

低分子量有机酸培养下几种层状硅酸盐矿物的变化^①

孔明明¹, 郑世学², 黄丽^{1*}, 刘凡¹

(1 华中农业大学农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070; 2 华中农业大学农业微生物学国家重点实验室, 武汉 430070)

摘要:以两种低分子量有机酸(草酸、柠檬酸), 三种层状硅酸盐矿物(高岭石、蒙脱石、伊利石)为材料, 研究加入不同浓度有机酸(0~0.500 mol/L)恒温振荡培养 3、7、15 天后, 各矿物的释硅(Si)量以及矿物结构的变化。研究表明: 随着培养时间的增加, 各浓度有机酸培养下高岭石和伊利石的释 Si 量在 15 天达到最大; 在矿物相同的情况下, 草酸培养体系大部分较相同浓度柠檬酸体系释放出的 Si 量高, Si 的释放量在 0.48~244.30 μg/ml (以 SiO₂ 计)之间; 随着有机酸浓度的升高, 各矿物 Si 的释放量均先升高后降低, 在有机酸种类和浓度相同的情况下, 蒙脱石释放出的 Si 量最高; 随着有机酸浓度的升高, 蒙脱石 X 射线衍射(XRD)图谱中特征峰的强度依次减弱, 且草酸较柠檬酸作用效果显著, 高岭石和伊利石的则无明显变化。

关键词:低分子量有机酸; 层状硅酸盐矿物; 培养; Si 的释放量; XRD 图谱

中图分类号: S153

低分子量有机酸在根际土壤中广泛存在, 现已检测出土壤中主要的低分子量有机酸有柠檬酸、草酸、苹果酸、酒石酸、乙酸、水杨酸和乳酸等^[1]。它们主要来源于动植物残体的分解、植物根系的分泌、微生物的合成以及施入土壤有机物的转化^[2]。植物在生长过程中, 在根际分泌草酸、酒石酸和柠檬酸等低分子量有机酸可以促使土壤原生矿物(包括钾长石、白云母、黑云母、金云母等)晶格中的无效钾(K)逐渐转变为可以被植物吸收利用的 K 素^[3-4]。土壤中微生物分泌的低分子量有机酸可以破坏土壤中钾长石和黑云母的晶格结构, 释放出其中的 K 和 Si 等元素^[5-8]。草酸、柠檬酸等低分子量有机酸可有效活化白云母、伊利石中的结构性 K, 对长石类矿物也有一定的溶解作用^[9-10], 高岭石在柠檬酸的作用下能显著促进其 Al、Si 的释放, 且 Al、Si 的释放能力随柠檬酸浓度的增加而增强, 而矿物结构基本无变化^[11]。有研究报道, 蒙脱石经盐酸、硫酸等无机酸处理后, 导致 Si、Al 等离子溶出, 其物化性能和结构发生了变化, 矿物呈现转化趋势^[12-13]。

目前, 低分子量有机酸对矿物破坏作用的研究多侧重于原生矿物, 对次生矿物的研究报道较少, 研究重点集中在矿物中 K、Si、Al 等元素释放量和释放速

率方面^[11,14-16]。高岭石、蒙脱石、伊利石是土壤中典型的层状硅酸盐矿物, 根际中广泛存在的有机酸会不同程度地影响它们的演化过程、根际土壤性质和元素释放。因此, 研究低分子量有机酸对层状硅酸盐矿物的风化破坏作用, 对揭示土壤矿物转化规律、改善根际土壤环境质量和提高生产力都具有重要意义。

本文拟从低分子量有机酸对层状硅酸盐矿物中元素的溶出和矿物结构变化两方面入手, 通过培养实验, 研究两种低分子量有机酸(草酸、柠檬酸)的种类、浓度和培养时间对 3 种层状硅酸盐矿物(高岭石、蒙脱石、伊利石)释 Si 量的影响, 以及培养实验前后矿物的变化。为根际土壤环境变化与元素迁移、土壤矿物风化与层状硅酸盐矿物的转化研究提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料

购买高岭石(上海奉贤奉诚试剂厂)、钙基蒙脱石(浙江三鼎公司)、伊利石(陕西咸阳宏发建材厂)。3 种矿物利用沉降法提取 <2 μm 的胶体, 用去离子水和 95% 酒精洗至无 Cl⁻, 低温下烘干, 研磨过 100 目筛(0.15 mm), 保存备用。有机酸试剂为分析纯草酸和

基金项目: 国家自然科学基金项目(40971143)和中央高校基本科研业务费专项基金(2008XCX009)资助。

* 通讯作者(daisyh@mail.hzau.edu.cn)

作者简介: 孔明明(1987—), 女, 湖北钟祥人, 硕士研究生, 主要从事土壤化学方面的研究。E-mail: kmmhbpu@163.com

柠檬酸, 实验用水为超纯水。

1.2 方法

分别配制浓度为 0(CK)、0.025、0.050、0.100、0.250、0.500 mol/L 的草酸和柠檬酸溶液^[16] 吸取 20 ml 上述各浓度溶液分别加入盛有 0.2 000 g 供试矿物胶体的 50 ml 离心管中, 在 25°C 分别振荡(200 r/min)培养 3、7、15 天。培养实验结束后, 离心(9 000 r/min)15 min, 上清液过 0.45 μm 微孔滤膜, 测定溶液中的可溶性 Si 含量。培养后的矿物用超纯水洗至电导 20 μS/cm 以下, 低温下烘干, 研磨过 100 目筛(0.15 mm), 进行 X 射线衍射(XRD)分析。实验均设置 3 次重复。

上清液中矿物释放的可溶性 Si(以 SiO₂ 计)采用硅钼蓝分光光度法测定^[17]。

培养后矿物样品用 XRD(Bruker D8 Advance 型)分析, 采用粉末压片法。测试条件为: CuKα(λ = 0.154 06 nm)辐射, 测试电压 40 kV, 电流 40 mA, 步进扫描, 速度为 10°/min, 步长 0.01°, 扫描范围为 3°~85°。

矿物样品比表面积(SSA)测定用 Quantachrome Autosorb-1 型比表面仪。工作条件为: 样品重量 100 mg, 预处理脱气温度 80°C, 脱气时间 3~5 h, 吸附质 N₂(>99.99%), 载气 H₂(>99.99%), N₂: H₂ = 1:4。

2 结果与讨论

2.1 不同培养时间下矿物释 Si 量的变化

供试矿物分别用不同浓度的草酸、柠檬酸溶液培养 3、7、15 天。随着培养时间的增加, 草酸培养下高岭石的释 Si 量(以 SiO₂ 计)有上升趋势(图 1A), 在培养 15 天时释 Si 量达到最大, 按草酸浓度由低到高释 Si 量依次为 1.83、65.17、74.95、90.58、106.95、

104.21 μg/ml, 高岭石 7、15 天的释 Si 量分别是 3 天的 2.04~2.27、2.71~3.65 倍; 在草酸浓度分别为 0.025、0.050 mol/L 时, 蒙脱石的释 Si 量随着时间的增加而增大(图 2A), 蒙脱石 7、15 天的释 Si 量分别是 3 天的 1.63~1.68、1.80~1.86 倍; 在草酸浓度分别为 0.100、0.250、0.500 mol/L 时, 随着培养时间增加, 7 天时蒙脱石的释 Si 量最大, 分别为 237.18、217.70、166.51 μg/ml; 随着草酸浓度的升高, 伊利石的释 Si 量随着培养时间的增加而增大(图 3A), 伊利石 7、15 天的释 Si 量分别是 3 天的 1.28~1.37、1.42~1.53 倍。在柠檬酸浓度分别为 0.025、0.050、0.100、0.250 mol/L 时, 随着培养时间增加, 高岭石、蒙脱石、伊利石的释 Si 量变大(图 1B、图 2B、图 3B), 柠檬酸浓度为 0.500 mol/L 时, 高岭石、蒙脱石、伊利石培养 3、7、15 天, 释 Si 量分别介于 0.48~2.44、12.00~18.62、0.68~1.99 μg/ml, 与 CK 相近。

2.2 不同浓度有机酸培养下矿物释 Si 量的变化

供试矿物分别用不同浓度的草酸、柠檬酸培养 3、7、15 天(图 1~3)。草酸培养体系中, 培养 3 天后, 高岭石和伊利石的释 Si 量随着草酸浓度的升高而增大, 最大释 Si 量分别为 38.52、37.07 μg/ml; 在草酸浓度为 0.250 mol/L 时, 蒙脱石达到 171.68 μg/ml 的最大释 Si 量。培养 7 天后, 高岭石的释 Si 量与培养 3 天后的变化趋势相同, 最大释 Si 量升高为 78.51 μg/ml; 蒙脱石和伊利石的释 Si 量呈先升高后降低的趋势, 分别在草酸浓度为 0.100、0.250 mol/L 达到最大释 Si 量 237.18、49.69 μg/ml。培养 15 天后, 3 种矿物释 Si 量均呈先升高后降低的趋势。在草酸浓度为 0.250 mol/L 时, 高岭石和伊利石的释 Si 量达到最大; 浓度相同的情况下, 蒙脱石的释 Si 量在 3 种

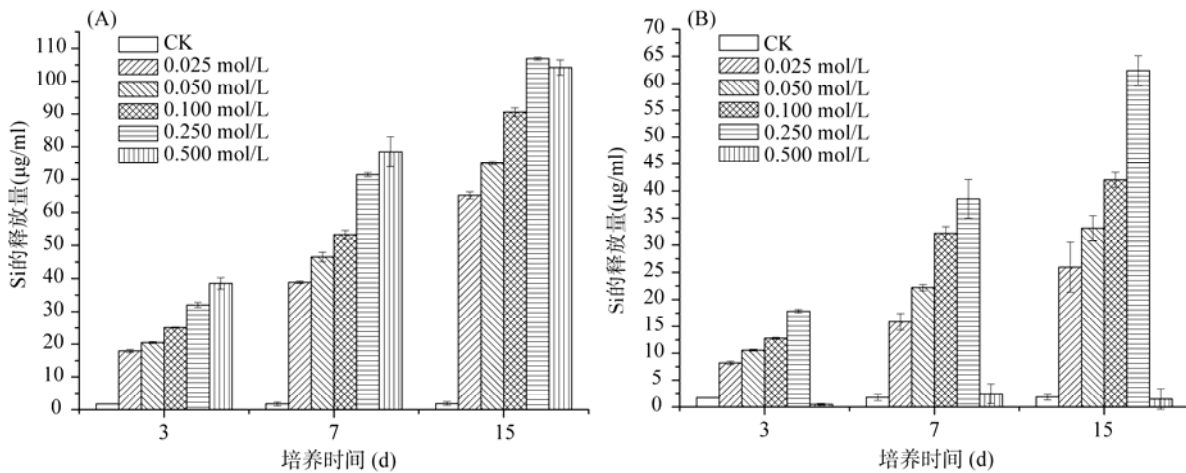


图 1 有机酸培养下高岭石的释 Si 量(A: 草酸, B: 柠檬酸)

Fig. 1 Si release of kaolinite cultivated by organic acid (A: oxalic acid, B: citric acid)

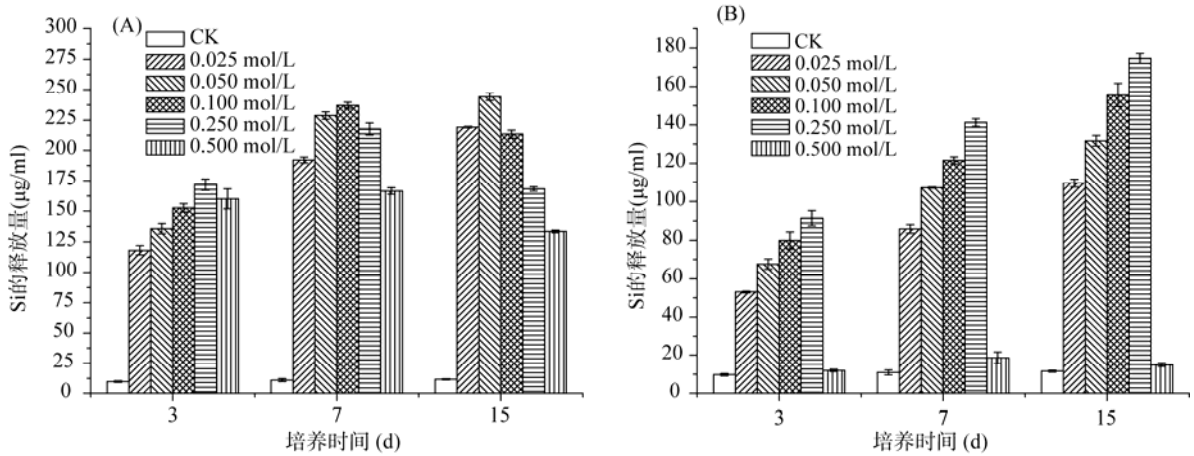


图 2 有机酸培养下蒙脱石的释 Si 量(A: 草酸, B: 柠檬酸)

Fig. 2 Si release of montmorillonite cultivated by organic acid (A: oxalic acid, B: citric acid)

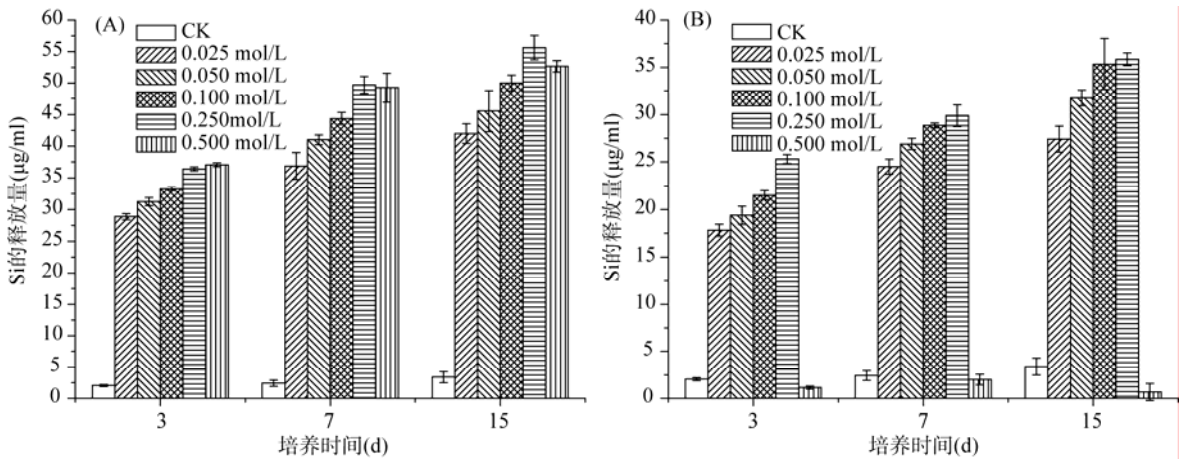


图 3 有机酸培养下伊利石的释 Si 量(A: 草酸, B: 柠檬酸)

Fig. 3 Si release of illite cultivated by organic acid (A: oxalic acid, B: citric acid)

层状硅酸盐矿物中最高, 在 0.050 mol/L 草酸培养下最高可达 244.30 µg/ml; 3 种矿物上清液中 Si 含量依次是: 蒙脱石 > 高岭石 > 伊利石。

在不同浓度柠檬酸中培养 3、7、15 天后, 3 种矿物的释 Si 量变化趋势相同: 随着柠檬酸浓度的升高呈先升高后降低的趋势, 均在柠檬酸浓度为 0.025 mol/L 时达到最大释 Si 量。培养 15 天后, 3 种矿物最大释 Si 量分别为 62.36、174.63、35.85 µg/ml; 在浓度为 0.500 mol/L 时, 3 种矿物释 Si 量均与 CK 相近(0.68 ~ 15.00 µg/ml)。相同的条件下, 柠檬酸促使 3 种矿物释放 Si 的能力弱于草酸, 柠檬酸培养体系的释 Si 量约是草酸体系的 1.29% ~ 98.04%。

有机酸培养结果(图 1 ~ 3)表明, 草酸较柠檬酸对矿物破坏作用更强, 这与有机酸解离常数(pKa)有关。草酸的解离常数(pKa₁ = 1.23、pKa₂ = 4.19)小于柠檬酸的(pKa₁ = 3.14、pKa₂ = 4.77、pKa₃ = 6.39)^[18], 解离

常数越小, 释放出 H⁺的能力越强。随着有机酸浓度升高, 溶液中 H⁺浓度变大, 会导致矿物释放的 Si 量增大, 然而上清液中 Si 的浓度出现了升高后又降低的现象, 这可能由于矿物所溶蚀出的部分 Si 形成了 Si(OH)₄ 沉淀^[19], 这一结果在 0.500 mol/L 柠檬酸培养中表现最为明显。

2.3 有机酸对矿物结构的影响

经各浓度草酸培养 15 天后, 高岭石 XRD 图谱中的 d₍₀₀₁₎(0.710 nm)和 d₍₀₂₁₎(0.356 nm)衍射峰的强度有一定下降, 峰强的减弱与有机酸浓度无相关性(图 4A); 柠檬酸溶液处理后高岭石 XRD 图谱与草酸处理后的结果相反, d₍₀₀₁₎、d₍₀₂₁₎衍射峰强度随柠檬酸浓度升高而变强, 但在 0.250 mol/L 浓度时, 特征峰强度较其他各浓度的弱(图 4B); 0.500 mol/L 草酸培养后高岭石的比表面积由培养前的 26.82 m²/g 增大到 61.35 m²/g。伊利石经草酸、柠檬酸处理 15 天后的

XRD 图谱也与高岭石有相同的变化趋势, 各个浓度草酸处理后伊利石的衍射峰 $d_{(002)}$ (0.994 nm)、 $d_{(021)}$ (0.446 nm)、 $d_{(034)}$ (0.256 nm)强度变弱(图 5A), 伊利石经柠檬酸处理后, $d_{(002)}$ 衍射峰强度变强, $d_{(034)}$ 衍射峰强度变弱(图 5B); 0.500 mol/L 草酸处理后伊利石比表面积由培养前的 12.29 m²/g 增大到 17.08 m²/g。

蒙脱石经草酸溶液培养 15 天后各衍射峰(图 6)峰强有不同程度的减弱, 且有新的峰生成。 $d_{(001)}$ (1.515 nm)衍射峰强度随着草酸溶液浓度上升而明显得降低, $d_{(004)}$ (0.504 nm)和 $d_{(113)}$ (0.303 nm)衍射峰强度逐渐减弱直至消失, 蒙脱石经盐酸、硫酸等无机酸处理后有相似的变化^[12-13]。草酸处理后蒙脱石的 XRD 图谱中出现了草酸钙 $d_{(-101)}$ (0.586 nm)、 $d_{(020)}$ (0.362 nm) 两个衍射峰(图 6 中小图); 柠檬酸培养蒙脱石 15 天,

其 $d_{(004)}$ 衍射峰逐渐消失, $d_{(001)}$ 和 $d_{(113)}$ 衍射峰峰强有所下降(图 7)。蒙脱石经 0.500 mol/L 草酸处理后比表面积由培养前的 66.94 m²/g 增大到 294.60 m²/g。

3 种矿物经有机酸培养后, 蒙脱石的 XRD 图谱变化最大, 其释 Si 量也最高, 这一结果与矿物自身结构有关。3 种矿物中, 蒙脱石的比表面积最大(66.94 m²/g), 高岭石次之(26.82 m²/g), 伊利石最小(12.29 m²/g)。蒙脱石特殊的膨胀性结构, 使得 H⁺易于进入层间与其层间阳离子发生交换^[19], 高岭石较伊利石与 H⁺有更大的接触面积。0.500 mol/L 草酸培养 15 天后, 蒙脱石、高岭石、伊利石比表面积依次增大 4.40、2.29、1.39 倍, 这可能由于有机酸浸出矿物结构中的阳离子, 使矿物颗粒均带上负电荷。颗粒之间这种同性电荷排斥力的存在导致原来粗大的矿物集

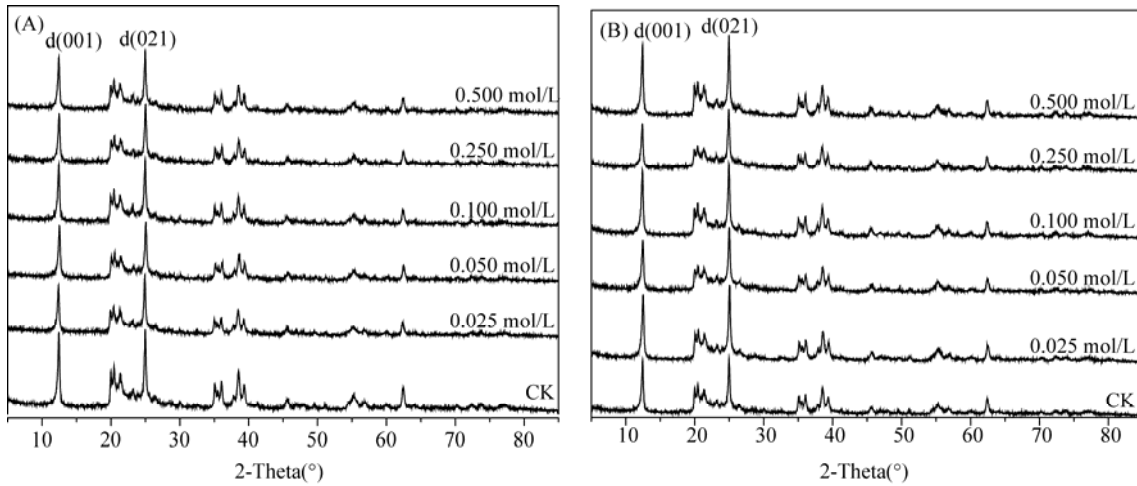


图 4 高岭石在不同浓度的草酸、柠檬酸培养 15 天后的 XRD 图谱(A: 草酸, B: 柠檬酸)
Fig. 4 XRD patterns of kaolinite cultivated by different concentrations of oxalic acid or citric acid for 15 days (A: oxalic acid, B: citric acid)

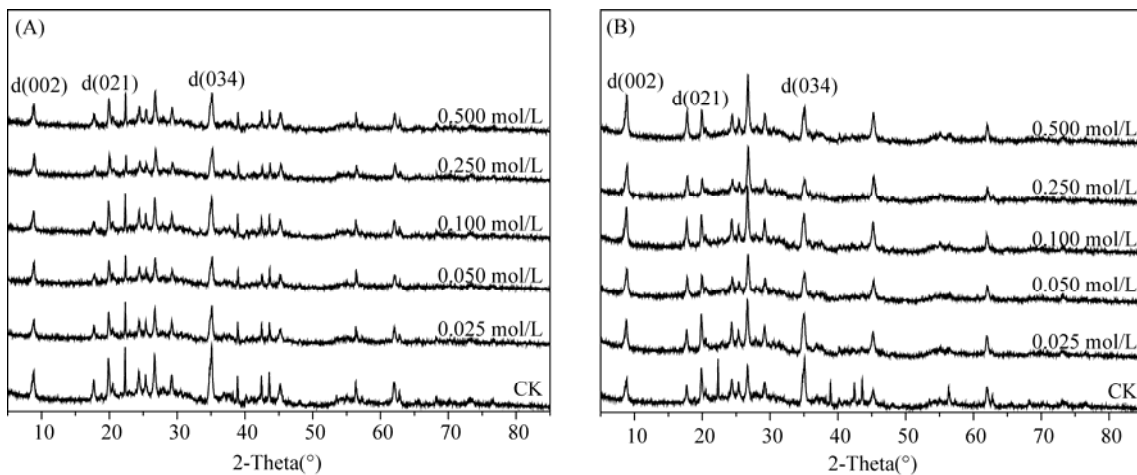


图 5 伊利石在不同浓度的草酸、柠檬酸培养 15 天后的 XRD 图谱(A: 草酸, B: 柠檬酸)
Fig. 5 XRD patterns of illite cultivated by different concentrations of oxalic acid or citric acid for 15 days (A: oxalic acid, B: Citric acid)

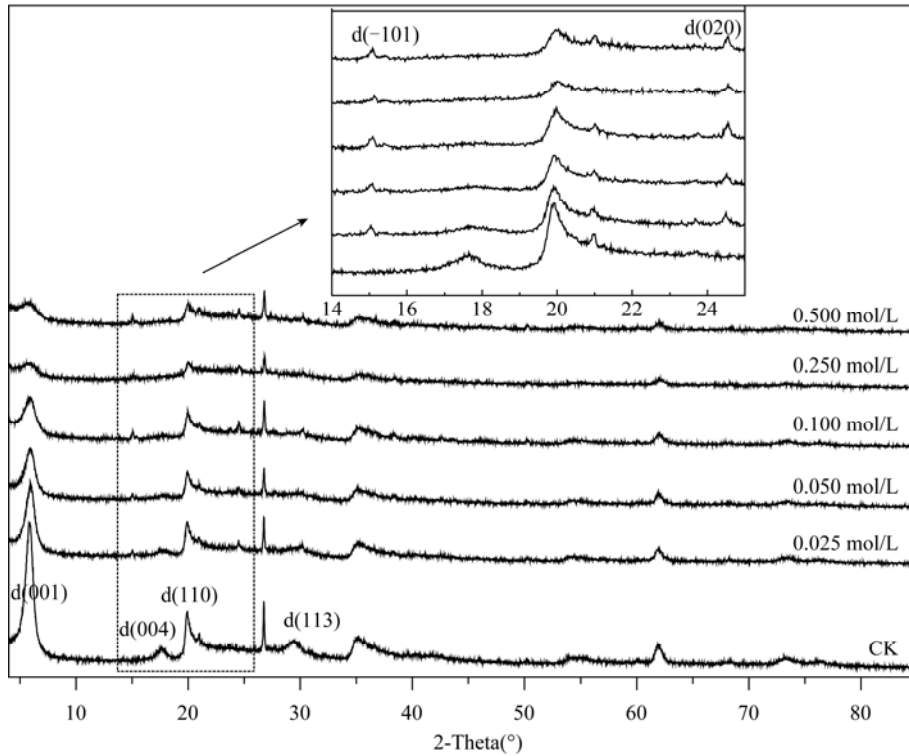


图 6 蒙脱石在不同浓度草酸培养 15 天后的 XRD 图谱(虚线框放大为小图)
 Fig. 6 XRD patterns of montmorillonite cultivated by different concentrations of oxalic acid for 15 days

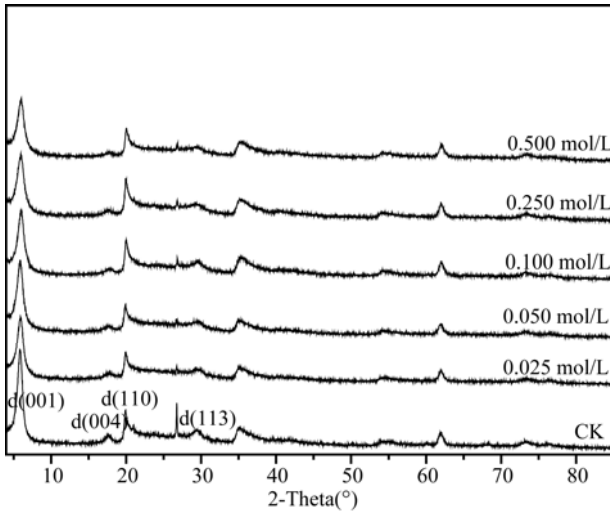


图 7 蒙脱石在不同浓度柠檬酸培养 15 天后的 XRD 图谱
 Fig. 7 XRD patterns of montmorillonite cultivated by different concentrations of citric acid for 15 days

合体逐渐解体, 变成更细、更薄的颗粒集合体, 比表面积增大^[12]。

蒙脱石经草酸溶液培养 15 天后有草酸钙的特征峰出现(图 6 中小图), 随着草酸浓度的升高, 草酸解离出的 H⁺ 增加, 大量的 H⁺ 进入钙基蒙脱石层间与 Ca²⁺ 等发生交换, 交换出的 Ca²⁺ 可能会与溶液中草酸根、晶格中释放出来的硅酸根形成草酸钙^[20]、硅

酸钙沉淀^[19], 沉淀的形成影响了溶液中 Ca²⁺、草酸根离子、硅酸根离子等的溶解平衡, 使蒙脱石中更多的 Ca²⁺、Si 释放出来, 从而破坏矿物。草酸培养矿物释放出来的 Si 量总体较低, 形成的硅酸钙沉淀很少, 柠檬酸培养后矿物的 XRD 图谱中也未检测到硅酸钙的特征峰。

3 结论

(1) 高岭石、蒙脱石、伊利石经草酸和柠檬酸溶液恒温振荡培养 3、7、15 天后, 蒙脱石的释 Si 量是 3 种层状硅酸盐矿物中最高的, 且草酸的作用强于柠檬酸。

(2) 蒙脱石经草酸处理 15 天后, 矿物结构发生了较大变化, d₍₀₀₁₎ 衍射峰峰强随有机酸浓度增加而明显减弱, d₍₀₀₄₎ 和 d₍₁₁₃₎ 衍射峰强度逐渐减弱直至消失, 且有草酸钙生成, 蒙脱石呈现转化趋势。

(3) 有机酸作用后 3 种矿物的比表面积均增大, 依次是蒙脱石(4.40 倍) > 高岭石(2.29 倍) > 伊利石(1.39 倍)。

参考文献:

[1] Lundegard PD, Kharaka YK. Distribution and occurrence of organic acids in subsurface water // Pittman ED, Lewan

- MB. Organic Acids in Geological Processes[M]. Berlin:Springer-Verlag, 1994, 40–69
- [2] 丁永祯, 李志安, 邹碧. 土壤低分子量有机酸及其生态功能[J]. 土壤, 2005, 37 (3): 243–250
- [3] 梁成华, 魏丽萍, 罗磊. 土壤固钾与释钾机制研究进展[J]. 地球科学进展, 2002, 17 (9): 679–684
- [4] Hinsinger P, Elsass F, Jaillard B. Root-induced irreversible transformation of a trioctahedral mica in the rhizosphere of rape[J]. Journal of Soil Science, 1993, 44: 535–545
- [5] Buss HL, Lüttge A, Brantley SL. Etch pit formation on iron silicate surfaces during siderophore-promoted dissolution[J]. Chemical Geology, 2007, 240: 326–342
- [6] Sheng XF, He LY. Solubilization of potassium-bearing minerals by a wild-type strain of *Bacillus edaphicus* and its mutants and increased potassium uptake by wheat[J]. Canadian Journal Microbiology, 2006, 52: 66–72
- [7] Song W, Ogawa N, Oguchi CT, Hatta T, Matsukura Y. Effect of *Bacillus subtilis* on granite weathering: A laboratory experiment[J]. Catena, 2007, 70: 275–281
- [8] 仇刚, 何琳燕, 陈亮, 赵飞, 黄智, 盛下放. 一株分解硅酸盐矿物芽孢杆菌的筛选及其生物学特性研究[J]. 土壤, 2009, 41(4): 676–679
- [9] 王东升, 王君. 低分子量有机酸作用下土壤矿物钾释放机制[J]. 辽宁工程技术大学学报, 2009, 28(增刊): 259–261
- [10] Berner RA, Holdren GR. Mechanism of feldspar weathering: Observations of feldspars from soil[J]. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 1979, 43: 1 173–1 186
- [11] 胡华锋, 王兴祥, 介晓磊, 李清曼. 柠檬酸对高岭石中铝、硅释放的影响[J]. 华南农业大学学报, 2007, 28(2): 9–12
- [12] 钟山, 孙世群, 陈天虎, 彭书传. 盐酸酸溶对蒙脱石结构的影响[J]. 硅酸盐学报, 2006, 34(9): 1 162–1 166
- [13] 唐洪明, 黄小琼, 袁续祖, 陈耀礼. 蒙脱石与酸反应固相变化实验研究[J]. 西南石油学院学报, 2006, 28(3): 41–43
- [14] 徐仁扣, 季国亮, 蒋新. 低分子量有机酸对高岭石中铝释放的影响[J]. 土壤学报, 2002, 39(3): 334–340
- [15] Wang X, Li Q, Hu H, Zhang T, Zhou Y. Dissolution of kaolinite induced by citric, oxalic, and malic acids[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 290: 481–488
- [16] 王静婷, 姚芬, 李福春, 关雪晴, 吴昊, 杨超光, 李学林. 草酸和酒石酸促进花岗岩中钾释放的实验研究[J]. 土壤通报, 2011, 42(2): 320–324
- [17] 国家环境保护总局, 水和废水监测分析方法编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 3 版. 中国环境科学出版社, 1989: 343–344
- [18] Strobel BW. Influence of vegetation on low-molecular-weight carboxylic acids in soil Solution—a review[J]. *Geoderma*, 2001, 99: 169–198
- [19] 徐冰青, 唐洪明, 张烈辉. 蒙脱石与土酸、氟硼酸反应实验研究[J]. 石油与天然气化工, 2007, 36(4): 328–334
- [20] 谌书, 刘丛强, 连宾. 一株黑曲霉对磷矿的风化作用[J]. 矿物学报, 2009, 29(1): 103–108

Changes of Phyllosilicates Cultivated by Low-molecular-weight Organic Acids

KONG Ming-ming¹, ZHENG Shi-xue², HUANG Li^{1*}, LIU Fan¹

(1 Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2 State Key Laboratory of Agricultural Microbiology, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: Si release and structure changes of three phyllosilicates (kaolinite, montmorillonite, illite) were investigated after being batch cultivated by two kinds of organic acid (oxalic acid and citric acid) under different concentrations (0 – 0.500 mol/L) at 25 °C. Results indicated that with the increase of time Si release from kaolinite and illite reached the maximum amount after cultivation by organic acid under different concentrations for 15d. The release amount of Si from phyllosilicates in organic acid was between 0.48 and 244.30 μg/ml (SiO₂) and higher in oxalic acid treatment than that in citric acid. Si release from each phyllosilicate decreased with the increase of organic acid concentration. The release amount of Si was most from montmorillonite compared with other phyllosilicates with the same concentration of organic acids. With the increase of organic acid concentration, the characteristic peak intensities of montmorillonite in X-ray diffraction (XRD) pattern decreased successively and more remarkable in oxalic acid treatment than in citric acid, while there were no obvious changes in cultivated kaolinite and illite.

Key words: Low-molecular-weight organic acids, Phyllosilicates, Cultivation, Si release, XRD pattern