

# 硅酸盐黏土矿物的表面酸性研究进展

赵统刚, 吴德意\*, 何圣兵, 孔海南

(上海交通大学环境科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 表面酸性是硅酸盐黏土矿物的重要表面化学性质之一。本文综述了硅酸盐黏土矿物表面酸性的主要测定方法, 讨论了黏土矿物表面酸性的发生源及其影响因素, 并论述了黏土矿物表面酸性与有机碱化合物吸附固定行为之间的关系。

**关键词:** 黏土矿物; 表面酸性; 表征; 吸附; 有机碱

**中图分类号:** O643.3

硅酸盐矿物被广泛应用于农业、化学工业、陶瓷、土木建筑及医药化妆品等领域, 同时又和有机腐殖质胶体一样, 比表面积大, 表面活性强, 是环境中影响污染物行为的主要载体物质。表面酸性是硅酸盐黏土矿物的重要表面性质之一, 它在矿物表面的吸附、催化及颜色反应等方面起着重要的作用。硅酸盐黏土矿物表面酸性的研究主要集中在两个方面: 作为 20 世纪 70 年代末发展起来的一种新型催化材料, 研究其表面酸性与有机反应催化活性之间的关系; 作为控制环境中污染物化学行为的主要物质之一, 研究其表面酸性与人工合成有机污染物(尤其是除草剂等有机碱化合物)的吸附固定行为的关系。前者的研究对象主要集中于作为固体超强酸的柱撑层状硅酸盐黏土矿物(pillared clay)、沸石、硅铝氧化物等; 后者的研究对象主要是自然土壤和水环境中存在的各种次生硅酸盐黏土矿物。本文主要就硅酸盐矿物表面酸性及其与人工合成有机碱污染物吸附固定行为的关系的研究进展进行了综述。

## 1 固体表面酸性的定义及测定方法

### 1.1 固体表面酸性的定义

根据 Brønsted-Lowry 的酸碱理论, 固体表面酸性是固体表面提供质子( $H^+$ )的能力, 中和反应就是质子由酸传递到碱的过程; Lewis 理论认为固体表面酸性是固体表面接受电子的能力, 中和反应就是酸和碱形成配位化合物的过程。由于质子是理想的电子受体, 所以 Lewis 理论包括了 Brønsted 的概念。但在研究表面酸性时, Brønsted 酸(以下简称

B 酸)和 Lewis 酸(以下简称 L 酸)是分开处理的。

### 1.2 表面酸性强度的测定

溶液中的酸性一般以  $H^+$  的活度(pH)进行度量, 表面酸性如何进行测定? Walling<sup>[1]</sup>提出固体的表面酸性强度可通过具不同 pKa 值的一系列指示剂在吸附后的颜色变化进行测定。固体的酸强度就是将有机碱 B 变成其共轭酸  $BH^+$  的能力。根据 Hammett 和 Deyrup 的  $H_o$  函数定义:

$$H_o = pK_a + \log[B] / [BH^+]$$

式中[B]和 $[BH^+]$ 分别为有机碱及其共轭酸的活度, pKa 为  $BH^+$  的酸解离常数。当酸性物质 A 从有机碱接受电子时, A 的酸强度可用下式表示:

$$H_o = pK_a + \log[B] / [BA]$$

式中[BA]为与 L 酸 A 反应形成配位化合物的有机碱活度。

在上述两式中, 有机碱 B 的一半变成其共轭酸时,  $H_o = pK_a$ 。因此, 当固体表面吸附的指示剂的颜色变成其共轭酸的颜色时, 固体的酸强度  $H_o$  等于或者是小于指示剂的 pKa。  $H_o$  越小, 酸强度越大, 也就是说能使 pKa 小(碱性弱)的指示剂变色的固体其酸强度大。常用的指示剂见表 1。例如, 能使甲基黄变成红色的固体的表面酸强度  $H_o \leq +3.3$ ; 能使 pKa = +3.3 的指示剂变色但不能使 pKa = +2.2 的指示剂变色的固体的表面酸强度  $H_o = +2.2 \sim +3.3$ 。该法的局限是, 大多固体酸的活度系数是不清楚的, 所以固体的酸度函数的定义在热力学上并不确切。然而作为相对比较是很有价值的。另一需要注意的是  $H_o$  值是利用两个邻近的指示剂的 pKa 值给出一

\* 通讯作者 (dywu@sjtu.edu.cn)

作者简介: 赵统刚 (1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事环境生态与环境功能材料研究。

个范围来表示的, 实际是平均酸强度, 因此测定结果的精确度决定于两个邻近指示剂的  $pK_a$  值的差值。

测定固体表面酸强度的另外一个常用方法是吸附微量热法。该方法通过测定探针碱分子在固体酸表面吸附产生的微分吸附热来表征酸位的强度<sup>[2-3]</sup>。常用的探针碱分子是氨气, 其次为吡啶、正丁胺等。

表 1 用于固体表面酸强度测定的常见 Hammett 指示剂

Table 1 Hammett indicators used for determination of surface acidity of solids

| 指示剂化学名                                       | 碱性色 | 酸性色 | $pK_a$ | $H_2SO_4$ (mol/L)*   |
|----------------------------------------------|-----|-----|--------|----------------------|
| 4'-Dimethylaminoazobenzene-2-carboxylic acid | 黄   | 红   | +5.0   | —                    |
| 4-Phenylazo-1-naphthylamine                  | 黄   | 紫   | +4.0   | $9.0 \times 10^{-6}$ |
| N,N-Dimethyl-4-(phenylazo)-benzenamine       | 黄   | 红   | +3.3   | $5.4 \times 10^{-5}$ |
| 2-Methyl-4-[(2-methylphenyl)-azo]benzenamine | 黄   | 红   | +2.0   | $9.0 \times 10^{-4}$ |
| 4-Phenylazodiphenylamine                     | 黄   | 紫   | +1.5   | $3.6 \times 10^{-3}$ |
| 1,9-Diphenyl-1,3,6,8-nonatetraene-5-one      | 黄   | 红   | -3.0   | 8.6                  |
| 1,3-Diphenyl-2-propene-1-one                 | 无色  | 黄   | -5.6   | 12.8                 |
| 9,10-Anthracenedione                         | 无色  | 黄   | -8.2   | 16.2                 |

\* 与酸碱反应变色点相对应的硫酸浓度。

### 1.3 酸位数量

Benesi<sup>[4]</sup>首先提出了用正丁胺进行滴定测定固体表面酸位数量的非水溶液正丁胺滴定法。该方法先让固体酸样品分别与不同量的正丁胺非水溶液达到吸附平衡, 再采用一系列不同  $pK_a$  值的 Hammett 指示剂来确定等当点。这样就可以测得不同酸强度酸位的数量分布。但该方法只能半定量地测定表面酸位数量, 而且与一般的酸碱反应不同, 滴定黏土类的固体酸时, 存在着滴定终点不锐敏的问题。

由于非水溶液中偶氮苯指示剂只吸附在硅酸盐矿物的酸位上, 测定偶氮苯指示剂的吸附量也可以评价酸位数量<sup>[5]</sup>。该法的局限是偶氮苯指示剂的分子较大, 假设每个吸附分子对应于一个酸位可能有问题。但作为不同固体酸的酸位数量的相对比较是可行的。

以氨气等作为探针分子的吸附微量热法不仅可测定酸强度, 假设每个吸附氨分子对应于一个酸位, 就可以氨气的化学吸附量作为酸位数量<sup>[2-3, 6]</sup>。由于氨气分子在非酸性中心上也会发生吸附, 因此, 吸附反应的温度应设置在让氨气分子产生化学吸附但不产生物理吸附的水平上。经验表明, 150 °C 一般比较合适<sup>[6]</sup>。

### 1.4 酸位的类型

上述酸强度和酸位数量的测定是 B 酸和 L 酸的

该方法最早于 20 世纪 60 年代到 70 年代初采用, 但当时的量热计不够精确, 后来由于热流式量热计的使用和推广, 这个方法也得到了广泛的应用<sup>[3]</sup>。该法的局限性是: 仪器和装置比较昂贵和复杂, 实验耗时较多; 吸附热产生的来源比较复杂, 探针分子在非酸性中心上也发生吸附。

总值, 不能区分酸位的类型。Parry<sup>[7]</sup>提出吡啶在 B 酸位和 L 酸位上具有不同的红外图谱, 并据此可区分固体酸表面的酸位类型。该法得到了广泛的应用, 现在仍是最常用的方法。

图 1 是吡啶吸附在经 150 °C 和 250 °C 活化后的  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Ni^{2+}$  饱和的蒙脱石上的红外图谱<sup>[6]</sup>。图中 1540 ~ 1550  $cm^{-1}$  吸收带为吡啶的共轭酸  $PyH^+$  的特征吸收带, 用于 B 酸的表征。1455 ~ 1460  $cm^{-1}$  可归属于吡啶与 L 酸形成的配位络合物的特征吸收带, 用于 L 酸的表征。而 1490  $cm^{-1}$  吸收带一般归属为吡啶与两者的作用均可产生的吸收带。很显然, 150 °C 活化后蒙脱石既存在 B 酸位, 又存在 L 酸位, 但  $Al^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  蒙脱石存在明显的 B 酸,  $Ni^{2+}$  蒙脱石以 L 酸为主。250 °C 活化后各蒙脱石均以 L 酸为主。

### 1.5 酸位的位置

层状硅酸盐黏土矿物存在结晶边缘和结晶表面。使用六偏磷酸钠稀溶液进行预处理, 可选择性地将结晶边缘的酸位覆盖起来, 因此测定该预处理前后的矿物表面酸性, 可以判断结晶边缘和结晶表面的酸位各占多少比例<sup>[8-9]</sup>。作者对高岭石和叶腊石的测定结果表明, 总酸位数量中结晶边缘仅占约 10%; 但由于预处理后酸强度下降, 说明酸强度高的酸位起源于结晶边缘。

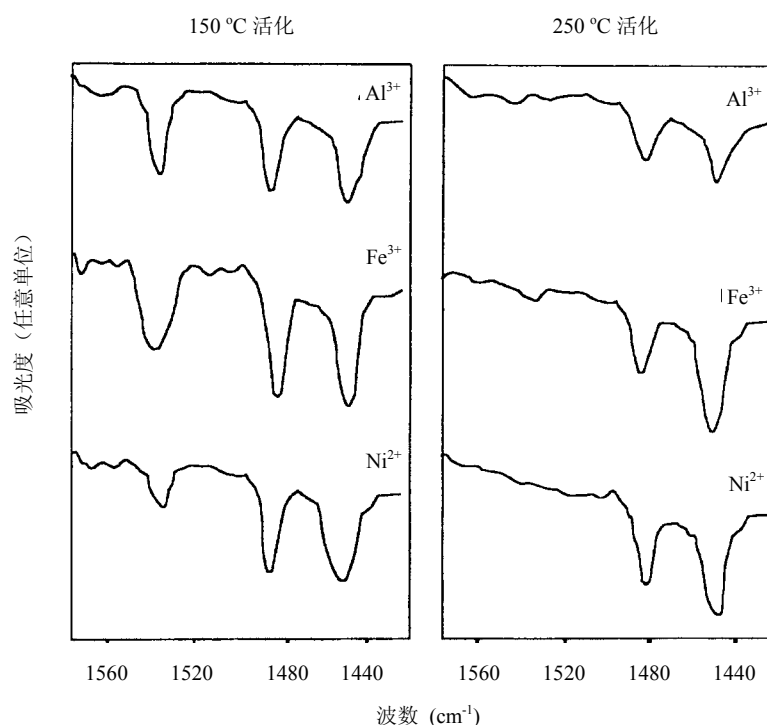


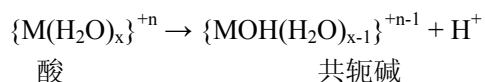
图1 吸附在经 150 °C 和 250 °C 活化后的  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  饱和蒙脱石上的吡啶红外光谱图

Fig. 1 Infrared spectra of pyridine adsorbed on  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , and  $\text{Ni}^{2+}$  saturated montmorillonite, following activation at 150 °C and 250 °C (In each case the catalysts were exposed to pyridine vapour overnight at 150 °C)

## 2 硅酸盐黏土矿物表面酸性的来源

### 2.1 交换性金属阳离子周围的配位水分子

通常的水几乎对所有的有机碱都不具备提供质子的酸性, 但金属阳离子周围的水分子由于极化效应, 可产生水解并形成质子。金属阳离子的电负性越高, 对水分子中氧原子的电子对的吸引能力越强, 水分子越容易分极并产生质子。例如  $\text{AlCl}_3$  水溶液呈强酸性, 但  $\text{NaCl}$  水溶液呈中性。这一水解反应可用下式表示:



式中 M 为金属阳离子。Hunt<sup>[10]</sup> 对水溶液中各种金属离子显示的酸性进行了归纳。硅酸盐黏土矿物表面交换性阳离子周围的配位水分子也同样能产生提供质子的能力 (B 酸), 但由于矿物静电场的作用, 其酸性比水溶液中的酸性要强得多<sup>[11]</sup>。而且大量研究表明, 该酸性的强度和数量与交换性阳离子的种类和水分含量密切相关, 交换性阳离子的电负性越高, 水分含量越低, 酸性越强<sup>[5, 11-12]</sup>。

图 2 是以甲基黄吸附量估计的不同交换性阳离

子饱和的蒙脱石, 高岭石和叶腊石的酸位数量。高

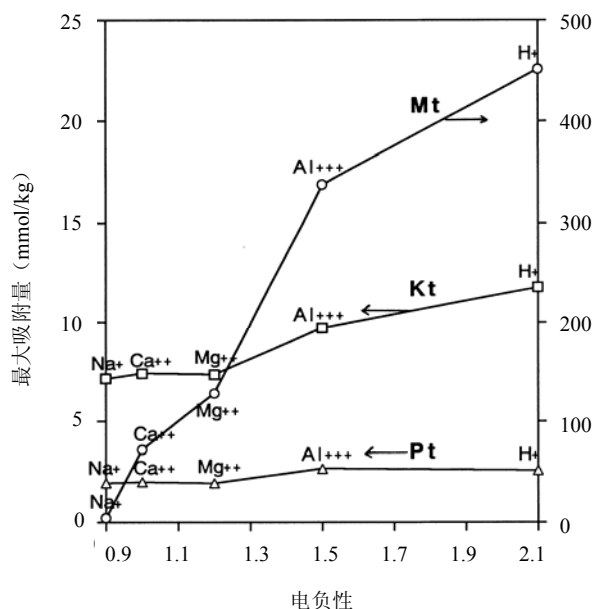


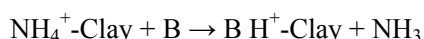
图2 蒙脱石, 高岭石和叶腊石对苯溶液中甲基黄的最大吸附量与交换性阳离子电负性的关系

Fig. 2 Maximum adsorption of methyl yellow from benzene solutions by montmorillonite (Mt), kaolinite (Kt), and pyrophyllite (Pt) related to electronegativity (Pauling) of the exchangeable cations

岭石和叶腊石属理想晶格构造中不带负电的黏土矿物, 主要只在结晶边缘可产生少量因 pH 而变化的负电荷, 因此酸位数量受交换性阳离子种类影响较小; 相反, 交换性阳离子的电负性越高, 蒙脱石的酸位数量越多。同样, 酸性强度也越强<sup>[11-12]</sup>。

## 2.2 交换性 $H^+$ 与交换性 $NH_4^+$

很显然, 当交换性阳离子为  $H^+$  时, 黏土矿物会显示 B 酸性。但交换性阳离子为  $NH_4^+$  时,  $NH_4^+$  也具有向有机碱提供质子的能力。这一过程可用下式表示:



该反应的进行决定于两种有机碱 ( $NH_3$  和 B) 的相对碱性强度及黏土矿物表面附近的反应物浓度。已知可从  $NH_4^+$  获得质子的有机碱化合物有吡啶、甲基胺、ethylene diamine、3-aminotriazole 等<sup>[11]</sup>。

## 2.3 交换性金属阳离子本身

脱水后的金属阳离子本身具有接受电子对的能力, 因而显示 L 酸性。其酸性的大小也决定于阳离子的种类, 特别是过渡金属阳离子由于具有空的 d 轨道或 f 轨道, 其电子亲和性强即 L 酸性强。过渡金属阳离子与各种有机化合物形成的配位化合物的研究有大量报道, 例如嘌呤、嘧啶、氨基酸、苯及其衍生物、吡啶、硫脲等等<sup>[11]</sup>。

## 2.4 结晶边缘的羟基

结晶边缘产生表面酸性 (B 酸) 的羟基主要是四面体层边缘的  $SiOH$  基和八面体层边缘的  $AlOH_2^+$  基<sup>[13]</sup>。这些羟基的数量依存于 pH 值。例如图 2 中  $Al^{3+}$  和  $H^+$  饱和的高岭石和叶腊石的酸位数量的增加主要就是来自这些结晶边缘的羟基。而且, 其酸强度也随 pH 上升而降低。因为基团中  $H^+$  的脱除会使得骨格越来越带负电, 剩余的质子保持得更强、更难以解离<sup>[13]</sup>。

## 2.5 结晶边缘配位不饱和的铝原子

结晶边缘八面体层的  $AlOH_2^+$  基脱水后即出现配位不饱和的 Al 原子, 显示 L 酸性。例如黏土矿物对苯乙烯等许多有机化合物的聚合反应的催化活性就是由于配位不饱和的 Al 原子的作用<sup>[8]</sup>。

## 2.6 矿物结构本身

通过对理想结晶构造中不带层电荷的层状硅酸盐黏土矿物表面酸性的研究发现, 矿物结构本身也呈现 L 酸的性质<sup>[5,12]</sup>。也就是说这类矿物的表面酸性不仅仅是来自于交换性阳离子 (本来交换性阳离子的数量就少)、结晶边缘, 而是主要来自矿物架构

本身, 其酸性强弱和数量与矿物架构的化学组成和构造类型有关。

## 3 黏土矿物表面酸性与有机碱污染物的吸附固定

吸附作用是控制化学物质的生物有效性, 在环境中的残留性和导致地下水污染等的移动性的主要因素之一, 因而前人对土壤和黏土矿物吸附固定有机碱的行为进行了大量的研究。一般认为, 在水溶液中当有机碱与  $H^+$  结合成阳离子时, 黏土矿物的吸附能力很强, 吸附机制为阳离子交换<sup>[14-17]</sup>。但按照  $pH = pKa + \log[B]/[BH^+]$  的关系式 (式中  $[B]$  和  $[BH^+]$  分别为有机碱及其共轭酸在水溶液中的活度,  $pKa$  为表达该有机碱的碱性强度的一个常数), 当  $pH - pKa > 2$  ( $pH$  高于  $pKa$  两个单位以上) 时, 水溶液中有机碱主要 (99% 以上) 以不带电的形式存在, 因而一些研究表明此时黏土矿物吸附能力低, 吸附机制主要为物理吸附 (氢键, 范德华力等)<sup>[18-22]</sup>。

上节已经介绍了黏土矿物表面酸性的起源。毫无疑问, 黏土矿物在水溶液中的表面酸性强度和数量都会降低, 因为一方面水分子可中和 L 酸位, 另一方面可分散并降低交换性阳离子的极化能力。关键问题是, 在水溶液中黏土矿物的表面酸性强度和数量究竟如何? 其在有机碱化合物吸附反应中是否有贡献及其贡献的大小? 什么情况下这种贡献不容忽视甚至占主导地位?

Fripiat 等<sup>[23]</sup>指出即使在水溶液中, 黏土矿物表面交换性阳离子周围水分子的解离造成的表面酸性要比溶液 pH 值低 2 ~ 4 个单位。Bailey 等<sup>[24]</sup>早在 1968 年也指出, 当  $pH - pKa > 2$  时有机碱虽然不能在水溶液中, 但如同在非水溶液中一样可在黏土矿物 (研究中采用的是  $Na^+$  和  $H^+$  饱和蒙脱石) 表面直接通过酸碱反应变成阳离子而被吸附, 因为黏土矿物的表面酸性往往比溶液 pH 值要低得多。不过必须指出的是, Fripiat 等是根据化学原理作出的推论, Bailey 等是在非极性有机溶剂中测定的黏土矿物的表面酸性强度, 而黏土矿物的表面酸性随着其含水量的增加会明显降低<sup>[5,11-12]</sup>。换句话说, Bailey 等的结果未能确证水溶液中黏土矿物与有机碱化合物之间的表面酸碱反应的存在。

一般认为, 当溶液 pH 值接近或小于有机碱的  $pKa$  时, 土壤中矿物部分和有机质部分都能通过阳离子交换机制对有机碱产生明显的吸附作用。但当

$\text{pH} - \text{pK}_a > 2$  时, 通过吸附参数与土壤性质的相关分析的结果或者腐殖酸和钙饱和蒙脱石等“纯”吸附基质的吸附作用的比较以及等温吸附曲线的形状等证据, 许多研究结果指出此时土壤对有机碱的吸附基质主要是有机质, 并进而指出吸附机制主要是氢键、范德华力及疏水分配等物理吸附作用<sup>[11-22, 25-27]</sup>。而另一些研究者发现, 即使当  $\text{pH} - \text{pK}_a > 2$  时, 除有机质外, 土壤中矿物部分对有机碱也具有明显的吸附作用, 并且继 Bailey 等之后又指出了矿物表面与有机碱之间的表面酸碱反应的可能存在<sup>[16, 28-30]</sup>。

关于  $\text{pH} - \text{pK}_a > 2$  时黏土矿物在有机碱吸附过程中的重要性目前仍存在着对立性的分歧。这是由于当  $\text{pH} - \text{pK}_a > 2$  时水溶液中黏土矿物与有机碱化合物之间的表面酸碱反应的存在与否这一土壤化学问题至今未能明确。但最近的研究已观察到水溶液 pH 值不能解释除去有机质的土壤对有机碱的吸附, 从而间接揭示了表面酸碱反应的存在<sup>[30]</sup>。而且已经初步发现因矿物类型和交换性阳离子种类的不同, 即使在  $\text{pH} - \text{pK}_a > 2$  时水溶液中矿物的表面酸性强度仍可足以与该有机碱发生表面酸碱反应<sup>[31]</sup>。对水溶液中矿物表面酸性的测定结果及与 pH 值的比较见表 2。另一方面, 土壤(特别是红壤等)中有交换性铝和交换性氢, 而且酸雨造成的土壤酸化还会加速铝的活化过程<sup>[32-37]</sup>, 其与表面酸性的关系值得进一步研究。但应该指出的是, 要明确证实水溶液中黏土矿物与有机碱的表面酸碱反应的存在并探讨其在吸附过程中的重要性, 以及在什么条件下会发生显著的表面酸碱反应, 尚有待继续开展系统研究。而这些研究无疑对于正确评价环境中黏土矿物成分对有机碱的吸附固定能力, 进而正确地预测有机碱在环境中的化学行为十分重要。

表 2 黏土悬浮液的 pH 值和黏土矿物的表面酸强度

Table 2 pH of clay suspension and surface acid strength of clay minerals

|     |                     | 悬浮液 pH | H <sub>0</sub> |
|-----|---------------------|--------|----------------|
| 蒙脱石 | Ca <sup>2+</sup> 饱和 | 6.6    | +5.0 ~ +4.0    |
|     | Al <sup>3+</sup> 饱和 | 4.7    | +1.5 ~ -3.0    |
|     | H <sup>+</sup> 饱和   | 3.8    | -3.0 ~ -5.6    |
| 叶腊石 | Ca <sup>2+</sup> 饱和 | 5.5    | +1.5 ~ -3.0    |
| 高岭石 | Ca <sup>2+</sup> 饱和 | 5.3    | +2.0 ~ +1.5    |

## 参考文献:

[1] Walling C. The acid strength of surfaces. J. Am. Chem.

Soc., 1950, 72: 1164-1168

- [2] Ding Z, Klopogge JT, Frost RL. Porous clays and pillared clays-based catalysts. Part 2: A review of the catalytic and molecular sieve applications. J. Poreous Mater., 2001, 8: 273-293
- [3] 余励勤, 李宣文. 固体催化剂的研究方法. 石油化工, 2000, 29 (8): 621-635
- [4] Benesi HA. Acidity of catalyst surfaces-II: Amine titration using Hammett indicators. J. Phys. Chem., 1957, 61: 970-973
- [5] 吴德意. “中性”黏土矿物对非水溶液中有机碱的吸附. 物理化学学报, 1997, 13 (11): 978-983
- [6] Brown DR, Rhodes CN. Brønsted and Lewis acid catalysis with ion-exchanged clays. Catal. Lett., 1997, 45: 35-40
- [7] Parry EP. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids: Characterization of surface acidity. J. Catal., 1963, 2: 371-379
- [8] Solomon DH. Clay minerals as electron acceptors and/or electron donors in organic reactions. Clays Clay Miner., 1968, 16: 31-39
- [9] Solomon DH, Murray HH. Acid-base interactions and the properties of kaolinite in non-aqueous media. Clays Clay miner., 1972, 20: 135-141
- [10] Hunt JP. Metal Ions in Aqueous Solutions of Non-electrolytes. New York: Academic Press, 1965
- [11] Raussell-Colom JA, Serratos JM. Chemistry of clays and clay minerals. London: Mineralogical Soc., 1987: 371-422
- [12] Wu DY, Matsue N, Henmi T, Yoshinaga N. Surface acidity of pyrophyllite and talc. Clay Sci., 1992, 8 (6): 367-379
- [13] 和田信一郎. 黏土ハンドブック. 2 版. 東京: 技報堂出版, 1987: 107-150
- [14] Russel JD, Cruz MI, White JL, Bailey GW, Payne WR, Pope JD, Teasley JJ. Mode of chemical degradation of s-triazine by montmorillonite. Science, 1968, 160: 1340-1342
- [15] Zierath DL, Hassett JJ, Banwart WL. Sorption of benzidine by sediments and soils. Soil Sci., 1980, 129: 277-281
- [16] Zachara JM, Ainsworth CC, Felice LJ. Quinoline sorption to subsurface materials: role of pH and retention of the organic cation. Environ. Sci. Technol., 1986, 20: 620-627

- [17] Fruhstorfer P, Schneider RJ, Weil L, Niessner R. Factors influencing the adsorption of atrazine on montmorillonitic and kaolinitic clays. *Sci. Total Environ.*, 1993, 138: 317–328
- [18] Hermosin MC, Cornejo J, White JL, Hess FD. Bioavailability of s-triazines adsorbed on montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, 1982, 30: 728–733
- [19] Banwart WL, Hassett JJ, Wood SG. Sorption of nitrogen-heterocyclic compounds by soils and sediments. *Soil Sci.*, 1982, 133: 42–47
- [20] Bouchard DC, Lavy TL. Hexazinone adsorption-desorption studies with soil and organic adsorbents. *J. Environ Qual.*, 1985, 14: 181–186
- [21] Borggaard OK, Streibig JC. Atrazine adsorption by some soil samples in relation to their constituents. *Acta. Agric. Scand.*, 1988, 38: 293–301
- [22] Laird DA, Barriuso E, Dowdy RH, Koskinen WC. Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 56: 62–67
- [23] Fripiat JJ, Jelli J, Poncelet G, Andre J. Thermodynamic properties of adsorbed water molecules and electrical conduction in montmorillonites and silicas. *J. Phys. Chem.*, 1965, 69: 2185–2197
- [24] Bailey GW, White JL, Rothberg T. Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1968, 32: 222–234
- [25] Johnson RM, Sims JT. Influence of surface and subsoil properties on herbicide sorption by Atlantic coastal plain soils. *Soil Sci.*, 1993, 155: 339–348
- [26] Spark KM, Swift RS. Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.*, 2002, 298: 147–161
- [27] Turin HJ, Bowman RS. Sorption behavior and competition of bromacil, napropamide, and prometryn. *J. Environ. Qual.*, 1997, 26: 1282–1287
- [28] Ulrich H, Erwin K, Hans-Dieter N, Schwuger MJ. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Sci.*, 2001, 18: 211–222
- [29] Sannino F, Filazzola MT, Violante A, Gianfreda L. Adsorption-desorption of simazine on montmorillonite coated by hydroxy aluminum species. *Environ. Sci. Technol.*, 1999, 33 (23): 4221–4225
- [30] Wu DY. Sorption of a triazol derivative by soils: Importance of surface acidity. *J. Environ. Sci.*, 2003, 15 (3): 383–387
- [31] 吴德意, 孔海南, 叶春. 黏土矿物与有机碱之间的表面酸碱反应. *上海交通大学学报*, 2004, 38 (11): 1939–1942
- [32] 郭景恒, 张晓山, 汤鸿霄. 酸沉降对地表生态系统的影响. I. 土壤中铝的活化与迁移. *土壤*, 2003, 35 (2): 89–93
- [33] 王敬华, 张效年, 于天仁. 华南红壤对酸雨敏感性的研究. *土壤学报*, 1994, 31 (4): 348–355
- [34] Dolui AK, Bhattacharjee S. Nature of soil acidity in relation to properties and lime requirement of some Inceptisols. *Pedosphere*, 2003, 13 (2): 181–188
- [35] 赵其国. 我国红壤的退化问题. *土壤*, 1995, 27 (6): 281–285
- [36] 章钢娅, 张效年. 红壤交换性碱和交换性酸的研究. II. 与中性盐 NaCl 和 Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 的关系. *土壤学报*, 2002, 39 (1): 16–22
- [37] 孟赐福, 傅庆林. 施石灰石粉后红壤化学性质的变化. *土壤学报*, 1995, 32 (3): 300–307

## Progress in Research of Surface Acidity of Silicate Clay Minerals

ZHAO Tong-gang, WU De-yi, HE Sheng-bing, KONG Hai-nan

(School of Environmental Science and Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** Surface acidity is one of the important surface chemical properties of silicate clay minerals. This paper reviewed major methods to characterize surface acidity of solids, origin of the surface acidity of clay minerals, and factors affecting characteristics of clay minerals surface acidity. Progress in the research of relationship of the adsorptive behavior of organic bases with surface acidity of the clay minerals was also summarized.

**Key words:** Clay mineral, Surface acidity, Characterization, Adsorption, Organic base