DOI：10.11766/trxb202501090018 **CSTR：32215.14.trxb202501090018**

唐雨婷，肖爽，丁武泉，李航，刘新敏. H^+与表面氧原子的极化诱导共价作用促进黏土矿物溶解[J]. 土壤学报，2026，63（6）：1963–1973.

TANG Yuting，XIAO Shuang，DING Wuquan，LI Hang，LIU Xinmin. Polarization - Induced Covalent Bonding Between H^+ and Surface O Atoms Promotes Clay Mineral Dissolution[J]. Acta Pedologica Sinica，2026，63（6）：1963–1973.

H^+与表面氧原子的极化诱导共价作用促进黏土矿物溶解*

唐雨婷[1]，肖　爽[1]，丁武泉[2]，李　航[1]，刘新敏[1†]

（1. 界面过程与土壤健康重庆市重点实验室，西南大学资源环境学院，重庆 400715；2. 环境材料与修复技术重庆市重点实验室，重庆文理学院，重庆 402160）

摘　要：黏土矿物溶解反应是自然土壤酸化和矿物风化的重要过程之一，但黏土矿物溶解反应的表面反应机制仍不清晰。矿物表面电荷产生的强电场使矿物表面氧（O）原子与氢离子（H^+）之间会产生新的共价性相互作用，即极化诱导共价作用（PICB）。以蒙脱石（MMT）、高岭石（KLI）和伊利石（ILI）为研究对象，通过矿物溶解分析和水热实验，探究 PICB 促进黏土矿物溶解的界面反应机制。研究结果表明，矿物中元素溶出密度随 pH 降低而增加，矿物溶解初期阶段较好地符合脱盐基化、脱硅化、富铁铝化三个化学风化阶段。PICB 增强了 H^+吸附能密度（γ_H（0）），且$|\gamma_H$（0）$|$随 pH 降低而增大，表明低 pH 条件下 H^+与矿物表面相互作用更强。理论分析与实验结果均表明，H^+-矿物极化诱导共价作用和矿物元素溶出密度的临界 pH 为 3.0。当 pH ＜ 3.0 时，PICB 明显增强，导致 Si-O 键能明显减弱，硅酸盐矿物的溶解大幅提高。尽管不同矿物的元素溶出密度随 pH 的变化表现出较大差异，但是元素溶出密度与 γ_H（0）的关系均服从同一规律，表明 γ_H（0）对黏土矿物结构具有重要影响。随着 γ_H（0）的增强，MMT 水热反应产物中 SiO_2 含量增加，以 Al_2O_3 为代表的其余产物随之减少。H^+-矿物极化诱导共价作用增强了 H^+-矿物表面 O 原子的 γ_H（0）而减弱矿物 Si-O 键能，从而促进矿物结构解体。本研究定量阐述了 H^+与矿物相互作用对矿物化学风化的影响，为提出矿物结构稳定性的定向调控技术提供理论指导。

关键词：矿物风化；土壤酸化；表面反应；固液界面；共价相互作用

中图分类号：S153.3　　**文献标志码：**A

Polarization - Induced Covalent Bonding Between H^+ and Surface O Atoms Promotes Clay Mineral Dissolution

TANG Yuting[1], XIAO Shuang[1], DING Wuquan[2], LI Hang[1], LIU Xinmin[1†]

(1. *Chongqing Key Laboratory of Interface Process and Soil Health*, *College of Resources and Environment*, *Southwest University*, *Chongqing* 400715, *China*; 2. *Chongqing Key Laboratory of Environmental Materials & Remediation Technologies*, *Chongqing University of Arts and Science*, *Chongqing* 402160, *China*)

* 国家自然科学基金项目（42077014）、国家重点研发计划项目（2023YFD1900300）和重庆市自然科学基金项目（2024NSCQ-LZX0152）共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China（No. 42077014），the National Key R&D Program of China（No. 2023YFD1900300），and the Natural Science Foundation Project of Chongqing Science and Technology Bureau，China（No. 2024NSCQ-LZX0152）

† 通讯作者 Corresponding author，E-mail：lucimir@163.com

作者简介：唐雨婷（2001—），女，重庆渝北人，硕士研究生，主要从事土壤化学方面的研究。E-mail：Tangyuting202209@163.com

收稿日期：2025–01–09；收到修改稿日期：2025–05–12；网络首发日期（www.cnki.net）：2025–07–08

Abstract: 【Objective】Dissolution reactions of clay minerals are one of the essential processes contributing to natural soil acidification and mineral weathering. However, the surface reaction mechanism of mineral dissolution remains unclear. 【Method】The strong electric field generated by the surface charges of minerals induces a new type of covalent bonding between the oxygen (O) atoms on the mineral surface and the hydrogen (H^+) ions, a phenomenon known as polarization-induced covalent bonding (PICB). In this study, montmorillonite (MMT), kaolinite (KLI), and illite (ILI) were selected to explore the interfacial reaction mechanisms promoting the dissolution of clay minerals by PICB using mineral dissolution analysis and hydrothermal experiments. 【Result】The dissolution density of mineral elements increases with decreasing pH, and the initial stage of mineral dissolution aligns with the three processes of chemical weathering: desalination, desilicification, and ferrallitization. The PICB significantly enhanced the H^+ adsorption energy density ($\gamma_H(0)$), and the absolute value of $\gamma_H(0)$ increased with the decrease of pH, indicating an interaction between H^+ and the mineral. Also, the surface was stronger under low pH conditions, and a consistent critical pH of 3.0 was observed based on both the theoretical analyses of $\gamma_H(0)$ and the dissolution density of mineral elements as a function of pH. At pH < 3.0, the PICB was significantly enhanced, resulting in a notably weakened Si-O bonding energy and a substantial increase in the dissolution efficiency of silicate minerals. Although the dissolution behaviors of various minerals exhibited significant variations in response to pH, they can be described as a function of $\gamma_H(0)$, indicating that $\gamma_H(0)$ has an important influence on the structure of clay minerals. Moreover, the enhancement of $\gamma_H(0)$ resulted in a higher content of SiO_2 in the hydrothermal reaction products of MMT, accompanied by a subsequent reduction in the residual products represented by Al_2O_3. 【Conclusion】This study quantified the impact of H^+-mineral bonding on the chemical weathering of minerals and revealed that the PICB between H^+ and surface O atoms of minerals enhanced the $\gamma_H(0)$ of H^+ on the mineral surface and weakened the Si-O bond energy, thus significantly affecting the dissolution reactions of clay minerals. The results provide theoretical insights for proposing targeted modulation techniques aimed at enhancing the structural stability of minerals.

Key words: Mineral weathering; Soil acidification; Surface reaction; Solid-liquid interface; Covalent interaction

天然酸性土壤约占世界无冰土地的 30%，几乎占据全球可耕地土壤的 50%，且随着土壤酸化过程的持续进行，面积仍在扩大[1]。土壤酸化会降低土壤肥力，产生抑制植物生长的游离 Al^{3+}，激活土壤重金属，降低土壤微生物活性，因此土壤酸化趋势的增加会对土壤健康产生严重的负面影响，从而威胁粮食安全和人类健康[2-3]。

氢离子（H^+）是土壤中重要的致酸离子。在 20 世纪 80 年代，研究者指出质子攻击矿物表面基团促进矿物溶解[4]。Lasaga 等[5]使用量子模型证实了这一现象。Lasaga 和 Luttge[6]提出溶解阶梯波模型，表明溶解是蚀坑的形成和扩大，从蚀坑中出现溶解阶梯波是溶解反应的一个重要特征。质子诱导溶解反应的机制被广泛认为是破坏 T-O-T 层中的桥氧键，从而促进四面体（Si 和 Al）和八面体（Al 和 Mg）阳离子释放[7-8]。然而，这并不能完全解释酸性条件下 2∶1 型向 1∶1 型黏土矿物转化速度加快[9-10]，以及土壤或者矿物以非化学计量方式溶解[11]等现象。例如，在酸性条件下蒙脱石（Montmorillonite，MMT）的溶解实验中，Al 的初始缓释与 Si 的同时快速释放有关，溶解后块状样品中 Al/Si 的摩尔比明显低于纯 MMT 的摩尔比[12]。Grybos 等[13]也指出矿物基面参与了矿物溶解过程，这在风化过程中十分重要。但现有矿物溶解理论无法完全解释这些过程的详细机制。

黏土矿物拥有着独特的晶体结构，表面存在同晶替代作用产生的大量负电荷能够形成每米数亿至数十亿伏特的强电场[14]。量子力学分析表明，在黏土矿物表面电荷产生的强电场中，表面氧（O）原子和吸附态阳离子的外层轨道会发生非对称杂化[15]。电场中的轨道非对称杂化会显著增强黏土矿物表面 O 原子与阳离子之间的路易斯酸碱反应，从而形成极化诱导共价作用（PICB）[16]。这种共价作用必然影响矿物中 Si-O 键的强度，促进矿物结构解体。

本研究以土壤主要黏土矿物（蒙脱石、高岭石（Kaolinite，KLI）、伊利石（Illite，ILI））为研究对象，对不同酸性条件下的溶出元素进行定量分析，利用其释放的 Al、Mg、Fe 与 Si 的化学计量关系解释矿物风化过程，并基于轨道杂化理论定量表征 H^+ 与矿物表面 O 原子间的 PICB，阐明该共价作用促

进黏土矿物结构解体的表面反应机制，为认识和改善土壤酸化提供理论基础。

1　材料与方法

1.1　溶解实验

分别称一定质量的黏土矿物放入简易反应器中，加入一定体积的酸溶液。为调节溶液离子强度和探究离子的协同效应，酸溶液中加入了背景电解质。MMT、KLI、ILI 中背景电解质分别为 0.05 或 0.1 mol·L^{-1} KNO_3、1 mol·L^{-1} NaCl、0.1 mol·L^{-1} NaCl，各样品分别记为 MMT-0.05、MMT-0.1、KLI-1、ILI-0.1。实验方法和数据引自文献[17-19]。每日进行搅拌，间隔一定时间取出悬浮液以监测溶解反应。MMT 的比表面积（S）和阳离子交换量（CEC）分别为 750 m^2·g^{-1} 和 99.8 cmol·kg^{-1}[17]，KLI 的 S 和 CEC 分别为 8.16 m^2·g^{-1}[19]和 1.5 cmol·kg^{-1}[20]，ILI 的 S 和 CEC 分别为 124 m^2·g^{-1}[18]和 38 cmol·kg^{-1}[21]。

1.2　水热实验

蒙脱石高岭石化是经典的 2∶1 型转化为 1∶1 型黏土矿物过程，能够直观反映溶解实验中矿物结构变化情况，其独特的晶体结构和物理化学性质，使其在高岭石化过程中具有典型性和代表性，因此本部分选用 MMT 作为实验材料[22-23]。供试 MMT 来自内蒙古赤峰市物华天宝矿物材料有限公司，S 和 CEC 分别为 725 m^2·g^{-1} 和 115 cmol·kg^{-1}[24]。根据蒙脱石高岭石化实验结果，将反应温度和时间分别设定为 523 K 和 10 d，同时设置 298 K 下的对照组[22]。在高压水热反应釜的内腔中放置 2 g 干燥的 MMT 粉末样品，然后加入相应的溶液 80 mL（0.3、0.5、0.7 和 1 mol·L^{-1} HCl 作为处理），反应釜密封放置在高温鼓风干燥机（BPG-AH/BH，上海蓝豹实验设备公司）中。反应结束后，反应釜自然冷却 24 h，取出样品进行进一步处理。将悬浮液转移到离心管中离心（8 000 r·min^{-1}，5 min）。收集上清液，测定其 pH。用纯水洗涤沉淀，离心除去溶解离子，重复 5 次。最后一次离心后，离心管在 343 K 烘箱中干燥 24 h。干燥后，将样品粉碎并通过 0.25 mm 筛，分别装入密封袋中收集。

1.3　表面特性分析

样品在 378 K 下烘干，去除水分对红外吸收光谱的影响后采用搭载衰减全反射的傅里叶变换红外光谱仪（FT-IR）（Spectrum Two，Perkin-Elmer，美国）测定傅里叶红外光谱图。使用 PerkinElmer Spectrum Quant 软件对获得的 FT-IR 光谱数据进行分析。采用 X 射线荧光光谱仪（XRF）（Arladvant x Intellipower TM 3600，Thermo Fisher Scientific，美国）并配置闪烁计数器用于主要元素的定量分析。

1.4　矿物元素溶出密度

矿物元素溶出密度（ρ_i/v_i）表示单位面积不同矿物元素的溶出情况，其计算公式为：

$$\rho_i / v_i = \frac{c_i V}{m S v_i} \qquad (1)$$

式中，c_i 为矿物溶出 i 元素浓度（mol·m^{-3}），V 为溶解反应液加入量（m^3），m 为矿物质量（g），S 为矿物比表面积（m^2·g^{-1}），v_i 为元素 i 的化学计量系数（表 1）。

表 1　溶解实验中黏土矿物各元素的计量系数

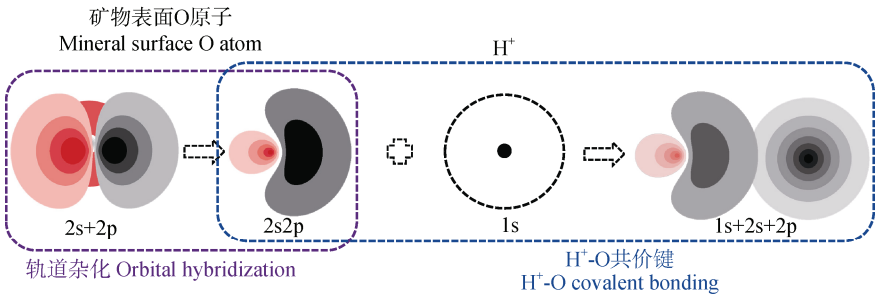
Table 1　Stoichiometric coefficients of various elements in clay minerals during the dissolution experiment

编号 Code	v_{Si}	v_{Al}	v_{Mg}
MMT-0.05[17]	2.95	1.32	0.56
MMT-0.1[17]	2.95	1.32	0.56
KLI-1[19]	2.00	2.00	--
ILI-0.1[18]	3.55	1.72	0.44

1.5　H^+-矿物表面 O 原子相互作用的计算

黏土矿物表面存在的强电场对表面 O 原子电子结构的重大改变而产生非对称杂化[15, 25]。由于 H^+ 的 1s 为不含电子的空轨道，因此非对称杂化后的表面 O 原子外层电子被黏土矿物表面负电场排斥进入高能级的 2s2p 杂化轨道，当 H^+吸附在矿物表面时，高能级杂化轨道电子进入 H^+的 1s 轨道，从而使 H^+与 O 原子产生 PICB[16]。该过程如示意图 1 所示。

黏土矿物表面存在大量的硅氧烷型表面 O 原子，这些 O 原子的孤对电子能量太低，表现出非常弱的路易斯碱性，难以形成稳定的经典共价键。但黏土矿物表面强电场会提高表面 O 原子孤对电子的活性，H^+与表面 O 原子可形成 PICB[16]。该作用是依赖于电场的新型共价作用，随电场强度减弱而减



注：有色区域代表电子密度分布，颜色越深，电子密度越高。红色和黑色分别代表波函数的负值和正值。Note：The colored area represents the electron density distribution, and the deeper the color, the higher the electron density. Red and black represent the negative and positive values of the wave function, respectively.

图 1 黏土矿物表面 O 原子轨道杂化及 H^+-O 间的 PICB 示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the orbital hybridization of O atoms on clay mineral surfaces and the PICB between H^+ and O atoms

弱，与经典共价作用有本质区别。H^+与矿物表面 O 原子间的 PICB 对矿物结构有重大影响。计算得到的吸附能越负，表明吸附能越大，结构越稳定，反之则不稳。

根据 Poisson-Boltzmann 方程，H^+-矿物表面 O 原子间的静电作用能 w_{el} 计算[26]：

$$\sigma(0)=\sqrt{\frac{\varepsilon RT}{2\pi}\sum_i\left(c_i\,\mathrm{e}^{-\frac{w_{el}}{RT}}-c_i\right)} \qquad (2)$$

式中，$\sigma(0)$为表面电荷密度（$C\cdot m^{-2}$），$w_{el}=Z_iF\varphi_0$，为 i 离子的价态（当 i 为 H^+时，$Z_i=1$），F 为法拉第常数（96 485 $C\cdot mol^{-1}$），φ_0 为表面电位（V），R 为气体常数（$J\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1}$），$T$ 为开尔文温度（K），c_i 为本体溶液的 i 离子浓度（$mol\cdot m^{-3}$），ε 为介质介电常数（$C^2\cdot J^{-1}\cdot m^{-1}$），溶液的介电常数随浓度增加而减小，当浓度低于 1 $mol\cdot dm^{-3}$时，介电常数的变化较小[27]，因此本研究不考虑离子浓度对介电常数的影响。

矿物表面电荷密度由比表面积 S 和表面电荷数量 N 可得[26]：

$$\sigma(0)=\frac{N\times F}{S} \qquad (3)$$

式中，N（$mol\cdot g^{-1}$）由阳离子交换量（CEC）近似，由式（3）计算得 $\sigma(0)$ 后通过式（2）即可得 w_{el}。

只有当 H^+与表面接触时才能产生共价作用，因此表面 H^+吸附密度 $\rho_H(0)$ 为：

$$\rho_H(0)=\frac{c_H(0)V}{mS}=\frac{Vc_H}{mS}\mathrm{e}^{-\frac{w_{el}}{RT}} \qquad (4)$$

式中，$c_H(0)$ 为表面 H^+浓度（$mol\cdot m^{-3}$），c_H 为本体溶液中 H^+的浓度（$mol\cdot m^{-3}$），w_{el} 为静电作用能（$J\cdot mol^{-1}$），V 为本体溶液体积（m^3），m 为矿物质量（g）。

由于 PICB 的存在，H^+-矿物表面 O 原子间的总吸附能 w_T 为：

$$w_T = w_{el} + w_{cov} \qquad (5)$$

式中，w_{cov} 为共价作用能（$J\cdot mol^{-1}$），前期研究表明静电相互作用能仅占总能量的 14.1%，即 w_{el}/w_T = 14.1%[28]。由于离子强度对 PICB 的影响较小[29]，且黏土矿物表面电场强度没有数量级的差异，电场效应对表面氧原子的贡献近似相等[15]，因此本研究暂不考虑该贡献的变化。

H^+吸附能密度 $\gamma_H(0)$ 为：

$$\gamma_H(0)=\rho_H(0)w_T \qquad (6)$$

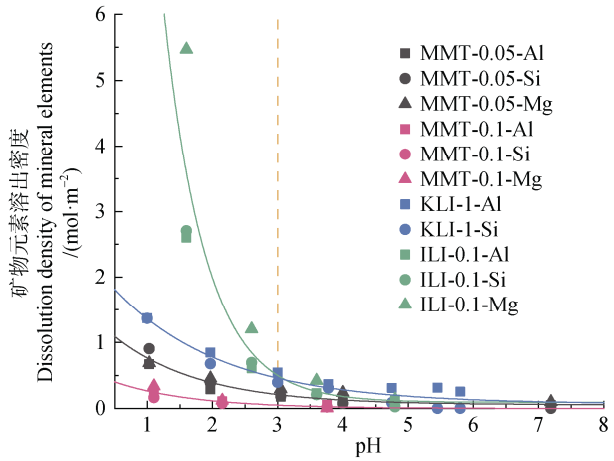
式中，$\rho_H(0)$ 为表面 H^+吸附密度（$mol\cdot m^{-2}$），w_T 为总能量（$J\cdot mol^{-1}$），$\gamma_H(0)$ 反映了考虑 PICB 时的 H^+与矿物相互作用强度。

2　结果与讨论

2.1　不同矿物中元素溶出密度与 pH 的关系

不同 pH 条件下 MMT 释放的 Al、Mg、Si 随时间的变化相似，均呈现先快速释放后趋于平缓的趋势[17]。溶出 Al、Mg、Si 均随着 pH 的增大，释放趋势相似但数值依次降低，KLI 与 ILI 表现的趋势类似[18-19]。以 MMT 间歇实验为例[17] $\rho_H(0)=\frac{c_H(0)V}{mS}=\frac{Vc_H}{mS}e^{-\frac{w_{el}}{RT}}$]，虽然在 pH ≈ 1 时元素释放量最高，但在 160 d 的实验中，释放率不超过 7%，实验 3 d 内每日释放率不超过 0.25%，到 160 d 时每日最低至 0.025%。这表明即使在低 pH 水平下，矿物溶解的速度也相对较慢。

不同矿物的比表面积和化学计量系数存在差异，因此采用 ρ_i/ν_i 来体现单位面积上不同矿物中元素的溶出情况。稳定阶段的 ρ_i/ν_i 与 pH 的关系如图 2 所示，Al、Mg 和 Si 的 ρ_i/ν_i 值随 pH 的增加而减小。pH < 3.0 时，溶出的 Al、Mg、Si 元素随 pH 降低而迅速增多，说明在此 pH 区间内矿物抗酸化能力弱；pH > 3.0 时，单位面积矿物溶解 Al、Mg、Si 的溶出量随 pH 升高而缓慢变化，矿物开始有一定的抗酸化能力；pH ≈ 7 时溶出元素最少，说明在此阶段少量外源酸的加入对矿物结构的影响较小。在同一低 pH 条件下，矿物溶解的顺序为 ILI-0.1 > KLI-1 > MMT-0.05 > MMT-0.1 的顺序。高 pH 条件下，KLI 的 ρ_i/ν_i 较低导致测量误差大，致使其与 ILI 的曲线部分重叠。



注：0.05、0.1、1 和 0.1 分别表示背景电解质的浓度为 0.05、0.1、1 和 0.1 mol·L^{-1}，下同。Note：The symbols 0.05，0.1，1，and 0.1 represent the background electrolyte concentrations of 0.05，0.1，1，and 0.1 mol·L^{-1}，respectively. The same below.

图 2　MMT、KLI、ILI 在溶解实验中矿物元素溶出密度随 pH 的变化

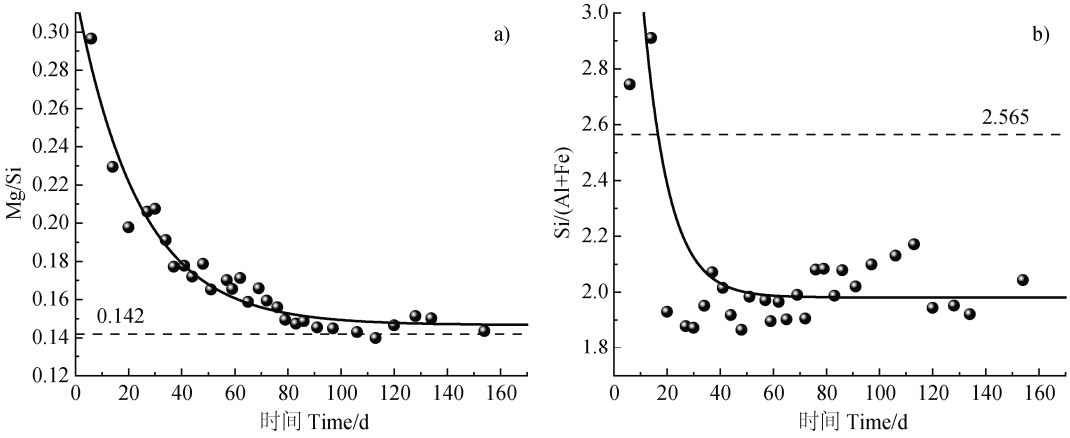
Fig. 2　The dissolution density variations of mineral elements as a function of pH in dissolution experiments involving MMT，KLI，and ILI

土壤酸化导致 H^+增加，当 H^+超过一定限度（pH ≈ 3.0）时矿物结构被彻底破坏，释放 Al、Mg、Si 等元素的能力迅速增强，促进了黏土矿物的溶解。黏土矿物溶解后，释放的 Al^{3+}在土壤溶液中水解，生成更多的 H^+，从而加剧土壤酸化[2]。此外，黏土矿物的溶解还可导致土壤的表面电荷减少，阳离子交换能力下降，土壤酸性缓冲能力减弱[30]。

2.2　MMT 风化过程

矿物释放 Mg、Si、Al、Fe 之间的比例能反映矿物的风化程度，比如土壤黏粒中的氧化硅与氧化铝和氧化铁的摩尔比率，即硅铝铁率。使用数据量较充足、现象比较明显的 MMT-0.05 在 pH ≈ 1 条件下为例，MMT 的计算结构式见文献[17]。在 pH ≈ 1 时 Mg/Si 随时间呈先下降后趋于平缓的趋势，表明 Mg 较 Si 优先释放一段时间，随后在约 80 d 时这些值趋向于化学计量 0.142（图 3a）。Si/（Al+Fe）随时间的变化较为复杂，20 d 内 Si/（Al+Fe）的比值大于化学计量 2.565，表明此时 Si 的释放速度大于 Al 与 Fe，后迅速下降使 Si/（Al+Fe）的比值逐渐平稳在 2.2～1.8 之间，此时 Si/（Al+Fe）的比值较小，MMT 的化学风化程度较高（图 3b）。

研究表明矿物在初始溶解过程中元素不按计量关系溶出的现象普遍存在，但未将其与矿物风化的宏观现象联系起来[11-12]。Jackson 和 Sherman[31]划分了黏土矿物的风化顺序，其中以水云母为主的白浆化土壤黏粒矿物，脱盐基、脱硅富铝化为其主要成土过程。本研究以较有代表性的 MMT 在 pH ≈ 1 条件下的溶解实验为例，表明 MMT 在酸性条件下随着时间的变化有脱盐基、脱硅、富铁铝三个阶段，虽然其强度不同，但这三个阶段可能同时发生（图 3）。Mg/Si 在约 80 d 时趋于稳定（图 3a），表明第一阶段脱盐基阶段基本结束。然而，Si/（Al+Fe）和化学计量系数的交集（20 d）早于第一阶段（80 d），脱硅在脱盐之前结束。在自然风化过程中，MMT



注：实线为趋势曲线，虚线为元素释放的化学计量比。Mg/Si 和 Si/（Al+Fe）分别代表 Mg/Si 和 Si/（Al+Fe）的质量比。Note：The solid lines are trend curves，the dashed lines are the stoichiometric ratio of element release，theoretically. The Mg/Si and Si/（Al+Fe）represent the mass ratios of Mg to Si and Si to （Al+Fe），respectively.

图 3 MMT-0.05 在 pH 约 1 时 Mg/Si（a）、Si/（Al+Fe）（b）随时间的变化

Fig. 3 The variation of Mg/Si ratio （a）and Si/（Al+Fe）ratio （b）with time at pH ≈ 1 for MMT-0.05

在铝离子存在或酸性条件下可转化为高岭石型硅酸盐黏土矿物[22]。因此，在 Si/（Al+Fe）曲线与化学计量 2.565 的交点处观察到向左偏移（图 3b）。这表明在黏土矿物转变过程中，由于溶解结晶机制，Si 的消耗较 Al 和 Fe 的消耗要快[32]。

2.3 矿物元素释放依赖于 H^+与矿物间的 PICB

尽管不同 pH 条件下矿物结构有所变化，且存在盐基离子和 Si、Al 等元素的释放。由于释放量很少，本研究忽略这些元素释放对矿物表面性质的影响[17-19]。CEC 是静电作用吸附的盐基离子和 H^+的总量，但是由于 H^+的吸附能力很强，难以完全被交换下来，矿物表面仍存在部分吸附态 H^+。这部分吸附态 H^+随 pH 降低而增多，从而导致 CEC 随 pH 降低而降低[33]。但是，矿物表面电荷可近似为吸附态 H^+和 CEC 之和。因此，本研究通过 H^+浓度和表面电荷密度评估 H^+与矿物的相互作用能，计算获得不同矿物在不同 pH 下的 σ（0）、φ（0）、ρ_H（0）、γ_H（0）值（表 2）。值得注意的是，颗粒各向异性会影响黏土矿物的相图[34]，而宏观热力学行为和结构各向异性主要是由纳米尺度下黏土颗粒的局部变形和破坏驱动[35]。因此，表面反应受黏土矿物颗粒各向异性的影响。例如，H^+与黏土矿物在基面和边面上的相互作用受不同的作用力控制。如果不考虑结构电荷产生的强电场，2∶1 型黏土矿物表现出最小的 Lewis 碱度[16]。因此，表面 O 原子的孤对电子与 H^+形成稳定共价键的能力有限。然而，黏土矿物中表面 O 原子的孤对电子的能量被外部电场增强[15]。本研究基于平均场理论量化了非对称轨道杂化对 H^+-矿物表面相互作用的贡献，该理论考虑了基面和边缘面电荷的综合影响。

不同矿物在溶解实验中 ρ_H（0）随着 pH 的变化趋势相似，ρ_H（0）和|γ_H（0）|均随 pH 的增大而减小（表 2），表明高 pH 条件下与矿物表面相互作用的 H^+数量更少，且作用强度更弱。pH 约在 3.0 ～ 7 时，ρ_H（0）和 γ_H（0）变化幅度较小，均趋于 0，表明 pH > 3.0 时，H^+与矿物的相互作用弱，对矿物结构影响较小（图 4）。该理论计算得到的临界 pH（～3.0）与元素溶出密度的临界 pH（～3.0）一致（图 2）。同时，在相同 pH 下不同矿物的 γ_H（0）强弱顺序为：ILI-0.1 > MMT-0.05 ≈ KLI-1 > MMT-0.1（图 4b）。与不同矿物溶解实验中元素溶出密度的规律相吻合（图 2）。这些结果表明矿物中元素的溶出情况受到 H^+与矿物相互作用的影响。

不同矿物溶解实验的 ρ_i/v 与（图 2）γ_H（0）（图 4b）均是 pH 的函数，且变化规律相似。因此，ρ_i/v_i 与 γ_H（0）必然存在某种关联。|γ_H（0）|随着 ρ_i/v_i 的增大而增大（图 5），ρ_i/v_i 与 γ_H（0）之间拟合满足 $\rho_i/v_i = 0.148 + 0.474 \times (\gamma_H(0))^{0.688}$，相关系数为 0.822。这种关系类似于 pH 与矿物溶解速率相关的经验表达式[17-19]。这是由于表面高浓度 H^+（图 4a）

表 2　溶解实验中矿物的表面性质参数

Table 2　Surface properties parameters of minerals in dissolution experiments

矿物类型 Mineral type	背景电解质 Background electrolyte/（mol·L^{-1}）	pH	S/（m^2·g^{-1}）	N/（cmol·kg^{-1}）	σ（0）/（C·m^{-2}）	φ（0）/V	ρ_H（0）/（mol·m^{-2}）	γ_H（0）/（kJ·m^{-2}）
MMT[17]	0.05 KNO_3	1.10	750.0	99.8	0.128	–0.090	4.14×10^{-2}	–2.55
	0.05 KNO_3	1.98	750.0	99.8	0.128	–0.113	1.15×10^{-2}	-8.83×10^{-1}
	0.05 KNO_3	3.04	750.0	99.8	0.128	–0.117	1.12×10^{-3}	-8.92×10^{-2}
	0.05 KNO_3	3.97	750.0	99.8	0.128	–0.116	1.24×10^{-4}	-9.90×10^{-3}
	0.05 KNO_3	7.01	750.0	99.8	0.128	–0.117	8.17×10^{-8}	-6.54×10^{-6}
	0.1 KNO_3	1.09	750.0	99.8	0.128	–0.083	1.35×10^{-3}	-7.66×10^{-2}
	0.1 KNO_3	2.11	750.0	99.8	0.128	–0.098	2.11×10^{-4}	-1.41×10^{-2}
	0.1 KNO_3	3.63	750.0	99.8	0.128	–0.100	5.61×10^{-6}	-3.83×10^{-4}
KLI[19]	1 NaCl	0.95	8.2	1.5	0.177	–0.059	6.16×10^{-2}	–2.50
	1 NaCl	1.94	8.2	1.5	0.177	–0.061	7.08×10^{-3}	-2.96×10^{-1}
	1 NaCl	2.94	8.2	1.5	0.177	–0.061	6.65×10^{-4}	-2.79×10^{-2}
	1 NaCl	3.76	8.2	1.5	0.177	–0.061	1.10×10^{-4}	-4.62×10^{-3}
	1 NaCl	4.73	8.2	1.5	0.177	–0.061	1.18×10^{-5}	-4.93×10^{-4}
	1 NaCl	5.70	8.2	1.5	0.177	–0.061	1.05×10^{-6}	-4.38×10^{-5}
	1 NaCl	6.05	8.2	1.5	0.177	–0.061	2.36×10^{-6}	-9.90×10^{-5}
ILI[18]	0.1 NaCl	1.60	124.0	38.0	0.296	–0.135	1.93×10^{-1}	-1.78×10^{1}
	0.1 NaCl	2.60	124.0	38.0	0.296	–0.141	1.20×10^{-2}	–1.15
	0.1 NaCl	3.60	124.0	38.0	0.296	–0.142	8.31×10^{-4}	-8.06×10^{-2}
	0.1 NaCl	4.70	124.0	38.0	0.296	–0.142	3.93×10^{-5}	-3.82×10^{-2}

注：S 比表面积；N 表面电荷数量，由 CEC 近似估算；σ（0）表面电荷密度；φ（0）表面电位；ρ_H（0）表面 H^+吸附密度；γ_H（0）H^+吸附能密度。Note: S is the specific surface area; N is the surface charge number approximately estimated by CEC; σ(0) is the surface charge density; φ(0) is the surface potential; ρ_H(0) is the surface H^+ adsorption density; and γ_H(0) is the H^+ adsorption energy density.

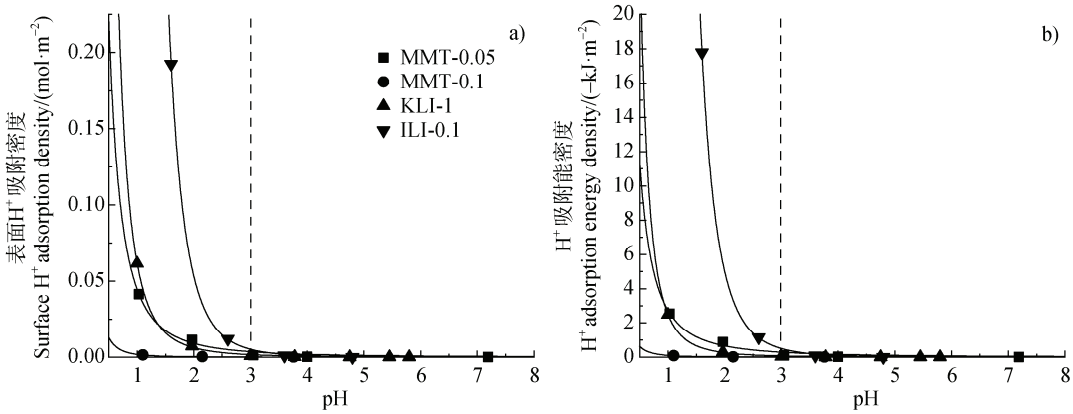


图 4　MMT、KLI、ILI 在溶解实验中表面 H^+吸附密度（a）和 H^+吸附能密度（b）随 pH 的变化

Fig. 4　The surface H^+ adsorption density （a）and the H^+ adsorption energy density （b）at the MMT，KLI，and ILI surface as a function of pH in dissolution experiments

大大增加了 H^+与黏土矿物表面 O 原子的接触概率，从而增加了 H^+与矿物表面 O 原子间的共价作用(图 4b)，该作用是矿物元素释放的重要诱因（图 5）。溶解反应是由质子介导的，后来通过一系列实验数据证实了这一点[5,7-8]。质子介导的溶解反应主要是指 T-O-T 层中架桥氧键的破坏，是一种边缘面溶解过程。本研究提出了一种新的作用机制，即 H^+与矿物表面 O 原子的 PICB 作用减弱了 Si-O 键，从而促进矿物元素释放。由于理论分析基于平均场理论，因此该作用可认为是基面和边缘面电荷的综合效应，但是作用贡献可能存在差异。

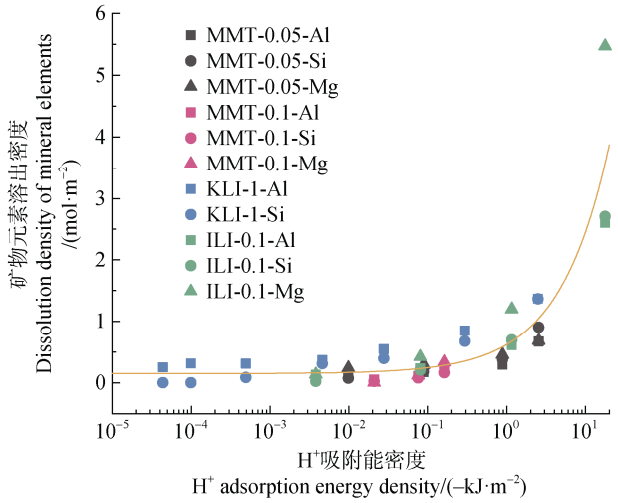


图 5 溶解实验中不同矿物元素溶出密度随 H^+吸附能密度的变化

Fig. 5 The dissolution density variations of different mineral elements as a function of H^+ adsorption energy density in dissolution experiments

2.4 H^+与矿物相互作用控制着矿物结构解体

为更明显地观察溶解实验中矿物结构解体情况，设计 MMT 在高浓度酸溶液中的水热反应实验。在高浓度酸液下进行实验是为了增大反应速率，缩短反应时间。假设温度从 298 K 上升至 523 K，矿物结构保持不变。根据 MMT 的表面性质计算 298 K 和 523 K 时的 w_{el}、γ_H（0）（表 3）。

相同浓度下，温度升高，H^+与 MMT 的 w_{el} 与 γ_H（0）（表 3）降低，表明温度升高增强了 H^+与表面 O 原子之间的相互作用。在同一温度下，随着 H^+离子浓度升高，w_{el} 增大、γ_H（0）减小（表 3），表明高浓度下双电层被压缩，电场被强烈屏蔽，静电作用减弱，而高浓度下又增大了 H^+与表面 O 的接触概率，使 γ_H（0）增强，这与溶解实验中不同矿物溶出元素随 γ_H（0）的变化结果相似（图 5）。该结果表明，PICB 对 MMT 结构解体和释放元素有重要影响。

为阐明 H^+与矿物相互作用怎样控制着矿物结构解体，对 523 K 时不同酸溶液下 MMT 及其反应产物进行了 FT-IR 和 XRF 分析。红外光谱清晰地显示了热液产物 Si-O 拉伸波段（999 ～ 1 077 cm^{-1}）“单峰（MMT）→双峰（MMT-0.3H）→三峰（MMT-0.5H）→单峰（MMT-0.7H 和 MMT-1.0H）”的变化过程，且随着酸浓度的增加，波段出现蓝移（图 6）。H^+在 MMT 表面的浓度影响着 Si-O 键能，初始酸度越高（表 3），硅氧键能越低（图 6）。不同酸度条件下，MMT 及其反应产物的 Si-O 拉伸键反映了 523 K 时的键能强弱顺序：MMT < MMT-0.3H < MMT-0.5H < MMT0.7H < MMT-1.0H。O 原子与 H^+

表 3 298 K 和 523 K 时 MMT 及其水热产物中 H^+的吸附能和吸附能密度

Table 3 Adsorption energy and adsorption energy density of H^+ in MMT and its hydrothermal products at 298 K and 523 K

编号 Code	温度 Temperature/K	1/κ/nm	w_{el}/（kJ·mol^{-1}）	w_{cov}/（kJ·mol^{-1}）	γ_H（0）/（J·m^{-2}）
MMT-0.3H	298	0.56	–7.89	–48.09	–0.90
MMT-0.5H	298	0.43	–6.75	–41.15	–1.28
MMT-0.7H	298	0.37	–6.04	–36.79	–1.60
MMT-1.0H	298	0.31	–5.32	–32.40	–2.01
MMT-0.3H	523	0.74	–11.66	–71.02	–1.32
MMT-0.5H	523	0.58	–9.79	–59.63	–1.85
MMT-0.7H	523	0.49	–8.64	–52.63	–2.29
MMT-1.0H	523	0.41	–7.51	–45.75	–2.84

注：1/κ 双电层厚度[28]；w_{el} 静电作用能；w_{cov} 共价作用能；0.3H、0.5H、0.7H、1.0H 分别表示处于 0.3、0.5、0.7 和 1 mol·L^{-1} HCl 条件下的水热反应，下同。Note：1/κ is double layer thickness；w_{el} is electrostatic interaction energy；w_{cov} is the covalent action energy；0.3H，0.5H，0.7H，1.0H represent the hydrothermal reaction under conditions of 0.3，0.5，0.7，and 1 mol·L^{-1} HCl，respectively. The same below.

之间的共价相互作用会施加一种排斥力，使 Si-O 键中的电子云偏向于 H^+，导致 MMT 的 Si-O 键拉伸频率小于 MMT 的反应产物[16, 25]。MMT、MMT-0.3H 和 MMT-0.5H 的 913.9 cm^{-1} 波段（图 6）属于内表面羟基键与相邻硅氧烷层形成的内羟基变形模式。酸处理后的 MMT 及其水热产物在 839.4 cm^{-1} 波段处的平坦化趋势（图 6）表明 523 K 时 Al-Mg-OH 带消失，矿物中的 Al、Fe、Mg、Ca 等金属元素在酸溶液中释放（图 7）。波数从 785.4 cm^{-1} 增至 795.7 cm^{-1}，表明无定形物质增加[36]。因此，H^+-O 间的 PICB 通过减弱 Si-O 键能，从而对黏土矿物结构解体产生重大影响。

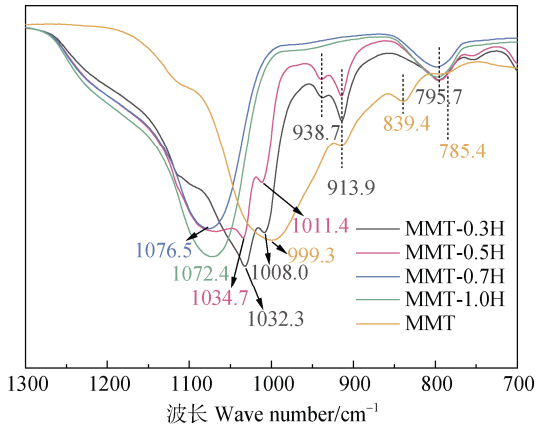


图 6　不同酸溶液 523 K 时 MMT 及其反应产物的红外光谱

Fig. 6　Infrared spectra of MMT and its reaction products in different acid concentrations at 523 K

523 K 时不同酸溶液下 MMT 反应产物成分分析表明，随着 H^+浓度的增加，SiO_2 的含量不断增加，其余产物（如 Al_2O_3、MgO、Fe_2O_3）随之减少（表 4）。这一变化与 H^+在 MMT 表面能密度的降低有关（图 7），取决于 H□与 MMT 表面 O 原子基于轨道杂化发生的反应。临界 H^+吸附能密度（约□2.29 $J\cdot m^{□2}$）意味着当 H^+在 MMT 吸附能密度低于□2.29 $J\cdot m^{□2}$ 时，MMT 完全解体（图 7）。值得注意的是，γ_H（0）的估计是基于本体溶液中的浓度，而不是表面 H^+ 的浓度（表 3）。这是由于双电层和 Stern 层在非常高的浓度下厚度大致相等[37]。因此实际的$|\gamma_H(0)|$可能会被低估，但这种近似并不影响结论。

H^+浓度增加对 Al_2O_3 的影响较对其余产物的影响慢，加入 0.3 $mol\cdot L^{-1}$ HCl 的水热反应中，Al_2O_3 在 MMT 中从 18.75%略减至 17.36%，此时其余产物均减少 50%以上（表 4）。但在加入 0.7 和 1 $mol\cdot L^{-1}$ HCl 的水热反应中，各产物均减少 97%以上（表 4）。这与 MMT 在酸性条件下随着时间变化存在脱盐基、脱硅、富铁铝三个阶段类似（图 3）。MMT 在结构变化过程中晶体表面结构出现空隙并软化，H^+半径小，与其余阳离子交换过程较快，而与 Si 或 Al 形成络合物的过程较慢，因此呈现出 Al 的释放速度较其他阳离子慢的现象[38]。

3　结　论

黏土矿物的元素溶出密度随 pH 降低而增加。理论计算表明低 pH 条件下与矿物表面相互作用的 H^+数量更多、作用更强，使$|\gamma_H(0)|$随 pH 降低而增大。$|\gamma_H(0)|$的理论计算与 ρ_i/v_i 的实验结果得到了一致的临界 pH。ρ_i/v_i 随 $\gamma_H(0)$ 的变化呈函数关系，表明 H^+-矿物的 PICB 促进黏土矿物的溶解反应。

表 4　523 K 下酸性水热反应产物的化学组成

Table 4　Chemical composition of acidic hydrothermal reaction products at 523 K

组成 Composition	相对含量 Relative content/%				
	MMT	MMT-0.3H	MMT-0.5H	MMT-0.7H	MMT-1.0H
SiO_2	67.09	78.42	89.64	98.41	98.97
Al_2O_3	18.75	17.36	9.14	0.551	0.308
MgO	5.56	1.31	0.12	0.049	0.043
Fe_2O_3	4.61	1.76	0.23	0.080	0.049
CaO	3.18	0.57	0.014	0.009	0.009
K_2O	0.09	0.04	0.04	0.03	0.03
Na_2O	0.02	—	0.05	0.11	0.11

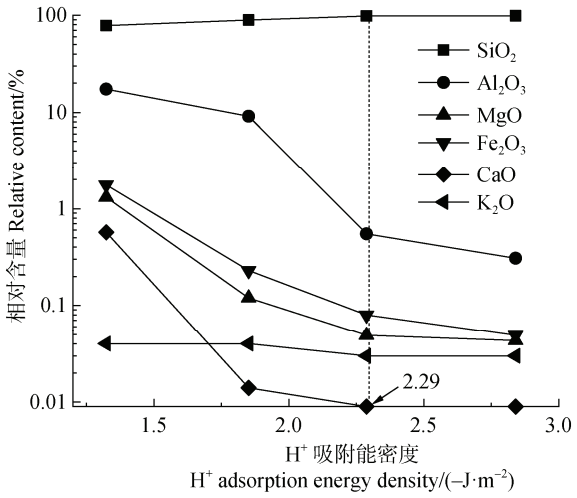


图 7 523 K 下 MMT 水热产物中各元素氧化物的相对含量随 H^+吸附能密度的变化

Fig. 7 The relationship between the relative content of element oxides in hydrothermal products of MMT and the H^+ adsorption energy density at 523 K

矿物中的 Si-O 键能被这种共价相互作用削弱，促进矿物结构的解体和矿物元素的释放。因此，考虑到 H^+与表面 O 原子之间的 PICB，γ_H（0）是影响黏土矿物结构稳定性的重要因素。本研究从亚原子尺度揭示了黏土矿物化学风化和土壤酸化的界面反应机制，研究结果可为土壤酸化调控与修复提供理论基础。

参考文献（References）

[1] Dong Y, Yang J L, Zhao X R, et al. Soil acidification and loss of base cations in a subtropical agricultural watershed[J]. Science of the Total Environment，2022，827：154338.

[2] Lai H W，Ni N，Shi R Y，et al. Contrasting effects of biochar and Ca（OH）$_2$ on alleviating plant aluminum toxicity during soil acidification：A simulation study[J]. Acta Pedologica Sinica，2023，60（4）：1017—1025. [来宏伟，倪妮，时仁勇，等. 生物质炭和 Ca（OH）$_2$缓解土壤酸化过程中植物铝毒性的模拟对比研究[J]. 土壤学报，2023，60（4）：1017—1025.]

[3] Kicińska A，Pomykała R，Izquierdo Diaz M. Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils[J]. European Journal of Soil Science，2022，73（1）：e13203.

[4] Chou L，Wollast R. Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite[J]. American Journal of Science，1985，285（10）：963—993.

[5] Lasaga A C，Soler J M，Ganor J，et al. Chemical weathering rate laws and global geochemical cycles[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，1994，58（10）：2361—2386.

[6] Lasaga A C，Luttge A. Variation of crystal dissolution rate based on a dissolution stepwave model[J]. Science，2001，291（5512）：2400—2404.

[7] Cappelli C，Yokoyama S，Cama J，et al. Montmorillonite dissolution kinetics：Experimental and reactive transport modeling interpretation[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2018，227：96—122.

[8] Schott J，Saldi G D，Zhu C，et al. Mechanisms controlling albite dissolution/precipitation kinetics as a function of chemical affinity：New insights from experiments in ^{29}Si spiked solutions at 150 and 180 ℃[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2024，374：284—303.

[9] Li K W，Xu R K. Effect of aluminum oxides on the activation of aluminum during phyllosilicate minerals and red soil acidification[J]. Acta Pedologica Sinica，2024，61（6）：1557—1567. [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，2024，61（6）：1557—1567.]

[10] Chen M M，Zhang S R，Liu L，et al. Influence of organic fertilization on clay mineral transformation and soil phosphorous retention：Evidence from an 8-year fertilization experiment[J]. Soil & Tillage Research，2023，230：105702.

[11] Zhao Y，Yang J L，Xu Z，et al. Stoichiometry of base cations and silicon of cambosols derived from different parent materials as leached by simulated acid rain[J]. Acta Pedologica Sinica，2023，60（5）：1456—1467. [赵越，杨金玲，许哲，等. 模拟酸雨淋溶下不同母质发育雏形土矿物风化中的盐基离子与硅计量关系[J]. 土壤学报，2023，60（5）：1456—1467.]

[12] Metz V，Amram K，Ganor J. Stoichiometry of smectite dissolution reaction[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2005，69（7）：1755—1772.

[13] Grybos M，Michot L J，Skiba M，et al. Dissolution of anisotropic colloidal mineral particles：Evidence for basal surface reactivity of nontronite[J]. Journal of Colloid and Interface Science，2010，343（2）：433—438.

[14] Liu X M，Li H，Li R，et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions：General origin of Hofmeister effects[J]. Scientific Reports，2014，4：5047.

[15] Liu X M，Chen W L，Tang Y，et al. Asymmetric response of transition metal cationic orbitals to applied electric field[J]. Journal of Hazardous Materials，2024，468：133718.

[16] Li Q Y，Liu X M，Shi W Y. Orbital asymmetric hybridization enhances surface Lewis acid-base reactions of charged clay catalysts[J]. Applied Surface Science，2022，575：151731.

[17] Rozalén M L，Huertas F J，Brady P V，et al. Experimental study of the effect of pH on the kinetics of montmorillonite dissolution at 25 ℃[J]. Geochimica et

Cosmochimica Acta，2008，72（17）：4224—4253.

[18] Köhler S J，Dufaud F，Oelkers E H. An experimental study of illite dissolution kinetics as a function of pH from 1.4 to 12.4 and temperature from 5 to 50 ℃[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，2003，67（19）：3583—3594.

[19] Huertas F J，Chou L，Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure Part II：Kinetic study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta，1999，63（19/20）：3261—3275.

[20] Schindler P W，Stumm W. Aquatic surface chemistry[M]. New York：John Wiley & Sons，1987.

[21] Frédérique B. Les minéraux argileux et leur hétérogénéité superficielle：influence de la nature des cations compensateurs superficiels de l' illite sur les mécanismes d' adsorption de gaz[D]. Nancy：Institut National Polytechnique de Lorraine，1998.

[22] Li S Y，He H P，Tao Q，et al. Kaolinization of 2：1 type clay minerals with different swelling properties[J]. American Mineralogist，2020，105（5）：687—696.

[23] Bentabol M，Lamarca-Irisarri D，van Driessche A E S，et al. Illitization of montmorillonite in ammonium solutions under hydrothermal conditions[J]. Applied Clay Science，2024，258：107478.

[24] Liu X M，Li H，Li R，et al. Combined determination of surface properties of nano-colloidal particles through ion selective electrodes with potentiometer[J]. Analyst，2013，138（4）：1122—1129.

[25] Liu X M，Tang Y，Tian R，et al. Asymmetric orbital hybridization promotes polarization and covalent interactions between heavy metal cations and charged surfaces[J]. Applied Surface Science，2024，656：159689.

[26] Sposito G. The surface chemistry of soils[M]. Oxford：Oxford University Press，1984.

[27] Valiskó M，Boda D. The effect of concentration- and temperature-dependent dielectric constant on the activity coefficient of NaCl electrolyte solutions[J]. Journal of Chemical Physics，2014，140（23）：234508.

[28] Liu X M，Hu F N，Ding W Q，et al. A how-to approach for estimation of surface/Stern potentials considering ionic size and polarization[J]. Analyst，2015，140（21）：7217—7224.

[29] Li H，Hou J，Liu X M，et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment[J]. Soil Science Society of America Journal，2011，75（6）：2128—2135.

[30] Wen X C，Li J Y，Song J，et al. Research progress on the acid-base properties of variable charge soils using potentiometric titration[J]. Acta Pedologica Sinica，2022，59（4）：910—923. [温晓翠，李九玉，宋洁，等. 电位滴定法研究可变电荷土壤表面酸碱性质的进展[J]. 土壤学报，2022，59（4）：910—923.]

[31] Jackson M L，Sherman G D. Chemical weathering of minerals in soils[J]. Advances in Agronomy，1953，5：219—318.

[32] Hu S W，Liu T X，Li F B，et al. The abiotic and biotic transformation processes of soil iron-bearing minerals and its interfacial reaction mechanisms of heavy metals：A review[J]. Acta Pedologica Sinica，2022，59（1）：54—65. [胡世文，刘同旭，李芳柏，等. 土壤铁矿物的生物-非生物转化过程及其界面重金属反应机制的研究进展[J]. 土壤学报，2022，59（1）：54—65.]

[33] Cao H，Liu X M，Feng B，et al. Effect of pH on the surface charges of permanently/variably charged soils and clay minerals[J]. Scientific Reports，2024，14：23169.

[34] Shoaib M，Khan S，Wani O B，et al. Hybrid microstructure of smectite clay gels revealed using neutron and synchrotron X-ray scattering[J]. Communications Materials，2023，4：93.

[35] Wei P C，Zheng Y Y，Zaoui A，et al. Atomistic study on thermo-mechanical behavior and structural anisotropy of montmorillonite under triaxial tension and compression[J]. Applied Clay Science，2023，233：106817.

[36] Li C J，Xu Y Q，Yang Y，et al. Evolution of chemical bonding and crystalline swelling-shrinkage of montmorillonite upon temperature changes probed by *in situ* Fourier transform infrared spectroscopy and X-ray diffraction[J]. Langmuir，2022，38（46）：14227—14237.

[37] Wang X，Kuang Y B，Le J B. Recent advances in calculating potential of zero charge and Helmholtz capacitance of metal/aqueous solution interfaces from ab initio molecular dynamics[J]. Current Opinion in Electrochemistry，2023，40：101341.

[38] Mo B B，Lian B. Study on feldspar weathering and analysis of relevant impact factors[J]. Earth Science Frontiers，2010，17（3）：281—289. [莫彬彬，连宾. 长石风化作用及影响因素分析[J]. 地学前缘，2010，17（3）：281—289.]

（责任编辑：卢　萍）