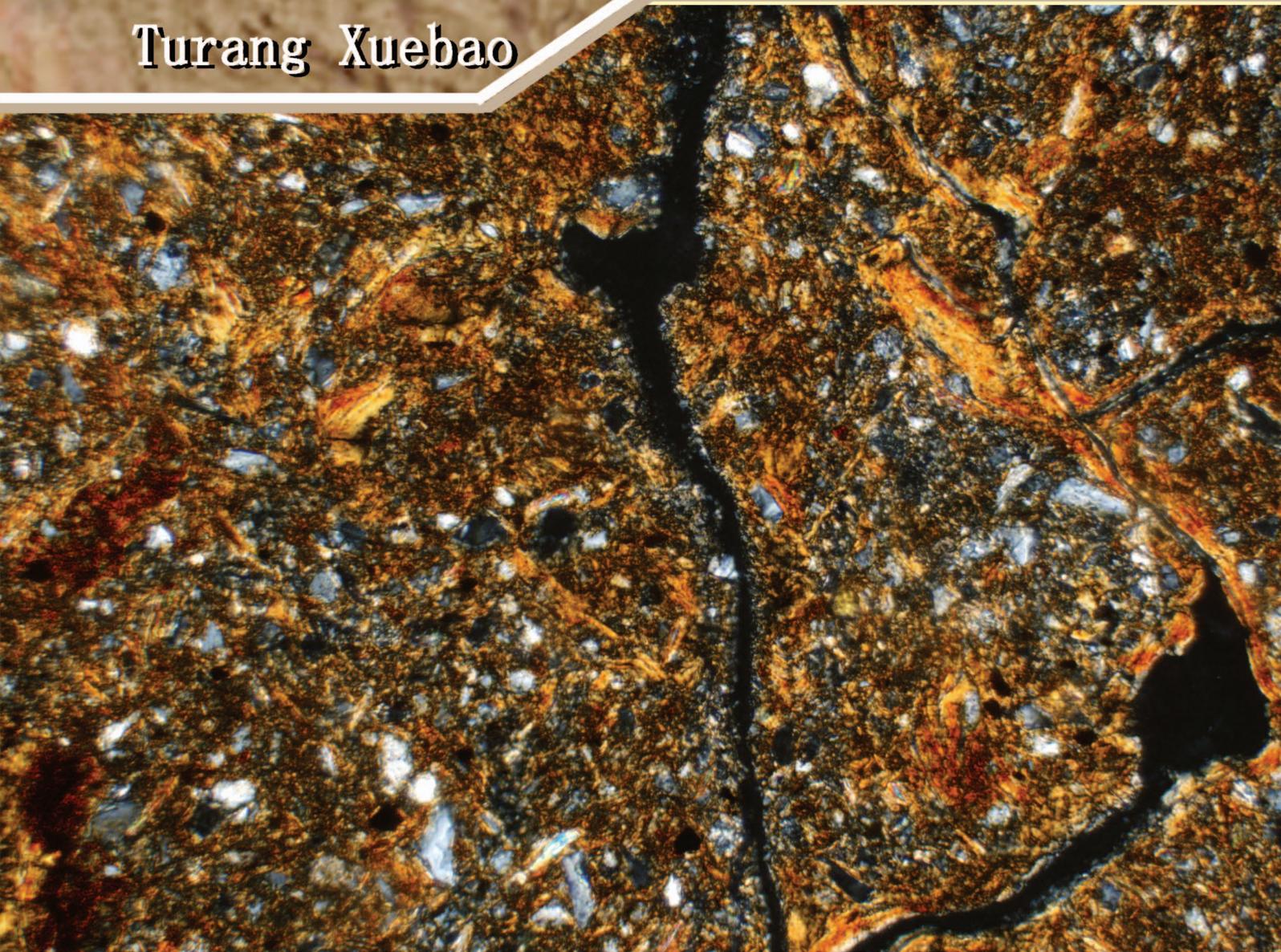


ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办
科学出版社 出版

2015

第 52 卷 第 2 期

Vol.52 No.2

《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枏生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第52卷 第2期 2015年3月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 2 Mar., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址: 南京市北京东路71号 邮政编码: 210008
电话: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025 - 86881237
E-mail: actapedo@issas.ac.cn

主 编 史学正
主 管 中国科学院
主 办 中国土壤学会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街16号 邮政编码: 100717

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总 发 行 科 学 出 版 社
地址: 北京东黄城根北街16号 邮政编码: 100717
电话: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010 - 64017032
E-mail: journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址: 北京399信箱 邮政编码: 100044

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号: CN 32-1119/P

国内邮发代号: 2-560

国外发行代号: BM45

定价: 60.00元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156

DOI: 10. 11766/trxb201406160286

柠檬酸盐对黑云母表面溶解及微结构变化的影响*

李继福^{1,2} 张文君^{1,2} 鲁剑巍^{1,2†} 李秀丽^{1,2} 李小坤^{1,2}

(1 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

(2 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

摘要 采用离位培养法, 结合原子力显微镜的接触成像和相位成像模式研究层状硅酸盐含钾矿物黑云母在根际环境条件下的表面溶解现象和矿物微结构转化过程。结果表明, 在 pH 4.0 的弱酸水溶液中反应 24 h 时, 黑云母(001)面上有微型蚀坑出现, 其深度介于 0.1 ~ 0.9 nm 之间, 表面变得比较粗糙; 反应 96 h 时, 黑云母(001)面上蚀坑较为明显, 但仅占总表面的 4.8%, 蚀坑的深度平均为 0.957 nm; 反应 140 h 时, 黑云母(001)面上有不稳定的覆盖物沉积, 阻碍表层溶解过程的持续进行。在 pH 4.0 的柠檬酸溶液中, 经过 24 h 培养, (001)面上有大量的蚀坑出现, 单层溶解现象明显; 48 h 时, 表面台阶溶解速率显著提高, 溶解面积可达总表面的 48.7%; 140 h 时, (001)面上有圆形状胀裂发生, 表层(高度, 1 ~ 2 nm)发生破裂、产生较多的黑云母碎片, 溶解速率进一步提高。随着柠檬酸溶液中 Na⁺ 浓度的增加, 表层溶解速率增强, (001)面上也有次生覆盖物沉积。同时, 界面上 Na⁺-K⁺ 交换作用加剧, 表层结构(高度, 2 ~ 10 nm)胀裂现象更加明显。随着反应时间的延长, 140 h 时, 黑云母(001)面的深层结构(深度, ~ 20 nm)亦逐渐隆起并引起周边区域产生裂缝(深度, 0.1 ~ 1.9 nm), 最终导致表层微结构区域水化, 形成水化云母(伊利石)。

关键词 柠檬酸盐; 黑云母; 原子力显微镜; 溶解; 微结构

中图分类号 S153.4 **文献标识码** A

硅酸盐矿物风化在成土过程中起到非常重要的作用, 尤其是黏土矿物和铁铝氧化物的形成在维持土壤结构和土壤肥力方面扮演着主要角色^[1]。硅酸盐矿物风化可以释放出 K、Mg、Fe 等矿质元素, 而这些也均是植物生长发育过程中所必需的矿质养分。特别是植物所需的大量元素—钾, 主要来源于黏土矿物^[2], 如水稻、油菜对土壤钾的依存率可达 70.4% ~ 83.0% 和 88.5%^[3-4]。在土壤体系中, 云母类矿物及其风化产物(绿泥石、蛭石和高岭石等)是植物可利用有效钾的主要来源^[2]。前人研究发现植物通过调节自身生命活动使得根系分泌大量的 H⁺ 和低分子量有机酸盐, 促进土壤磷、钾等难溶性矿质元素的活化^[5-6]。矿物溶解和矿质元素释放涉及到固-液化学界面反应, 这一过程受到溶液 pH、离子强度等因素的综合影响, 通常认为有机酸通过质子作用和羧基螯合作用促进界面反应正向发展^[6-7]。Malmström 和 Banwart^[8] 研究表明只有在

强酸性条件下经过长时间的反应(pH < 2.0, 28 d), 黑云母的晶体结构才会发生明显的变化, 而钾长石溶解则需要更长的时间。因此, 常温常压条件下, 宏观模拟研究很难直观表征矿物的微结构变化。

随着原子力显微镜技术(AFM)的不断发展, 尤其是相位成像技术在矿物溶解、次生矿物鉴别上的应用日趋成熟^[9-10], 为表征矿物界面反应变化过程提供了新的途径。原位 AFM 观察发现草酸溶液(约 pH 1.32)能够明显增加黑云母(001)面上的蚀坑密度^[6], 提高溶解速率; Qin 等^[11]的研究结果表明低浓度的柠檬酸盐可以促进磷酸氢钙(CaHPO₄ · 2H₂O)溶解, 高浓度则相反。高温、高压溶液环境时, 层状硅酸盐矿物表面容易发生溶解、再沉淀过程, 生成次生矿物—蛭石和蒙脱石^[12]。此外, 不同背景电解质如 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺等的存在, 也会对矿物微结构和表面溶解产生显著的影响^[13-14]。但这些研究多是从地质化学角度开展的, 其反应条件多

* 国家自然科学基金项目(41001178)与公益性行业(农业)科研专项(201203013)共同资助

† 通讯作者, Tel: 027-61379276, E-mail: lunm@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 李继福(1987—), 男, 河南新乡人, 博士研究生, 主要从事作物养分管理与土壤肥力研究。E-mail: jifuli@webmail.hzau.edu.cn

收稿日期: 2014-06-16; 收到修改稿日期: 2014-09-26

为强酸性、高浓度溶液或者高温高压条件,从土壤环境角度研究矿物微结构变化还相对薄弱。尤其对于与作物生长密切相关的根际环境,其 pH 约为 3.0 ~ 5.0,有机酸总量可达 20 mmol L⁻¹,以柠檬酸、苹果酸和乙酸为主,并伴随大量的无机盐离子^[15]。由于先前实验研究发现模拟根际环境进行原位原子力显微镜观察,短时间内(约 100 min)很难看到硅酸盐矿物表面的形貌变化。因此,本研究以典型的土壤原生硅酸盐矿物黑云母为例,采用离位长期培养法,结合 AFM 多种成像模式模拟研究根际环境对原生矿物表面形貌、结构及其转化的影响,揭示土壤溶液-黑云母的界面反应机理,以为根际矿物溶解、矿质养分释放和吸收提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试矿物为黑云母,由中国地质大学(武汉)提供。样品呈板状,(001)面完全解理。黑云母为 2:1 型(TOT)的层状硅酸盐矿物,即晶体结构由两个四面体片(T)夹着一个八面体片(O)组成。八面体片主要被 Fe、Mg 和 Al 填充,四面体主要是 Si,亦有少量 Al 通过同晶置换填充于四面体结构中,K⁺作为电荷平衡离子存在层间域以维持矿物结构的稳定^[16]。

供试有机酸为土壤环境中常见的低分子量有机酸:柠檬酸(Citric acid ACS reagent, Sigma-Aldrich),记为 CA,分子式 C₆H₈O₇,分子结构(OH)C(CH₂COOH)₂COOH,基团形式 H₃L。柠檬酸解离常数(25 °C)分别为 pK_{a1}^θ 3.13、pK_{a2}^θ 4.76 和 pK_{a3}^θ 6.40^[17]。从图 1 可知,pH 4.0 时,柠檬酸主要以 H₂L⁻的形式存在,即有一个羧基(-COO⁻)解离。无机盐为 NaCl(ACS reagent, Sigma-Aldrich),配制溶液前,60 °C 恒温箱内烘焙 6 h 以除去吸湿水。

1.2 实验设计

配制 pH 均为 4.0 的弱酸水溶液、柠檬酸溶液和柠檬酸盐溶液,分别为:(1)对照(CK),记为 H₂O;(2)柠檬酸溶液,浓度 10 mmol L⁻¹,记为 CA;(3)柠檬酸盐溶液,柠檬酸和 NaCl 浓度分别为 10 mmol L⁻¹和 0.1 mol L⁻¹,记为 CA + NaCl。用浓度为 1 mol L⁻¹的 HCl 和 NaOH(ACS, Sigma-Aldrich)标准液调节溶液的酸碱度,酸碱液体积忽略不计,保证有机酸和盐的浓度不发生明显变化。表面观察所用仪器为德国 Bruker 公司的原子力显微镜(AFM) MultiMode 8,配备 E 型三维压电扫描管和不锈钢反

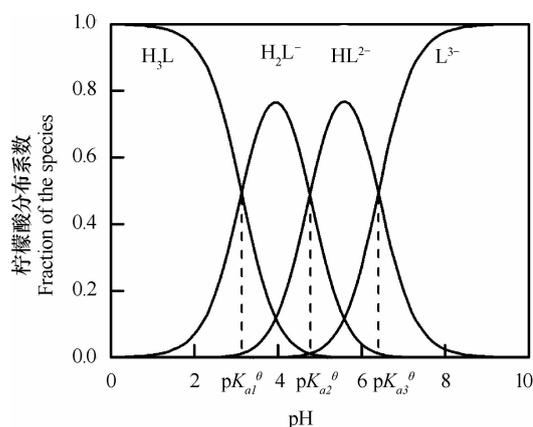


图 1 柠檬酸溶液中各种存在形式的分布系数与溶液 pH 的关系曲线

Fig. 1 Distribution coefficients of various ligands in citric acid and its relationship with pH 1.0 ~ 10.0

应池。成像模式分别为:(1)接触模式(Contact Mode),探针型号 NP-S10(Si₃N₄)、扫描频率 3 Hz;(2)轻敲模式(Tapping Mode),探针型号 MESP(Sb doped Si)、扫描频率 3 Hz。制备新鲜的黑云母薄片依次放入无水乙醇、纯水中浸泡 1 min 去除矿物表面附着物^[9]。

实验采用离位培养观察法:取若干聚四氟乙烯培养皿,加入上述溶液各 4 ml,每个培养皿内放置 3 片黑云母薄片。所有培养皿均放在 25 °C 恒温箱内培养。根据时间间隔,将各处理的黑云母薄片取出、清洗,用 N₂吹干后粘贴到铁质基片上^[10]。将载有样品的基片置于原子力显微镜样品台上,空气中观察和扫图。

1.3 数据处理

AFM 图像收集和前期处理采用 Bruker NanoScope Analysis 软件。数据处理和图形绘制使用 OriginPro 8.0 和 Adobe Photoshop 7.0 软件。

2 结果

2.1 黑云母(001)面与 pH 4.0 水溶液反应的形貌变化

图 2 为黑云母薄片与 pH 4.0 水溶液长时间反应后(001)面的形貌变化。24 h 时,黑云母(001)面上生成较多的微型蚀坑,其深度介于 0.1 ~ 0.9 nm 之间,使得表面变得粗糙。96 h 时,黑云母(001)面发生明显的溶解现象,表面上的蚀坑分布散乱、形状不规则,如图 2c 所示;方位分析结果表明蚀坑的溶解面积占到总表面的 4.8%,深度平均为 0.957

nm ($n = 5$)。同时在(001)面上也有台阶分布,它们的高度约为 1 nm。图 2d 中的相位插图显示蚀坑、

台阶与黑云母自身表面力学性质一致,表明它们的矿相属性没有本质差异。

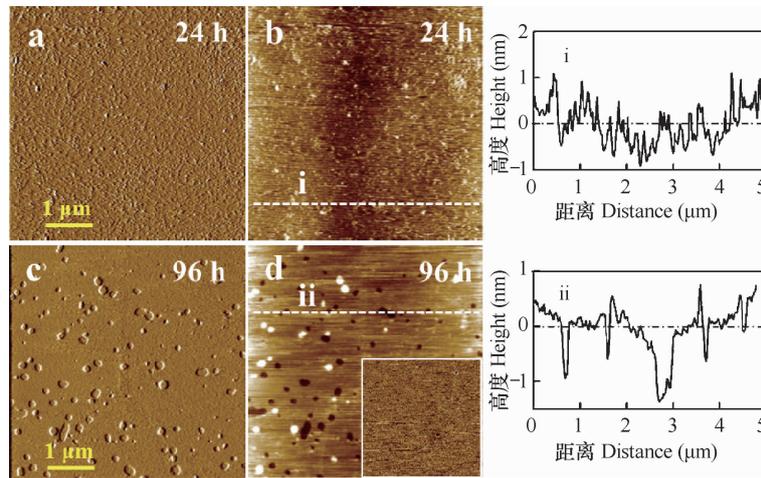


图 2 黑云母(001)面与 pH 4.0 水溶液反应过程中的形貌变化,其中 a 和 c 是偏差图;b 和 d 是高度图;d 中插图是相位图;i 和 ii 是线性剖面图
 Fig. 2 Variation of biotite (001) surface in morphology in aqueous solution 4.0 in pH, of which a) and c) are deflection images; b) and d) are height images; the iconograph in d) is a phase image; and i) and ii) are linear sections

黑云母(001)面与 pH 4.0 的水溶液反应 140 h 后,探针小范围扫描表面后发现,(001)面上有刮痕出现,其深度介于 0.1 ~ 1.7 nm 之间;同时在探针扫描范围的两侧有堆积物,如图 3a 白色方框内所示。这说明经过长时间的溶解后,有部分产物从溶液中析出,沉淀在黑云母表面,形成包衣覆盖物,且稳定性较差、容易移动。

2.2 黑云母(001)面与 pH 4.0 柠檬酸溶液反应的形貌变化

图 4 是在柠檬酸作用下,黑云母(001)面的形貌变化。图 4a 显示经过有机酸溶液浸泡 24 h 后,黑云母表面出现明显的溶解现象,部分蚀坑的深度可以达到 1.8 nm。48 h 时,表层溶解面积占到总表面的 48.7%。140 h 时,黑云母(001)面上新的一层台阶正在溶解,同时在表层上也出现胀裂现象(Spalling,白色圆圈所示)。高度结果显示这些胀裂与正在溶解的台阶属于同一层面,高度约 1 ~ 2 nm。

2.3 黑云母(001)面与 pH 4.0 柠檬酸盐溶液反应的形貌变化

柠檬酸溶液中加入 0.1 mol L⁻¹ NaCl 后,层面胀裂更加明显,高度可达 10 nm(见图 5b)。相位图 5a 显示表面形成的胀裂环与黑云母本身成分具有相同力学性质。这说明胀裂是由黑云母本身层面发生挤压、膨胀,破裂后形成。(001)面上散落分布

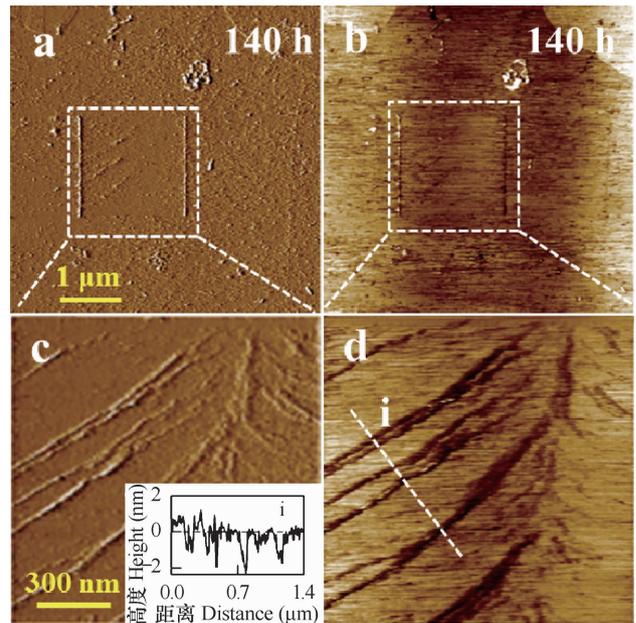


图 3 黑云母(001)面与 pH 4.0 水溶液长时间反应后表面上形成的次生覆盖物,其中 a 和 c 是偏差图;b 和 d 是高度图;i 是线性剖面图
 Fig. 3 Secondary coating formed on biotite (001) surface after long term reaction in aqueous solution 4.0 in pH, of which a) and c) are deflection images; b) and d) are height images; and i) is linear section

的较小颗粒也是胀裂圈或台面溶解后的残留物。相位图结果同时也表明在(001)面及台面上有力学性质不同于黑云母本身的覆盖物形成。这显示经过 CA + NaCl 溶液浸泡 96 h 后,黑云母表面上也有

次生产物生成。当浸泡时间达到 140 h 时, CA + NaCl 处理的黑云母(001)面上有明显的纤维状隆起

(Swelling), 其高度可达 5.6 ~ 20.3 nm, 同时也伴随着周边裂缝(Crack)形成, 其深度为 0.1 ~ 1.9 nm。

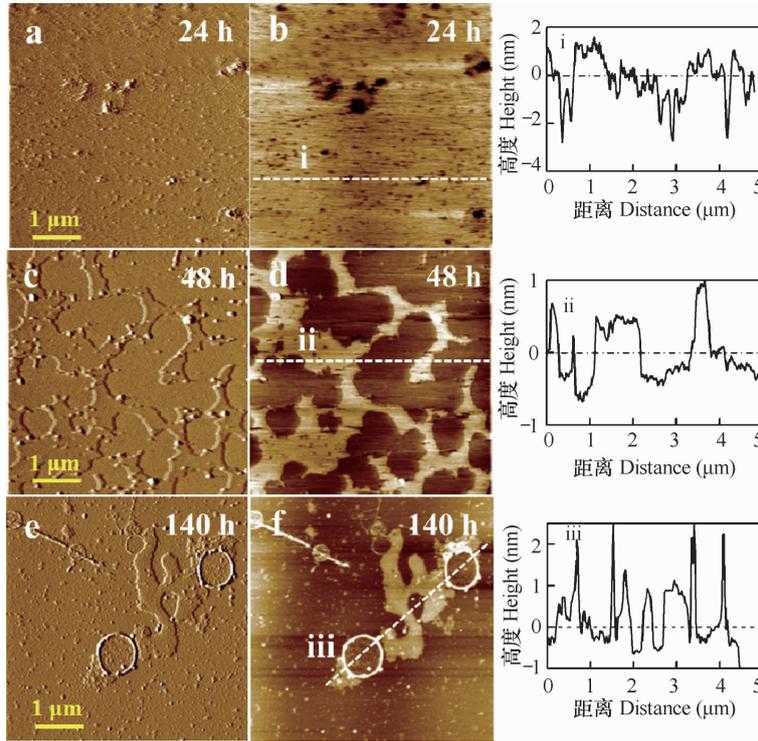


图4 黑云母(001)面与 pH 4.0 柠檬酸溶液反应过程中的形貌变化,其中 a、c 和 e 是偏差图; b、d 和 f 是高度图; i、ii 和 iii 为线性剖面图
 Fig.4 Variation of biotite (001) surface in morphology incubated in citric acid solution 4.0 in pH, of which a), c) and e) are deflection images; b), d) and f) are height images; and i), ii) and iii) are linear sections

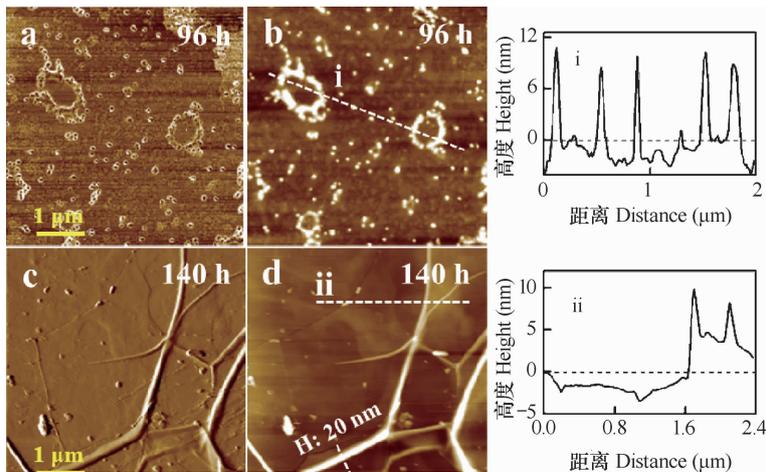


图5 黑云母(001)面与 pH 4.0 柠檬盐溶液反应过程中的形貌变化,其中 a 是相位图; c 是偏差图; b 和 d 是高度图; i 和 ii 是线性剖面图
 Fig.5 Variation of biotite (001) surface in morphology in citrate solution 4.0 in pH, of which a) is phase image; c) is a deflection image; b) and d) are height images; and i) and ii) are linear sections

3 讨 论

原子力显微镜下观察表明,黑云母薄片经过 pH 4.0 的水溶液浸泡 96 h 后,仅有 4.8% 的表面发生溶解。McMaster 等^[18]利用 0.1 mol L⁻¹ 的盐酸溶液与黑云母(001)面作用也有类似结果。硅酸盐矿物与水溶液反应主要是 H⁺ 参与 Al—O、Si—O 和 Al—Si 键的断裂,生成 Al³⁺ 和原硅酸,其化学反应可以表达为 Al₂Si₂O₅(OH)₄ + 6H⁺ = 2Al³⁺ + 2H₄SiO₄ + H₂O^[19]。可知,在弱酸环境条件下,H⁺ 浓度是黑云母继续溶解的限制因子,微弱的溶解不会造成黑云母晶体结构发生显著变化。Teng 等^[20]用 pH ~ 1.1 的无机酸对正长石(KAlSi₃O₈)溶解时发现经过 50 h 反应后正长石表面有胶状覆盖物生成。本研究的结果也表明,在常温常压条件下经过 140 h 反应后,黑云母(001)面亦变得粗糙,其面上有不稳定的次生覆盖物生成。Bray 等^[21]对不同 pH 条件下黑云母表面组成研究发现酸性环境时,黑云母表层的 K 可以完全释放,只有 Si—O—H 键存在,它们的无序排列可能会造成表面粗糙。通常情况下,固-液反应界面可以划分为三个微区域,即非过饱和态、亚稳过饱和态及不稳过饱和态,处于不稳过饱和态的离子很容易发生沉淀现象^[22],尤其是在 pH 4.0 的溶液中,黑云母表面很容易生成石英和高岭石沉淀物^[21]。因此,基于黑云母的组成成分和界面化学反应理论,多认为这种覆盖物为含硅的无定形物,而覆盖物的生成则会阻碍矿物表面进一步溶解^[10,20-21]。

从本研究也可以看出有机酸盐能明显提高(001)面台阶的溶解速率。大量研究表明低分子量有机酸能够促进含钾矿物溶解,一是 H⁺ 的质子作用,二是有机酸的羧基螯合作用^[5-6]。然而在土壤环境中,有机酸多以有机酸盐的形式存在,羧基的螯合作用在矿物溶解、植物吸收养分过程中起到了非常重要的作用。同时,图 4 结果显示黑云母经过柠檬酸盐的长时间浸泡后,其表层微结构发生膨胀现象。尤其是随着反应溶液中 Na⁺ 离子浓度不断增加,黑云母表层结构胀裂更加明显,甚至有隆起和裂缝形成(图 5)。这表明有机酸盐促进黑云母台阶溶解除了与 H⁺ 和羧基螯合作用有关外,还与无机盐的盐效应以及 Na⁺-K⁺ 的交换作用有关^[23]。一方面 Na⁺ 通过盐效应打破金属原子的外层水壳、降低活化能,提高难容离子的在水溶液中的溶解度;另一方面 Na⁺ 通过黑云母(001)面上的蚀坑或者缺

陷进入层间,与 K⁺ 发生交换作用,引起层间距变大。随着 Na⁺ 不断进入层间,在内压的作用下^[23],表层发生膨胀,并最终破裂、产生矿物碎片。从图 4 和图 5 可知,这种胀裂一般发生在表层 2 ~ 10 nm。但是在盐基离子长期作用下,大量的水化 Na⁺ 进入黑云母较深的层间域。同样,在内压的作用下形成狭长的纤维状隆起,高度可达 20 nm。而隆起也使得表层周边产生裂缝,但裂缝的深度一般为 1 ~ 3 nm。水化 Na⁺ 进入层间,K⁺ 释放,使得表层黑云母转化为水化云母导致晶体微结构发生变化^[24]。自然条件下,水化云母(伊利石)结构不稳定,会进一步风化形成绿泥石、蒙脱石,高岭石等黏土矿物,从而影响地表的成土过程和矿质元素的地质循环。

4 结 论

原子力显微镜观察表明弱酸性水溶液对黑云母(001)面的溶解作用不显著;随着反应时间的延长,(001)面上会沉积无定型覆盖物阻碍溶解持续进行。柠檬酸溶液通过质子作用和羧基螯合作用显著提高黑云母(001)面的层状溶解速率。随着柠檬酸溶液中 Na⁺ 浓度的升高,黑云母表面 Na⁺-K⁺ 交换作用加强使得表层结构发生挤压、胀裂,进一步提高了(001)面的溶解速率。另外,大量的水化钠离子通过黑云母(001)面上的蚀坑或者缺陷位点进入较深的层间域,使得表层出现明显的隆起和裂缝,导致表层微结构发生改变,并最终形成水化云母,即过度型黏土矿物-伊利石。因此,在弱酸、常温和常压的环境条件下,低分子量有机酸和无机盐通过化学风化和物理风化双重作用促进黑云母(001)面的溶解、膨胀和破裂,有利于矿质元素的释放和黏土矿物的形成。原子力显微镜技术能够探测到固体表面纳米级的高度变化和矿物相变差异,提供三维表面图,是研究矿物尤其具备完全平面矿物界面溶解、吸附和解吸过程一种非常有效的手段和方法。

参 考 文 献

- [1] Wilson M J. The origin and formation of clay minerals in soils past, present and future perspectives. *Clay Minerals*, 1999, 34: 7—25
- [2] Sparks D. Potassium dynamics in soils. *Advances in Soil Science*, 1987, 6: 1—63
- [3] 邹娟,鲁剑巍,陈防,等. 长江流域油菜氮磷钾肥料利用率现状研究. *作物学报*, 2011, 37(4): 729—734. Zou J, Lu J W,

- Chen F, et al. Status of nutrient use efficiencies of rapeseed in the Yangtze River basin (In Chinese). *Acta Agronomica Sinica*, 2011, 37(4) :729—734
- [4] 王伟妮,鲁剑巍,鲁明星,等. 湖北省早中晚稻施钾增产效应及钾肥利用率研究. *植物营养与肥料学报*, 2011, 17(5) : 1058—1065. Wang W N, Lu J W, Lu M X, et al. Effects of potassium fertilizer and potassium use efficiency on early-mid-and late-season rice in Hubei Province, China(In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 2011, 17(5) :1058—1065
- [5] 崔建宇,王敬国,张福锁. 肥田萝卜、油菜对金云母中矿物钾的活化与利用. *植物营养与肥料学报*, 1999, 5(4) :328—334. Cui J Y, Wang J G, Zhang F S. Mobilization and utilization of structural potassium in phlogopite as affected by plant species (In Chinese). *Plant Nutrition and Fertilizer Science*, 1999, 5(4) :328—334
- [6] Haward S J, Smits M M, Ragnarsdóttir K V, et al. In situ atomic force microscopy measurements of biotite basal plane reactivity in the presence of oxalic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(22) :6870—6881
- [7] Cappelli C, van Driessche A E S, Cama J, et al. In situ observation of biotite dissolution at pH 1 using advanced optical microscopy. *Crystal Growth & Design*, 2013, 13(7) :2880—2886
- [8] Malmström M, Banwart S. Biotite dissolution at 25 °C : The pH dependence of dissolution rate and stoichiometry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(14) :2779—2799
- [9] Shao H B, Ray J R, Jun Y S. Dissolution and precipitation of clay minerals under geologic CO₂ sequestration conditions: CO₂-brine-phlogopite interactions. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(15) :5999—6005
- [10] Shao H B, Ray J R, Jun Y S. Effects of salinity and the extent of water on supercritical CO₂-induced phlogopite dissolution and secondary mineral formation. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(4) :1737—1743
- [11] Qin L H, Zhang W J, Lu J W, et al. Direct imaging of nanoscale dissolution of dicalcium phosphate dihydrate by an organic ligand: Concentration matters. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(23) :13365—13374
- [12] Pachana K, Zuddas P, Censi P. Influence of pH and temperature on the early stage of mica alteration. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(9) :1738—1744
- [13] Ruiz-Agudo E, Kowacz M, Putnis C V, et al. The role of background electrolytes on the kinetics and mechanism of calcite dissolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(4) : 1256—1267
- [14] Ruiz-Agudo E, Urosevic M, Putnis C V, et al. Ion-specific effects on the kinetics of mineral dissolution. *Chemical Geology*, 2011, 281 :364—371
- [15] Jones D L. Organic acids in the rhizosphere: A critical review. *Plant and Soil*, 1998, 205 :25—44
- [16] McMaster T J. Atomic force microscopy of the fungi-mineral interface: Applications in mineral dissolution, weathering and biogeochemistry. *Current Opinion in Biotechnology*, 2012, 23(4) : 562—569
- [17] Lide D R. *CRC handbook of chemistry and physics: 82nd ed (2001/2002)*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, Inc., 2001
- [18] McMaster T J, Smits M M, Haward S J, et al. High-resolution imaging of biotite dissolution and measurement of activation energy. *Mineralogical Magazine*, 2008, 72(1) :115—120
- [19] Kalinowski B E, Schweda P. Kinetics of muscovite, phlogopite, and biotite dissolution and alteration at pH 1—4, room temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(3) :367—385
- [20] Teng H H, Fenter P, Cheng L K, et al. Resolving orthoclase dissolution processes with atomic force microscopy and x-ray reflectivity. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(20) : 3459—3474
- [21] Bray A W, Benning L G, Bonneville S, et al. Biotite surface chemistry as a function of aqueous fluid composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 128 :58—70
- [22] 崔福斋,等. *生物矿化*. 第2版. 北京:清华大学出版社, 2012. Cui F Z, et al. *Biom mineralization*. 2nd ed(In Chinese). Beijing: Tsinghua University Press, 2012
- [23] Hu Y, Ray J R, Jun Y S. Biotite-brine interactions under acidic hydrothermal conditions: Fibrous illite, goethite, and kaolinite formation and biotite surface cracking. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(14) :6175—6180
- [24] 邢希金,赵峰. 黑云母水化机理及对注水开发影响. *西南石油大学学报:自然科学版*, 2009, 31(2) :81—84, 10. Xing X J, Zhao F. Biotite hydration mechanism and influence on water injection production(In Chinese). *Journal of Southwest Petroleum University: Science & Technology Edition*, 2009, 31(2) : 81—84, 10

EFFECTS OF CITRATE DISSOLVING SURFACE AND ALTERING MICROSTRUCTURE OF BIOTITE

Li Jifu^{1,2} Zhang Wenjun^{1,2} Lu Jianwei^{1,2†} Li Xiuli^{1,2} Li Xiaokun^{1,2}

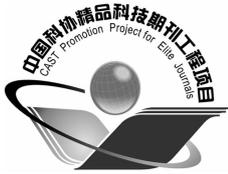
(1 Resources and Environment College, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtse River), Ministry of Agriculture of China, Wuhan 430070, China)

Abstract The ex-situ incubation method coupled with the atomic force microscopy in contacting imaging and phase imaging modes was used to explore how the surface of biotite, a phyllosilicate K-bearing mineral, is eroded or dissolved and its microstructure is altered by citric acid (CA) in simulation of what happens in rhizosphere environment. CA, a kind of low molecular weight organic acid is one of the most important components of root exudate and, therefore, ubiquitous in rhizosphere environment. Results show that in weakly acidic aqueous solution, 4.0 in pH, 24 hours of incubation left some tiny etch pits, about 0.1 ~ 0.9 nm in depth, on the surface of biotite (001), making the surface rough. After 96 h of incubation, pits became more apparent, averaging 0.957 nm in depth, and more in number, but only covering 4.8% of the surface. After 140 h, an unstable coating precipitated on the surface, hindering the process of dissolution. However, in citric acid solution (CA) 4.0 in pH, after 24 h of incubation, large numbers of etch pits appeared on the surface of biotite (001) and dissolution of the surface layer became apparent. After 48 hr, the surface terrace dissolution rate of the biotite increased significantly, with dissolved area reaching 48.7% of the surface. And 140 hr later, circular spallings were observed on the (001) surface, leading to breakage of the layer (1 ~ 2 nm in thickness) into fragments and promoting further rise in dissolution rate. In CA solution containing Na⁺, rising Na⁺ concentration increased dissolution rate of the surface and a secondary coating was formed, too. Meanwhile, K⁺-Na⁺ ion exchange on the solid-fluid interface was enhanced and spalling in the (001) surface structure, about 2 ~ 10 nm in depth became more and more apparent. With the incubation going on (140 hr), biotite expanded in depth (~20 nm), causing cracks in the perimeters (0.1 ~ 1.9 nm in depth) and eventually zonal hydration of the surface microstructure, and formation of hydrous mica (illite) on the surface of the biotite.

Key words Citrate; Biotite; Atomic force microscopy (AFM); Dissolution; Microstructure

(责任编辑:汪枫生)



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 2 期 2015 年 3 月

目 次

综述与评论

- 理论施氮量的改进及验证——兼论确定作物氮肥推荐量的方法 巨晓棠(249)
- 森林土壤氧化亚氮排放对大气氮沉降增加的响应研究进展 方华军 程淑兰 于贵瑞等(262)

研究论文

- 商丹盆地黄土母质发育土壤的微形态特征及其诊断意义 庞奖励 黄春长 查小春等(272)
- 基于土壤氮素平衡的氮肥推荐方法——以水稻为例 宁运旺 张永春(281)
- 三峡库区紫色土的碎石分布特征 王小燕 王天魏 蔡崇法等(293)
- 黄土区坡耕地土壤结皮对入渗的影响 吴秋菊 吴 佳 王林华等(303)
- 基于局部加权回归的土壤全氮含量可见-近红外光谱反演 陈颂超 冯来磊 李 硕等(312)
- 五价砷在中国南方两类典型土壤中的迁移特征 李璐璐 张 华 周世伟等(321)
- 柠檬酸盐对黑云母表面溶解及微结构变化的影响 李继福 张文君 鲁剑巍等(329)
- 活化过硫酸钠氧化土壤对挥发性有机污染物吸附特性的影响 丁浩然 王 磊 龙 涛等(336)
- 退化喀斯特森林植被自然恢复中土壤有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值特征 黄宗胜 喻理飞 符裕红等(345)
- 缓释复合肥对茄子产量和不同采果期品质的影响 王 菲 李银科 王正银等(355)
- 氮肥和秸秆施用对稻麦轮作体系下土壤剖面 N_2O 时空分布的影响 潘晓健 刘平丽 李 露等(364)
- 应用 ^{15}N 示踪法研究咸水滴灌棉田氮肥去向 张 文 周广威 闵 伟等(372)
- 中国南方基础工程建设中土壤生态修复技术体系与实践 徐国钢 程 睿 赖庆旺等(381)
- 黑土农田施加 AM 菌剂对大豆根际菌群结构的影响 宋福强 程 蛟 常 伟等(390)
- 自生固氮菌对土壤钾的活化作用 张 亮 袁 玲 黄建国(399)
- 长期保护性耕作对纤维素降解基因 *cbh 1* 多样性的影响 陈 坤 李传海 朱安宁等(406)
- 模拟条件下土壤硝化作用及硝化微生物对不同水分梯度的响应 刘若萱 张丽梅 白 刃等(415)
- 水力侵蚀影响下土壤有机碳和微生物数量动态变化特征 喻 为 李忠武 黄金权等(423)

研究简报

- 土壤制图中土壤类型配色模型构建与应用 徐爱国 张维理 张怀志等(431)
- 土壤专题图中采样点点位标识模型的构建 张怀志 张维理 徐爱国等(440)
- 非对称混合电解质体系中恒电荷颗粒表面与 Stern 电位的测定 樊会敏 赵 艳 刘新敏等(446)
- 植被重建下露天煤矿排土场边坡土壤碳储量变化 李俊超 党廷辉 薛 江等(453)
- 滨海盐渍化土壤理化性质与小麦生产间的关系 谢文军 张衍鹏 张 森等(461)

信息

- 第 20 届国际土壤与耕作研究组织大会 (414)
- 《土壤学报》2014 年度审稿专家名录 (467)

封面图片: 陕西丹凤盆地土壤黏化层典型微形态(由庞奖励提供)

CONTENTS

Reviews and Comments

- Improvement and validation of theoretical N rate (TNR)—Discussing the methods for N fertilizer recommendation Ju Xiaotang(261)
- Study on the responses of nitrous oxide emission to increased nitrogen deposition in forest soils; A review Fang Huajun, Cheng Shulan, Yu Guirui, et al. (270)

Research Articles

- Micromorphological features of soils derived from loess in Shangdan Basin and their significance in soil diagnosis Pang Jiangli, Huang Chunchang, Zha Xiaochun, et al. (279)
- Soil nitrogen balance based recommendation of nitrogen fertilization; A case study of rice ... Ning Yunwang, Zhang Yongchun(292)
- Spatial distribution of rock fragments in purple soil in Three Gorges Reservoir Area Wang Xiaoyan, Wang Tianwei, Cai Chongfa, et al. (301)
- Effects of soil crusts on infiltration in slope land in the Loess Area Wu Qiuju, Wu Jia, Wang Linhua, et al. (311)
- Vis-NIR spectral inversion for prediction of soil total nitrogen content in laboratory based on locally weighted regression Chen Songchao, Feng Lailei, Li Shuo, et al. (319)
- Migration of pentavalent antimony in two types of soils typical to South China Li Lulu, Zhang Hua, Zhou Shiwei, et al. (327)
- Effects of citrate dissolving surface and altering microstructure of biotite Li Jifu, Zhang Wenjun, Lu Jianwei, et al. (335)
- Effect of soil oxidation with reactivated sodium persulfate on sorption of volatile organic contaminants Ding Haoran, Wang Lei, Long Tao, et al. (343)
- Characteristics of $\delta^{13}\text{C}$ value of soil organic carbon under naturally restoring degenerative karst forest Huang Zongsheng, Yu Lifei, Fu Yuhong, et al. (353)
- Effects of slow-release compound fertilizer on yield and quality of eggplant relative to timing of harvest Wang Fei, Li Yinke, Wang Zhengyin, et al. (362)
- Spatial and temporal distributions of soil profile N_2O as affected by N fertilization and straw incorporation in the rice-wheat rotation system Pan Xiaojian, Liu Pingli, Li Lu, et al. (371)
- Fate of fertilizer N in saline water drip-irrigated cotton field using ^{15}N tracing method Zhang Wen, Zhou Guangwei, Min Wei, et al. (379)
- Soil ecology remediation technical system and its practice in infrastructure construction in South China Xu Guogang, Cheng Rui, Lai Qingwang, et al. (389)
- Impact of inoculation with AM fungi on microbial community structure in soybean rhizosphere in farmland of black soil Song Fuqiang, Cheng Jiao, Chang Wei, et al. (397)
- Mobilization of potassium in soils by *Azotobacter* Zhang Liang, Yuan Ling, Huang Jianguo(404)
- Effects of long-term conservation tillage on diversity of cellulose degradating gene *cbh I* in Fluvo-aquic soil Chen Kun, Li Chuanhai, Zhu Anning, et al. (413)
- Response of nitrification and nitrifier to change in soil moisture content under simulated conditions Liu Ruoxuan, Zhang Limei, Bai Ren, et al. (421)
- Dynamics of soil microbial population and organic carbon under water erosion Yu Wei, Li Zhongwu, Huang Jinquan, et al. (430)

Research Notes

- Construction of a color matching model for soil types and its application to soil mapping Xu Aiguo, Zhang Weili, Zhang Huaizhi, et al. (439)
- Development of soil sampling point labeling model for the matic soil maps Zhang Huaizhi, Zhang Weili, Xu Aiguo, et al. (445)
- Principle for determination of surface potential and Stern plane potential of constant charged particles in asymmetric mixed electrolyte solutions Fan Huimin, Zhao Yan, Liu Xinmin, et al. (452)
- Variability of soil organic carbon storage in dump slope of opencast coal mine under revegetation Li Junchao, Dang Tinghui, Xue Jiang, et al. (460)
- Relationships between soil physicochemical properties and wheat production in coastal saline soil Xie Wenjun, Zhang Yanpeng, Zhang Miao, et al. (466)

Cover Picture: Typical micromorphological photos in Horizon Bt of the soil profile in Danfeng Basin, Shaanxi Province, China (by Pang Jiangli)