 pH 大约为6时,弱碱位点开始去质子化使高岭石表面荷负电荷;当 pH 大于9时,强碱位点的去质子化反应开始。综合考虑各个位点的反应,整个高岭石表面在 pH 大约为5.2时表面所荷可变电荷为零。许多学者将质子表面电荷 σ_H 等于零时所对应的溶液唯一 pH 值称为零电荷点 pH_{PZC} 。然而,当 $\sigma_H = 0$ 时, σ_0 通常并不一定等于零,

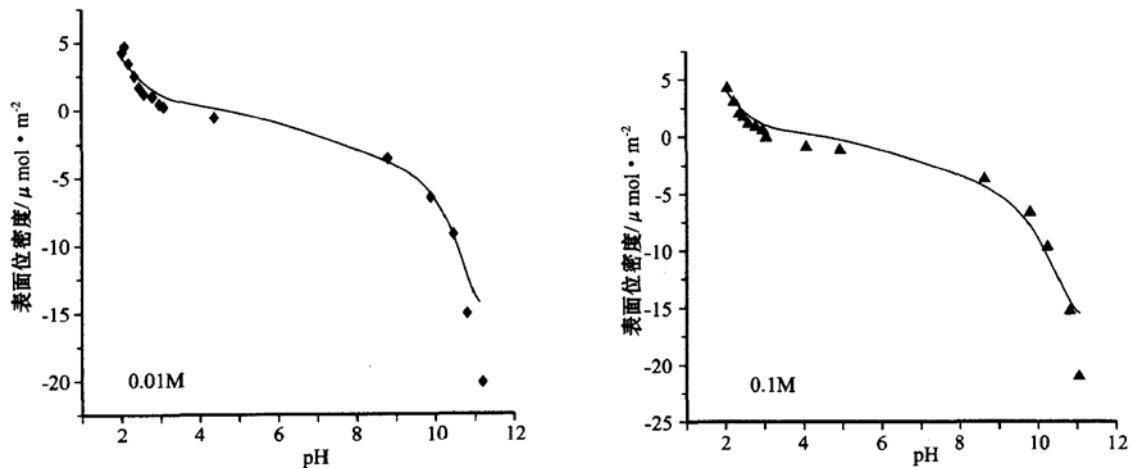


图4 不同浓度 NaCl 溶液中酸碱电位滴定实验结果(实心标记)和拟合结果对比
Fig. 4 Comparison between experimental results (symbols) and calculated titration curves of kaolinite at various ionic strengths

表 1 表面位密度和高岭石表面质子化、去质子化反应的平衡常数

Table 1 Surface site densities and equilibrium constants for protonation and deprotonation surface reactions

离子强度	$\theta_1/\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	pK ₁	$\theta_2/\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	pK ₂	$\theta_3/\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	pK ₃	$\theta_4/\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	pK ₄
0.1M	9.69	1.67	0.998	3.24	3.33	6.64	13.56	10.13
0.01M	10.15	1.65	0.898	3.21	3.25	6.69	13.81	10.46

1、2 和 3、4 分别对应质子化反应和去质子化反应。

即若存在表面配位电荷,当溶液 pH = pH_{PZC}时, σ_0 可以不为零。在这种情况下,使用“零电荷点”这个术语不合适。因此, Davis 等(1990) 建议将质子表面电荷 σ_H 等于零时溶液的 pH 值称为零净质子电荷点或 pH_{PZNPC}(point_of_zero_net_proton_charge)。零质子电荷原点(pristine point_of_zero_charge, 简称为 pH_{PPZC})是指在矿物-水体系中 H⁺ 和 OH⁻ 为惟一电位决定离子时矿物的表面零净质子电荷点。在该体系中矿物的表面配离子配位电荷为零(无专性吸附离子电荷),所以 σ_0 等于 σ_H 。然而,对于高岭石、蒙脱石等粘土矿物,即使不存在专性吸附,由于自身带有永久电荷,当表面电荷为零时,表面质子电荷 σ_H 并不等于零。由于对于同一样品,其 pH_{PZNPC} 为一定值,因此,在确定高岭石零净质子电荷点时,可将其在不同盐浓度下的酸碱电位滴定曲线的交点视作 pH_{PZNPC},该点与滴定零点的偏移量被认为是体系的永久电荷量, Parker 等(1979) 将此交点称为盐效应零点。

量子计算研究表明(Kawakami *et al.*, 1985), Al-OH-Al 的桥羟基酸性比 >AlOH 的酸性强。因此,弱酸位可视为 >AlOH 的吸附位,该位点的表面离解常数(pK_{a1}, 3.3)与铝的氧化物中端面 >AlOH 的离解常数(pK_{a1}, 4.5~8)相似;对于强酸位,许多学者认为该位是 >Al₂OH 的吸附位,笔者认为该位点的存在主要是由于富硅贫铝层(Devidal *et al.*, 1997)的形成,即由于质子对高岭石表面 >Al₂OH 的溶蚀,产生裸露的 >SiO⁻ 断键并反应生成 >SiOH。富硅贫铝层增加了对溶液中质子的吸附,它类似于 SiO₂ 层, SiO₂ 的 pH_{IEP} 为 0.5~2

(Stumm, 1992), 与该位点的表面离解常数(pK_{a1}, 1.7)基本一致。XPS 表面分析(Devidal *et al.*, 1997)表明,在溶液 pH < 8 的条件下高岭石表面 Al/Si 比值由原来的 1 降至 0.7~0.8,从表 2 也可以看出,在 pH 值处于 2~4 的酸性条件下,高岭石的铝、硅溶解率较高,进一步证明了富硅贫铝层对该位点的贡献。根据对高岭石表面性质的研究(Bardy *et al.*, 1996),可以推断弱碱位点的反应是高岭石的 >SiOH 去质子化过程,强碱位点的反应主要以 Al 位的去质子化过程为主。由表 1 所得参数进行计算可知,高岭石表面位的位密度 N_s(个/nm²)为 9 个/nm²,大于文献中(Davis *et al.*, 1990)已有的高岭石表面位密度值 1.3~3.4 个/nm²。一般认为是由于高岭石表面硅、铝的不一致溶解导致溶液中的质子或羟基离子能渗入高岭石的层间,与层间的羟基发生反应。研究表明(Brady *et al.*, 1996),正表面态 >Al₂OH₂⁺ 数目随 pH 值的增大而减少直到 pH = 3,正表面态 >AlOH₂⁺ 数目直到 pH = 3 为止是基本不变的,当 pH 值处于 3~5.2 间时,随 pH 值增大其数目减少,若 pH 值大于 9 时,Al 位只荷负电荷。对于 Si 位, pH 值小于 5.2 时接近中性, pH 值处于 5.2~9 之间时荷负电荷, pH 值大于 9 时其表面所荷负电荷达到饱和状态。中性表面态先随 pH 值的升高而增大,在 pH = 5.2 时达到峰值,之后随 pH 值的升高而减小。综合考虑各个位点反应,整个高岭石表所荷可变电荷在 pH = 5.2 时达到平衡,即净电荷为零,与文献(Schroth *et al.*, 1997)中高岭石的 pH_{PZNPC} = 3.0~7.5 相吻合。

表 2 不同 pH 条件下高岭石表面溶解的 Al 和 Si

Table 2 Dissolved Al and Si at the surface of kaolinite under different pH conditions

pH	2.0	2.2	2.3	2.4	2.6	2.8	2.9	3.0	4.0	8.6	9.8
Al/mM	0.185	0.181	0.174	0.169	0.163	0.158	0.148	0.117	0.086	0.00	0.004
Si/mM	0.10	0.10	0.11	0.11	0.11	0.10	0.09	0.06	0.06	0.04	0.05
Al/Si	1.8	1.5	1.5	1.5	1.4	1.5	1.7	2.1	1.5	0	0.1

3 结 论

本文通过在惰性电解质溶液中高岭石悬浮液的酸碱电位滴定来研究高岭石的表面性质。采用多位模式,即高岭石表面存在3种基团:硅醇基、铝醇基和铝氧八面体片(001)面上的 $\text{>Al}_2\text{OH}$ 基团,对高岭石表面基团质子化和去质子化的反应进行描述分析。

(1) 随 pH 值变化,高岭石表面的质子化和去质子化过程中发生了4个连续反应,对酸碱电位滴定曲线非线性回归拟合所得参数进行分析可知,弱酸位为 >AlOH 的吸附位,强酸位则是 $\text{>Al}_2\text{OH}$ 位和富硅贫铝层形成共同作用的结果,弱碱位与强碱位则分别是 >SiOH 和 Al 位的去质子化作用的结果。

(2) 高岭石的总表面位大于文献值,这主要是由于高岭石表面硅、铝的不一致溶解导致溶液中的质子或羟基离子渗入高岭石的层间,并与层间的羟基发生反应所致。

(3) 随 pH 值升高,高岭石表面电荷由正变负,综合考虑各个位点反应,整个高岭石表面所荷可变电荷在 $\text{pH} = 5.2$ 时达到平衡,即表面净电荷为零。

References

Bolland M D A, Posner A M and Quirk J P. 1980. pH-independent and pH-independent surface charges on kaolinite[J]. *Clays Clay Mineral*, 28: 412~ 418.

Brady P V, Cygan R T and Nagy K L. 1996. Molecular controls on kaolinite surface charge[J]. *Colloid Interface Sci.*, 183: 356~ 364.

Davis J A and Kent D B. 1990. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry[A]. *Mineral-Water Interface Geochemistry*[C]. *Rev. Mineral*, 123: 177~ 259.

Devidal J L, Schott J and Dandurand J L. 1997. An experimental study of kaolinite dissolution and precipitation kinetics as a function of chemical affinity and solution composition at 150 °C, 40 bars, and pH 2, 6, 8, 7. 8[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 5 165~ 5 186.

Drever J I. 1988. *The Chemistry of the Natural Water* (2nd ed)[M]. Prentice Hall.

Ganor J, Cama J and Metz V. 2003. Surface protonation data of kaolinite reevaluation based on dissolution experiments[J]. *Colloid and Interface Science*, 264: 67~ 75.

Huertas J F, Chou L and Wollast R. 1998. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(3): 417~ 431.

Huertas J F, Chou L and Wollast R. 1999. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(19/20): 3 261~ 3 275.

Kawakami H and Yoshida S. 1985. Quantum chemical studies of alumina. Part 1. Bronsted acidity and basicity[J]. *Chem. Soc. Faraday Trans*, 281: 1 117~ 1 127.

Li Xueheng. 2003. *Soil Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press.

Parker J C, Zelazny L W, Senpath S, et al. 1979. Electrochemical properties of soils from a topochronosequence in terraced alluvium[J]. *Soil Sci. Soc. Am.*, 43: 668~ 674.

Schroth B K and Sposito G. 1997. Surface charge properties of kaolinite[J]. *Clays Clay Minerals*, 45(1): 85~ 91.

Sposito G. 1984. *The Surface Chemistry of Soil*[M]. New York: Oxford Univ Press, 1~ 46.

Stumm W. 1992. *Chemistry of solid-water interface*[M]. Wiley, New York, 428.

Wesolowski D J and Palmer D A. 1994. Aluminum speciation and equilibria in aqueous solutions: V Gibbsite solubility at 50 °C and pH 3~ 9 in 0. 1 molal NaCl solutions (a general model for aluminum speciation, analytical methods) [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 58: 2 947~ 2 696.

附中文参考文献

李学恒. 2003. *土壤化学*[M]. 北京: 高等教育出版社.

《岩石矿物学杂志》第四届编辑委员会

主 编: 沈其韩
副 主 编: 王立本 张立飞 张招崇 张泽明 杨经绥 郝艳丽 耿元生 鲁安怀
常务副主编: 王立本 张招崇 张泽明 郝艳丽
编 委: 丁悌平 于炳松 王立本 王汝成 王 涛 王德滋 邓晋福 白文吉
刘福来 朱祥坤 许文良 吴才来 吴福元 张立飞 张建新 张招崇
张泽明 李昌年 李胜荣 李献华 杨经绥 汪东波 沈其韩 肖金凯
陈 鸣 侯增谦 郝艳丽 夏林圻 徐义刚 徐夕生 徐学义 秦 善
耿元生 鲁安怀 赖绍聪 樊祺诚

岩石矿物学杂志
YANSHIKUANGWUXUE ZAZHI
第 24 卷 第 3 期 2005 年 5 月 25 日
(双月刊, 1982 年创刊)

ACTA PETROLOGICA
ET MINERALOGICA
Vol. 24 No. 3 May 25, 2005
(Bimonthly, Started in 1982)

主 办 中国地质学会岩石学专业委员会
中国地质学会矿物学专业委员会
中国地质科学院地质研究所
主 编 沈 其 韩
编 辑 《岩石矿物学杂志》编辑部
(北京市百万庄路 26 号 邮编: 100037
电话: 010- 68328475
E_mail: yskwzazhi@sohu.com;
yskw@chinajournal.net.cn)
出 版 科学出版社
(北京东黄城根北街 16 号 邮编: 100717)
印 刷 精美彩色印刷有限公司
国内总发行 北京市报刊发行局
订 购 处 全国各地邮局
国外总发行 中国国际图书贸易总公司
(北京 399 号信箱, 邮编: 100044)

Sponsored jointly by Commission on Petrology and Commission on Mineralogy, Geological Society of China and Institute of Geology, Chinese Academy of Geological Sciences

Chief Editor: SHEN Qi-han

Edited by the Editorial Department of Acta Petrologica et Mineralogica (Baiwanzhuang Road 26, Beijing 100037, China, Telephone: 010- 68328475, E_mail: yskwzazhi@sohu.com; yskw@chinajournal.net.cn)

Published by Science Press (16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China)

Printed by the Jingmei Color Printing Co., Ltd

Distributed by Beijing Bureau for Distribution of Newspapers and Journals

Subscription handled by Local Post Office of China

Distributed abroad by China International Book Trading Corporation (P. O. Box 399, Beijing 100044, China)

刊号: ISSN 1000- 6524
CN 11- 1966/P

国内邮发代号: 82- 52
国外发行代号: BM 5791

定价: 25 元
国内外公开发行