DOI：10.11766/trxb201605190254

腐殖酸在黑云母表面的吸附动态和分布特征研究*

李继福[1]　张文君[2]　李小坤[2]　朱建强[1]　鲁剑巍[2†]

（1 长江大学农学院，湖北荆州　434025）

（2 华中农业大学资源与环境学院，武汉　430070）

摘　要　采用原位原子力显微镜智能模式初步观察了弱酸性土壤腐殖酸分子在层状硅酸盐含钾矿物黑云母表面的吸附动态和形貌变化。采用纯化、干燥后的腐殖酸固体样品配制pH 6.0，浓度分别为0 mg L^{-1}、100 mg L^{-1}和1000 mg L^{-1}的腐殖酸溶液。原位观察所用的矿物薄片为土壤中常见的2∶1型含钾矿物—黑云母，其化学结构式为$K(Mg_{2.46}Fe_{0.45}Ti_{0.09})[AlSi_3O_{10}](OH)_2$。结果表明，时间尺度是影响界面上腐殖酸形貌结构的一个重要因素。在通入pH 6.0的腐殖酸溶液作用下，原位反应0～180 min内，腐殖酸分子与黑云母（001）面的相互作用以吸附为主并伴随脱附现象，吸附的腐殖酸呈球状，为单个或多个腐殖酸分子的聚集体，高度介于1～5 nm之间；原位反应180～300 min内，黑云母（001）面上吸附的腐殖酸仍以颗粒态为主，高度介于3～5 nm之间，平均为4 nm；而黑云母（001）面上的台阶和边缘位置则分布有较多的片状结构以及黑云母线型边缘诱导产生的链状结构腐殖酸聚集体，其高度介于6～8 nm，较颗粒态腐殖酸的聚集体平均高出约2.5 nm。此外，腐殖酸分子不仅能够在黑云母表面进行吸附和脱附作用，还能够溶解黑云母的表面结构，促进层间K及结构单元内Al和Si的释放。因此，腐殖酸与云母类矿物的界面反应是一个溶解—吸附—聚集并伴随着脱附和离子释放的过程。

关键词　腐殖酸；黑云母；原子力显微镜；吸附动态；形貌结构

中图分类号　S153.4　　**文献标识码**　A

腐殖酸是一种多相的、含有多种官能团的有机高分子混合物，广泛存在于土壤、泥炭、煤和湖泊、海洋的水体和沉积物中[1]，主要由动植物及微生物的残骸经生物降解产生[2-3]。自腐殖酸被发现以来，前人已对其进行了较为深入的研究，并被广泛应用于农业、工业和环境领域，如开发腐殖酸肥料[4]、生产有机复合膜[5]以及重金属和有机污染物的吸附剂[6-8]等。但是，由于腐殖酸本身的复杂性和不均匀性，目前对其化学成分和分子结构仍然有较大的争议[5, 9-10]。

近年来，随着微观研究手段，如红外光谱、扫描电镜、透射电镜和原子力显微镜等在腐殖酸研究过程中的应用，对其形貌和构象结构有了更深入的了解[11-14]。不同的试验条件下，腐殖酸的结构呈现多样化，如球状颗粒、多孔片状、线状以及环状结构。Plaschke等[15]研究表明酸性环境有利于诱导腐殖酸分子在云母表面发生自组装行为。葛小鹏等[16]对官厅和天津两地区土壤提取的溶解腐殖质进行原子力显微镜观察发现两者在形貌上存在明显差异。同时Liu等[17]研究的结果表明随着腐殖酸浓度的升高，碳质界面上吸附的腐殖酸分子由球状逐渐过渡到片状和网孔状。这说明pH、浓度、来源、溶液组成均会影响腐殖酸的形貌结构，而结构的差异则直接导致其与周围环境中酶蛋白、金属

* 国家自然科学基金项目（41571284）与长江大学人才引进项目（801180010140）共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China（No. 41571284）and the Doctoral Fund for Yangtze University（No. 801180010140）

† 通讯作者 Corresponding author，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，讲师，主要从事作物养分管理与土壤肥力研究。E-mail：jifuli@yangtzeu.edu.cn

收稿日期：2016-05-19；收到修改稿日期：2016-07-04；优先数字出版日期（www.cnki.net）：2016-09-06

离子以及有机污染物的耦合效果不尽相同[8, 18]。同时，腐殖酸作为大分子有机物是土壤团聚体形成的重要胶结物质，它与黏土矿物的结合程度对土壤团聚体的稳定性和土壤肥力也有重要作用[19-20]。

然而，目前关于腐殖酸与矿物界面相互作用的探索更多是基于静态的、最终状态的结果，对其动力学研究还较为欠缺。因此，本文以土壤中常见的原生硅酸盐矿物黑云母为媒介，采用原位直接观察法表征腐殖酸分子在矿物界面的动态吸附特征，探明腐殖酸分子在水-矿物界面进行吸附和聚集的形态演变，对于深入认识腐殖质在地表碳循环、矿物元素迁移、土壤肥力形成中的作用具有重要意义。

1　材料与方法

1.1　实验材料

天然黑云母矿物由中国地质大学（武汉）提供，样品呈板状，（001）面完全解理，2∶1型结构单元（TOT型），化学组成采用电子探针测定，为K（$Mg_{2.46}Fe_{0.45}Ti_{0.09}$）［$AlSi_3O_{10}$］（OH）$_2$。黑云母样品在实验前用手术刀沿解理面劈下，制成5 mm×3 mm×0.1 mm的薄片、清洗，挑选质量相同的黑云母切片置于4℃的冰箱内保存、备用。供试腐殖酸来自湖北省江汉平原的水稻土（30°33′25″N，112°4′53″E），根据国际腐殖酸协会（IHSS）推荐的方法提纯，具体操作方法参照文献[2]，纯化、干燥后的胡敏酸和富里酸（1.5∶1混合）均匀在4℃恒温下保存，其化学成分含量采用元素分析仪（Vario EL cube，Elementar，德国）测定，结果为：C 41.2%、H 3.2%、O 39.8%、N 1.1%和S 0.7%。

1.2　实验设计

已有研究表明，矿物对腐殖酸的吸附量随pH的提高而降低，为减少沉积作用对吸附结果的影响，更准确地研究腐殖酸与矿物之间的相互作用，实验所用的腐殖酸溶液pH设置为6.0[15, 21]，配制浓度为0 mg L^{-1}、100 mg L^{-1}和1 000 mg L^{-1}。用浓度1 mol L^{-1}的HCl和NaOH（ACS，Sigma-Aldrich）标准液调节，酸碱液体积忽略不计，保证腐殖酸浓度不发生明显变化。观察所用仪器为德国布鲁克公司（Bruker Corporation）的原子力显微镜（AFM）MultiMode 8，配备E型三维压电扫描管和O圈液体反应池（PTFE）。

原位观察：将黑云母薄片粘在基片上，具体过程见文献［22］。实验在25 ℃室温、智能模式（ScanAsyst）下进行图像采集，所用探针为ScanAsyst Fluid+、扫描频率2 Hz，扫描像素256 ppi。根据预备试验结果，选择浓度100 mg L^{-1}腐殖酸进行原位观察，溶液进入O圈液体反应池采用注射法，即每隔30 min通入100 mg L^{-1}的腐殖酸溶液1 ml。同时，另取黑云母片浸泡在相应3种浓度腐殖酸溶液中，处理时间同原位观察保持一致，然后用ICP-OES测定溶液中K、Al和Si的含量，并作归一化处理。

1.3　数据处理

AFM图像处理使用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

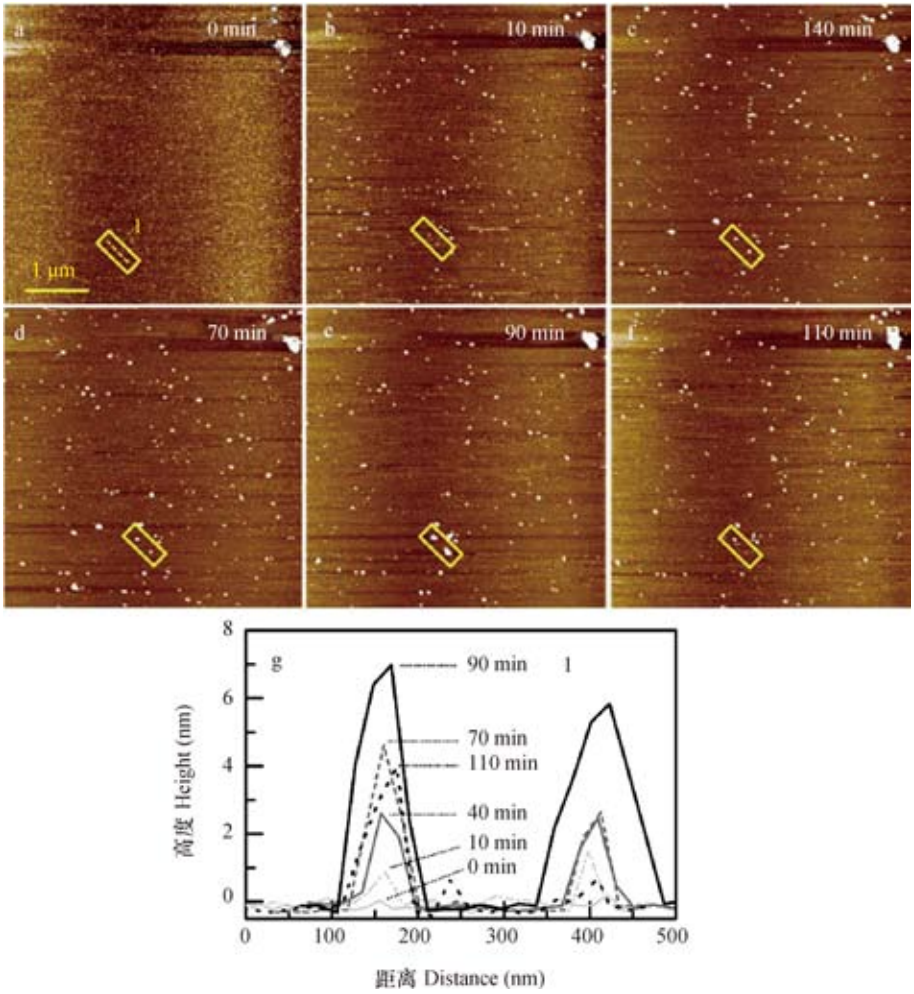
2.1　原位观察腐殖酸在黑云母（001）面上的吸附行为

图1为通入pH 6.0、浓度100 mg L^{-1}的腐殖酸溶液后，黑云母（001）面形貌变化。可知0 min时，黑云母（001）面平整、没有吸附物，10 min后，腐殖酸在黑云母（001）面上吸附且呈散点状分布。随着反应时间的延长，腐殖酸的吸附数量逐渐增加、颗粒也变得比较明显。同时对方框区域内吸附的腐殖酸颗粒进行动态观察，结果如图1g所示。0～90 min内，腐殖酸纳米颗粒的底面直径和垂直高度均有所增加，90 min时，腐殖酸颗粒高度达到最大值，约为6～7 nm。之后腐殖酸颗粒大小有所降低，110 min时，其高度降低至3～4 nm；吸附颗粒的底面直径也同步减小。

经过原位180 min反应后，结果如图2所示，黑云母（001）面上的腐殖酸仍以颗粒态存在，同110 min相比，腐殖酸颗粒的垂直高度比较稳定，介于3～5 nm之间，但底面直径逐渐增大、吸附的颗粒总量也在逐渐增多。另外从图2c也可以看到黑云母（001）面上有新的颗粒出现并逐渐增大。

2.2　原位观察腐殖酸在黑云母（hk0）面上的吸附行为

除了实时观察黑云母（001）面上腐殖酸颗粒的变化，我们也对黑云母（001）面上的台阶和边缘位点，即（hk0）面与腐殖酸的反应进行观察，



注：a–f为高度图，g为区域1内腐殖酸线性剖面图 Note：a– f are height images and g is linear sections of humic acid in the zone 1

图1 黑云母（001）面与pH 6.0腐殖酸溶液的原位反应（0～110 min）

Fig. 1 In situ reaction between the surface of biotite（001）and humic acid solution 6.0 in pH within the initial period of 0～110 min

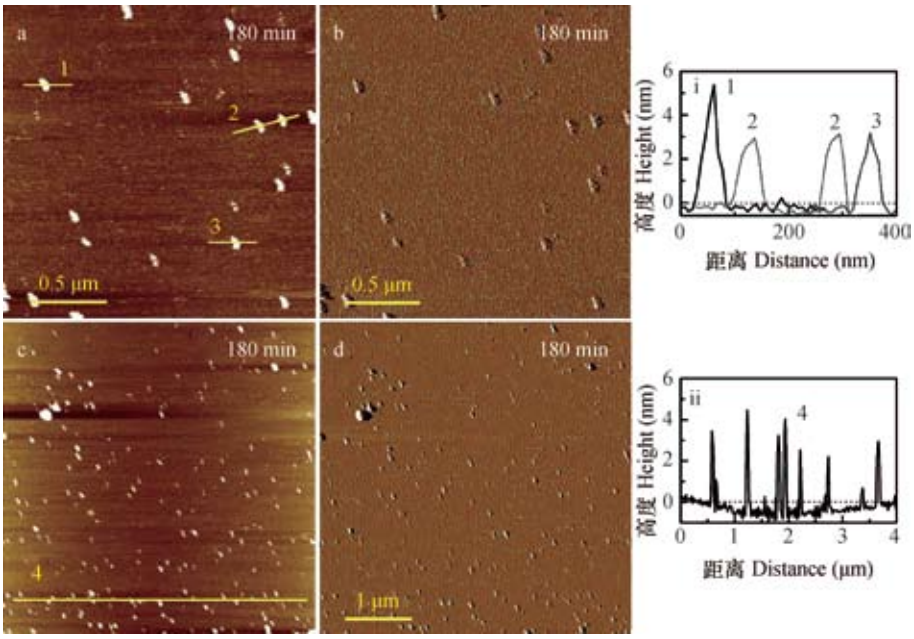
结果如图3所示。图3a显示黑云母具有明显的层状结构，区域内共有10个台阶。从形貌图3b可知：（1）200 min时，黑云母表面的腐殖酸仍以颗粒态为主；（2）黑云母（hk0）面较（001）面更容易吸附腐殖酸颗粒，边缘位置已有颗粒态的腐殖酸连接成线状/链状分布；（3）在边缘与（001）面的交汇处（台阶）已经出现片状分布的腐殖酸聚集体。对（001）面和（hk0）面上的腐殖酸颗粒进行深度分析（depth analysis，图3c），结果显示无论是颗粒高度还是底面直径，两者均有显著差异。

2.3 原位表征腐殖酸在黑云母表面的聚集行为

图4为300 min时，黑云母（001）面上吸附的腐殖酸形貌结构，与200 min时的结果相比，（001）面上的颗粒态和片状腐殖酸明显增多。由图4a可知，黑云母（001）面上的颗粒态腐殖酸数量明显多于片状腐殖酸，但其高度要低于后者。此外，边缘/台阶处的腐殖酸逐渐连接在一起，线状分布也更加明显，由图4ii可知，其高度比较稳定，平均为5 nm。

2.4 腐殖酸溶液对黑云母溶解的影响

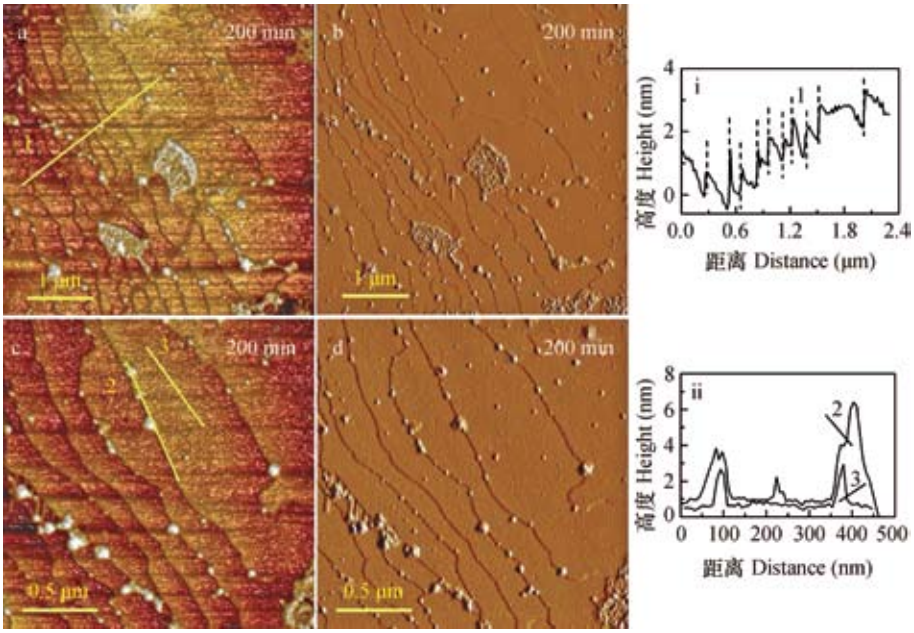
在不同浓度的腐殖酸溶液中浸泡300 min后，黑云母片的溶解状况如图5所示，可以看出各处理的离子释放量差异明显。腐殖酸浓度为0 mg L^{-1}时，仅有少量K、Al和Si的释放。随着腐殖酸浓度的增加，黑云母K、Al和Si的释放量也随之显著提高，尤其是Al的释放量增幅最大，其次是Si的释放量。



注：a和c是高度图，b和d是峰力误差图，i和ii是线性剖面图 Note：a and c are height images，b and d are peak force error images，i and ii are linear sections

图2　黑云母（001）面与pH 6.0腐殖酸溶液的原位反应（180 min）

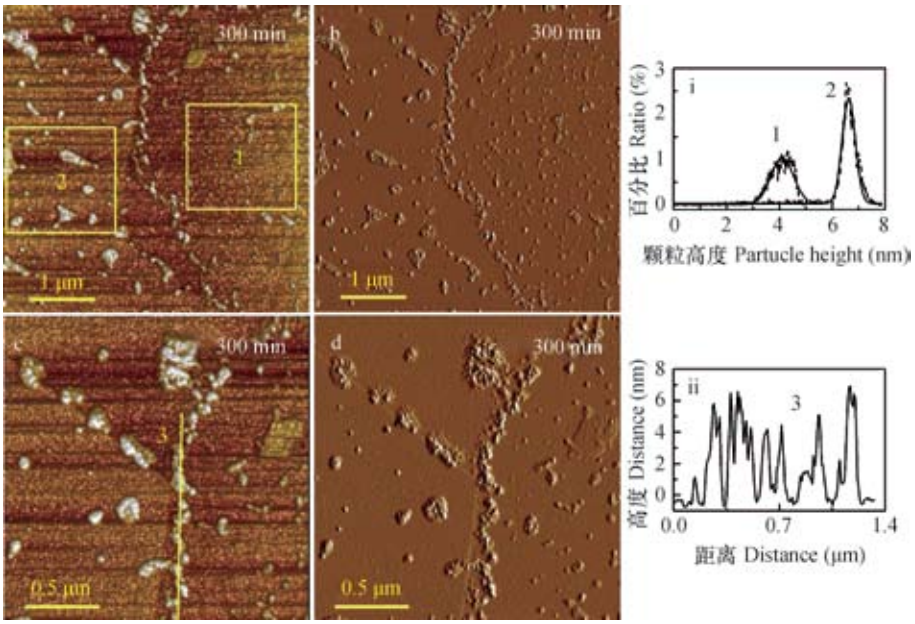
Fig. 2　In situ reaction between the surface of biotite（001）and humic acid solution 6.0 in pH within the period of 180 min



注：a和c是三维高度图，b和d是峰力误差图，i和ii是线性剖面图 Note：a and c are three-dimensional height images，b and d are peak force error images，i and ii are linear sections

图3　腐殖酸在黑云母（hk0）面上的吸附

Fig. 3　The adsorption of humic acid onto the surface of biotite（hk0）



注：a和c是三维高度图，b和d是峰力误差图，i和ii是线性剖面图 Note：a and c are three-dimensional height images，b and d are peak force error images，i and ii are linear sections

图4 腐殖酸在黑云母界面上的聚集

Fig. 4 Aggregation of humic acid on the surface of biotite

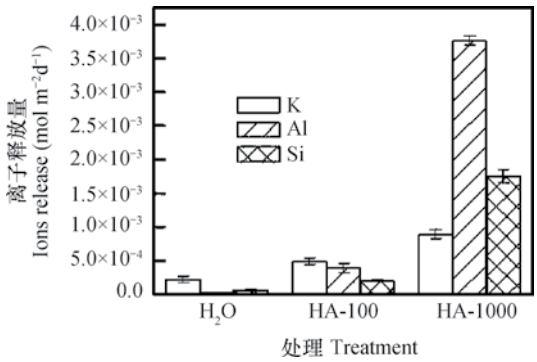


图5 腐殖酸溶液对黑云母K、Al和Si释放量的影响

Fig. 5 Effects of humic acid on biotite releasing K，Al and Si

3 讨 论

3.1 矿物界面腐殖酸形貌结构变化成因

腐殖酸的组成和结构极其复杂，一般多认为其单体分子主要是芳环结构的化合物和含N化合物[3]、缩合度高、相对分子质量差异大（500～200 000），含有多种官能团（如，羧基、羰基、甲氧基和醌基），能够在固体界面上进行聚集和自组装[10]。从图1和图2的结果来看，腐殖酸分子首先以单个球形颗粒吸附在黑云母（001）面上，高度约为1 nm；然后是多个单分子堆积、聚集，向三维空间（横向和纵向）发展，形成更大的球形颗粒。同时我们也发现腐殖酸分子在黑云母界面聚集过程中也伴随着脱附现象。这说明在非静态环境条件下，球状腐殖酸聚集体分子间的吸引力相对较弱，从而制约了聚集体的纵向生长。当腐殖酸分子的聚合体直径达到4 nm后，再进行聚集其结构的稳定性程度下降、容易发生脱附，即在腐殖酸分子与黑云母界面相互作用的前期阶段，腐殖酸分子的吸附现象以横向吸附为主，这与矿物的生长—再溶解过程极为类似[23]。随着界面上球状颗粒数量增多、底面直径变大，腐殖酸逐渐聚集形成片状或者在矿物界面的诱导作用下形成链状，甚至可能会出现网状结构[24]。正如已有的观察研究所指[5, 9]，不同的反应条件下，界面上腐殖酸形貌结构差异较大。无论腐殖酸在界面上的形貌结构是球状、还是链状、片状、网状，均可以认为是腐殖酸分子及其组装体的不同表现形式，其基础的形貌构造来源应该是球形腐殖酸单分子或者多分子聚合体。

3.2 腐殖酸吸附对黑云母表面溶解的影响

腐殖酸虽然是大分子有机物，但与柠檬酸、草酸和苹果酸一样均属于有机酸，在吸附过程中也会对黑云母表面进行溶解、促使矿质元素释放[25]。由图5可知，黑云母K、Al和Si的释放量与腐殖酸浓

度呈正相关，并且在高浓度时，Al的释放量要明显高于K和Si，这一方面与弱酸性条件下腐殖酸解离较多的羧基，对黑云母结构内的Al有很强的络合作用有关；也与腐殖酸接触的黑云母表面积大、在表面的吸附能力弱、更容易与Al络合后发生脱附，进入本底溶液有关。而K的释放量增幅相对于Al和Si的释放量增幅则是最低。梁成华等[26]的研究结果表明腐殖酸对土壤供钾能力具有双重影响，一方面可以溶解含钾矿物、促进土壤钾素释放；另一方面也会造成层间堵塞，导致土壤钾素固定。由图3和图4的结果也可以看出黑云母（hk0）面较（001）面更容易与腐殖酸发生溶解—吸附反应。这是因为矿物表面上的台阶、缺陷/错配位点以及边缘位置最容易发生溶解、吸附、沉积和生长[27]，相比结构完整的表面，外源物质与之作用需要克服的能垒也是最低的[28]。腐殖酸分子在黑云母表面吸附的初始粒径约为1 nm，这与黑云母的层间距相近，在与黑云母界面作用的过程中很容易吸附在边缘空隙处。随着反应进程的延长，腐殖酸聚集并覆盖表面，又会阻断溶液与部分层间域进行离子交换，从而减少边缘钾离子的释放。

3.3　腐殖酸对土壤其他组分的影响

与自然水体相比，土壤体系极为复杂，腐殖物质/腐殖酸多与黏土矿物、铁/铝氧化物形成腐殖酸-矿质复合体，其性质和结构受到诸多因素如微生物活动、土壤溶液组成，施肥、耕作措施等的综合影响[29-30]。但是，腐殖酸的存在同样也会影响到黏土矿物表面性质、磷矿活化[31]、土壤酶的特性[2]，铁氧化物形成与转化以及重金属的钝化[32]。例如土壤腐殖酸能够与溶菌酶相互作用形成软胶体复合物，对土壤酶的活性和稳定性起到一定的保护作用[18]；酸性（约pH 4.0）条件下，腐殖酸能明显促进晶质赤铁矿的形成并参与氧化铁的转化过程[32]。在自然环境中这些物质之间的相互作用是一个动态过程，目前的研究手段和结果多是间接的，还缺乏直观的研究。因此，借助原位原子力显微镜技术有助于我们更好地模拟土壤环境，动态地、直观地表征腐殖酸与矿物、有机物之间的相互作用。

4　结　论

通过原位原子力显微镜初步观察了腐殖酸在黑云母表面上的吸附动态，表明时间尺度是影响腐殖酸形貌结构的一个重要因素。短期（0～300）min内，腐殖酸分子与黑云母（001）面的作用以吸附为主并伴随脱附现象，吸附的腐殖酸呈颗粒态，而黑云母（001）面的台阶和边缘分布有较多的片状或者链状结构的腐殖酸聚集体。腐殖酸不仅能够在黑云母表面进行吸附和脱附作用，还能够溶解黑云母的表面结构，促进矿质元素K、Al和Si的释放。采用智能成像模式（ScanAsyst），相比接触模式和轻敲模式，操作简单、液体成像降低了探针对样品表面的干扰，得到的结果也更加真实和客观，对于其他界面的动力学研究同样具有借鉴和参考意义。

参 考 文 献

[1] Stevenson F J. Humus chemistry: Genesis, composition, reactions. New York: John Wiley & Sons, 1994

[2] 李艳. 土壤腐殖酸与酶蛋白相互作用的机制. 武汉：华中农业大学，2013
Li Y. The mechanisms of soil humic acids interactions with enzymes (In Chinese). Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2013

[3] 窦森，李艳，关松，等. 腐殖物质特异性及其产生机制. 土壤学报，2016，53（4）：821—831
Dou S, Li Y, Guan S, et al. The structural distinctiveness of humic substances and its formation mechanism in simulated incubation (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2016, 53 (4): 821—831

[4] Sirbu C, Cioroianu T M, Parvan L, et al. Fertilizers with humic substances-Some characteristics. Revista De Chimie, 2015, 66 (7): 1061—1063

[5] Barriquello M F. Study of a model humic acid-type polymer by fluorescence spectroscopy and atomic force microscopy. Materials Sciences and Applications, 2012, 3: 478—484

[6] Zeng X F, Wang Z W, Ji Z H, et al. A new montmorillonite/humic acid complex prepared in alkaline condition to remove cadmium in waste water. Polish Journal of Environmental Studies, 2015, 24 (2): 817—821

[7] Maurer F, Christl I, Hoffmann M, et al. Reduction and reoxidation of humic acid: Influence on speciation of cadmium and silver. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (16): 8808—8816

[8] 张涛，徐冰冰，吴丰昌. 腐殖酸对苯并三唑的吸附动力学及热力学研究. 环境科学研究，2014，27

（5）：540—546
Zhang T，Xu B B，Wu F C. Kinetics and thermodynamics of benzotriazole adsorption on humic acids（In Chinese）. Research of Environmental Science，2014，27（5）：540—546

[9] Kelleher B P，Simpson A J. Humic substances in soils：Are they really chemically distinct? Environmental Science & Technology，2006，40（15）：4605—4611

[10] Sutton R，Sposito G. Molecular structure in soil humic substances：The new view. Environmental Science & Technology，2005，39（23）：9009—9015

[11] Lead J R，Wilkinson K J. Aquatic colloids and nanoparticles：Current knowledge and future trends. Environmental Chemistry，2006，3（3）：159—171

[12] Rodríguez F J，Núñez L A. Characterization of aquatic humic substances. Water and Environment Journal，2011，25（2）：163—170

[13] 葛小鹏，汤鸿霄，王东升，等. 原子力显微镜在环境样品研究与表征中的应用与展望. 环境科学学报，2005，25（1）：5—17
Ge X P，Tang H X，Wang D S，et al. Atomic force microscopy and its application in the characterization of environmental samples（In Chinese）. Acta Scientiae Circumstantiae，2005，25（1）：5—17

[14] Tatzber M，Stemmer M，Spiegel H，et al. FTIR-Spectroscopic characterization of humic acids and humin fractions obtained by advanced NaOH，$Na_4P_2O_7$，and Na_2CO_3 extraction procedures. Journal of Plant Nutrition and Soil Science，2007，170（4）：522—529

[15] Plaschke M，Römer J，Klenze R，et al. In situ AFM study of sorbed humic acid colloids at different pH. Colloids and Surfaces A：Physicochemical and Engineering Aspects，1999，160（3）：269—279

[16] 葛小鹏，周岩梅，吕春华，等. 溶解腐殖质在云母界面上吸附聚集行为的原子力显微镜观察. 中国科学（B辑化学），2005，35（4）：336—345
Ge X P，Zhou Y M，Lü C H，et al. The adsorption of dissolved humus on mica interface：An atomic force microscopy observation（In Chinese）. Scinece in China（Series B Chemistry），2005，35（4）：336—345

[17] Liu Z G，Zu Y G，Meng R H，et al. Adsorption of humic acid onto carbonaceous surfaces：Atomic force microscopy study. Microscopy and Microanalysis，2011，17（6）：1015—1021

[18] Li Y，Tan W F，Koopal L K，et al. Influence of soil humic and fulvic acid on the activity and stability of lysozyme and urease. Environmental Science & Technology，2013，47（10）：5050—5056

[19] 董雪，王春燕，黄丽，等. 侵蚀红壤腐殖酸组分特点及其对水稳性团聚体的影响. 土壤学报，2014，51（1）：114—125
Dong X，Wang C Y，Huang L，et al. Characteristics of humus fraction in erosion ultisols and their effects on water-stable aggregates（In Chinese）. Acta Pedologica Sinica，2014，51（1）：114—125

[20] Six J，Bossuyt H，Degryze S，et al. A history of research on the link between（micro）aggregates，soil biota，and soil organic matter dynamics. Soil & Tillage Research，2004，79（1）：7—31

[21] 魏世勇，谭文峰，刘凡. 土壤腐殖质-矿物质交互作用的机制及研究进展. 中国土壤与肥料，2009（1）：1—6
Wei S Y，Tan W F，Liu F. Advances on the study of mineral-humus interactions in soils（In Chinese）. Soil and Fertilizer Sciences in China，2009（1）：1—6

[22] 李继福，张文君，鲁剑巍，等. 原位直接成像法在研究黑云母溶解过程中的应用. 土壤学报，2014，51（5）：1027—1034
Li J F，Zhang W J，Lu J W，et al. Application of in situ direct imaging method to study on dissolution of biotite（In Chinese）. Acta Pedologica Sinica，2014，51（5）：1027—1034

[23] Lupulescu A I，Rimer J D. In situ imaging of silicalite-1 surface growth reveals the mechanism of crystallization. Science，2014，344（6185）：729—732

[24] Namjesnik D K，Maurice P A. Conformations and aggregate structures of sorbed natural organic matter on muscovite and hematite. Geochimica et Cosmochimica Acta，2001，65（7）：1047—1057

[25] Tan K H. The release of silicon，aluminum，and potassium during decomposition of soil minerals by humic acid. Soil Science，1980，129（1）：5—11

[26] 梁成华，罗磊，杜立宇，等. 腐殖酸对耕地棕壤固钾与释钾作用的影响研究. 土壤学报，2005，42（3）：468—472
Liang C H，Luo L，Du L Y，et al. Effect of humic acids on fixation and release of potassium in cultivated brown soil（In Chinese）. Acta Pedologica Sinica，2005，42（3）：468—472

[27] Lasaga A C. Kinetic theory in the earth science. Princeton，New Jersey：Princeton University Press，1998

[28] 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

[29] Bayer C, Martin N L, Mielniczuk J, et al. Tillage and cropping system effects on soil humic acid characteristics as determined by electron spin resonance and fluorescence spectroscopies. Geoderma, 2002, 105 (1): 81—92

[30] Tombácz E, Dobos Á, Szekeres M, et al. Effect of pH and ionic strength on the interaction of humic acid with aluminium oxide. Colloid and Polymer Science, 2000, 278 (4): 337—345

[31] Jindo K, Soares T S, Peres L E P, et al. Phosphorus speciation and high-affinity transporters are influenced by humic substances. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2016, 179 (2): 206—214

[32] 王琦. 土壤腐殖酸对氧化铁形成转化的影响. 武汉：华中农业大学，2012
Wang Q. Influence of soil humic acids on the formation and transformation of iron oxides (In Chinese). Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2012

Adsorption Dynamics and Distribution Characteristics of Humic Acid on Surface of Biotite

LI Jifu[1]　ZHANG Wenjun[2]　LI Xiaokun[2]　ZHU Jianqiang[1]　LU Jianwei[2†]

(1 *College of Agriculture*, *Yangtze University*, *Jingzhou*, *Hubei* 434025, *China*)

(2 *College of Resources and Environment*, *Huazhong Agricultural University*, *Wuhan* 430070, *China*)

Abstract　【Objective】An in-situ atomic force microscopy (ScanAsyst) was used to study adsorption dynamic and morphological variation of humic acid on the surface of K-bearing biotite.【Method】Humic acid is a principal component of humic substances, which are the major organic constituents of soil, peat, coal, eutrophied lakes, and ocean water. Humic acid solutions, the same in pH (6.0), but different in concentration (0 mg L^{-1}, 100 mg L^{-1} and 1 000 mg L^{-1}) were prepared out of dried humic acid solid. The mineral sheet used in the in-situ observation was biotite, a kind of phyllosilicate mineral belonging in the mica group (2 : 1 type structure), commonly found in soil. The chemical formula of biotite is $K(Mg_{2.46}Fe_{0.45}Ti_{0.09})[AlSi_3O_{10}](OH)_2$. In order to observe how humic acid is adsorbed onto biotite and changed temporally in structure, an experiment was carried out treating the biotite sheet with slightly acidic humic acid solutions, 6.0 in pH.【Result】Results show that time was an important factor affecting morphological structure of humic acid on the surface of the sheet. Under the effect of the humic acid solution, 6.0 in pH, the interaction between humic acid molecules and the surface of biotite (001) was dominated with adsorption and and accompanied with some desorption phenomena. The humic acid adsorbed on the surface of the biotite (001) sheet appeared to be in the shape of bulbs, which were congeries of a single or several humic acid molecules, varying in the range of about 1 ~ 5 nm in height within the first 180 min after the treatment; humic acid bulbs remained in dominancy, being about 3 ~ 5 nm in height, or 4 nm on average, during the following period till 300 min, while, sheets of humic acid congeries were found on benches and edges of the biotite sheet and chains of humic aid congeries, too, along the linear edges of the biotite (001) sheet, about 6 ~ 8 nm in height, or 2.5 nm higher than the humic acid bulbs. In addition, humic acid molecules were not just adsorbed or desorbed on the surface of the biotite (001) sheet, and they could also disintegrate the surface structure of the biotite, thus promoting the release of K trapped in the interlayers and Al and Si in the structural lattices.【Conclusion】Therefore, it could be concluded that the reaction in the interface between humic acid and biotite is a process of dissolution-adsorption-aggregation accompanied with desorption and ion release.

Key words　Humic acid; Biotite; Atomic force microscopy; Adsorption dynamics; Morphology

（责任编辑：卢　萍）