

苹果酸对高岭石中铝和硅释放的影响

胡华锋^{1,2}, 王慧杰¹, 王兴祥², 介晓磊^{3*}, 李清曼⁴

(1. 郑州牧业工程高等专科学校, 郑州 450011; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008;

3. 黄淮学院生物工程系, 驻马店 463000; 4. 中国科学院水生生物研究所, 武汉 430072)

摘要: 采用间歇法(batch method)模拟研究水洗和酸洗高岭石在苹果酸溶液中的长期溶解效应及其相对溶解能力。结果表明, 水洗和酸水高岭石反应液中 Al、Si 离子浓度均随苹果酸浓度的增加而升高, 且酸洗高岭石中 Al、Si 离子更易释放; 当苹果酸浓度为 20 mmol·L⁻¹ 时, 反应 936 h 后, 水洗高岭石 Al、Si 的释放量为 0.51 mmol·L⁻¹ 和 0.57 mmol·L⁻¹, 分别是酸洗高岭石 Al、Si 释放量的 86.44% 和 83.82%。高岭石反应前期表现为 Si 的优先释放, 而在反应后期, 高浓度苹果酸 (≥20 mmol·L⁻¹) 反应液中高岭石 Al、Si 趋于同步释放。高岭石的溶解速率随苹果酸浓度的增加而提高, 且酸洗高岭石的溶解速率大于水洗高岭石; 在本研究浓度范围内, 溶解速率未表现出对苹果酸浓度的饱和性, 而显示了随其浓度增加的趋势。苹果酸能显著促进高岭石 Al 和 Si 的释放, 且酸洗高岭石较水洗高岭石更易溶解。

关键词: 高岭石; 苹果酸; 同步性; 溶解速率; 酸洗; 水洗

中图分类号: S153.4

文献标识码: A

文章编号: 1672-352X (2013)01-0112-04

Effect of malic acid on aluminum and silicon release from kaolinite

HU Hua-feng^{1,2}, WANG Hui-jie¹, WANG Xing-xiang², JIE Xiao-lei³, LI Qing-man⁴

(1. Zhengzhou College of Animal Husbandry Engineering, Zhengzhou 450011;

2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008;

3. Department of Biological Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000;

4. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072)

Abstract: Experiment was conducted to investigate the long-time dissolution effects of water-eluviated and acid-eluviated kaolinite with batch method in malic acid solution. The results showed that malic acid significantly enhanced Al and Si release from kaolinite, and release of Al and Si from kaolinite increased with the increase of concentration of malic acid. Acid-eluviated kaolinite was more easily dissolved than that of water-eluviated kaolinite. When the concentration of malic acid was 20 mmol·L⁻¹, after reaction for 936 hours, the release amount of Al and Si from water-eluviated kaolinite was 0.51 mmol·L⁻¹ and 0.57 mmol·L⁻¹, which were 86.44% and 83.82% of the release amount of Al and Si from acid-eluviated kaolinite. The preferential Si-release of kaolinite was observed initially, but at reaction anaphase, when the concentration of malic acid were less than 20 mmol/L, Al and Si showed stoichiometric release. Dissolution rate of kaolinite increased with the increase of concentration of malic acids, and dissolution rate of acid-eluviated kaolinite was higher than that of water-eluviated kaolinite; the dissolution rate didn't show the character of saturation, and the dissolution rate indicated the increasing character of linearity; malic acid significantly enhanced Al and Si release from kaolinite, and the acid-eluviated kaolinite was more easily dissolved than water-eluviated kaolinite in the malic acids reactive solution.

Key words: kaolinite; malic acid; stoichiometry; dissolution rate; acid-eluviated; water-eluviated

高岭石是热带、亚热带地区酸性土壤中的主要粘土矿物, 且研究表明其能在酸性环境中溶解释放

出致酸离子—铝^[1-2]。

目前, 土壤酸化已成为热带、亚热带土壤的主

收稿日期: 2012-03-14

基金项目: 国家自然科学基金 (40371067) 和中国科学院知识创新工程项目 (KZCX3-SW-417 和 ISSASIP0208) 共同资助。

作者简介: 胡华锋, 男, 博士, 副教授。E-mail: hhf607@163.com

* 通信作者: 介晓磊, 男, 博士, 教授。E-mail: jiexl@263.net

要问题,同时也越来越成为温带土壤潜在的问题^[3],且有进一步加剧的趋势,如广西、湖南部分地区在过去 35 年中土壤 pH 下降 1.0 单位,交换性酸显著增加^[4]。研究发现土壤中存在的低分子量有机酸^[5-6]有可能溶解高岭石而导致土壤进一步酸化。徐仁扣等^[7]研究表明苹果酸能使高岭石释放出铝,但该研究所用高岭石为 Ca 饱和高岭石,且反应时间较短,不能很好地反映自然状态的高岭石在苹果酸作用下的长期溶解效应,因此,为进一步认识红壤继续酸化的本质,作者采用歇法(batch method),选用水洗和酸洗高岭石,模拟研究水洗和酸洗高岭石在苹果酸溶液中 Al 和 Si 的长期释放特征及其相对释放能力,而目前关于此方面研究还鲜见报道。此研究结果对于认识红壤酸化过程具有重要意义。

1 材料与方方法

1.1 高岭石的制备

样品为采至景德镇的高岭石。其经风干、磨碎,过 60 目筛后,分 2 个部分处理:一部分用去离子水反复淋洗直至其滤液电导与去离子水一致,制得水洗高岭石;另一部分先用 pH4.0 的稀盐酸反复淋洗直至滤液电导基本恒定,然后再用去离子水反复淋洗至其滤液电导与去离子水一致,制得酸洗高岭石,然后经红外灯 60℃ 烘干、磨碎、过 60 目筛,贮存备用。用电子探针分析其矿物 Al/Si 的摩尔比为 0.94±0.01;用 BET 气体吸附法测定其表面积为 27.0

$\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

1.2 试验方法

先将经硝酸洗液(1:3)浸泡过的聚乙烯转子(3 cm)放入经重铬酸钾洗液清洗、干燥的 500 mL 玻璃广口瓶,然后称取用上述 2 种方法处理过的高岭石各 5 份(每份 3.00 g),置于 10 个反应器,再按 1:100 固液比分别准确加入 0、1、5、10 和 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苹果酸溶液;再将反应器放在磁力搅拌器上,搅拌 5 min ($60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$)。整个试验在室温(25 ± 2)℃ 下平衡 936 h。分别在反应液配制后的 12、24、48、72、96、144、216、456、696 和 936 h 以 $60\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速搅拌 1 min,用移液管准确吸取均匀混浊液 20 mL,以 $5000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速离心 30 min,然后将离心液贮于预先洗净干燥的塑料瓶中冷藏,以备 ICP(美国利曼,Prodigy)测定待测液中 Al、Si 浓度。

2 结果与分析

2.1 苹果酸对高岭石 Al、Si 释放影响

图 1 显示苹果酸对高岭石 Al、Si 释放的影响。由图 1 可以看出,苹果酸能显著促进高岭石 Al、Si 的释放,且其释放能力随苹果酸浓度的提高而增强。水洗高岭 Al、Si 释放动力学曲线与酸洗高岭石 Al、Si 释放动力学曲线相似。但在同浓度苹果酸的作用下,水洗高岭石 Al、Si 的释放能力小于酸洗高岭石。如在 20 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 苹果酸作用下,反应 936 h 后,水洗高岭石 Al、Si 的释放量为 0.51 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 0.57

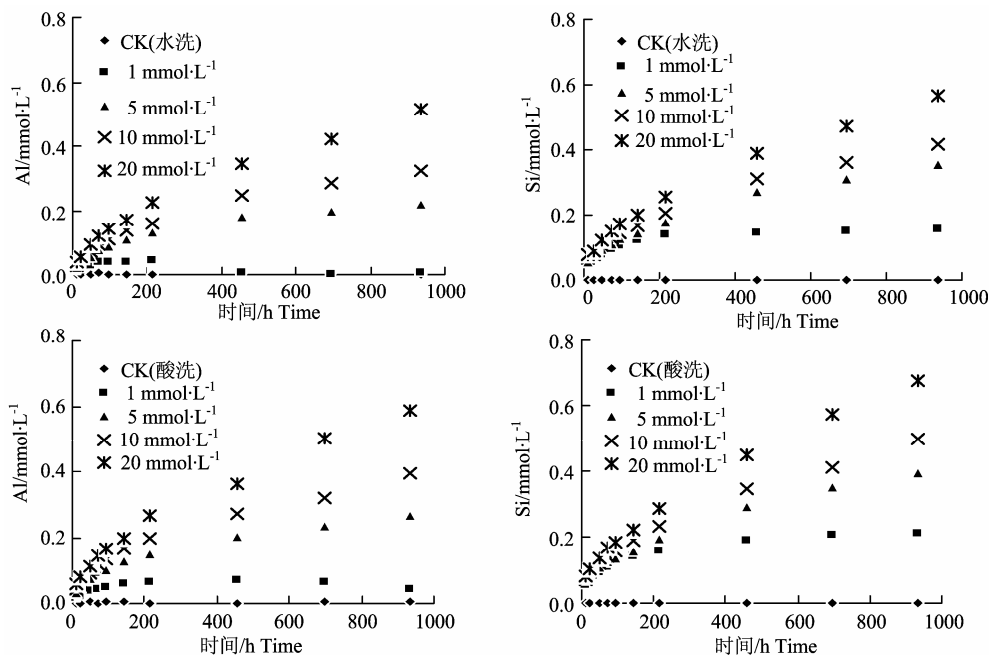


图 1 苹果酸对高岭石 Al、Si 的溶解

Figure 1 Dissolution kinetics of kaolinite in malic acid

mmol·L⁻¹，分别是酸洗高岭石 Al、Si 释放量的 86.44%和 83.82%。说明酸洗高岭石在苹果酸反应液中更易溶解。这可能是由于高岭石经过处理后，水洗高岭石表面吸附的盐基离子数量显著多于酸洗高岭石所致^[8]。

2.2 苹果酸对高岭石 Al、Si 溶解的同步性

将反应液中 Al/Si 的摩尔比作为反应时间的函数，并对比矿物 Al/Si 的摩尔组分比，可知硅酸盐矿物溶解的同步性^[9]。苹果酸作用下，高岭石反应液中 Al/Si 摩尔比值与取样时间的关系见图 2。由图 2 可以看出：与柠檬酸不同^[10]，反应开始时，高岭石反应液中 Al/Si 比值小于 1，说明苹果酸作用下，高岭石 Si 优先释放，即反应开始时 Si 的释放速率大于 Al 的释放速率。在整个试验期间，1 mmol·L⁻¹ 苹果酸高岭石都是非同步溶解；5 mmol·L⁻¹ 和 10 mmol·L⁻¹ 苹果酸高岭石在反应 96 h 后，Al、Si 是以一定速率比释放；仅仅在 20 mmol·L⁻¹ 苹果酸作用

下，反应 96 h 后，高岭石才开始表现趋于同步溶解。徐仁扣等认为：苹果酸作用下，低 pH 时(pH<4.5)，高岭石释放的 Al 大部分以交换态存在于其表面，且随 pH 升高及配体浓度的增加，高岭石释放的交换态铝减少而可溶性铝增加^[7]。苹果酸反应液的初始 pH 值都较低，而且其值是随反应时间的推移而升高的，因此导致了上述现象的发生。酸洗高岭石与水洗高岭石溶解同步性相同。

2.3 苹果酸对高岭石 Al、Si 溶解速率

由图 1 可知，高岭石与 5、10 和 20 mmol·L⁻¹ 苹果酸作用 48 h 后，其 Al、Si 皆成线性释放，但 216 h 后，其溶解速率明显下降，且 1 mmol·L⁻¹ 苹果酸作用下，48~216 h 内，Si 也呈线性释放。因此可根据初始速率法^[11-12]，利用高岭石 Al、Si 的释放量与反应时间的线性关系，求出其动力学方程，假定反应过程中高岭石的比表面积不变，计算出其溶解速率（表 1）。

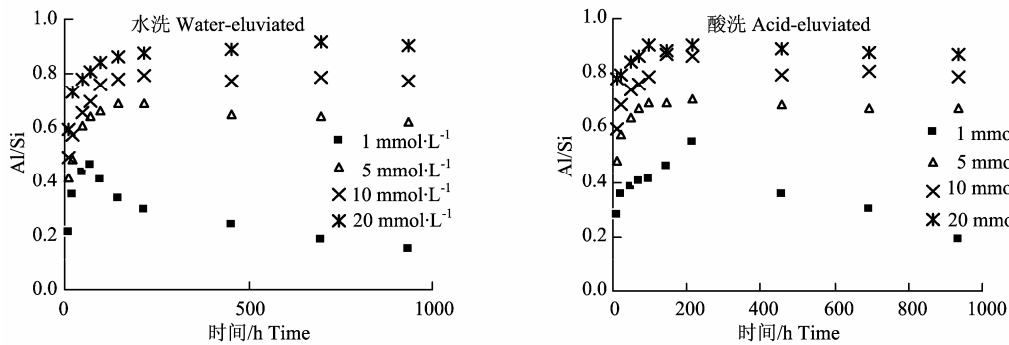


图 2 苹果酸对高岭石 Al、Si 溶解的同步性

Figure 2 Stoichiometry of kaolinite dissolution in malic acid

表 1 苹果酸反应液中高岭石 Al 和 Si 的溶解速率

Table 1 Al and Si release rates from kaolinite induced by malic acid

苹果酸浓度/mmol·L ⁻¹ Concentration of malic acid	Al 动力学方程 Dynamic equation	R ²	速率/mol·m ⁻² ·s ⁻¹ R _{Al}	Si 动力学方程 Dynamic equation	R ²	速率/mol·m ⁻² ·s ⁻¹ R _{Si}
水洗高岭石 Water-eluviated kaolinite						
1	n.d	n.d	n.d	y=3.42×10 ⁻⁴ x+0.068 8	0.947 3**	3.52×10 ⁻¹³
5	y=4.16×10 ⁻⁴ x+0.043 4	0.950 1**	4.28×10 ⁻¹³	y=4.84×10 ⁻⁴ x+0.075 7	0.991 0**	4.98×10 ⁻¹³
10	y=5.15×10 ⁻⁴ x+0.055 6	0.969 0**	5.30×10 ⁻¹³	y=5.51×10 ⁻⁴ x+0.086 2	0.985 2**	5.67×10 ⁻¹³
20	y=7.42×10 ⁻⁴ x+0.064 3	0.994 0**	7.63×10 ⁻¹³	y=7.66×10 ⁻⁴ x+0.090 3	0.992 8**	7.88×10 ⁻¹³
酸洗高岭石 Acid-eluviated kaolinite						
1	n.d	n.d	n.d	y=3.54×10 ⁻⁴ x+0.083 5	0.964 0**	3.64×10 ⁻¹³
5	y=4.25×10 ⁻⁴ x+0.061 7	0.971 1**	4.37×10 ⁻¹³	y=5.06×10 ⁻⁴ x+0.085 1	0.994 7**	5.21×10 ⁻¹³
10	y=6.19×10 ⁻⁴ x+0.069 5	0.977 3**	6.37×10 ⁻¹³	y=6.62×10 ⁻⁴ x+0.090 3	0.990 7**	6.81×10 ⁻¹³
20	y=8.79×10 ⁻⁴ x+0.075 7	0.994 6**	9.04×10 ⁻¹³	y=8.88×10 ⁻⁴ x+0.096 0	0.995 1**	9.14×10 ⁻¹³

y 为释放量，单位：mmol·L⁻¹；x 为反应时间(48≤x≤216),单位,h; n.d.: not determined; **表示 α=0.01 的极显著水平 (R²=0.919 7)。

Note: y refers to release amount, mmol·L⁻¹; x represents reaction time((48≤x≤216), unit, hours; n.d.: not determined; “**” refers to the significance at the 0.01 levels (R²=0.919 7).

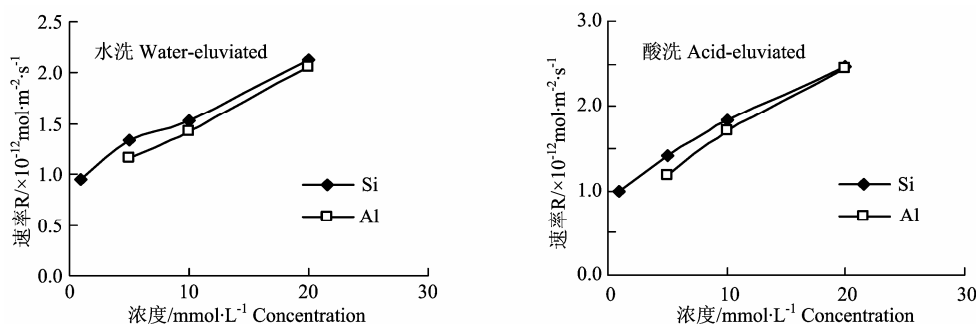


图 3 Al 和 Si 释放速率与苹果酸浓度的关系

Figure 3 Relation of release rates of Al and Si to malic acid concentrations

由表 1 可以看出, 苹果酸作用下, 水洗高岭石 Al 的释放速率变动从 4.28×10^{-13} 到 7.63×10^{-13} $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; Si 的释放速率变动从 3.52×10^{-13} 到 7.88×10^{-13} $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; 酸洗高岭石 Al 的释放速率变动从 4.37×10^{-13} 到 9.04×10^{-13} $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; Si 的释放速率变动从 3.64×10^{-13} 到 9.14×10^{-13} $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; 高岭石溶解速率是随苹果酸浓度的增加而提高, 且在相同苹果酸浓度作用下, 酸洗高岭石的溶解速率大于水洗高岭石, 这可能与苹果酸电离出的 H^+ 在反应液中的去向快慢有关; 由于酸处理导致了高岭石盐基离子的大量淋失^[8], 因此在酸洗高岭石反应液中, 在同一时间内, 用于高岭石溶解的 H^+ 量多于水洗高岭石, 而用于阳离子交换的 H^+ 要少于水洗高岭石。

由于高岭石溶解是通过表面反应机制控制的, 配体促进的高岭石溶解速率是吸附的配体浓度的函数, 因此当反应液中的配体浓度达到较高水平, 充分使高岭石表面的有效反应位饱和时, 溶解速率将不在随配体浓度的增加而提高。由图 3 可知: 无论水洗高岭石, 还是酸洗高岭石, 其 Al、Si 的溶解速率均随苹果酸浓度的提高而趋于线性增长。在本研究苹果酸浓度范围内, 未出现速率饱和浓度, 此现象可能与苹果酸性质有关。

3 结论

苹果酸能显著促进高岭石 Al 和 Si 的释放, 且 Al、Si 的释放能力随苹果酸浓度的增加而增强; 水洗高岭石 Al、Si 释放动力学曲线与酸洗高岭石基本相同, 水洗高岭石 Al、Si 的释放能力小于酸洗高岭石, 且酸洗高岭石更易溶解; 当苹果酸浓度为 $20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 反应 936 h 后, 水洗高岭石 Al、Si 的释放量为 $0.51 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $0.57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别是酸洗高岭石 Al、Si 释放量的 86.44% 和 83.82%。水洗高岭石 Al、Si 溶解的同步性与酸洗高岭石 Al、Si 溶解的同步性基本相同, 高岭石反应前期表现为 Si

的优先释放, 而在反应后期, 高浓度苹果酸 ($\geq 20 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 反应液中高岭石 Al、Si 趋于同步释放。高岭石的溶解速率是随着苹果酸浓度的增加而提高; 且酸洗高岭石的溶解速率大于水洗高岭石, 溶解速率在本研究浓度范围内, 并未出现速率饱和性, 高岭石 Al 和 Si 的释放速率显示了随其浓度增加的趋势。

参考文献:

- [1] Ritchie G S P. Role of dissolution and precipitation of minerals in controlling soluble aluminum in acidic soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1994, 53: 47-84.
- [2] Lindsay W L, Walthall P M. The solubility of aluminum in soils[M]//Sposito G. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. 2nd ed. CRC Press Inc, 1996: 333-463.
- [3] Hocking P J. Organic acids exuded from roots in phosphorus uptake and aluminum tolerance of plants in acid soils[J]. *Advances in Agronomy*, 2001, 74: 63-97.
- [4] Dai Z H, Wang X J, Zhao D W, et al. Changes in pH, CEC and exchangeable acidity of some forest soils in southern China during the last 32-35 years[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1998, 108(3/4): 377-390.
- [5] Stevenson F J. Organic acid in soil[M]// McLaren A D and Peterson G H. *Soil biochemistry (Vol 1)*. Marcel Dekker, New York, C V, 1967: 110-146.
- [6] Shen A L, Li, X Y, Kanamori T, et al. Low-molecular-weight organic acids in two Japanese soils incubated with plant residues under different moisture conditions: I. Aliphatic acids[J]. *Pedosphere*, 1997, 7(1): 79-86.
- [7] 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子有机酸对高岭石中铝释放的影响[J]. *土壤学报*, 2002, 39(3): 334-340.
- [8] 胡华锋, 王兴祥, 李清曼, 等. 柠檬酸对高岭石的溶解作用[J]. *土壤通报*, 2007, 38(5): 946-949.
- [9] Huang W L, Keller W D. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces[J]. *Am Mineral*, 1970, 55: 2076-2094.
- [10] 胡华锋, 王兴祥, 介晓磊, 等. 柠檬酸对酸沉降下高岭石的溶解作用[J]. *江西农业大学学报*, 2007, 29(5): 846-850.
- [11] 张生, 李统锦, 王联魁. 地球化学动力学反应器原理和速率方程测定[J]. *地质地球化学*, 1997, 25(1): 53-59.
- [12] 张生. 金属矿物的反应动力学与地球化学意义[J]. *地学前缘*, 1999, 6(2): 351-360.