

汪庆, 张卡, 时仁勇, 来宏伟, 姜军, 李九玉, 崔秀敏, 徐仁扣. 生物质炭减缓外源酸驱动的土壤铝释放动力学[J]. 土壤学报, 2026, WANG Qing, ZHANG Ka, SHI Renyong, LAI Hongwei, JIANG Jun, LI Jiuyu, CUI Xiumin, XU Renkou. Biochar Mitigates the Kinetic Release of Aluminum from Soil Driven by Exogenous Acid [J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

生物质炭减缓外源酸驱动的土壤铝释放动力学*

汪庆¹, 张卡¹, 时仁勇^{2†}, 来宏伟³, 姜军², 李九玉^{2, 4}, 崔秀敏³, 徐仁扣²

(1. 河北工程大学能源与环境工程学院, 河北邯郸 056038; 2. 土壤与农业可持续发展全国重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 211135; 3. 土壤高效利用国家工程研究中心(山东农业大学资源与环境学院), 山东泰安 271018; 4. 中国科学院大学南京学院, 南京 211135)

摘要: 外源酸驱动土壤固相铝(Al)释放是酸性土壤限制作物生长的主要原因。生物质炭可降低等量酸输入时土壤活性 Al 含量, 但其抑制土壤 Al 释放的动力学过程不清楚。通过搅流池模拟酸化实验, 对比研究了两种生物质炭(花生秸秆炭和稻草炭)和熟石灰减缓土壤固相 Al 释放的动力学差异。结果表明, 在酸化过程中, 各处理土壤 Al 释放均呈现先加速后减速的阶段特征, 可由一级动力学和拟一级动力学的分段函数拟合($R^2>0.999$)。两个阶段分别受质子扩散和潜在活性 Al 扩散控制。反应结束时, 生物质炭处理的土壤 Al 累积释放量较熟石灰处理低 8.98%~17.23%。在反应初期, 生物质炭通过表面官能团质子化作用竞争参与 Al 释放的 H^+ , 同时降低 H^+ 扩散速率常数, 减缓该阶段土壤固相 Al 释放速率。花生秸秆炭主要在此阶段抑制土壤 Al 释放, 且抑制效果优于稻草炭。在反应后期, 两种生物质炭一定程度(14.81%~51.06%)上降低了土壤 Al 扩散速率常数, 但稻草炭同时使土壤潜在活性 Al 含量降低 17.84%, 导致土壤 Al 释放速率减缓。因此, 在整个酸化过程中稻草炭减缓土壤 Al 释放的效果优于花生秸秆炭。综合而言, 生物质炭可通过提高土壤酸缓冲容量、降低潜在活性 Al 含量和优化土壤孔隙结构, 提升酸化过程中土壤固相 Al 释放的动力学稳定性。上述结果可为酸性土壤铝毒害的长效防治提供理论依据和技术支撑。

关键词: 土壤酸化; 生物质炭; 熟石灰; 铝释放; 动力学

中图分类号: S153 文献标志码: A

Biochar Mitigates the Kinetic Release of Aluminum from Soil Driven by Exogenous Acid

WANG Qing¹, ZHANG Ka¹, SHI Renyong^{2†}, LAI Hongwei³, JIANG Jun², LI Jiuyu^{2, 4}, CUI Xiumin³, XU Renkou²

(1. College of Energy and Environmental Engineering, Hebei University of Engineering, Handan, Hebei 056038, China; 2. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China; 3. National Engineering Research Center for Efficient Utilization of Soil and Fertilizer Resources, College of Resources and Environment, Shandong

*中国科学院前瞻战略科技先导专项(A类)(XDA0440201)、江西省重点科技项目(JXNK202607-02)、江苏省青年科技人才托举工程项目(JSTJ-2024-120)资助 Supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (No. XDA0440201), the Key Science and Technology Projects of Jiangxi Province, China (No. JXNK202607-02), the Young Scientists and Technologists Talent Project of Jiangsu Province, China (No. JSTJ-2024-120)

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

作者简介: 汪庆(1985—), 男, 湖北孝感人, 博士, 教授, 主要从事污染物环境行为、效应及生态健康研究。E-mail: wangqing@hebeu.edu.cn

收稿日期: 2025-11-25; 收到修改稿日期: 2026-05-29; 网络首发日期(www.cnki.net): 2026-05-29

Abstract: 【Objective】 The release of solid aluminum (Al) in soil, induced by exogenous acid, is the primary factor limiting crop growth in acidic soils. Biochar has been demonstrated to reduce the concentration of active Al in soil under equivalent acid input. However, the dynamic mechanisms by which it mitigates Al release remain unclear. 【Method】 A stirred-flow dynamic acidification experiment was conducted to comparatively analyze the kinetic processes of solid-phase Al release in soils amended with biochar and $\text{Ca}(\text{OH})_2$. 【Results】 The results showed that the release of Al from all treatments exhibited a two-stage pattern during acidification: accelerated release followed by decelerated release. These stages can be accurately fitted using piecewise functions combining first-order and pseudo-first-order kinetics ($R^2 > 0.999$). The fitting results suggested that the two stages were controlled by proton diffusion and diffusion of potentially active Al, respectively. At the end of the reaction, the cumulative release of Al from biochar-amended soil was 8.98%–17.23% lower than that from $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -amended soil. In the initial stage, biochar competed for H^+ involved in Al release via protonation of surface organic functional groups, and simultaneously reduced the H^+ diffusion rate constant. This resulted in biochar slowing down the rate of Al release from soil in the initial stage. Peanut straw biochar mainly inhibited Al release at this stage, with a better effect than rice straw biochar. In the later reaction stage, both biochars reduced the soil Al diffusion rate constant by 14.81%–51.06%. Meanwhile, rice straw biochar decreased the content of soil potentially active Al pool by 17.84% and thus reduced the release rate of soil Al during the later stage. Consequently, rice straw biochar was more effective than peanut straw biochar in mitigating soil Al release throughout the acidification process. 【Conclusion】 Biochar can enhance the kinetic stability of soil solid-phase Al release during acidification by improving soil pH buffering capacity, reducing the potentially active Al pool, and optimizing soil pore structure. These findings provide a theoretical basis and technical support for the long-term prevention of Al toxicity in acidic soils.

Key words: Soil acidification; Biochar; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; Aluminum release; Kinetics

铝 (Al) 是土壤中最丰富的金属元素, 多以惰性铝硅酸盐矿物或 (氢) 氧化物存在^[1]。当土壤 $\text{pH} < 5.5$ 时, 固相 Al 释放, 形成活性 Al 离子。植物根尖对活性 Al 极为敏感, $5 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 Al^{3+} 即可破坏根尖细胞质膜^[2]。大豆等植物根系在铝溶液环境中暴露 5 min 即表现出抑制效应^[3]。正因如此, 铝毒害被视为酸性土壤的主要限制因子^[4]。近年来, 由于氮肥过量施用、酸沉降、作物收获带走等人为原因, 我国农田土壤酸化速度大大加快。据报道, 1980—2010 年间, 我国农田土壤 pH 平均下降 0.5 个单位^[5]。模型预测认为, 至 2050 年我国或将有超过 13% 的耕地面临 Al 毒风险, 粮食产量损失将增加 20% 以上^[6]。因此, 缓解铝毒害对于酸性土壤产能提升至关重要。

施用石灰类物质 (如石灰石、生石灰、熟石灰、白云石等) 和生物质炭均可有效缓解酸性土壤 Al 毒害^[7]。前期研究发现, 在等量酸输入反应平衡后, 生物质炭处理土壤 pH 明显高于熟石灰处理, 显著降低了土壤活性 Al 含量, 表现出更持久的铝毒缓解效果^[8-9]。当输入 $4.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 反应平衡时, 生物质炭改良砖红壤 pH 较熟石灰处理高 0.3 个 pH 单位, 活性 Al 含量低 54%, 玉米根伸长量增加 99%^[8]。Shi 等^[10]通过衰减全反射红外光谱结合质子消耗途径量化, 证实生物质炭表面羧基阴离子质子化是其提升土壤酸缓冲性能、减缓土壤 pH 下降的主导机制。需要注意的是, 在外源酸输入时, 土壤固相 Al 活化是逐渐释放的动态过程, 其释放速率决定了一定时间段内土壤 Al 的累积释放量, 进而可能影响植物铝毒害效应^[3,11]。此外, 动力学研究也可进一步深化对生物质炭抑制土壤 Al 释放的机制认识。然而, 目前尚未见相关报道。

酸化驱动土壤 Al 活化的本质是 H^+ 与土壤固相 Al 反应, 消耗 H^+ 的同时释放活性 Al^{3+} 。上述反应过程至少包括以下步骤: (1) H^+ 扩散至含铝固相表面; (2) H^+ 吸附至含铝固相表面; (3) 吸附的 H^+ 与含铝固相发生化学反应, 可能涉及键的断裂与形成以及离子水合等; (iv) 铝从固相表面扩散至溶液^[12]。已有研究表明, 溶液 pH、有机配体、矿物类型、土壤固相 Al 形态等均可影响土壤及其中含铝矿物的 Al 释放动力学过程。在酸性条件下, 蒙脱石溶解速率随 pH 下降而增加^[13]。阳离子表面

活性剂等大分子物质则可通过增强高岭石表面疏水性而抑制其溶解^[12]。Li 等^[11, 14]通过恒 pH 控制实验发现,四面体 Al 为主的矿物较八面体为主的矿物 Al 活化速率更高,且表面羟基质子化在矿物固相铝活化过程中发挥重要作用。质子内扩散和表面化学反应通常被视为铝硅酸盐矿物酸溶的控速步骤^[12, 15]。土壤体系中固相 Al 形态多样, H^+/Al 反应过程更为复杂。土壤 Al 释放随反应时间呈现快速和慢速的阶段特点,快反应阶段归因于交换性 Al 和无定型 Al 的释放,而慢速阶段则多归因于结晶铝氧化物或铝硅酸盐矿物的溶出^[16]。前期研究表明,相较于熟石灰处理,施用生物质炭不仅提高了土壤酸缓冲容量,也会影响土壤固相 Al 形态^[17]。生物质炭和熟石灰处理土壤之间的这些性质差异如何影响酸驱动的土壤 Al 释放动力学过程以及作用机制亟待探明。

本研究选取花生秸秆炭和稻草炭,并以相应的熟石灰处理作为对照,制备生物质炭和熟石灰改良红壤、赤红壤和砖红壤样品,通过恒定酸输入速率的搅流池装置,模拟土壤动态酸化过程,监测淋出液 pH 和 Al,分析质子消耗与 Al 释放动力学特征及其影响因素,以期进一步揭示生物质炭长效缓解 Al 毒害的机制,为酸性土壤 Al 毒害的长效治理提供理论依据和技术支撑。

1 材料与方法

1.1 供试土壤与生物质炭

三种供试表层(0~15 cm)土壤分别采自江西鹰潭(28°12'N, 116°56'E)、广东广州(23°10'N, 113°30'E)和广东徐闻(20°19'N, 110°13'E)。三者分别属于第四纪红黏土发育红壤、花岗岩发育赤红壤和玄武岩发育砖红壤。土壤样品经风干后研磨过 2 mm 和 0.25 mm 筛,用于培养试验及土壤基础理化性质测定。红壤、赤红壤和砖红壤的 pH 依次为 4.78、4.56 和 5.42,阳离子交换量(CEC)为 12.40、8.12 和 12.60 $cmol \cdot kg^{-1}$,有机质含量为 14.9、11.9 和 24.3 $g \cdot kg^{-1}$ 。土壤颗粒粒径分布体积百分比通过激光粒度分析仪(LS13320, Beckman Coulter Inc., Fullerton, CA, 美国)测定,其中红壤中黏粒(<2 μm)、粉粒(2~20 μm)和砂粒(>20 μm)含量为 45.5%、19.7%和 34.8%;赤红壤的黏粒、粉粒和砂粒含量分别为 58.4%、13.6%和 23.9%;砖红壤的黏粒、粉粒和砂粒含量分别为 73.8%、6.6%和 16.3%^[17]。三种土壤田间最大持水量(质量百分比)分别为 35.0%、55.0%和 62.9%。

所用生物质炭分别由花生秸秆和稻草在马弗炉中以 20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$ 升温至 400 $^{\circ}C$ 后厌氧热解 3 h 制得。冷却后研磨过 0.25 mm 筛,用于土壤培养实验。花生秸秆炭与稻草炭 pH 分别为 10.28 和 10.01,酸中和容量为 321.3 $cmol \cdot kg^{-1}$ 和 179.2 $cmol \cdot kg^{-1}$,表面含氧官能团总量为 194.4 $cmol \cdot kg^{-1}$ 和 144.4 $cmol \cdot kg^{-1}$,CEC 为 146.8 $cmol \cdot kg^{-1}$ 和 143.2 $cmol \cdot kg^{-1}$ ^[10]。

1.2 土壤培养实验

通过室内土壤培养实验制备生物质炭和熟石灰($Ca(OH)_2$)改良土壤样品。培养过程如下:分别称取 300 g 红壤、赤红壤、砖红壤于塑料杯中,添加 30 $g \cdot kg^{-1}$ 的花生秸秆炭(PC)于三种土壤中,调节含水量至土壤最大持水量的 60%,在 25 $^{\circ}C$ 的恒温培养箱中培养 30 d,每 3 天补充去离子水保持含水量恒定。培养结束后,土样自然风干并研磨过 0.25 mm 筛,制得生物质炭改良后土壤样品。为比较生物质炭之间的差异,参照上述过程,向红壤中添加 30 $g \cdot kg^{-1}$ 稻草炭(RC),进行相同培养实验制备稻草炭改良土壤样品。通过添加一定量 $Ca(OH)_2$ 进行上述培养实验,制备与生物质炭处理土壤 pH 相近的熟石灰改良土壤样品作为对照。红壤、赤红壤和砖红壤中 $Ca(OH)_2$ 的添加量分别为 1.875、1.775、2.150 $g \cdot kg^{-1}$ 。同时,另取一份红壤样品,并添加 1.433 $g \cdot kg^{-1}$ $Ca(OH)_2$,作为稻草炭改良红壤的对照组。每个处理设置三次重复。土壤 pH 在土水质量比 1:2.5 条件下用 Orion 720 pH 计(Thermo Scientific Orion Star A211, 美国)和复合 pH 电极测定。

土壤固相 Al 形态采用连续浸提法测定^[18]。称取 2.00 g 土样,依次用 1 $mol \cdot L^{-1}$ KCl、0.5 $mol \cdot L^{-1}$ $CuCl_2$ (pH 3.0)、1 $mol \cdot L^{-1}$ 乙酸铵 (pH 4.0) 及 0.2 $mol \cdot L^{-1}$ 草酸铵 (pH 3.0) 提取土壤交换态、有机结合态、羟基结合态及无定型 Al,通过电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES, VISTA-MPX,

Varian, 美国)测定浸提液 Al 浓度。固相潜在活性铝为交换态、有机结合态和羟基结合态 Al 含量的加和。各处理土壤 pH 和固相 Al 形态组成如表 1 所示。

表 1 生物质炭和熟石灰改良土壤样品 pH 及固相 Al 形态组成

Table 1 The soil pH and contents of different solid-phase Al species in the soils amended by biochar and Ca(OH)₂

土壤 Soil	处理 Treatment	pH	交换性 Al Exchangeable aluminum	有机结合态 Al Organically bound aluminum	羟基结合态 Al Sorbed hydroxyl aluminum	潜在活性 Al Potentially active aluminum	无定型 Al Amorphous aluminum
/ (mmol·kg ⁻¹)							
红壤 Red soil	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	6.33	0.16±0.04bc	6.62±0.00b	11.60±0.03a	18.38±0.26a	46.20±0.54b
	Ca(OH) ₂	6.32	0.13±0.01bc	6.89±0.11b	11.37±0.80a	18.39±0.68a	46.29±0.98b
红壤 Red soil	稻草炭 Rice straw biochar	5.89	0.23±0.04ab	6.03±0.00c	8.20±0.25c	14.46±0.20d	45.70±0.94b
	Ca(OH) ₂	5.93	0.31±0.03a	7.21±0.03a	10.08±0.01b	17.60±0.07ab	47.39±2.13b
赤红壤 Latosolic red soil	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	6.18	0.08±0.00c	4.22±0.11f	11.45±0.27a	15.75±0.38c	40.26±0.20c
	Ca(OH) ₂	6.21	0.09±0.02c	4.48±0.04efg	12.06±0.10a	16.63±0.09bc	39.78±1.11c
砖红壤 Latosol	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	6.38	0.12±0.01c	4.57±0.21e	7.27±0.31c	11.96±0.50e	55.66±1.59a
	Ca(OH) ₂	6.43	0.14±0.02bc	4.88±0.03d	7.44±0.21c	12.46±0.27e	55.54±1.73a

注：同列不同小写字母表示不同处理土壤之间各形态铝含量差异显著 ($P < 0.05$)。Note: The different letters in the same column mean the significant differences among different treatments ($P < 0.05$).

1.3 搅流池模拟酸化试验方法

按照南方典型农田土壤中氮循环产酸量 ($13.6 \text{ kmol} \cdot (\text{hm}^2 \cdot \text{a})^{-1}$) [19]、平均降水量 ($2\,000 \text{ mm} \cdot \text{a}^{-1}$) 以及土壤容重 ($1.3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 计算, 每克土壤每年接受约 7.5 mL 降水量, $5.18 \mu\text{mol HNO}_3$, 相当于 $0.69 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ ($\text{pH} = 3.20$) 溶液。为促进土壤交换性 Al 释放, 背景电解质设为 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 。

搅流池装置由酸溶液、蠕动泵、磁力搅拌器、反应池和数控自动收集器组成[20]。具体模拟酸化过程如下: 分别称取 1.00 g 生物质炭和熟石灰改良土壤样品置于反应池中, 以 $1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速通入模拟酸溶液, 在 $400 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 磁力搅拌下反应。自第一滴流出液开始计时, 前 100 min 每 5 min 收集一次滤液 (约 5 mL), 后 200 min 每 10 min 收集一次淋出液 (约 10 mL), 淋出液体积通过称重法精确测定。每个实验重复 2 次。利用 Orion 720 pH 计和复合 pH 电极测定淋出液 pH; 通过 8-羟基喹啉比色法测定淋出液 Al 浓度[18]。

1.4 计算方法

模拟酸化过程中质子累积消耗量根据式 (1) 计算获得:

$$p(t_i) = \frac{\sum \{(C_0 - 10^{-\text{pH}_i}) \times V_i\} - (10^{-\text{pH}_1} - 10^{-\text{pH}_0}) \times V_c}{m} \times 1\,000 \quad (1)$$

式中, $p(t_i)$ 为时间为 t_i 时质子的累积消耗量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; C_0 为酸淋溶液初始 H^+ 浓度 ($0.69 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$); pH_i 为第 i 次采样时淋出液 pH; pH_0 为淋溶液初始 pH; V_i 为第 i 个取样周期的淋溶液体积, mL ; V_c 为反应室体积, mL ; m 为反应室添加土壤质量, g 。

模拟酸化过程的活性铝累积释放量按式 (2) 计算:

$$q(t_i) = \frac{\sum (\bar{C}_i \times V_i) + C(t_i) \times V_c}{m} \quad (2)$$

式中, $q(t_i)$ 为时间为 t_i 时土壤 Al 累积释放量, $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; $\bar{C}_i$ 为第 i 个取样周期的淋出液铝浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $C(t_i)$ 为 t_i 时反应室残余溶液中的铝浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; V_i 为第 i 个取样周期的淋溶液体积, mL ; V_c 为反应室内溶液体积, mL ; m 为反应室添加土壤质量, g 。

1.5 统计分析

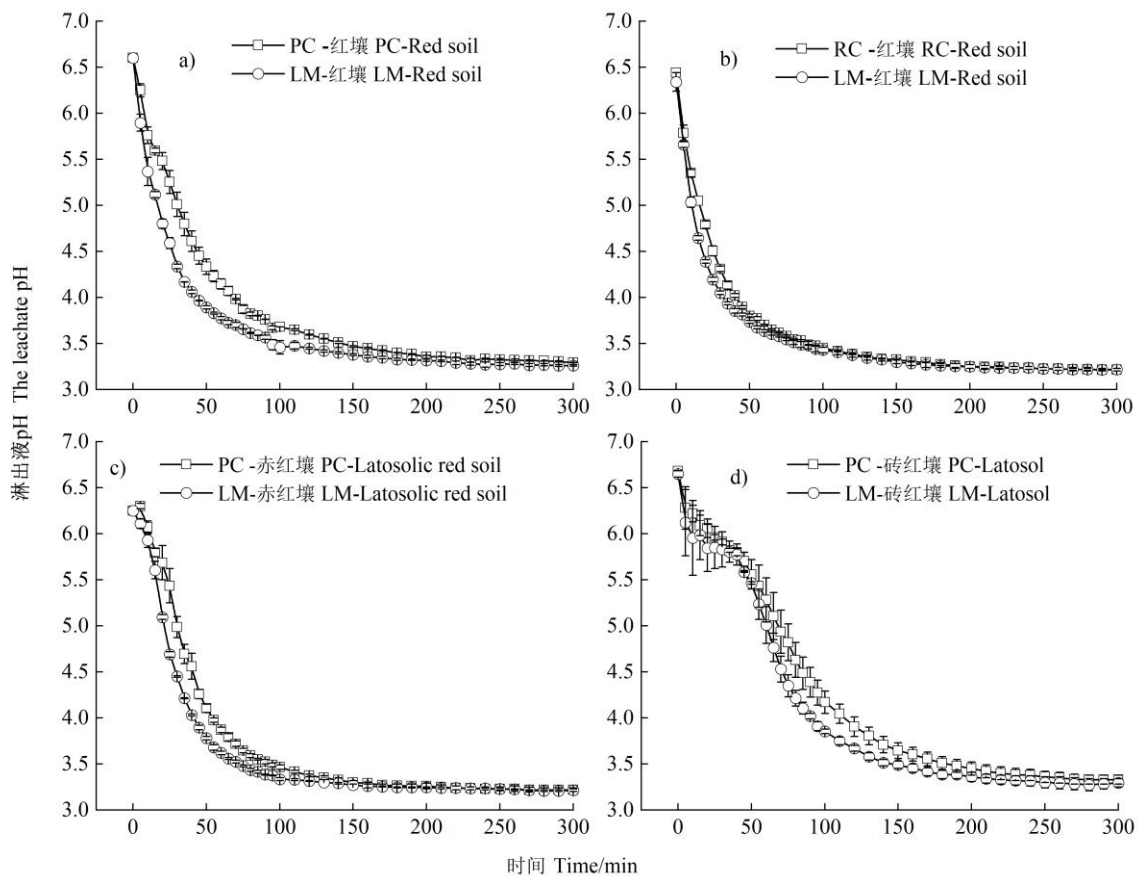
采用 SPSS 20.0 软件进行数据统计分析。各处理之间的差异通过单因素方差分析 (ANOVA) 检

验,并用最小显著差异法(LSD, $P < 0.05$)进行均值比较。

2 结果与讨论

2.1 模拟酸化过程中淋出液 pH 变化

随着外源酸输入时间增加,添加生物质炭和熟石灰的红壤和赤红壤淋出液 pH 均快速下降,然后趋于模拟酸溶液的初始 pH 水平;砖红壤淋出液 pH 则先慢速下降后快速下降,并逐渐趋于模拟酸溶液初始 pH 水平(图 1)。相较于熟石灰处理,花生秸秆炭和稻草炭均减缓了淋出液 pH 的下降速度,且花生秸秆炭优于稻草炭。在反应的前 30 min,花生秸秆炭和稻草炭处理红壤淋出液 pH 下降速度分别较熟石灰处理慢 33.19%和 6.99%。淋出液 pH 下降慢意味着更快的质子消耗速率。两种生物质炭减缓土壤淋出液 pH 下降速度与其提升土壤酸缓冲容量效果一致。前期研究显示,生物质炭表面羧基阴离子质子化作用是其提升土壤酸缓冲容量的主导机制^[10]。花生秸秆炭表面羧基更为丰富,因此,其提升土壤酸缓冲容量的效果优于稻草炭。花生秸秆炭处理砖红壤淋出液 pH 在反应前 50 min 与熟石灰处理相近,但在反应 50~100 min 较熟石灰处理慢 13.66%。这说明砖红壤自身存在一个明显优先于生物质炭表面羧基质子化的缓冲过程。该过程可能是由砖红壤中丰富的铁氧化物表面羟基质子化作用引起的。有研究表明,铁铝氧化物表面羟基质子化形成表面正电荷是可变电荷土壤快速消耗质子的的重要途径^[21],且其 pK_a (5.0~8.0) 通常高于生物质炭表面羧基 (3.5~5.0)^[22-23]。这意味着铁氧化物表面羟基吸附质子的能力高于生物质炭表面羧基。因此,生物质炭对富含铁氧化物的砖红壤酸化初期 pH 下降的缓冲作用有限,在反应中期才表现出明显的 pH 缓冲作用。



注: PC、RC、LM 分别为花生秸秆炭、稻草炭和熟石灰处理土壤样品,下同。Note: PC, RC, and LM are soil samples amended with peanut

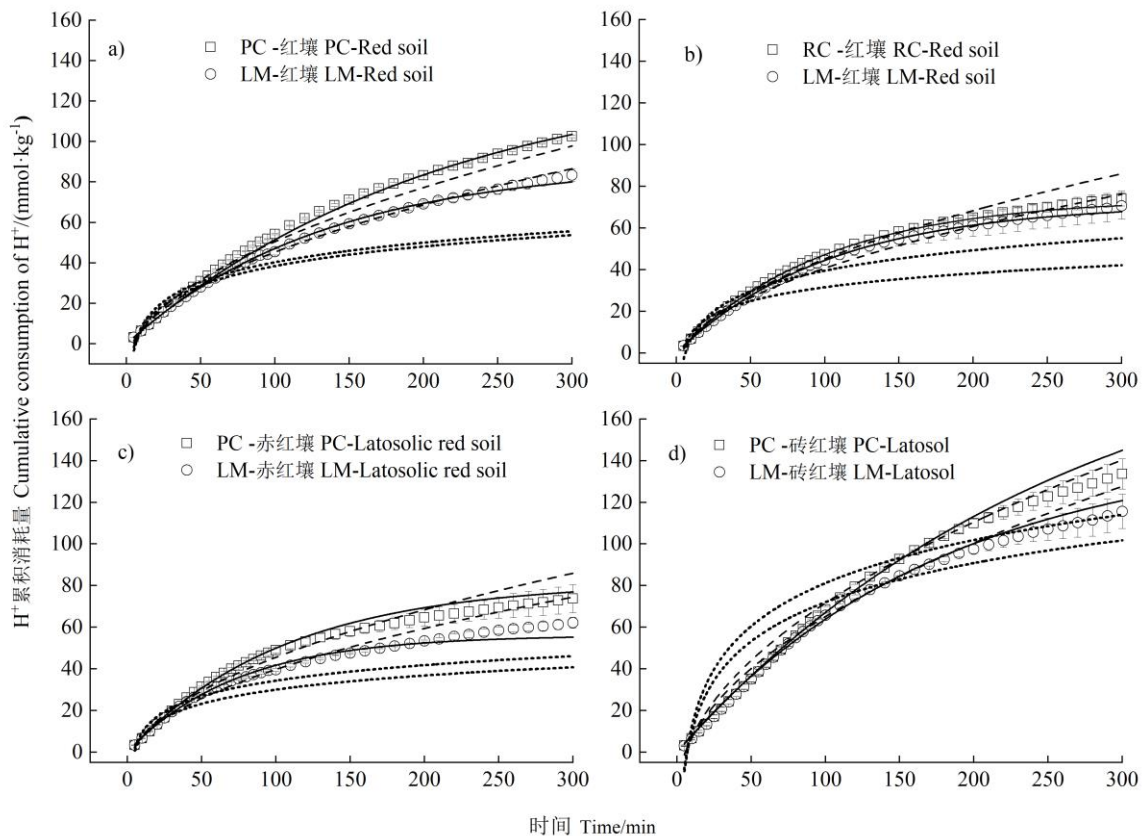
straw biochar, rice straw biochar, and $\text{Ca}(\text{OH})_2$, respectively. The same below.

图 1 模拟酸化过程中淋出液 pH 随反应时间的变化

Fig. 1 The change trend of leachate pH during the simulated acidification process over reaction time

2.2 土壤累积质子消耗量与动力学方程拟合

土壤累积质子消耗量随时间的变化结果显示,各处理土壤对外源质子的消耗均呈现前期快速增加和后期慢速增加的趋势(图 2)。在反应结束时,花生秸秆炭处理红壤、赤红壤和砖红壤累积质子消耗量较熟石灰处理分别高 23.01%、18.62%和 15.56%;而稻草炭处理红壤累积质子消耗量仅较熟石灰处理高 5.18%。这与前期平衡实验中两种生物质炭提升不同土壤的酸缓冲性能的效果一致^[10, 17]。土壤质子累积消耗量随时间变化曲线的动力学方程拟合效果由优至劣依次为:拟一级动力学方程($R^2 \geq 0.997$)、扩散方程($R^2 \geq 0.965$)、Elovich 方程($R^2 \geq 0.659$)(表 2)。土壤可通过多个反应过程消耗外源 H^+ ,包括铁铝氧化物表面羟基质子化、有机表面官能团质子化、铝氧化物和铝硅酸盐矿物溶解等。因此,少有能够完全符合土壤消纳质子动力学的数学表达^[21]。虽然本研究中拟一级动力学方程的拟合效果 R^2 超 0.997,但在反应后期,实验数据与拟合方程仍有所偏离,更接近于直线方程。这也说明反应前期主要通过土壤表面质子化作用消耗质子,反应后期则可能由矿物溶解消耗质子。拟一级动力学方程中参数 a 代表土壤表面质子化位点的总量, b 为速率常数^[24]。花生秸秆炭处理土壤拟合参数 a 较熟石灰处理高 45.25%~52.48%,但速率常数 b 降低了 30.88%~59.57%(表 2)。这说明花生秸秆炭主要通过增加土壤表面质子化位点提高了前期质子消耗速率。速率常数的降低可能与生物质炭增加土壤孔隙分布进而减缓质子扩散过程有关^[25]。稻草炭则对土壤消纳质子速率影响较小。



注: 实线、虚线和点线分别是使用拟一级动力学方程、扩散方程和 Elovich 方程进行的拟合。Note: The solid line, dashed line, and dotted line were fitted using the pseudo-first-order kinetic equation, diffusion equation, and Elovich equation, respectively.

图 2 土壤累积消耗质子量随反应时间的变化

Fig. 2 The change of cumulative proton consumption by soil over reaction time

表 2 土壤消耗质子的动力学拟合结果

Table 2 The dynamic fitting results of proton consumption by soil

土壤 Soil	处理 Treatment	拟一级动力学 Pseudo-first-order kinetic equation			扩散方程 Diffusion equation			Elovich 方程 Elovich equation		
		$Q_t=a \cdot (1-e^{(-bt)})$			$Q_t=a \cdot t^{1/2}+b$			$Q_t=a \cdot \ln t+b$		
		a	b	R^2	a	b	R^2	a	b	R^2
红壤 Red soil	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	136.47	0.004 7	0.999	6.46	-14.11	0.965	13.93	-25.71	0.659
	Ca(OH) ₂	89.50	0.007 5	0.999	5.64	-11.00	0.998	14.00	-24.16	0.979
红壤 Red soil	稻草炭 Rice straw biochar	74.45	0.010 0	0.999	5.59	-10.79	0.995	14.14	-25.64	0.847
	Ca(OH) ₂	71.68	0.009 7	0.999	4.84	-7.67	0.990	9.59	-12.64	0.903
赤红壤 Latosolic red soil	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	81.76	0.009 4	0.999	5.52	-9.63	0.994	10.75	-15.19	0.961
	Ca(OH) ₂	56.15	0.013 6	0.997	4.75	-7.79	0.987	9.80	-15.13	0.905
砖红壤 Latosol	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	214.89	0.003 7	0.999	9.40	-22.40	0.995	29.89	-56.42	0.956
	Ca(OH) ₂	147.95	0.005 7	0.999	8.54	-20.21	0.995	27.12	-52.89	0.945

注: a 和 b 为常数; R^2 为决定系数; t 为时间 (min); Q_t 为在 t (min) 时土壤累积消耗质子量 ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)。下同。Note: a and b are constants; R^2 is the determination coefficient; Q_t is the cumulative amount of protons consumed by soils at t (min). The same below.

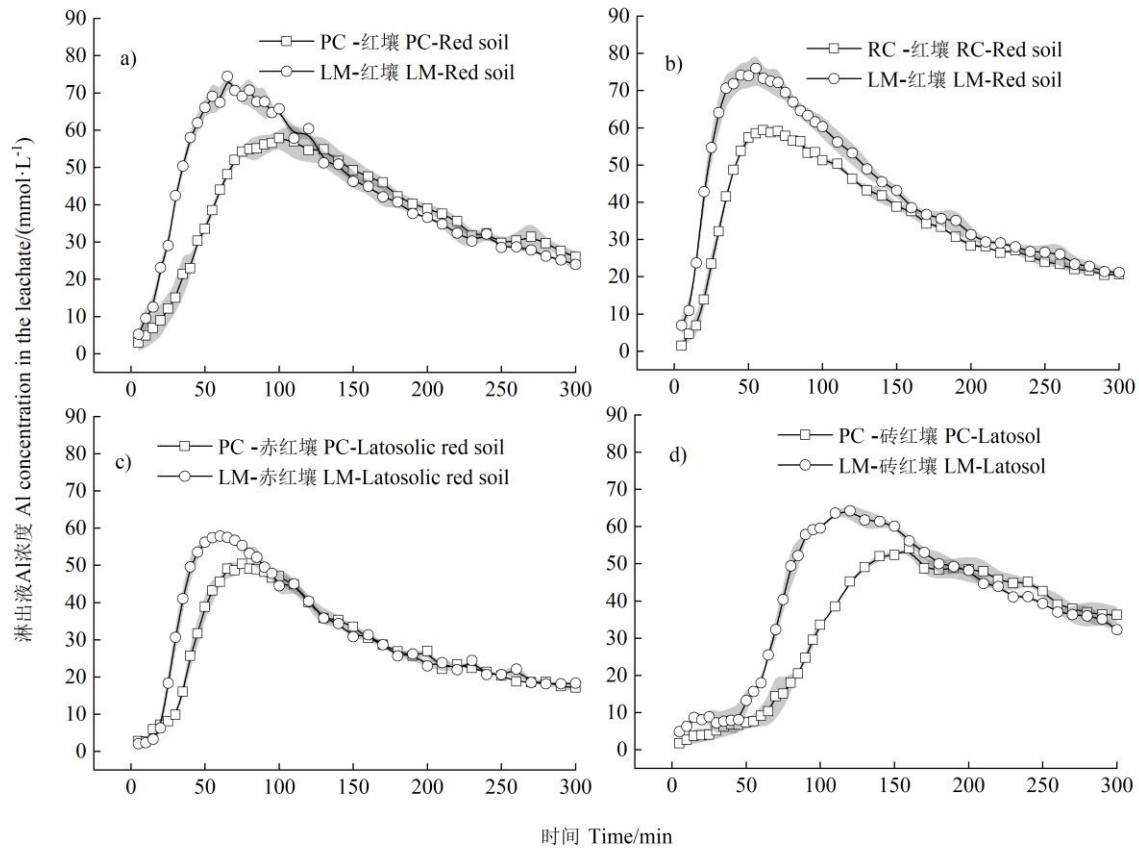
2.3 模拟酸化过程淋出液中 Al 浓度变化

随着外源酸输入时间增加,所有处理土壤淋出液 Al 浓度均呈先上升后下降趋势(图 3)。相较于熟石灰处理,生物质炭明显减缓了反应前期淋出液 Al 浓度的升高,降低了反应过程中 Al 浓度峰值,且推迟了峰值出现时间。添加花生秸秆炭的三种土壤中淋出液 Al 浓度峰值较熟石灰处理低 12.99%~22.32%,出现时间相应推迟 15~40 min。稻草炭和熟石灰处理红壤淋出液 Al 浓度分别在反应第 60 min 和 55 min 达到 59.41 和 75.95 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的峰值。经过峰值后,生物质炭和熟石灰处理土壤淋出液 Al 浓度均逐渐下降并趋同。

在反应前期,淋出液 Al 浓度升高意味着土壤 Al 加速释放。这可能是反应前期土壤 pH 下降导致的。Rozalen 等^[13]研究发现,在酸性 pH 范围内,pH 降低加速了蒙脱石中 Al 的溶出速度,类似的结果在土壤体系中也有所发现^[20,26]。作为土壤固相 Al 酸溶过程的反应物, H^+ 浓度的增加使其在单位时间、单位体积内与固相 Al 活化位点的有效碰撞概率增加,宏观表现为土壤 Al 释放速率增加。相较于红壤和赤红壤,砖红壤含有更多的铁氧化物和有机质,因而具有更强的 H^+ 消耗能力(图 2),竞争参与土壤 Al 溶出反应的 H^+ 数量。因此,在反应前期,砖红壤淋出液 Al 浓度的增加速率慢于其他两种土壤。生物质炭的添加有效提高了土壤酸缓冲性能,减缓了酸化过程土壤溶液 pH 的降低(图 1),进而减缓了土壤淋出液 Al 浓度的增加。

在淋出液 Al 浓度达峰后,淋出液 pH 虽仍呈下降趋势,但淋出液 Al 浓度逐渐降低,说明土壤 Al 释放速率下降。由此可见,除溶液 pH 以外,土壤 Al 溶出速度还受其他因素控制。土壤复杂的固相 Al 形态组成被认为是影响土壤 Al 溶出速率的另一重要原因^[21]。土壤固相 Al 形态包括交换态、羟基结合态、有机结合态、无定型 Al 以及结晶态铝氧化物或铝硅酸盐矿物。这些不同形态土壤固相 Al 的活性存在显著差异,其中前三者被认为是潜在活性 Al,极易随环境条件变化而释放进入土壤溶液,其次为无定型 Al。Li 等^[16]研究了有机酸对土壤 Al 溶出的影响,发现土壤 Al 呈现前期快速释放,后期缓慢释放的分段特征,其中,前期快速释放的 Al 主要来自土壤交换态和无定型 Al,而后期缓慢释放的 Al 主要来自铝氧化物或弱结晶态高岭石。Dahlgren 和 Walker^[27]则通过选择浸提法分别去除土壤有机结合态 Al 和无定型 Al 后,发现土壤 Al 的释放速率均显著降低。可见,在模拟酸化过程中,土壤固相 Al 组成和溶液 pH 共同控制了土壤 Al 的溶出速率。在反应前期,土壤潜在活性和无定型 Al 含量充足,但溶液 pH 较高, H^+ 浓度限制土壤 Al 的溶出。因此,随溶液 pH 下降,土壤 Al

溶出速率上升。在反应后期，土壤潜在活性和无定型 Al 逐渐消耗，并成为土壤 Al 溶出速率的限制因素，导致土壤 Al 溶出速率逐渐下降。砖红壤中无定型 Al 和黏粒含量更高，且反应前期 Al 释放量较少，因而，在反应后期，砖红壤 Al 释放速率明显高于红壤和赤红壤。相较于熟石灰处理，生物质炭处理土壤前期释放 Al 量较少，导致反应后期淋出液 Al 浓度较高，并逐渐与熟石灰处理淋出液 Al 浓度接近。



注：阴影区域为误差范围。Note: The shaded area represents the error range.

图 3 淋出液铝浓度随反应时间的变化

Fig. 3 The variation of aluminum concentration in leachate with reaction time

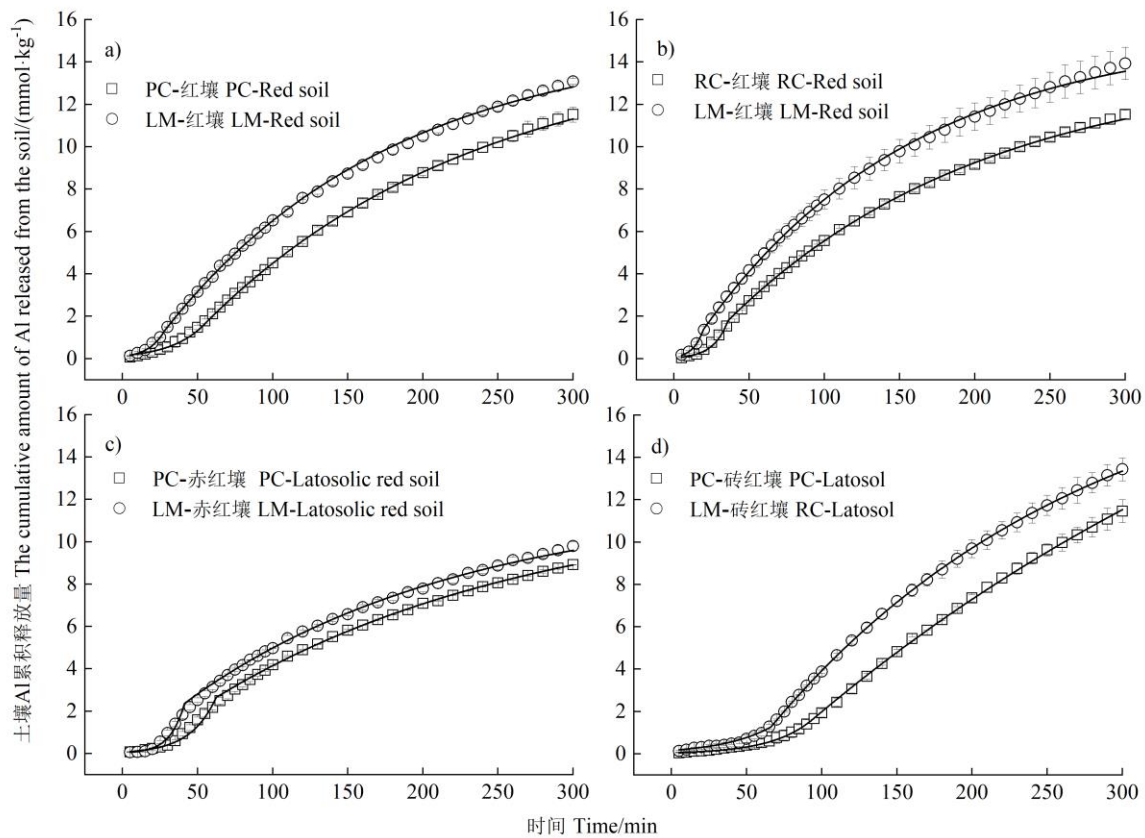
2.4 土壤铝累积释放量与动力学方程拟合

土壤累积 Al 释放量随反应时间增加而逐渐上升，且呈现先加速后减速的特点，与淋出液 Al 浓度变化趋势一致（图 3 和图 4）。熟石灰处理不同土壤中 Al 累积释放量由高到低依次为砖红壤、红壤、赤红壤。相较于熟石灰处理，生物质炭明显减少了酸化过程中土壤 Al 的累积释放量。在反应结束时，各处理土壤累积 Al 释放量为潜在活性 Al 总量的 56.91%~109.06%，说明土壤潜在活性 Al 是本研究酸化过程中土壤 Al 释放的主要来源。相较于熟石灰处理，花生秸秆炭处理红壤、赤红壤和砖红壤累积 Al 释放量分别减少 11.93%、8.98%和 14.73%。稻草炭处理红壤累积 Al 释放量较熟石灰处理低 17.23%。在前期土壤 Al 加速释放阶段，生物质炭处理与熟石灰处理之间土壤 Al 累积释放量差距逐渐增加；在反应后期，花生秸秆炭处理与相应的熟石灰处理土壤 Al 累积释放曲线接近平行，但稻草炭处理红壤 Al 累积释放曲线斜率仍低于相应的熟石灰处理土壤。在整个酸化过程中，花生秸秆炭和稻草炭处理红壤较熟石灰处理分别少释放 1.56 mmol·kg⁻¹ 和 2.40 mmol·kg⁻¹ 土壤固相 Al，其中，花生秸秆炭处理减少土壤 Al 活化的过程主要发生在反应前期，而稻草炭降低土壤 Al 释放量在反应前期和后期的贡献率分别达 57.92%和 42.08%。可见，花生秸秆炭主要通过提升土壤酸缓冲性能而在

酸化前期减缓土壤 Al 释放；稻草炭可通过提升土壤酸缓冲性能和降低土壤潜在活性 Al 含量在酸化前期和后期均发挥减缓土壤 Al 释放的作用。

由于土壤 Al 活化过程的复杂性，土壤 Al 累积释放量随时间的变化过程难以通过单一动力学方程达到满意且一致的拟合结果^[28]。Li 等^[16]对有机酸驱动的土壤 Al 释放过程进行动力学方程拟合发现，在反应的前 30 min，Elovich 方程表现出良好的拟合度 ($R^2 > 0.95$)，此后进入慢速释放阶段，可通过不同斜率的直线方程进行拟合。与此前研究结果不同，本研究中各处理的土壤 Al 释放过程均呈先加速后减速的分段特点，可通过一级和拟一级动力学方程的分段函数较好地拟合各处理土壤 Al 累积释放过程，且 R^2 均超 0.999 (表 3)。导致上述差异的原因主要是此前研究的对象是铝饱和强酸性土壤，而本研究中的土壤样品为经生物质炭和熟石灰改良后的土壤 ($pH > 5.8$)，相较于前者，本研究土壤 Al 释放过程前期存在其他的酸消耗途径 (如表面官能团质子化作用)，竞争驱动土壤 Al 活化的 H^+ ，而此前的研究缺少相关反应过程。动力学方程拟合结果说明，在研究区间内，土壤 Al 释放动力学由表面反应控制。在反应初期，土壤表面质子化过程与土壤固相 Al 竞争输入的 H^+ ，限制了 H^+ 向土壤 Al 活化反应位点的扩散过程。随着反应时间增加，质子化位点逐渐饱和，土壤表面羧基/羟基的质子化速率逐渐下降 (图 2)，参与 H^+/Al 转化的质子浓度增加，导致土壤固相 Al 加速释放。该结果也说明土壤表面官能团质子化速率快于土壤中 H^+ 驱动的 Al 释放过程，与此前研究结果^[29]一致。生物质炭处理土壤质子化位点更为丰富，导致其 Al 释放初期阶段维持时间较熟石灰处理长 16~28 min (表 3)。

在反应后期，随着土壤中质子化位点饱和，土壤表面高活性 Al (如有机结合态、羟基结合态) 扩散过程成为该阶段 Al 释放的限速步骤。拟一级动力学方程中 a_2 值可代表潜在活性 Al 位点总量， b_2 值为速率常数。除砖红壤外，各处理土壤 a_2 值与土壤潜在活性 Al 含量基本一致 (表 1 和表 3)。相较于熟石灰处理，稻草炭使红壤潜在活性 Al 含量及拟合方程 a_2 值分别降低 17.84% 和 7.77%。花生秸秆炭对土壤中潜在活性 Al 并无显著影响，甚至略微提高了拟合方程 a_2 值。生物质炭处理各土壤 Al 释放速率常数 b_2 较熟石灰处理低 14.81%~51.06%。这可能与生物质炭孔隙和静电作用抑制土壤 Al 扩散过程有关^[25]。由此可见，在此阶段，花生秸秆炭虽然降低了土壤表面 Al 扩散速率常数，但 Al 活化位点较多，因而难以降低土壤固相 Al 释放速率；而稻草炭则同时降低潜在活性 Al 含量和速率常数，进而显著降低了土壤固相 Al 释放速率。



注：实线为分段拟合结果。Note: The solid line represents the piecewise fitting result.

图 4 土壤 Al 累积释放量随反应时间的变化

Fig. 4 The change of cumulative Al release from soil over reaction time.

表 3 土壤 Al 释放动力学拟合结果

Table 3 Fitting results of soil Al release kinetics

土壤 Soil	处理 Treatment	一级动力学方程 First-order kinetic equation		T_1	拟一级动力学方程 Pseudo-first-order kinetic equation		R^2
		$q_t=a_1\cdot e^{(-b_1t)}$			$q_t=a_2\cdot (1-e^{(-b_2t)})$		
		a_1	b_1		a_2	b_2	
红壤 Red soil	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	0.143	-0.045	54.02	17.69	0.005 4	0.999 3
	Ca(OH)_2	0.101	-0.092	27.79	16.63	0.006 5	0.999 9
红壤 Red soil	稻草炭 Rice straw biochar	0.048	-0.101	35.91	14.95	0.005 8	0.999 7
	Ca(OH)_2	0.079	-0.147	19.38	16.21	0.007 1	0.999 7
赤红壤 Latosolic red soil	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	0.072	-0.058	62.42	12.52	0.004 6	0.999 9
	Ca(OH)_2	0.033	-0.103	41.32	11.98	0.005 4	0.999 9
砖红壤 Latosol	花生秸秆炭 Peanut straw biochar	0.052	-0.037	93.99	32.87	0.002 3	0.999 9
	Ca(OH)_2	0.167	-0.031	66.08	24.77	0.004 7	0.999 5

注：a1、a2、b1 和 b2 为常数； q_t 为在 t (min) 时土壤固相 Al 累积释放量 ($\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$)； T_1 为两模型适应性的临界点。Note: a1, a2, b1 and b2 are constants; q_t is the cumulative release of solid Al in the soil at t (min); T_1 represents the critical point of the adaptability of the two models.

3 结 论

在持续外源酸输入的动态酸化过程中, 生物质炭和熟石灰改良土壤的 Al 释放均呈现先加速后减速的分段特征。在反应前期, 土壤表面质子化等过程与土壤 Al 活化过程竞争 H^+ 。随着质子化位点逐渐消耗, 参与土壤 Al 活化的 H^+ 增加, 导致土壤 Al 释放速率加快。在此阶段, 生物质炭通过提升土壤酸缓冲性能, 减缓了土壤 Al 的释放, 且花生秸秆炭抑制效果优于稻草炭。随着土壤 pH 下降, 土壤潜在活性 Al 的扩散过程逐渐成为限速步骤。土壤 Al 的释放速率随潜在活性 Al 含量的降低而逐渐下降。此时, 稻草炭通过降低土壤潜在活性 Al 含量和 Al 扩散速率常数双重作用, 减缓土壤固相 Al 释放, 效果优于花生秸秆炭。因此, 在整个酸化过程中, 稻草炭抑制土壤 Al 释放的效果优于花生秸秆炭。综上, 未来如能兼顾土壤酸缓冲性能提升、潜在活性 Al 库降低和土壤空隙结构优化, 有望进一步提升外源酸输入情景下土壤固相 Al 释放的动力学稳定性, 减少酸化过程中土壤 Al 的释放。

参考文献 (References)

- [1] Munyaneza V, Zhang W, Haider S, et al. Strategies for alleviating aluminum toxicity in soils and plants[J]. *Plant and Soil*, 2024, 504(1): 167-190.
- [2] Ofon R, Thomas R H, Asiedu S K, et al. Aluminum in plant: Benefits, toxicity and tolerance mechanisms[J]. *Frontiers in Plant Science*, 2023, 13: 1085998.
- [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] Teng Y, Shen R F, Li J Y, et al. Current situation, research progress and key directions of soil acidification in cultivated land in China[J]. *Soils*, 2025, 57(6): 1219-1227. [滕应, 沈仁芳, 李九玉, 等. 中国耕地土壤酸化现状、研究进展与重点方向[J]. *土壤*, 2025, 57(6): 1219-1227.]
- [5] Guo J H, Liu X J, Zhang Y, et al. Significant acidification in major Chinese croplands[J]. *Science*, 2010, 327(5968): 1008-1010.
- [6] Zhu Q C, Liu X J, Hao T X, et al. Cropland acidification increases risk of yield losses and food insecurity in China[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 256: 113145.
- [7] Liu L J, Liu J H, Zhao H C, et al. Research progress on alleviation of soil acidification and aluminum phytotoxicity by biochar[J]. *Soils*, 2025, 57(4): 736-743. [刘立娟, 刘佳慧, 赵泓成, 等. 生物质炭改良酸性土壤及缓解植物铝毒害的研究进展[J]. *土壤*, 2025, 57(4): 736-743.]
- [8] Shi R Y, Ni N, Nkoh J N, et al. Biochar retards Al toxicity to maize (*Zea mays* L.) during soil acidification: The effects and mechanisms[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 719: 137448.
- [9] 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.]
- [10] Shi R Y, Hong Z N, Li J Y, et al. Mechanisms for increasing the pH buffering capacity of an acidic ultisol by crop residue-derived biochars[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2017, 65(37): 8111-8119.
- [11] 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.
- [12] Li J, Guo Y E, Niu Z X, et al. The kinetics and mechanisms of using cationic surfactants to reduce the dissolution of clay minerals[J]. *Clay Minerals*, 2025, 60(1): 84-93.
- [13] Rozalen M, Huertas F J, Brady P V. Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(13): 3752-3766.
- [14] Li K W, Shi Y, Nkoh J N, et al. Effect of coordination structure of aluminum on its activation from minerals and Oxisols during their acidification[J]. *Pedosphere*, 2024, 34(5): 916-928.

- [15] Heřmanská M, Voigt M J, Marieni C, et al. A comprehensive and consistent mineral dissolution rate database: Part II: Secondary silicate minerals[J]. *Chemical Geology*, 2023, 636: 121632.
- [16] Li J Y, Xu R K, Tiwari D, et al. Mechanism of aluminum release from variable charge soils induced by low-molecular-weight organic acids: Kinetic study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(11): 2755-2764.
- [17] Shi R Y, Li J Y, Jiang J, et al. Incorporation of corn straw biochar inhibited the re-acidification of four acidic soils derived from different parent materials[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(10): 9662-9672.
- [18] Li J Y, Wang N, Xu R K, et al. Potential of industrial byproducts in ameliorating acidity and aluminum toxicity of soils under tea plantation[J]. *Pedosphere*, 2010, 20(5): 645-654.
- [19] Zhou H Y, Xu M G, Cai Z J, et al. Quantitative analysis of driving-factors of soil acidification in Qiyang County, Hunan Province[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(8): 1400-1412. [周海燕, 徐明岗, 蔡泽江, 等. 湖南祁阳县土壤酸化主要驱动因素贡献解析[J]. *中国农业科学*, 2019, 52(8): 1400-1412.]
- [20] Hua H, Zhao Z J, Xu R K, et al. Effect of ferrollysis and organic matter accumulation on chromate adsorption characteristics of an Oxisol-derived paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 744: 140868.
- [21] Zhu M X, Jiang X, Ji G L. Investigation of time-dependent reactions of H^+ ions with variable and constant charge soils: A comparative study[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(1): 169-178.
- [22] Jin J Z, Liang Y, Wang M X, et al. Generic CD-MUSIC-eSGC model parameters to predict the surface reactivity of iron (hydr)oxides[J]. *Water Research*, 2023, 230: 119534.
- [23] Xiong J, Xu J L, Zhou M G, et al. Quantitative characterization of the site density and the charged state of functional groups on biochar[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(6): 2600-2608.
- [24] Vareda J P. On validity, physical meaning, mechanism insights and regression of adsorption kinetic models[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 376: 121416.
- [25] Yang C D, Liu J J, Lu S G. Pyrolysis temperature affects pore characteristics of rice straw and canola stalk biochars and biochar-amended soils[J]. *Geoderma*, 2021, 397: 115097.
- [26] Zeng L, Peng T J, Sun H J, et al. Dissolution process and mechanism of montmorillonite in oxalic acid and sulfuric acid media at various pH levels[J]. *Applied Clay Science*, 2024, 261: 107573.
- [27] Dahlgren R A, Walker W J. Aluminum release rates from selected Spodosol Bs horizons: Effect of pH and solid-phase aluminum pools[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(1): 57-66.
- [28] Wang D C, Jiang X, He J Z, et al. Kinetics of aluminum release in variable charge soils under H^+ and organic acids[J]. *Geochimica*, 2006, 35(6): 651-659. [王代长, 蒋新, 贺纪正, 等. H^+ 和有机酸对可变电荷土壤铝释放的动力学研究[J]. *地球化学*, 2006, 35(6): 651-659.]
- [29] 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.]

(责任编辑: 陈荣府)