

DOI: 10.11766/trxb202311260497

李科伟, 徐仁扣. 铝氧化物对层状硅酸盐矿物和红壤酸化过程中铝活化的影响[J]. 土壤学报, 2024

LI Kewei, XU Renkou. Effect of Aluminum Oxides on the Activation of Aluminum During Phyllosilicate Minerals and Red Soil Acidification[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024

## 铝氧化物对层状硅酸盐矿物和红壤酸化过程中铝活化的影响\*

李科伟<sup>1,2</sup>, 徐仁扣<sup>1,2</sup>†

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 层状硅酸盐矿物和铝氧化物是土壤酸化过程中铝活化的主要来源, 二者也是土壤中化学反应较为活跃的部分。关于铝氧化物对层状硅酸盐矿物和土壤酸化过程中铝活化的影响及机制还有待深入研究。本文利用恒 pH 自动电位滴定仪精确控制模拟矿物和土壤悬液的 pH, 研究了三水铝石对高岭石、无定型铝氧化物对高岭石和蒙脱石酸化过程中铝活化的影响; 此外, 还研究了两种铝氧化物和两种层状硅酸盐矿物在不同 pH 条件下的铝活化动力学; 最后, 选择了一种第四纪红黏土发育的红壤进行了包铝处理, 研究了包铝对土壤铝活化的影响。结果表明, 三水铝石对高岭石酸化过程中铝活化有促进作用。而包铝处理对高岭石酸化过程中交换性铝的产生有抑制作用, 对水溶性铝的产生有促进作用。对于蒙脱石, 无定型铝氧化物主要对交换性铝的产生有明显的促进作用。四种矿物的铝活化动力学结果表明, 矿物铝释放的难易程度为: 无定型铝氧化物 > 蒙脱石 > 高岭石 > 三水铝石。土壤包铝处理后, 在 pH4.3 条件下, 土壤交换性铝和水溶性铝含量均明显增加, 水溶性铝含量增加幅度更大。这与高岭石包铝处理后的结果一致, 主要原因是该土壤中的主要黏土矿物为高岭石。因此, 铝氧化物对不同层状硅酸盐矿物铝活化有不同影响, 主要与矿物的本性有关(如 1:1 或 2:1 型矿物)。而对于土壤酸化过程中铝活化的影响主要与其所含黏土矿物类型有关。

**关键词:** 土壤酸化; 高岭石; 蒙脱石; 三水铝石; 铝氧化物; 铝活化

中图分类号: S153 文献标志码: A

## Effect of Aluminum Oxides on the Activation of Aluminum During Phyllosilicate Minerals and Red Soil Acidification

LI Kewei<sup>1,2</sup>, XU Renkou<sup>1,2</sup>†

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** Phyllosilicate minerals and aluminum (Al) oxides are the main sources of Al activation in the soil acidification process and they are also active parts of soil chemical reactions. **【Objective】** The phyllosilicate minerals in soils are usually tightly bound to Al oxides and organic matter. Therefore, Al mobilization during soil acidification should be affected by soil

\* 国家自然科学基金项目(U19A2046)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. U19A2046)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介: 李科伟(1997-), 男, 安徽临泉人, 博士研究生, 主要从事土壤酸化与铝活化的机制研究。

E-mail: likewei@issas.ac.cn

收稿日期: 2023-11-26; 收到修改稿日期: 2024-02-02; 网络首发日期(www.cnki.net):

organic matter and Al oxides. However, the effect and mechanism of Al oxides on the activation of Al during phyllosilicate minerals and soil acidification are not well understood. 【Method】 Since the mobilization of Al is very sensitive to changes in system pH, the pH of mineral and soil suspensions was precisely controlled by constant pH automatic potentiometric titrator in this study, and the effects of gibbsite on kaolinite and amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$  on Al mobilization during kaolinite and montmorillonite acidification were studied. In addition, the Al activation kinetics of two Al oxides and two phyllosilicate minerals at different pH were studied. Finally, a red soil developed from quaternary red clay was treated with Al coating, and the effect of Al coating on soil Al activation was studied. 【Result】 Al coating treatment did not change the d values of the diffraction peaks for kaolinite and montmorillonite. However, the intensity of the diffraction peaks for the two minerals decreased. This can be attributed to the physical masking of Al oxides on the kaolinite and montmorillonite. The results showed that the gibbsite can promote the mobilization of Al during kaolinite acidification. The Al coating can inhibit the production of exchangeable Al and promote the activation of soluble Al during kaolinite acidification. For montmorillonite, amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$  was found to promote the production of exchangeable Al. The Elovich equation and the zero-order kinetic equation were used to fit the kinetic data, respectively. The results of Al mobilization kinetics of the four minerals showed that the release rate of Al followed the order: amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3 >$  montmorillonite  $>$  kaolinite  $>$  gibbsite. The releasing order of Al from montmorillonite, kaolinite and gibbsite was consistent with their weathering sequence. After red soil was treated with Al coating, the contents of exchangeable Al and soluble Al in the soil increased significantly when the soil was acidified to pH 4.3, and the increase of soluble Al was greater than that of exchangeable Al. This is consistent with the result of Al-coated kaolinite, mainly because the main clay mineral in the soil was kaolinite. The increase in exchangeable Al was mainly because some hydromica and vermiculite were also present in the soil. 【Conclusion】 Therefore, Al oxides showed different effects on the mobilization of Al from different phyllosilicate minerals, which was mainly related to the nature of the minerals (e.g., 1:1 or 2:1 phyllosilicate minerals). The influence of Al oxides on Al mobilization in soils during soil acidification was mainly related to the type and content of clay minerals contained in the soils. The results of this study can provide evidence for elucidating the activation mechanism of soil Al and a reference for the inhibition of soil Al mobilization during soil acidification.

**Key word:** Soil acidification; Kaolinite; Montmorillonite; Gibbsite; Aluminum oxides; Aluminum mobilization

近几十年来,土壤酸化一直是我国农业生产与可持续发展的主要限制因子。土壤酸化不仅导致农作物减产,而且引起土壤重金属活化,增强作物对重金属的吸收和累积,进而给人类健康带来了威胁<sup>[1]</sup>。土壤酸化最突出的危害是土壤中铝对作物根系的毒害作用<sup>[2-3]</sup>。土壤酸化是指在内源和外源质子的共同作用下,土壤 pH 不断降低,土壤交换性酸不断增加的过程。土壤酸化是伴随土壤发生和发育的自然过程<sup>[4]</sup>,其本身的进展较为缓慢,然而由于近几十年来我国农田土壤氮肥的过量施用导致该过程在人为活动的影响下大大加速<sup>[5-9]</sup>。

层状硅酸盐矿物是土壤重要的组成部分和活性物质,也是土壤酸化过程中铝活化的重要来源<sup>[10]</sup>。铝氧化物是土壤铝活化的另一个重要来源,主要包括三水铝石和无定型铝氧化物。热带和亚热带地区土壤的风化程度高,黏土矿物主要以 1:1 型的高岭石为主,铝氧化物则主要以三水铝石为主,含有一定量的无定型铝氧化物。随着纬度的升高,土壤风化程度逐渐降低,其黏土矿物则主要以 2:1 型的蒙脱石、蛭石和水云母为主,铝氧化物则主要以无定型铝氧化物的形式存在,几乎不含三水铝石<sup>[11]</sup>。

本课题组之前的研究表明,层状硅酸盐矿物表面羟基在酸化引起的矿物铝活化过程中起重要作用<sup>[12-13]</sup>,铁氧化物对层状硅酸盐矿物的表面覆盖作用也明显抑制了矿物酸化过程中铝的活化<sup>[13]</sup>。土壤中铝氧化物通常与黏土矿物、有机质紧密结合,土壤有机质对铝活化存在显著的抑制作用<sup>[10]</sup>。因此,研究土壤酸化过程中铝的活化必须考虑铝氧化物的影响。然而,铝氧化物中固相铝与  $\text{H}^+$  的反应机制、铝氧化物对层状硅酸盐矿物和土壤酸化过程中铝活化的影响及其机制还有待研究。本文采用恒 pH 自动电位滴定仪精确控制模拟酸化过程中矿物和土壤悬液的 pH,研究了铝氧化物在不同 pH 条件下对高岭石和蒙脱石及红壤酸化过程中铝活化的影响,明确了不同黏土矿物和铝氧化物酸化过程中铝活化的难易程度。研究结果可为深入开展土壤及矿物酸化过程中固相铝活化的微观机制研究提供佐证,为土

壤酸化过程中铝活化的控制提供参考。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

高岭石 (Kao)、蒙脱石 (Mon) 和三水铝石 (G) 购于阿拉丁公司。高岭石和蒙脱石产地均为中国上海, 利用 X 射线荧光光谱分析仪 (PANalytical Axios, 帕纳科, 荷兰) 测定两种矿物的元素组成, 结果列于表 1。X 射线衍射分析 (XRD) 测定结果表明高岭石和蒙脱石纯度分别为 98% 和 99%, 三水铝石纯度为 100%。无定型氢氧化铝 (A) 按照 Huang 等<sup>[14]</sup>报道的方法合成。具体步骤为: 利用浓度为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 将 1 L 浓度为  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{AlCl}_3$  滴定至 pH 7.0。悬液在室温条件下老化 48 h 后离心。沉淀物先用去离子水洗涤一次, 然后用 95% 乙醇洗涤至无  $\text{Cl}^-$ 。最后将沉淀物风干、磨细过 60 目筛备用。无定型氢氧化铝 XRD 图谱中无明显的衍射峰, 说明其是非晶形的。利用  $\text{N}_2$  吸附法测定了三水铝石和无定型氢氧化铝的比表面, 测定仪器为 TriStar II Plus 3.03 (麦克默瑞提克, 美国), 比表面积分别为  $4.16$  和  $105.8 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。高岭石和蒙脱石比表面积分别为  $14.73$  和  $60.58 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。本研究中选择的一种土壤为第四纪红黏土发育的红壤, 土壤采自湖南祁阳长期定位试验对照处理 ( $26^\circ 45' \text{ N}, 111^\circ 52' \text{ E}$ ), 属于农田耕地土壤, 采样深度:  $0\sim 20 \text{ cm}$ 。本课题组之前的研究报道了该土壤的基本性质, 有机质含量为  $16.2 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 土壤 pH 为 5.96, CEC 为  $10.6 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ <sup>[10]</sup>。X 射线衍射分析结果表明, 该红壤物相组成为: 4% 蛭石, 6% 水云母, 22% 高岭石, 3% 绿泥石, 65% 石英。

表 1 高岭石和蒙脱石元素组成

Table 1 Elements percentage (%) of kaolinite and montmorillonite

元素 Element	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Ti	Fe	Zn	Sr	Zr
高岭石 Kaolinite	0.26	0.14	44.1	52.6	0.14	0.07	0.09	0.25	0.05	1.03	1.24	0.01	0	0
蒙脱石 Montmorillonite	0.28	6.33	18.7	61.2	0.12	0.04	0.03	0.33	4.31	0.57	7.95	0.04	0.02	0.01

按照文献[15]的方法制备包铝矿物或土壤样品。具体操作如下: 往烧杯中加入  $100 \text{ mL } 30.96 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶液和  $100 \text{ mL } 15.38 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的 NaOH 溶液, 搅拌均匀后再加入  $50 \text{ g}$  矿物或土壤。最后搅拌均匀后离心, 弃去上清液, 将残余固体多次洗涤后在  $40^\circ\text{C}$  条件下烘干, 磨细, 过 60 目筛备用。利用称重法测定矿物或土壤包铝处理后铝氧化物含量分别为: 高岭石, 6.7%; 蒙脱石, 16%; 红壤, 3.3%。高岭石和蒙脱石包铝处理后比表面积分别为  $22.19$  和  $54.95 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。

矿物和铝氧化物简单混合处理: 称取  $27.0 \text{ g}$  高岭石和  $3.00 \text{ g}$  三水铝石, 并将二者充分混合均匀, 得到高岭石与 10% 三水铝石的混合物。用类似的方法得到高岭石+10% 无定型氢氧化铝, 蒙脱石+10% 无定型氢氧化铝等混合物。

### 1.2 研究方法

(1) X 射线衍射分析 (XRD)。采用日本理学 Smartlab 9 型 X-射线衍射仪进行矿物分析, 仪器配备超高速检测器、铜靶、 $\text{K}\alpha$  辐射源 ( $\lambda=0.154 \text{ nm}$ ) 和石墨滤波片。测试条件为管电压  $40 \text{ kV}$ 、管电流  $150 \text{ mA}$ 、扫描速度  $1^\circ (2\theta) \text{ min}^{-1}$ 、扫描步长  $0.02^\circ$ 、扫描范围  $5^\circ \sim 90^\circ$ 。

(2) 矿物和土壤铝活化实验。称取  $1.00 \text{ g}$  矿物或土壤样品于  $50 \text{ mL}$  烧杯中, 加入  $30 \text{ mL}$  纯水, 然后利用恒 pH 自动电位滴定仪 (瑞士万通 902) 将矿物悬液 pH 滴定至目标值并维持 2h。期间, 矿物悬液在磁力搅拌条件下进行滴定, 所用滴定剂为  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl。然后将  $50 \text{ mL}$  离心管称重并记为  $W_1 (\text{g})$ 。将烧杯中矿物悬液倒入上述离心管中并在  $4500 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下离心 5min。上清液用  $0.45 \mu\text{m}$  滤膜过滤后测定水溶性铝含量。之后, 将离心管及内容物称重并记为  $W_2 (\text{g})$ 。最后, 将离心管中的矿物或土壤转移至玻璃漏斗的滤纸上, 用  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KCl 淋洗浸提交换态铝, 将浸提液定容至  $50 \text{ mL}$ 。用 8-羟基喹啉比色法 (pH8.3) 测定上清液中和浸提液中的铝含量<sup>[12]</sup>。用式 (1) 和式 (2) 计算水溶性铝和交换性铝含量:

$$[\text{Al}]_{\text{Equ}} (\text{mmol kg}^{-1}) = C \times (30 + V_1)/1 \quad (1)$$

$$[\text{Al}]_{\text{Ex}} (\text{mmol kg}^{-1}) = \{[\text{Al}]_{\text{KCl}} \times V_2 - C \times (W_2 - W_1 - 1)/\rho\}/1 \quad (2)$$

式中,  $[\text{Al}]_{\text{Equ}}$  表示水溶性铝含量;  $[\text{Al}]_{\text{Ex}}$  表示交换性铝含量;  $V_1$  表示消耗盐酸的体积 (mL);  $V_2$  表示  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的 KCl 的体积 (50 mL);  $[\text{Al}]_{\text{KCl}}$  表示 KCl 提取液的铝浓度 ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $C$  为水溶液中铝浓度 ( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ );  $\rho$  为纯水的密度 ( $1 \text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )。

### 1.3 数据处理

所有数据均以平均值±标准误差的形式列出。Origin 2017 和 Excel 2016 用于数据处理与分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 高岭石、蒙脱石、无定型铝和三水铝石矿物形态表征

三水铝石和无定型氢氧化铝的 XRD 图谱如图 1a 所示。高岭石和包铝高岭石、蒙脱石和包铝蒙脱石 XRD 分别如图 1b, 图 1c 所示。分析结果表明, 三水铝石纯度为 100%, 无定型氢氧化铝没有明显衍射峰。包铝高岭石与未包铝高岭石的 XRD 谱图<sup>[10]</sup>相比, 物相没有明显变化, 但衍射峰强度明显降低, 主要原因是无定型氢氧化铝对高岭石的包被作用, 这与之前的研究结果一致<sup>[13, 16-17]</sup>。蒙脱石的结果与高岭石类似, 即处理前后各衍射峰  $d$  值未变化, 衍射峰强度均有所降低。

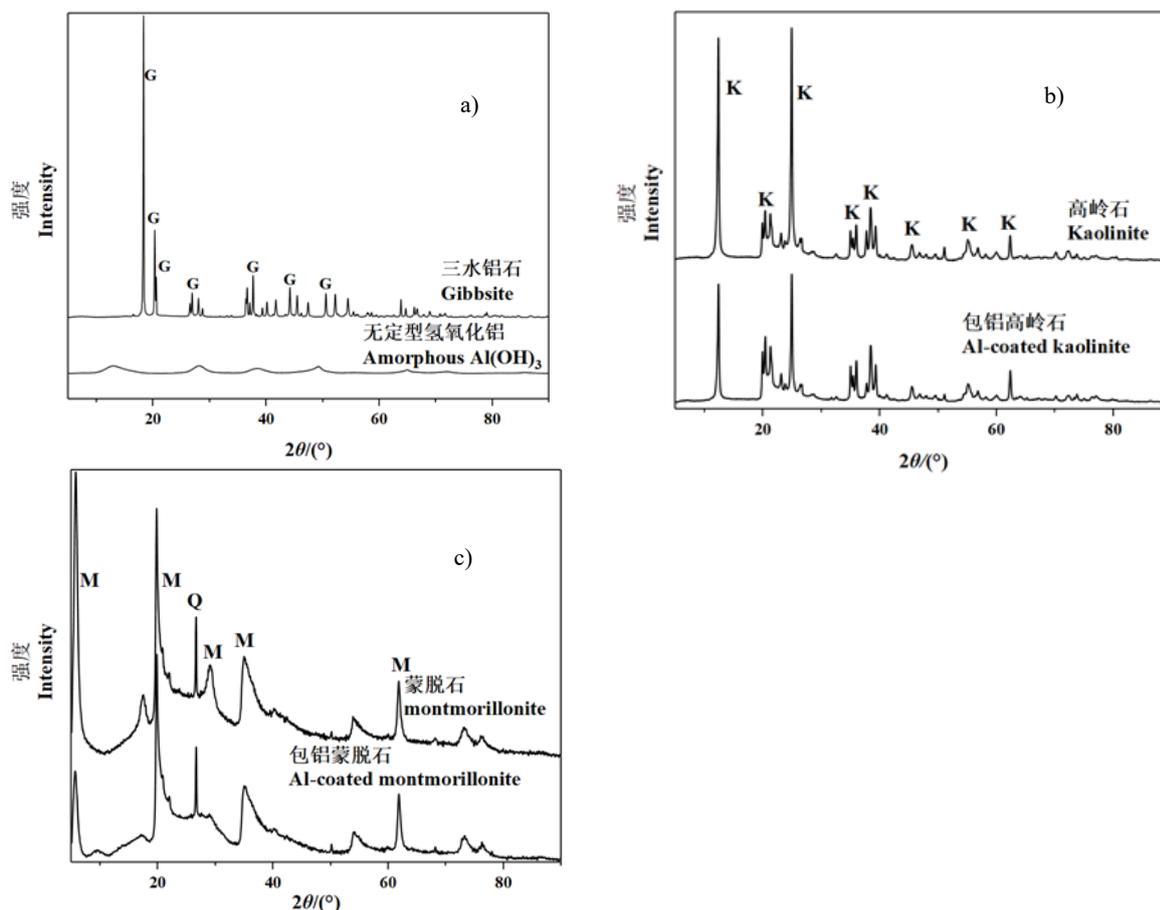


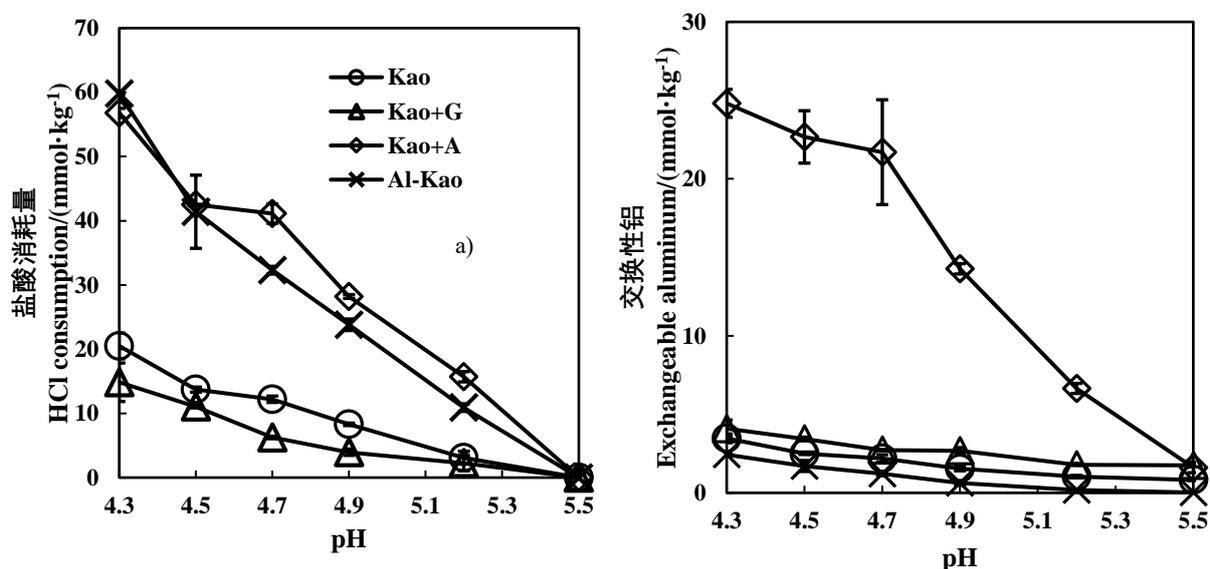
图 1 三水铝石、无定型氢氧化铝(a) 及高岭石、包铝高岭石(b)、蒙脱石、包铝蒙脱石(c) XRD (G: 三水铝石, K: 高岭石, M: 蒙脱石, Q: 石英)

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of gibbsite, amorphous Al(OH)<sub>3</sub> (a), kaolinite, Al-coated kaolinite (b), montmorillonite, and Al-coated montmorillonite (c) (G: gibbsite, K: kaolinite, M: montmorillonite, Q: quartz)

### 2.2 铝氧化物对高岭石铝活化的影响

图2是高岭石中添加10%三水铝石(Kao+G)和10%无定型氢氧化铝(Kao+A)以及高岭石被铝氧化物包被(Al-Kao)后对其酸化过程中铝活化的影响。土壤/矿物酸缓冲性能是指使土壤/矿物降低一个pH单位所需消耗的酸的量。故使土壤/矿物降低一个pH单位所消耗的酸的量的大小即代表了酸缓冲性能的强弱。从图2a高岭石及加入铝氧化物后调节至不同pH时各矿物的盐酸消耗量可以看出,随着pH降低,各体系酸消耗量逐渐增加,但增加幅度不同。在 $4.5 < \text{pH} < 5.5$ 范围内,4种矿物的酸消耗量大小顺序为 $\text{Kao+A} > \text{Al-Kao} > \text{Kao} > \text{Kao+G}$ 。如将4种矿物分别从pH5.5调节至pH4.5时,上述4种矿物盐酸消耗量分别为42.5、41.4、13.7和11.1  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在 $4.3 < \text{pH} < 4.5$ 范围内,4种矿物的酸消耗量大小顺序为 $\text{Kao+A} \approx \text{Al-Kao} > \text{Kao} > \text{Kao+G}$ 。如在pH4.3时,4种矿物盐酸消耗量分别为56.8、59.8、20.5和14.9  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这些结果表明在高岭石体系中加入无定形铝氧化物或高岭石表面包被无定形铝均增强了该矿物对外源酸的缓冲性能。而高岭石与10%三水铝石混合后其酸缓冲性能降低,因此与高岭石和三水铝石相比,无定型氢氧化铝对土壤酸缓冲性能应有较大的贡献。

图2b是4种矿物酸化至不同pH时交换性铝含量与pH的关系。不同矿物体系交换性铝含量均随pH的降低而逐渐增加。这是由于随着pH降低,矿物表面产生的交换性酸量逐渐增加,随后转化为交换性铝的量也增加。在任一pH条件下,4种矿物表面产生交换性铝含量的大小顺序为 $\text{Kao+A} > \text{Kao+G} > \text{Kao} > \text{Al-Kao}$ 。且矿物Kao+A产生的交换性铝含量远大于另外三种矿物体系。在pH4.3条件下,上述4种矿物体系产生交换性铝含量分别为24.81、4.09、3.47和2.43  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,Kao+A交换性铝含量分别为Kao+G、Kao和Al-Kao的6.06倍、7.15倍和10.21倍。因此,添加无定型氢氧化铝对高岭石交换性铝的贡献最大,其次是三水铝石。这是由于无定型氢氧化铝结晶度差,稳定性较三水铝石低,与酸反应过程中铝更容易释放。而三水铝石结晶度较高,与酸反应过程中氧化物结构中的铝较无定型氢氧化铝中的Al难释放。无定型氢氧化铝和三水铝石中的铝释放后会被带有负电荷的高岭石表面所吸附从而使溶液中的部分水溶性铝转化为高岭石表面的交换性铝,故Kao+A和Kao+G交换性铝含量高于Kao。对于包铝高岭石,之前的研究表明<sup>[17]</sup>,包铝处理过程中,无定型氢氧化铝会对高岭石表面产生包被作用(图1b),从而使高岭石表面净负电荷量降低,从而使酸化过程中产生的交换性铝含量降低。另一方面,Li等<sup>[17]</sup>的研究还表明,铝氧化物表面主要带有正电荷,这使得铝氧化物表面正电荷与高岭石表面负电荷的双电层产生重叠作用,从而使高岭石净负电荷量降低,产生的交换性铝含量也降低。



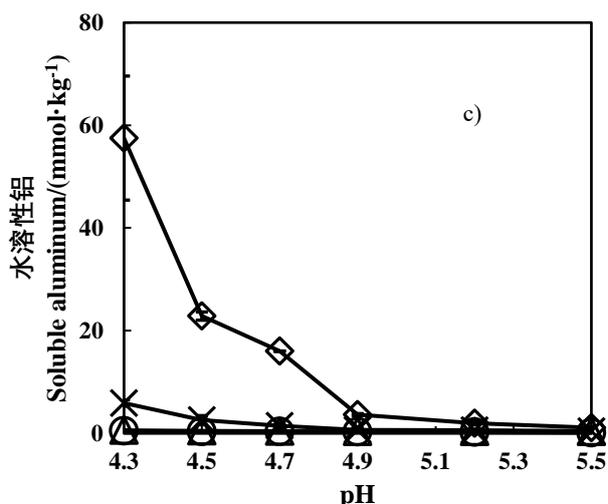


图2 铝氧化物对高岭石铝活化过程中盐酸消耗量(a)、交换性铝含量(b)和水溶性铝含量(c)的影响

Fig. 2 Effect of aluminum oxides on HCl consumption a), exchangeable aluminum content b) and soluble aluminum content c) during the aluminum mobilization of kaolinite

随着 pH 降低, 四种矿物酸化过程中产生的水溶性铝含量逐渐增加 (图 2c)。Kao+A 水溶性铝含量的增幅最大, 当 pH 为 5.5 时, Kao+A、Al-Kao、Kao+G 和 Kao 水溶性铝含量分别为 1.11、0.45、0.37 和 0.14  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 而当 pH 降低至 4.3 时, 上述 4 种矿物水溶性铝含量分别增加了 56.40、5.46、0.22 和 0.34  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据水溶性铝含量与 pH 的关系 (图 2c), 各 pH 条件下无定型铝和高岭石混合物水溶性铝含量最高。这是由于无定型铝在酸化过程中释放大量的水溶态铝。其中一部分被高岭石吸附至表面转化为高岭石表面的交换性铝, 而另一部分则作为水溶性铝而存在于溶液中。这也表明 Kao+A 体系中, 各 pH 条件下高岭石对溶液中铝离子的吸附达到了饱和。类似地, Al-Kao 体系中, 由于高岭石表面净负电荷因包被作用及正负电荷双电层的重叠作用<sup>[17]</sup>, 故交换性铝含量低于纯高岭石体系。酸化过程中, 无定型氢氧化铝溶解产生的活性铝只有少量被吸附至高岭石表面而转化为交换性铝, 大部分以水溶性铝存在于液相中, 因此 Al-Kao 体系水溶性铝含量高于 Kao 和 Kao+G 体系。与 Kao+A 相比, Al-Kao 体系同一 pH 条件下水溶性铝含量少的多。由于三水铝石比较稳定, 添加三水铝石对高岭石水溶性铝含量的影响很小。

从以上实验结果可知, 无定型氢氧化铝、三水铝石和高岭石在酸化过程中铝活化的难易程度大小顺序为无定型氢氧化铝>三水铝石>高岭石, 这与三种矿物酸性条件下的溶解平衡常数大小一致<sup>[18]</sup>。

### 2.3 铝氧化物对蒙脱石铝活化的影响

图 3 是铝氧化物对蒙脱石铝活化的影响。由于土壤中三水铝石一般不会与蒙脱石共存, 故未研究三水铝石对蒙脱石铝活化的影响。根据图 3a, 相同 pH 条件下三种矿物的酸消耗量大小顺序为包铝蒙脱石 (Al-Mon) > 蒙脱石+10% 无定型氢氧化铝 (Mon+A) > 蒙脱石 (Mon)。如当 pH 为 4.3 时, 上述 3 种矿物盐酸消耗量分别为 223.4、111.8 和 90.7  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。故 3 种矿物的酸缓冲性能大小顺序为包: Al-Mon > Mon+A > Mon。从图 3b 可以看出, 在相同 pH 条件下各矿物交换性铝含量大小顺序为 Al-Mon > Mon+A > Mon。且 Al-Mon 交换性铝含量明显高于 Mon+A 和 Mon。如当 pH 5.5 时, Al-Mon 交换性铝含量为 8.73  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Mon+A 和 Mon 交换性铝含量分别为 1.03 和 0.89  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Al-Mon 交换性铝含量分别为 Mon+A 和 Mon 的 8.5 倍和 9.8 倍。当 pH 降至 4.3 时, 上述三种矿物交换性铝含量分别增加至 60.01、35.16 和 10.39  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。前者分别为后两者的 1.71 倍和 5.78 倍, 各矿物水溶性铝含量与 pH 的关系图 (图 3c) 可以看出, 在 pH 较高条件下, Mon 水溶性铝含量较高, 在较低 pH 条件下, Al-Mon 水溶性铝含量更高。在 pH 4.3~5.5 范围内, 三种矿物水溶性铝含量均不大于 1.00  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 这表明, 三种矿物短期酸化过程中铝活化形式均以交换性铝为主。

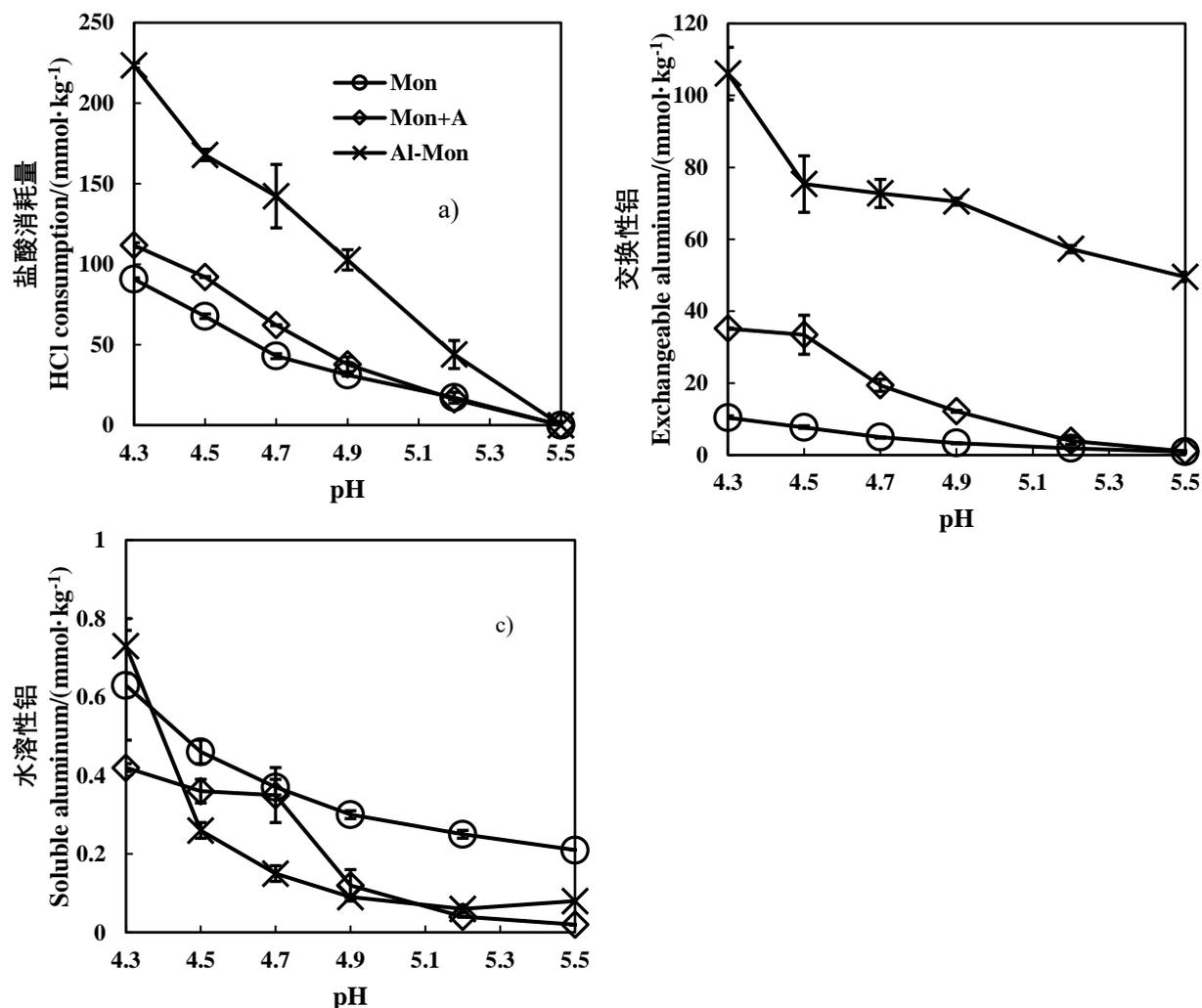


图3 铝氧化物对蒙脱石铝活化过程中盐酸消耗量 a)、交换性铝含量 b) 和水溶性铝含量 c) 的影响  
Fig. 3 Effect of aluminum oxides on HCl consumption a), exchangeable aluminum content b) and soluble aluminum content c) during the aluminum mobilization of montmorillonite

蒙脱石为 2:1 型层状硅酸盐矿物, 与 1:1 型高岭石相比, 其八面体结构中同晶替代现象较为普遍, 带有较多的负电荷, 即具有更大的阳离子交换量 (CEC)。因此, 酸化过程中活化的铝主要以交换性铝的形式存在。这也是在酸化至相同 pH 条件下, 蒙脱石交换性铝含量明显高于高岭石的主要原因<sup>[10]</sup>。蒙脱石包铝处理后, 无定型铝氧化物会对蒙脱石产生包被作用, 这也使得包铝后的蒙脱石 XRD 衍射峰强度降低 (图 1b)。根据图 3 的实验结果, 无定型氢氧化铝中的铝较蒙脱石中铝更易活化。比较图 2 和图 3 中交换性铝和水溶性铝含量可以发现, 由于蒙脱石包铝后, 依然带有较多的负电荷, 使得铝活化形式主要以交换性铝存在矿物表面。对于高岭石, Kao+A 的铝活化总量 (交换性铝+水溶性铝) 最高 (图 2b、图 2c), 而对于蒙脱石, Al-Mon 的铝活化量最高 (图 3b、图 3c)。高岭石和蒙脱石出现这种差异的主要原因是无定型氢氧化铝对二者的影响不同。对于高岭石, 无定型氢氧化铝的包被作用和双电层的重叠作用使高岭石负电荷量明显降低, 导致活化量降低。本课题组之前的研究表明<sup>[13]</sup>, 无定型铁氧化物处理矿物后, 其比表面积明显增加。丁葵英等<sup>[19]</sup>的研究结果表明, 羟基铝改性后的蒙脱石与钠-蒙脱石相比, 前者表面积显著增加, 主要是由于无定型铝氧化物的包被作用导致微孔数量增多和微孔总表面积增加的结果<sup>[20]</sup>。本研究结果表明, 这一因素在无定型铝氧化物与蒙脱石作用过程中起重要作用。由于质子与蒙脱石反应过程中, 主要通过边面羟基来活化晶格中的固相铝<sup>[12]</sup>, 无定型氢氧化铝包被蒙脱石后, 使蒙脱石比表面积增加, H<sup>+</sup>与 Al-Mon 矿物的反应位点大大增加, 从而使 Al-Mon 的铝活化量明显高于其他处理。另一方面, 无定型铝氧化物的包被作用和无定型铝氧化物与蒙脱石正

负电荷的重叠作用对蒙脱石负电荷影响较小,这使得蒙脱石表面仍可能吸附无定形铝氧化物与 $H^+$ 反应过程中释放的水溶性铝,而使交换性铝含量增加。这可能是 Al-Mon 与  $H^+$ 离子反应过程中交换性铝含量增加较多的原因,有待于进一步验证。

根据图 2 和图 3 的实验结果,无定型氢氧化铝对土壤酸化过程中土壤矿物铝活化有重要影响。对于风化程度较高的土壤,由于其黏土矿物以高岭石为主,无定型氢氧化铝对该类型土壤酸化过程中水溶性铝有着更重要的影响,其可作为该类型土壤酸化过程中水溶性铝的重要来源。对于风化较弱的土壤,由于其黏土矿物中主要以 2:1 型黏土矿物为主,且该类型土壤中一般不存在三水铝石<sup>[11]</sup>。故铝氧化物主要为无定型铝氧化物,其对该类土壤酸化过程中铝活化的影响与蒙脱石类似。根据图 3,无定型铝氧化物对主要含 2:1 型矿物土壤酸化过程中交换性铝的产生有重要影响,而对水溶性铝的产生影响较小。

## 2.4 四种矿物恒 pH 铝释放动力学

对两种黏土矿物和两种铝氧化物进行了铝活化动力学实验。图 4 是不同 pH 条件下高岭石和蒙脱石水溶性铝释放动力学和铝总活化量的动力学结果。用 Elovich 动力学方程对高岭石、蒙脱石和无定型氢氧化铝数据进行拟合,用零级动力学方程对三水铝石数据进行拟合,得到拟合参数和动力学方程列于表 2 中,拟合方程中  $\ln(t)$ 和  $t$  前面的数值分别为 Elovich 方程和零级动力学方程的速率常数。

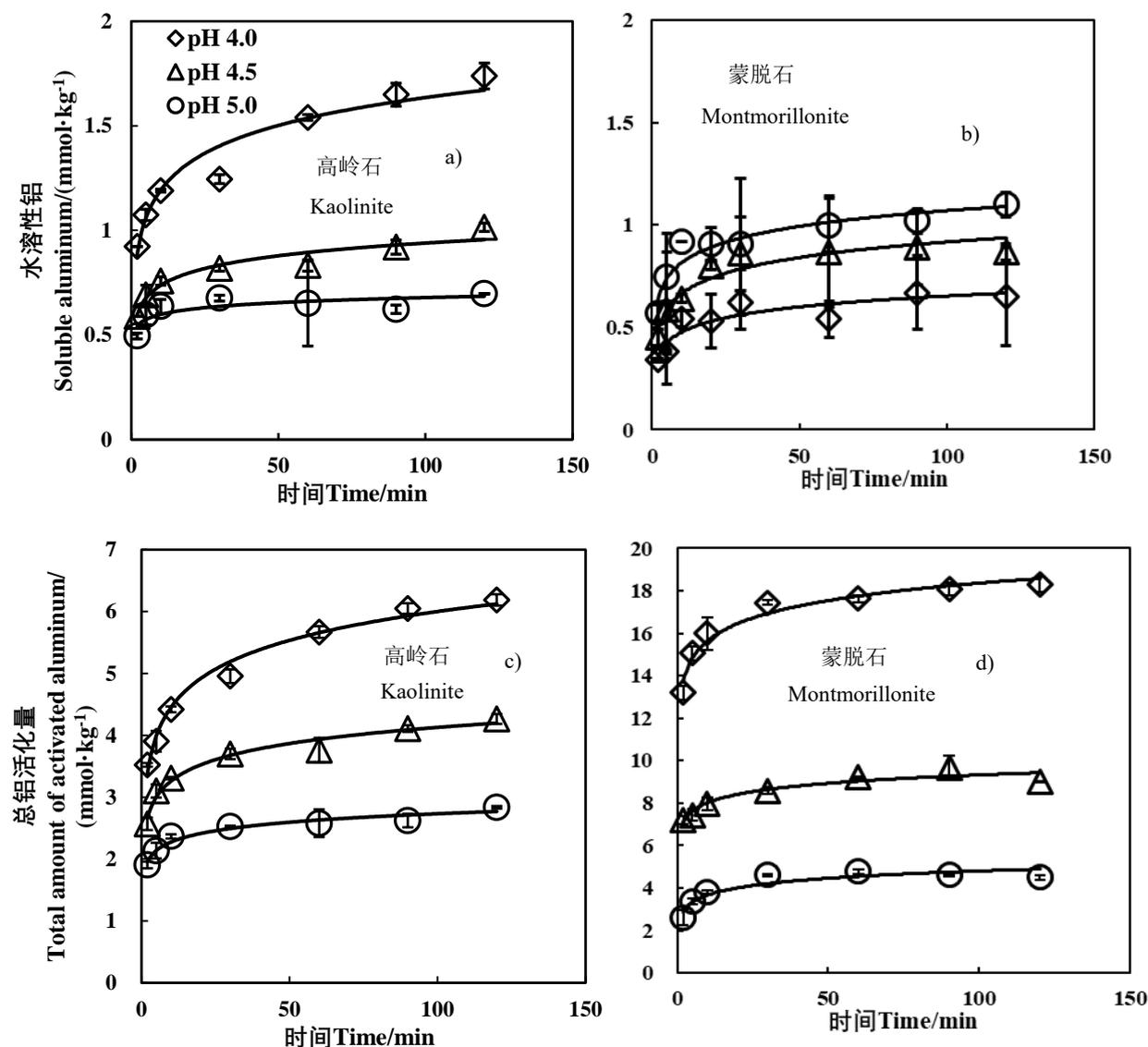


图 4 不同 pH 条件下高岭石水溶性铝 (a) 和总活化铝 (c) 以及蒙脱石水溶性铝 (b) 和总活化铝 (d) 随时间的变

化趋势

Fig. 4 Trend of soluble aluminum (a) and total activated aluminum (c) in kaolinite, soluble aluminum (b) and total activated aluminum (d) in montmorillonite with time at different pH

表 2 不同矿物铝活化动力学方程拟合结果

Table 2 The results of fitting kinetics equations of mobilization of aluminum from different minerals

矿物 Mineral	pH	活化铝 Activated Al	拟合方程 Fitting equation	相关系数 Correlation coefficient
高岭石 Kaolinite	4.0	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.1923Ln(t)+0.7494	0.9425
		总铝活化量 <sup>②</sup>	0.6723Ln(t)+2.9043	0.9842
	4.5	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.0877Ln(t)+0.5356	0.9294
		总铝活化量 <sup>②</sup>	0.3765Ln(t)+2.3945	0.9737
	5.0	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.0349Ln(t)+0.5182	0.6714
		总铝活化量 <sup>②</sup>	0.1987Ln(t)+1.8175	0.9551
蒙脱石 Montmorillonite	4.0	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.1107Ln(t)+0.5602	0.9062
		总铝活化量 <sup>②</sup>	1.1837Ln(t)+12.905	0.9597
	4.5	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.1096Ln(t)+0.4121	0.9159
		总铝活化量 <sup>②</sup>	0.5694Ln(t)+6.7037	0.9178
	5.0	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.0764Ln(t)+0.3008	0.8416
		总铝活化量 <sup>②</sup>	0.4916Ln(t)+2.537	0.8779
无定型氢氧化铝 Amorphous Al(OH) <sub>3</sub>	4.0	水溶性铝 <sup>①</sup>	161.74Ln(t)+118.59	0.9874
	4.5	水溶性铝 <sup>①</sup>	188.3Ln(t)-119.22	0.9848
	5.0	水溶性铝 <sup>①</sup>	120.54Ln(t)-181.66	0.8626
三水铝石 Gibbsite	4.0	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.036t+0.5022	0.9964
	4.5	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.0409t+0.2939	0.9937
	5.0	水溶性铝 <sup>①</sup>	0.0095t+0.1586	0.9133

① Soluble Al; ② The total amount of activated Al

表 2 速率常数结果表明, 随着体系 pH 的增加, 高岭石和蒙脱石水溶性铝释放速率不断降低。此外, 在低 pH 条件下 (pH4.0), 高岭石水溶性铝释放速率大于蒙脱石, 而在高 pH 条件下 (pH4.5~5.0), 速率常数大小相反。从总铝释放动力学数据可知, 随着 pH 的增加, 总铝活化的速率也逐渐降低, 且蒙脱石总铝活化速率高于高岭石。这也进一步表明了相同 pH 条件下蒙脱石较高岭石中的铝更易活化。

图 5 是三水铝石和无定型氢氧化铝在不同 pH 条件下酸化过程中铝活化量与时间的关系。从图中可以看出, 无定型氢氧化铝酸化过程中铝活化量随 pH 增加而减小 (图 5a)。而三水铝石在 pH4.5 和 pH4.0 条件下铝活化量相近 (图 5b)。无定型氢氧化铝酸化过程中铝活化量明显高于三水铝石, 如在 pH4.0 条件下, 无定型氢氧化铝 120 min 时铝活化量为 890.3 mmol·kg<sup>-1</sup>, 而三水铝石在相同 pH 下的铝活化量仅为 4.72 mmol·kg<sup>-1</sup>。这与上述添加氧化铝的高岭石酸化过程中无定型氢氧化铝对铝活化的促进作用大于三水铝石的结果一致 (图 2)。二者酸化过程中铝活化量随时间的变化趋势也有所不同。对于无定型氢氧化铝, 其铝活化速率随时间先增加后减小。而对于三水铝石, 铝活化量随时间呈直线关系增加, 这表明三水铝石在酸化过程中铝释放速率不随时间变化, 这一结果与 Ridley 等<sup>[21]</sup>的研究结果一致, 且很少有关于三水铝石在自然低温酸性条件下能达到溶解平衡的例子<sup>[22-24]</sup>。从表 2 拟合获得的速率常数可以看出, 三水铝石在 pH4.0 和 4.5 条件下铝活化速率相差不大, 但明显高于 pH5.0 条件下的铝活化速率。无定型氢氧化铝在不同 pH 条件下酸化过程中铝释放速率大小为 pH4.5>pH4.0>pH5.0。这可能与较低 pH 条件下溶液中铝浓度较高, 使溶解的铝离子在液相中的扩散受阻而抑制了铝氧化物的进一步溶解。

根据矿物的铝活化动力学结果及拟合数据可知, 两种黏土矿物及两种铝氧化物铝活化的难易程度为无定型氢氧

化铝>蒙脱石>高岭石>三水铝石。蒙脱石、高岭石和三水铝石这一顺序与矿物风化顺序一致<sup>[25]</sup>。

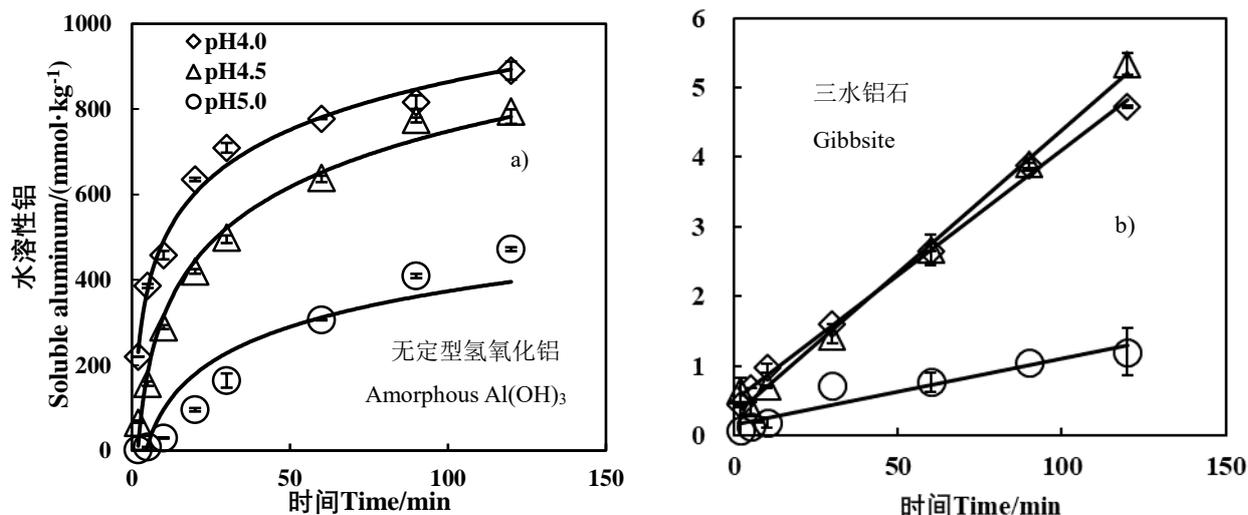


图 5 无定型氢氧化铝 (a) 和三水铝石 (b) 不同 pH 下水溶性铝含量与时间的关系

Fig. 5 The changing trends of soluble aluminum content of amorphous  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (a) and gibbsite (b) with time at different pH

## 2.5 包铝土壤恒 pH 实验

图 6 是红壤包铝前后在 pH4.3 条件下铝活化量的比较。根据之前的研究<sup>[10]</sup>, 该红壤中黏土矿物主要为高岭石和水云母, 还有少量蛭石。根据上述研究结果, 包铝处理后, 其铝活化量也受黏土矿物种类的影响。从图中可以看出, 包铝处理后, 红壤交换性铝和水溶性铝含量均明显增加, 但水溶性铝含量增加幅度远大于交换性铝。如原始土壤在 pH4.3 条件下交换性铝和水溶性铝含量分别为 2.38 和 0.23  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 包铝处理后, 交换性铝和水溶性铝含量分别增加至 8.71 和 42.32  $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。包铝处理后, pH4.3 条件下土壤交换性铝和水溶性铝含量分别增加了 1.66 倍和 184 倍。

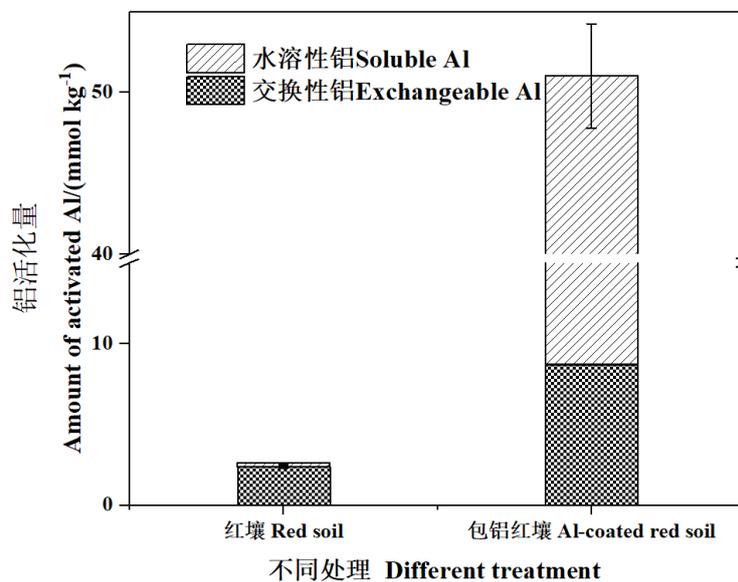


图 6 pH 4.3 条件下红壤和包铝红壤铝活化量

Fig. 6 The amount of activated aluminum from red soil and Al-coated red soil at pH 4.3

从图 6 可以看出, 包铝处理后土壤酸化过程中水溶性铝含量增加幅度更大, 这与包铝高岭石铝活化实验结果类似 (图 2c)。另一方面, 包铝处理后交换性铝含量也有所增加, 这一结果与包铝蒙脱石铝活化实验结果类似 (图 3b)。这是由于该土壤中黏土矿物以高岭石为主, 同时含有少量水云母和蛭石。这使得土壤包铝处理后水溶性铝含量变化

规律与高岭石一致,则土壤包铝处理后酸化过程中交换性铝含量应该降低,然而实验结果相反,这是由于土壤中还含有水云母和蛭石,这使得包铝后的土壤酸化过程中交换性铝含量也有所增加。这一特点与蒙脱石包铝处理前后铝活化的规律一致(图 3b)。这表明土壤包铝处理对土壤酸化过程中铝活化的影响与土壤所含有的层状硅酸盐矿物的数量和种类有密切关系。包铝处理会对土壤产生表面覆盖作用,从而可能会产生稳定土壤有机质的作用,进而影响了土壤有机质对酸化过程中铝活化的抑制作用。这一因素有待于后续实验的进一步验证。

### 3 结论

本文研究结果表明,铝氧化物对不同层状硅酸盐矿物酸化过程中铝活化的影响不尽相同。对于高岭石,三水铝石与高岭石直接混合增加了其交换性铝和水溶性铝的含量。无定型氢氧化铝和高岭石直接混合时,显著增加了高岭石酸化过程中交换性铝和水溶性铝的活化;对高岭石进行包铝处理后,抑制了高岭石酸化过程中交换性铝的活化,促进了水溶性铝的活化。对于蒙脱石,无定型氢氧化铝明显促进了蒙脱石酸化过程中交换性铝的活化,抑制了水溶性铝的活化。这是由于两种矿物本性的差异造成的。四种矿物铝活化的动力学结果表明,四种矿物酸化过程中铝活化的难易程度为:无定型氢氧化铝>蒙脱石>高岭石>三水铝石。红壤包铝处理对酸化过程中交换性铝和水溶性铝的产生均有促进作用,但对水溶性铝的促进作用大于交换性铝,这主要与该土壤中所含主要黏土矿物为高岭石,还含一定量的水云母和蛭石有关。

### 参考文献 (References)

- [1] Ni Z Y, Xie G X, Zhang M K. Effects of acidification on bioavailability of cadmium and lead in cultivated land soil and their accumulation in agricultural products[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2017, 29(8): 52-56. [倪中应, 谢国雄, 章明奎. 酸化对耕地土壤镉铅有效性及农产品中镉铅积累的影响[J]. *江西农业学报*, 2017, 29(8): 52-56.]
- [2] Zhao X Q, Pan X Z, Ma H Y, et al. Scientific issues and strategies of acid soil use in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(5): 1248-1263. [赵学强, 潘贤章, 马海艺, 等. 中国酸性土壤利用的科学问题与策略[J]. *土壤学报*, 2023, 60(5): 1248-1263.]
- [3] Kopittke P M, Menzies N W, Wang P, et al. Kinetics and nature of aluminium rhizotoxic effects: A review[J]. *Journal of Experimental Botany*, 2016, 67(15): 4451-4467.
- [4] Krug E C, Frink C R. Acid rain on Acid soil: A new perspective[J]. *Science*, 1983, 221(4610): 520-525.
- [5] Cai Z J, Wang B R, Xu M G, et al. Intensified soil acidification from chemical N fertilization and prevention by manure in an 18-year field experiment in the red soil of Southern China[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(2): 260-270.
- [6] Schroder J L, Zhang H L, Girma K, et al. Soil acidification from long-term use of nitrogen fertilizers on winter wheat[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(3): 957-964.
- [7] Xu R K, Coventry D R, Farhoodi A, et al. Soil acidification as influenced by crop rotations, stubble management, and application of nitrogenous fertiliser, Tarlee, South Australia[J]. *Soil Research*, 2002, 40(3): 483-496.
- [8] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [9] Xu R K. Research progresses in soil acidification and its control[J]. *Soils*, 2015, 47(2): 238-244. [徐仁扣. 土壤酸化及其调控研究进展[J]. *土壤*, 2015, 47(2): 238-244.]
- [10] Li K W, Lu H L, Nkoh J N, et al. Aluminum mobilization as influenced by soil organic matter during soil and mineral acidification: A constant pH study[J]. *Geoderma*, 2022, 418: 115853.
- [11] Hesung Y, Li Q K. *China soil*[M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 1987. [熊毅, 李庆逵. *中国土壤*[M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 1987.]

- [12] Li K W, Lu H L, Nkoh J N, et al. Effect of high-temperature dehydroxylation on acidification-induced aluminum activation in montmorillonite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2023, 23(6): 2473-2481.
- [13] Li K W, Lu H L, Nkoh J N, et al. The important role of surface hydroxyl groups in aluminum activation during phyllosilicate mineral acidification[J]. *Chemosphere*, 2023, 313: 137570.
- [14] Huang P M, Wang T S C, Wang M K, et al. Retention of phenolic acids by noncrystalline hydroxy-aluminum and-iron compounds and clay minerals of soils[J]. *Soil Science*, 1977, 123(4): 213-219.
- [15] Li Z Y, Xu R K. Study on effect of kaolinite colloids on zeta potential of al oxide coated quartz with streaming potential method[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2015, 52(6): 1301-1310. [李忠意, 徐仁扣. 流动电位法研究高岭石胶体对包铝石英砂 zeta 电位的影响[J]. *土壤学报*, 2015, 52(6): 1301-1310.]
- [16] Ioannou A, Dimirkou A. Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite-hematite (k-h) systems As described by a constant capacitance model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 192(1): 119-128.
- [17] Li J Y, Xu R K. Inhibition of acidification of kaolinite and an Alfisol by aluminum oxides through electrical double-layer interaction and coating[J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, 64(1): 110-120.
- [18] Fest E P M J, Temminghoff E J M, Griffioen J, et al. Groundwater chemistry of Al under Dutch sandy soils: Effects of land use and depth[J]. *Applied Geochemistry*, 2007, 22(7): 1427-1438.
- [19] Ding K Y, Zhu M X, Bian Y R. Behavior and kinetics of phosphate adsorption on hydroxyaluminum/hydroxyiron-montmorillonite complexes[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 2009, 29(1): 19-25. [丁葵英, 朱茂旭, 卞永荣. 聚合羟基铁铝蒙脱石复合体对磷的吸附行为及其动力学[J]. *矿物学报*, 2009, 29(1): 19-25.]
- [20] Ramesh A, Hasegawa H, Maki T, et al. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite[J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, 56(1): 90-100.
- [21] Ridley M K, Wesolowski D J, Palmer D A, et al. Effect of sulfate on the release rate of Al<sup>3+</sup> from gibbsite in low-temperature acidic waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(7): 1922-1925.
- [22] Cronan C S, Walker W J, Bloom P R. Predicting aqueous aluminium concentrations in natural waters[J]. *Nature*, 1986, 324(6093): 140-143.
- [23] Nordstrom D K, Ball J W. The geochemical behavior of aluminum in acidified surface waters[J]. *Science*, 1986, 232(4746): 54-56.
- [24] Dahlgren R A, Driscoll C T, McAvoy D C. Aluminum precipitation and dissolution rates in spodosol BS horizons in the northeastern USA[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1989, 53(4): 1045-1052.
- [25] Jackson M L, Sherman G D. Chemical weathering of minerals in soils[J]. *Advances in Agronomy*, 1953, 5: 219-318.

(责任编辑: 檀满枝)