

陕西几种土壤粘粒的表面固有特征^{*}

杨亚提¹, 张一平², 张兴福²

(1 西北农林科技大学 生命科学学院, 2 资源环境学院, 陕西 杨陵 712100)

[摘 要] 表面络合模式中的恒定容量模式(CCM)、三层模式(TLM)均不同程度适应于描述土壤粘粒表面的固有特征。TLM 图解法的单外推法既可求出表面酸度常数, 同时也可求出介质阳离子的络合常数; 供试土壤粘粒的表面固有酸度常数 pK_{a2}^{int} 在 5.11~6.44, 且呈现塬土>黄绵土>黑垆土>黄褐土。同一土壤粘粒在不同介质中的固有酸度常数也有明显的差异, $pK_{a2}^{int}(Ca^{2+}) < pK_{a2}^{int}(K^{+}) < pK_{a2}^{int}(Na^{+})$ 。供试介质阳离子表面络合常数的大小为 $K_{Ca^{2+}}^{int} > K_{Na^{+}}^{int}, K_{K^{+}}^{int}$ 。

[关键词] 土壤粘粒; 电荷零点; 电位滴定; 电荷密度

[中图分类号] S153.3

[文献标识码] A

[文章编号] 1671-9387(2003)03-0107-05

20 世纪 70 年代初, Stumm 等学者基于水合氧化物分散体系中金属离子的专属吸附作用提出了表面络合理论, 用以阐述固-液界面的表面特征和吸附特性。其重要进展是考虑了吸附离子和吸附剂表面的电荷, 涉及到土壤粘粒表面上固有基团的解离及其对离子的结合机制, 考虑了土壤粘粒表面自身的特性。经过众多学者多年的研究, 该理论得到了很大的发展, 但表面络合模型迄今为止主要用于纯氧化物^[1~3]表面吸附过程的描述, 近年来在天然沉积物中得到了应用^[4~5], 但在土壤体系中的应用尚属空白。

本试验用表面络合模式的研究方法, 研究了陕西几种土壤粘粒的表面特征, 将表面络合模式的应用拓展到土壤领域, 并对恒定容量模式、三层模式在

土壤中的应用进行了比较, 求定了土壤粘粒表面固有酸度常数及介质中电解质离子的表面络合常数。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤样品为陕西黄绵土(米脂)、黑垆土(洛川)、塬土(杨陵)和黄褐土(汉中), 取样深度为 0~20 cm; 风干粉碎后提取 < 2 μm 的粘粒, 电析成 H-A1 质, 烘干后磨碎过 0.25 mm 筛备用。供试土壤粘粒的基本理化性质见表 1, 其中 pH 用 Beckman-Q7pH 计测定; 电荷零点用电位滴定法测定; 比表面用乙二醇醚吸附法测定; 有机质用重铬酸钾氧化法(外加热法)测定; 游离 Fe_2O_3 用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠法测定, 电荷密度 σ_p 用 Melich 法^[6]测定。

表 1 供试土壤粘粒的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of soil colloids tested

土壤 Soil	pH (H ₂ O)	电荷零点 Charge zero point	有机质/ (g · kg ⁻¹) Organic matter	游离 Fe ₂ O ₃ / (g · kg ⁻¹) Free Fe ₂ O ₃	比表面/ (m ² · kg ⁻¹) Specific surface	σ_p / ($\mu C \cdot cm^{-2}$)	点位密度/ (个 · nm ⁻²) Site density
黄褐土 Yellow loessal soil	4.52	2.85	18.4	98.2	3.70×10^5	2.56	1.10
塬土 Old manured loessal soil	4.77	2.43	36.0	59.1	2.91×10^5	5.54	1.76
黑垆土 Dark cultivated loessal soil	4.61	2.75	28.8	42.6	2.46×10^5	4.76	1.58
黄绵土 Yellow cinamon soil	4.73	2.50	28.3	33.0	2.51×10^5	5.33	1.61

1.2 试验方法

1.2.1 土壤粘粒表面电荷密度的测定 称取定量的 H-A1 质土壤粘粒, 置于 100 mL 的锥形瓶中, 加入 20 mL 0.1 mol/L KCl 溶液, 加入 5 mL 0.1

mol/L HCl 使体系的 pH < 3, 用 ZD-2 型电位滴定仪, 以 0.1 mol/L 的 KOH 溶液滴定至 pH > 10。滴定过程温度控制在 298 K, 鼓 N₂ 气, 除去 CO₂。不加土样做空白滴定。滴定试验在 3 个离子强度(0.1,

* [收稿日期] 2002-07-02

[作者简介] 杨亚提(1964-), 女, 陕西乾县人, 副教授, 博士, 主要从事土壤环境化学和物理化学研究。

0.01, 0.001 mol/L) 和 4 种电解质溶液 (KCl, NaNO₃, Ca(NO₃)₂ 和 Na₂SO₄) 中进行。表面质子电荷密度

$$\sigma_H (C/m^2) = F (\Gamma_H - \Gamma_{OH}) =$$

$$F (C_A - C_B - [H^+] - [OH^-]) / S_A C_s$$

式中, Γ_H 和 Γ_{OH} 分别为不同 pH 时颗粒表面吸附的 H^+ 和 OH^- (mol/g); F 是 Faraday 常数; C_A 和 C_B 分别是加入的酸、碱浓度 (mol/L); $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 分别为平衡液中 H^+ 和 OH^- 浓度; C_s 为固体颗粒浓度 (g/L); S_A 为固体比表面积 (m²/g)。由于供试土壤粘粒具有一定的永久电荷, 根据文献[5], 在不同离子强度下表面电荷密度 $\sigma_0 = \sigma_H - \sigma_p$ 。

1.2.2 表面总吸附位的测定 称取 0.2 g 供试土壤粘粒 3 份, 加入 20 mL 0.1 mol/L NaOH 中和土壤粘粒, 离心, 取 10 mL 离心液, 过量碱用 0.1 mol/L HCl 进行反滴定。不加土样做空白, 则总吸附位:

$$N_s (\text{mol/kg}) = (V_{HCl}^{\text{空白}} - V_{HCl}^{\text{离心液}}) C_{HCl} / W \pm$$

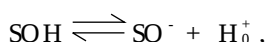
根据表面吸附密度/(mol·m⁻²) = 总吸附位/比表面及表面点位密度/(个·nm⁻²) = 表面吸附密度 × 6.023 × 10²³ × 10⁻¹⁸, 计算各土壤粘粒表面点位密度 (表 1)。

2 结果与讨论

2.1 土壤粘粒表面的离子化作用及双电层表征

土壤粘粒是由不同矿物、氧化物及有机质等组成的混合体系, 其表面具有 2 种类型: 完全极化界面 - 恒电荷表面和可逆界面 - 可变电荷表面。可变电荷表面存在着离子化官能团, 决定了土壤粘粒表面所固有的化学和静电性质。根据表面络合配位化学观, 固体的表面电荷主要产生于这些表面离子化官能团的酸碱解离, 因而与 pH 有关。而固体表面的吸附作用可以被看作为阴阳离子与表面官能团之间的结合同时释放 H^+ 或 OH^- 的表面络合反应。由于各研究者对双电层结构的假设不同, 表面络合模式有恒定容量模式 (Constant capacitance model, CCM)、扩散层模式 (Diffuse layer model)、三层模式 (Triple layer model, TLM) 及 Stern 模式。

由于供试土壤粘粒的电荷零点很低, 所以本研究只考虑负电荷表面。因此对涉及到 H^+ 或 OH^- 的表面络合反应



$$K_{a2}^{\text{int}} = \frac{[SO^-][H^+]}{[SOH]} \exp(-e\psi_0/kT) \quad (1)$$

式中, K_{a2}^{int} 为土壤粘粒表面电位为 ψ_0 时 SOH 的固有表面质子 (酸) 解离常数, 常称表面固有酸度常数。

2.1.1 恒定容量模式 (CCM) [1] CCM 涉及到无机羟基表面络合作用的分子描述。其假设被吸附离子仅和吸附剂形成内圈络合物, 电位降在紧密层中完成, 双电层为 Helmholtz 型; 表面电荷密度 (σ_0) 与表面电位 (ψ_0) 成比例: $\sigma_0 = C\psi_0$ (C 为电容/(C·m⁻²))。

根据电荷和质量平衡将公式 (1) 两边取对数, 整理并结合 $\sigma_0 = C\psi_0$ 得

$$-\log([SO^-]/[SOH]) - \log[H^+] = -\log K_{a2}^{\text{int}} - F\sigma_0/2.303CRT \quad (2)$$

定义胶粒表面离子化分数 $\alpha = \sigma_0/N_s$,

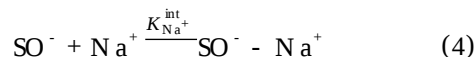
则式 (2) 经过一定数学处理得

$$pK_{a2}^{\text{int}} = pQ_{a2} + F\sigma_0/2.303CRT \quad (3)$$

式中, $pQ_{a2} = pH - \log(\alpha/(1-\alpha))$, 将 pQ_{a2} 对 α 作图, 外延至 $\alpha = 0$, 即可求出 pK_{a2}^{int} 。

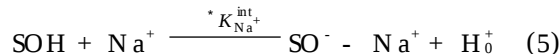
2.1.2 三层模式 (TLM) [1] 三层模式考虑到溶液中各种离子的情况, 其两性表面的反应包括质子解离反应; 电解质离子的专属吸附。

若支持电解质是 NaNO₃, 胶粒表面的质子解离反应同 (1) 式。则 NaNO₃ 和固相表面络合反应为



式中, $K_{Na^+}^{\text{int}}$ 为电解质离子的表面络合常数。

但未离子化胶体表面, 其与电解质离子的络合离子化反应可表示为



$K_{Na^+}^{\text{int}}$ 称为络合离子化反应常数, 其与表面络合常数的关系为 $K_{Na^+}^{\text{int}} = K_{Na^+}^{\text{int}} K_{a2}^{\text{int}}$ (6)

根据 (4)、(6) 式及胶粒表面离子化分数 α 可得

$$pK_{a2}^{\text{int}} = pQ_{a2} + e\psi_0/2.303kT + \log[1 + [Na^+]K_{Na^+}^{\text{int}} \exp(-e\psi_0/kT)] \quad (7)$$

将 pQ_{a2} 对 $\alpha + m(C_{NaNO_3})^{1/2}$ 作图, m 是为达到分离曲线的目的而设定的任意常数。采用双外推法, 首先在每一离子强度下外推至 $\alpha = 0$, 即 $\sigma_0 = 0$, 其次外沿至 $C_{NaNO_3} = 0$, 截距为 pK_{a2}^{int} 。

根据式 (5)

$$K_{Na^+}^{\text{int}} = \frac{[SO^- \cdot Na^+][H^+]}{[SOH][Na^+]} \exp[(e\psi_\beta - e\psi_0)/kT] \quad (8)$$

则 $p^*K_{Na^+}^{\text{int}} = p^*Q_{Na^+} + e(\psi_0 - \psi_\beta)/2.303kT$ (9)

式中, $p^*Q_{Na^+} = pQ_{a2} + \log[Na^+]$, 以 pQ_{a2} 对 $\alpha + \log[Na^+]$ 作图, 先外推至 $\alpha = 0$, 再外推至 $\log C_{NaNO_3} = 0$ 或 $C_{NaNO_3} = 1$, 截距为 $p^*K_{Na^+}^{\text{int}}$ (双外推法)。或将

$p^*Q_{Na^+}$ 对 α 作图, 外延至 $\alpha = 0$, 即可求出 $p^*K_{Na^+}^{int}$ (单外推法)。

对于 2-1 型的 $Ca(NO_3)_2$ 电解质溶液, 由于一个 Ca^{2+} 可以代换 2 个 H^+ , 所以,

$$p^*K_{Na^+}^{int} = \frac{[(SO)_2 - Ca^{2+}][H^+]^2}{[SOH]^2[Ca^{2+}] \exp[2(e\psi_\beta - e\psi_0)/kT]} \quad (10)$$

因此有

$$p^*K_{Ca^{2+}}^{int} = 2pH - \log(\alpha / (2 - \alpha)) + \log[Ca^{2+}] + 2(e\psi_\beta - e\psi_0)/2.303kT = p^*Q_{Ca^{2+}} + 2(e\psi_\beta - e\psi_0)/2.303kT \quad (11)$$

采用单外推法即可求出 $p^*K_{Ca^{2+}}^{int}$ 。

2.2 图解法求土壤粘粒表面的固有常数

供试土壤粘粒含有一定量的可变电荷组分, 表面含有羟基基团, 随着 pH 的变化, 表面具有离子化的趋势; 另外, 供试土壤具有一定的永久负电荷, 对于两种电荷共存的土壤体系, 表面络合模式能否适用, 本研究试图作这方面的尝试。由于供试土壤粘

粒的电荷零点很低, 所以本研究只考虑负电荷表面, 用图解法求解当表面净吸附量为零时(表面电荷密度 $\sigma_0 = 0$)的土壤粘粒表面固有常数 pK_{a2}^{int} , $p^*K_{Na^+}^{int}$, $p^*K_{K^+}^{int}$, $p^*K_{Ca^{2+}}^{int}$ 。由于供试土壤粘粒在净吸附量为零时的 pH 约在 4.00, 与供试土壤粘粒的 pH 接近, 故求得的表面固有常数可反映土壤粘粒特征。

本节首先以 CCM 和 TLM 对黄褐土粘粒在支持电解质为 $NaNO_3$ 时, 不同离子强度下的滴定数据进行了处理。根据式(3), 将 pQ_{a2} 外延至 $\alpha = 0$, 即可得到 pK_{a2}^{int} , 结果见图 1。由于 CCM 不考虑惰性电解质的影响, 对于不同离子强度(0.001, 0.01, 0.1 mol/L)的电解质溶液, pK_{a2}^{int} 值不同, 其值分别为 6.90, 5.81, 5.10, 即随着离子强度的增大, pK_{a2}^{int} 值减小, 说明酸解离常数增加, 即离子强度的增大促进了表面羟基的解离, 这就是所谓的盐效应。

根据式(7), 采用 TLM 双外推法(图 2)求定的 pK_{a2}^{int} (5.98) 与 CCM 法离子强度 0.01 mol/L 的 pK_{a2}^{int} (5.81) 接近。

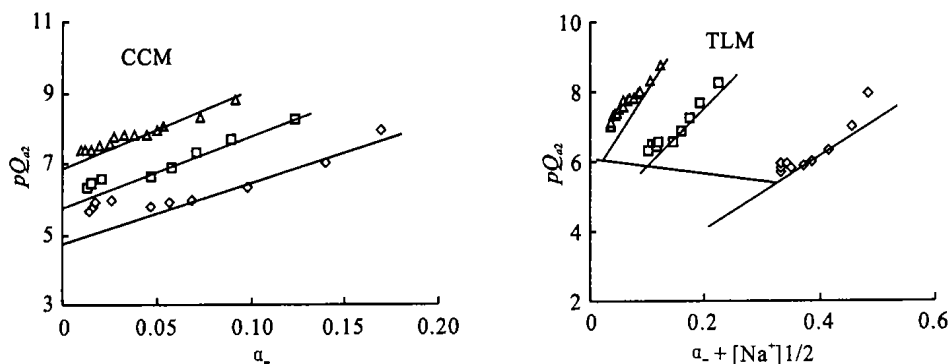


图 1 黄褐土粘粒表面固有酸度常数

Fig 1 Surface intrinsic acidity constant of Yellow loessal soil clay

- - - 0.1 mol/L; - □ - 0.01 mol/L; - ◇ - 0.001 mol/L

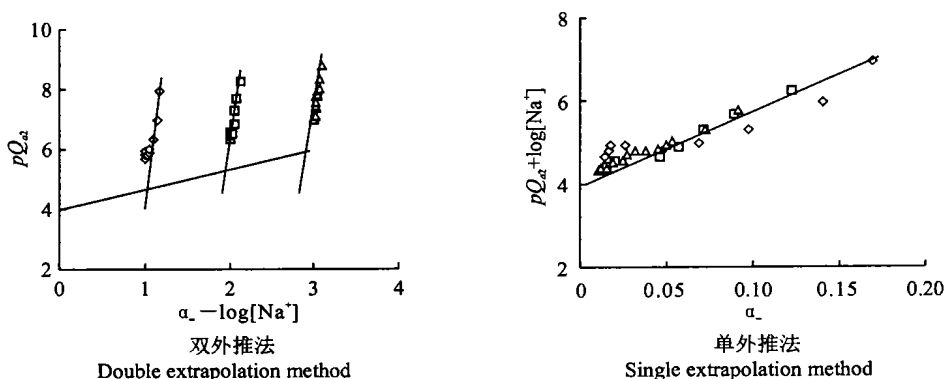


图 2 利用 TLM 求定黄褐土粘粒表面络合离子化常数

Fig 2 The surface complexation constant of Yellow loessal soil clay obtained by TLM

- - - 0.1 mol/L; - □ - 0.01 mol/L; - ◇ - 0.001 mol/L

根据双外推法的推算结果,对于其他土壤粘粒均采用在 0.01 mol/L 电解质溶液中的滴定数据,用 CCM 求定 pK_{a2}^{int} , 结果见图 3(其他 3 种土壤粘粒图略)及表 2。根据式(9),采用 TLM 双外推法, $p^*K_{Na^+}^{int}$ (4.00)与单外推法(4.10)接近(图 2),因此可用较简便的 TLM 单外推法推求表面阳离子的络

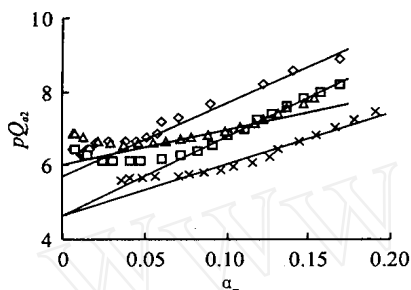


图 3 CCM 法求定不同介质中黄褐土粘粒表面固有酸度常数

- - - $NaNO_3$; - □ - $Ca(NO_3)_2$; - △ - Na_2SO_4 ; - × - KCl

Fig 3 The surface intrinsic acidity constant of loessal soil clay obtained by CCM

合离子化反应常数。对于一价的阳离子 Na^+ 、 K^+ , 由式(9)可知,纵坐标 pQ_{Na} 或 pQ_K 实际上是 pQ_{a2} 下移 2 个单位,因此一价阳离子的络合离子化反应常数 $p^*K_{Na^+}^{int} = pK_{a2}^{int} - 2$, 结果见表 2。用三层模式的单外推法据式(11)求定 $p^*K_{Ca^{2+}}^{int}$, 见图 4 和表 2。

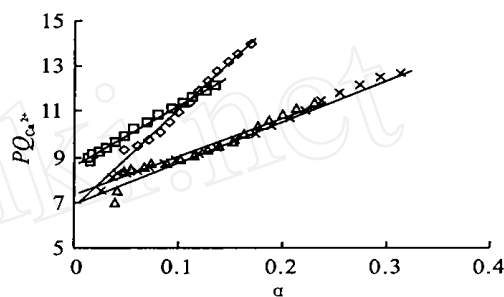


图 4 用单外推法求定不同土壤粘粒表面—Ca 离子的络合常数

- - - 黄褐土; - □ - 塬土; - △ - 黑垆土; - × - 黄绵土

Fig 4 The complexation constant of soil clay and Ca ion obtained by single extrapolation method

- - - Yellow loessal soil; - □ - Old manured loessal soil; - △ - Dark cultivated loessal soil; - × - Yellow cinamon soil

表 2 土壤粘粒在不同介质中的表面固有常数

Table 2 The surface intrinsic constants of soil colloids in different medium

土壤 Soil	$NaNO_3$		KCl		Na_2SO_4		$Ca(NO_3)_2$	
	pK_{a2}^{int} CCM	$p^*K_{Na^+}^{int}$ TLM	pK_{a2}^{int} CCM	$p^*K_K^{int}$ TLM	pK_{a2}^{int} CCM	$p^*K_{Na^+}^{int}$ TLM	pK_{a2}^{int} CCM	$p^*K_{Ca^{2+}}^{int}$ TLM
黄褐土 Yellow loessal soil	5.81	3.81	4.65	2.65	6.05	4.05	4.65	6.60
塬土 Old manured loessal soil	6.70	4.70	6.25	4.25	6.45	4.45	6.05	8.60
黑垆土 Dark cultivated loessal soil	6.10	4.10	5.05	3.05	5.65	3.65	4.85	7.00
黄绵土 Yellow cinamon soil	6.50	4.50	5.41	3.35	5.70	3.70	4.92	7.40

2.3 不同土壤粘粒表面固有酸度常数、阳离子络合常数间的比较

2.3.1 供试土壤粘粒的 pK_{a2}^{int} 表 2 表明,供试土壤粘粒在不同介质中的 pK_{a2}^{int} 值大小为: 塬土 > 黄绵土 > 黑垆土 > 黄褐土,与供试土壤粘粒永久负电荷密度及 pH(H₂O) 大小次序基本一致,显示土壤粘粒负电荷密度越高, pK_{a2}^{int} 值越大,表面羟基上质子解离常数越小,相应的 pH(H₂O) 越大。表 2 又表明,同一土壤粘粒在不同介质中的 pK_{a2}^{int} 不同,其值大小按介质顺序排列为: $Na_2SO_4 > NaNO_3 > KCl > Ca(NO_3)_2$ 。于仁等^[7]指出,解离常数的大小受测试条件的影响,当用碱金属中和时, pK_{a2}^{int} 值较碱土金属中和时为高,本试验结果也证实了这一点。即在碱金属离子溶液中,土壤粘粒表面羟基的解离度小,固有酸度常数小;而在碱土金属离子溶液中,表面羟基解离度较大,固有酸度常数相应也较大。

2.3.2 供试土壤粘粒的 pK_{cation}^{int} 及 $p^*K_{cation}^{int}$ 表 2

表明,供试土壤粘粒在 $NaNO_3$ 、 Na_2SO_4 、 $Ca(NO_3)_2$ 、 KCl 介质中的 $p^*K_{Na^+}^{int}$ 、 $p^*K_K^{int}$ 、 $p^*K_{Ca^{2+}}^{int}$ 值均为 塬土 > 黄绵土 > 黑垆土 > 黄褐土,与 pK_{a2}^{int} 的顺序相同,表明对质子亲和力强的塬土、黄绵土粘粒, Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 不容易将质子交换出来。阳离子络合离子化反应常数 $^*K_{cation}^{int}$ 的大小为: $K^+ > Na^+ > Ca^{2+}$ 。同价离子交换能力与离子的水合半径有关,水合半径越小,交换能力越大, K^+ 的水合半径小,因此 $^*K_K^{int} > ^*K_{Na^+}^{int}$; 将式(9)与(11)比较可以看出,一价 Na^+ 、 K^+ 的 $p^*K_{Na^+}^{int}$ 、 $p^*K_K^{int}$ 与一倍的 pH 有关,而二价 Ca^{2+} 的 $p^*K_{Ca^{2+}}^{int}$ 与 2 倍的 pH 有关。因此相同 pH 时,对于同一土壤粘粒 $p^*K_{Ca^{2+}}^{int}$ 值大,则 $^*K_{Ca^{2+}}^{int}$ 值就小,因此说,阳离子的络合离子化反应常数与阳离子的电荷数有关。

根据 $^*K_{Na^+}^{int} = K_{a2}^{int} K_{Ca^{2+}}^{int}$, $^*K_{Ca^{2+}}^{int} = (K_{a2}^{int})^2 K_{Ca^{2+}}^{int}$, 则土壤粘粒表面阳离子络合常数 $pK_{Na^+}^{int}$ (pK_K^{int}) = $p^*K_{Na^+}^{int}$ (或 $p^*K_K^{int}$) - pK_{a2}^{int} , $pK_{Ca^{2+}}^{int} = p^*K_{Ca^{2+}}^{int} -$

$2pK_{a2}^{int}$ 。又根据 2.2 节 $p^*K_{Na^+}^{int}$ ($p^*K_{K^+}^{int}$) 的求解方法可知, 一价阳离子的表面络合常数 $pK_{Na^+}^{int}$ ($pK_{K^+}^{int}$) 大小为 $\log [Na^+]$ 或 $\log [K^+]$, 即在离子强度为 0.01 mol/L 的溶液中为 -2.0; 二价 Ca^{2+} 的 $pK_{Ca^{2+}}^{int}$: 黄褐土为 -2.87, 塋土为 -3.09, 黑垆土为 -2.89, 黄绵

土为 -3.13, 即说明一旦二价离子与表面点位络合, 络合键力比一价离子高, 即 $K_{Ca^{2+}}^{int} > K_{Na^+}^{int}$ 、 $K_{K^+}^{int}$ 。
2.3.3 供试土壤粘粒与相关胶体表面固有常数的比较 表 3 列出了不同研究者^[2, 4]对不同胶体用同一处理方法得到的表面固有常数。

表 3 不同粘粒表面的固有酸度常数及阳离子络合常数

Table 3 The surface intrinsic acidity constants and cationic complexation constant of different colloids						
胶体类型 Colloid type	介质 Medium	点位密度/ (个·nm ⁻²) Site density	pK_{a2}^{int}	$p^*K_{cation}^{int}$	pK_{cation}^{int}	参考资料 References
Al ₂ O ₃	NaCl	8	11.5	9.2	-2.3	Huang ^[1]
α-FeOOH	KNO ₃	16.8	10.8	8.9	-1.9	Yates ^[1]
TiO ₂	KNO ₃	12	9.0	7.1	-1.9	Yates ^[1]
SiO ₂	KCl	5	6.7			A bendroth ^[1]
MnO ₂	NaNO ₃	8.1	3.97			Gong in ^[1]
高岭石 Kao linite	KCl	0.82	6.80	3.50	-3.3	L M He et al ^[1]
沉积物 Sediment	NaNO ₃	3.58	5.35	3.00	-2.35	文湘华等 WEN Xianghua et al ^[4]

表 3 与表 1 比较, 供试土壤粘粒的表面点位密度在 1.10~1.76 个/nm², 大于高岭石而小于沉积物和氧化物, 与供试土壤粘粒含有 2:1 型粘土矿物有关, 即供试土壤粘粒是一种混合胶体, 表面羟基含量绝对小于纯氧化物, 且比表面大, 因此具有较低的点位密度。表 3 与表 2 比较, 供试土壤粘粒的固有酸度常数与沉积物 SiO₂ 和 MnO₂ 接近而小于 α-FeOOH, Al₂O₃, TiO₂, 这主要是由于供试土壤粘粒、高岭石、沉积物 SiO₂ 和 MnO₂ 的电荷零点低,

可变电荷点位密度较低, 永久负电荷密度较大, 氢离子在内配区比例小, 形成的内圈络合物少, 大部分氢离子及介质阳离子在外配区, 处于扩散层中, 形成的外圈络合物比例高, 其解离度相对就高。土壤粘粒表面阳离子的络合离子化反应常数与胶体的类型有关, 混合粘粒表面阳离子的络合离子化反应常数较高。土壤粘粒阳离子的表面络合常数 pK_{cation}^{int} 基本接近于纯氧化物和沉积物, 表明同价(如一价)阳离子的表面固有络合常数与粘粒类型关系不大。

[参考文献]

[1] Sposto G. Foundation of surface complexation models of the oxide-aqueous solution interface[J]. J Colloid Interface Sci, 1983, 91: 329-340
[2] Davis J A, Kent D B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry[J]. Rev Mineral, 1990, 23: 177- 260
[3] Goldberg S. Chemical modeling of anion competition on goethite using the constant capacitance model[J]. Soil Sci Soc Am J, 1985, 49: 851- 856
[4] 文湘华, 杜青, 李莉莉, 等. 天然水体沉积物的表面特征[J]. 环境化学, 1996, 15(2): 97- 106
[5] 文湘华, 杜青, 汤鸿霄. 乐安江沉积物对重金属离子的吸附模式研究——表面络合模式在天然沉积物研究中的应用[J]. 环境科学学报, 1996, 16(1): 13- 22
[6] 熊毅, 陈家坊, 武玖玲, 等. 土壤粘粒[M]. 北京: 科学出版社, 1991. 399- 401
[7] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996. 65- 85

Surface intrinsic characteristics of soil clays in Shaanxi

YANG Ya-ti¹, ZHANG Yi-ping², ZHANG Xing-fu²

(1 College of Life Sciences; 2 College of Resource and Environment, Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Constant capacitance model and Triple layer model can successfully described surface characteristics to some extent. The surface intrinsic constants were obtained by the graphical methods. Single-extrapolation of the graphical methods in triple layer model can not only obtain the intrinsic acidity constants but also cationic complexation constant. The intrinsic constants of different soil clay were related to mineral type, organic matter and oxide content. The tested soil colloids was between 5.11 to 6.44, and showed the trend of old manured loessal soil > yellow cinamon soil > dark cultivated loessal soil > yellow loessal soil, the sequence of cation surface complexation constants is $K_{Ca^{2+}}^{int} > K_{Na^+}^{int}$ 、 $K_{K^+}^{int}$.

Key words: soil clay; potentiometric titration; charge density