

不同浓度草酸对酸沉降下高岭石的溶解作用

胡华锋^{1,2}, 冯广鹏¹, 王兴祥², 介晓磊³, 李清曼⁴

(1 郑州牧业工程高等专科学校 畜牧工程系, 河南 郑州 450011; 2 中国科学院 南京土壤研究所, 江苏 南京 210008;
3 黄淮学院 生物工程系, 河南 驻马店 463000; 4 中国科学院 水生生物研究所, 湖北 武汉 430072)

摘要:采用间歇法,模拟研究酸沉降高岭石在草酸溶液中的长期溶解效应. 结果表明:草酸能显著促进高岭石的溶解,且草酸对高岭石的溶解能力随其浓度的升高而增强;相对于柠檬酸,草酸作用下,高岭石 Al^{3+} 和 Si^{4+} 开始趋于同步释放的时间较晚,呈现 Al^{3+} 的先行释放. 同柠檬酸和无机酸作用下的高岭石溶解速率相比,草酸作用下的高岭石溶解速率较高,并较无机酸高 1 个数量级左右;且在本研究浓度范围内,草酸对高岭石的溶解速率并未呈现对草酸浓度的饱和性,而呈现对其浓度的线性增长.

关键词:高岭石; 草酸; 同步性; 溶解速率
中图分类号:S153.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-411X(2013)02-0158-04

Dissolution of Acid-Eluviated Kaolinite Induced by
Different Concentrations of Oxalic Acid

HU Huafeng^{1,2}, FENG Guangpeng¹, WANG Xingxiang², JIE Xiaolei³, LI qingman⁴

(1 Department of Animal Husbandry Engineering, Zhengzhou College of Animal Husbandry Engineering, Zhengzhou 450011, China; 2 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China;
3 Department of Biological Engineering, Huanghuai University, Zhumadian 463000, China;
4 Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)

Abstract:Experiments were conducted to investigate the long-time dissolution effect of acid-eluviated kaolinite with batch method in oxalic acids solution. The results showed oxalic acids enhanced significantly Al^{3+} and Si^{4+} release from kaolinite, compared with deionised water, and release of Al^{3+} and Si^{4+} from kaolinite increased with concentration of oxalic acids. The time of dissolution stoichiometry of kaolinite in the oxalic acids solution was later than the citric acids, and preferential Al^{3+} -release was observed initially and after reaction anaphase, Al^{3+} and Si^{4+} showed stoichiometric release. The rate of kaolinite dissolution obtained in oxalic acid solution was almost one order of magnitude as large as that of inorganic acid, and which was higher than the citric acids, and dissolution rare did not reach saturation under the studied concentration of oxalic acids noted in this study, the dissolution rate presented an increasing character of linearity with the concentration of citric acids.

Key words:kaolinite; oxalic acid; stoichiometry; dissolution rate

高岭石是热带亚热带土壤的主要硅酸盐矿物. 酸性环境中,高岭石能释放致酸铝离子^[1-2]. 目前,我国南方土壤酸化有加剧趋势^[3]. 而土壤中存在低相对分子质量有机酸能导致高岭石释放铝离子及其

他阳离子^[4],从而有可能引起土壤进一步酸化.南方广大地区是我国酸沉降的重污染区.草酸是土壤中存在的主要低相对分子质量有机酸,关于草酸对酸沉降下高岭石的长期溶解作用研究鲜见报道.本文采用间歇法(Batch method),模拟研究室温下草酸对酸沉降高岭石的长期溶解效应,研究结果对深入了解我国南方土壤酸化加剧的本质具有重要理论和实践意义.

1 材料与方法

1.1 高岭石的制备

制备方法参见文献[5].

1.2 试验方法

按照文献[6]的方法准备8个反应器,然后分别

放入3.00 g高岭石,再分别加入0(CK)、20、100、500、1 000、5 000、10 000和20 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸溶液300 mL,然后依照文献[6]的方法制备待测液并测定其 Al^{3+} 、 Si^{4+} 含量.

2 结果与分析

2.1 草酸对高岭石 Al^{3+} 、 Si^{4+} 释放影响

图1示草酸高岭石反应液中 Al^{3+} 、 Si^{4+} 浓度与反应时间的关系.由图1A和图1B可知,去离子水(CK)和20 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸反应液中,高岭石的溶解度极低,因为高岭石与去离子水和20 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸反应936 h后,几乎检测不到 Al^{3+} 和 Si^{4+} ;而随着草酸浓度的提高,反应液中 Al^{3+} 、 Si^{4+} 浓度显著升高,表明草酸对高岭石的溶解能力增强.

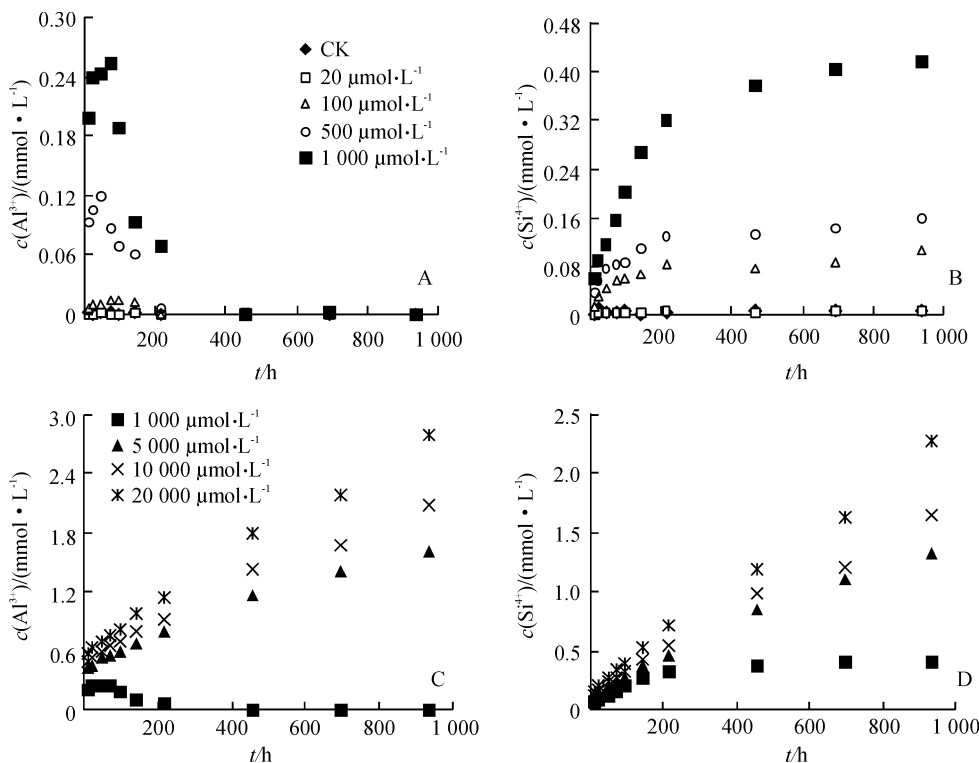


图1 不同浓度草酸对高岭石 Al^{3+} 、 Si^{4+} 的溶解

Fig. 1 Dissolution kinetics of Al^{3+} and Si^{4+} from kaolinite in different concentration of oxalic acids

在100、500和1 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸与高岭石反应液中, Al^{3+} 浓度随反应时间的推移,呈现先升后降的抛物线状态,而 Si^{4+} 浓度却随反应时间的推移呈现上升趋势,直至平衡.在5 000、10 000和20 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸与高岭石反应液中,草酸对高岭石 Al^{3+} 、 Si^{4+} 的溶解能力随草酸浓度的升高及反应时间的延续而提高.这与柠檬酸对高岭石 Al^{3+} 、 Si^{4+} 的溶解性相似^[5],均是随浓度的增加而提高.草酸与柠檬酸对高岭石溶解性差异主要表现在:1 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸作用下,反应液中的 Al^{3+}

浓度下降先于柠檬酸,这可能是由于草酸作用下,反应液中的 H^{+} 和酸根离子比柠檬酸减少得快.检测结果显示,1 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸反应液初始酸度($\text{pH} = 3.25$)低于草酸($\text{pH} = 3.00$),而936 h后,柠檬酸反应液的酸度($\text{pH} = 3.83$)却高于草酸($\text{pH} = 4.78$);且草酸作用下,高岭石能释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,而 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 能与草酸根发生络合反应,从而加速了草酸根的减少,导致了上述现象的发生.20 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸同柠檬酸一样也没能促进高岭石的溶解,而当草酸浓度大于20 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$

时,其对高岭石的溶解能力却高于柠檬酸,例如,20 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸与高岭石反应 936 h 后,其反应液中的 Al^{3+} 和 Si^{4+} 浓度分别为 2 806 和 2 273 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,而柠檬酸反应液中 Al^{3+} 和 Si^{4+} 浓度分别为 945 和 1 011 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$,分别是草酸反应液中的 33.68% 和 44.48%.

2.2 高岭石溶解的同步性

通常,硅酸盐矿物溶解同步性可通过反应液中 $c(\text{Al}^{3+})/c(\text{Si}^{4+})$ 与反应时间的函数关系,对比矿物 $c(\text{Al}^{3+})/c(\text{Si}^{4+})$ 获悉. 矿物溶解同步性与矿物组成、反应装置设计、有机酸浓度及反应液 pH 等因素都有关. 由图 2 可知,5 000、10 000、20 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸与高岭石作用 456 h 后, Al^{3+} 和 Si^{4+} 开始趋于同步释放;而 1 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸作用下,96 h 后,高岭石开始趋于同步溶解,但 144 h 后,又变成非同步溶解.

在 1 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的草酸反应液中,反应 12 h 后,反应液中 $c(\text{Al}^{3+})/c(\text{Si}^{4+})$ 是 4.55,而反应 936 h 后,却降低为 0.004. 这一现象表明:高岭石反应初期释放的铝可能部分来自于表面吸附的铝而非全部溶解的铝;而随后溶解又趋于同步,表明高岭石表面吸附的铝很少,当溶出 Si^{4+} 较多时,可以忽略其含量;144 h 后,高岭石溶解又趋于非同步,可能是因为反应后期,溶液中 Al^{3+} 生成次生富 Al^{3+} 沉积相或被高岭石表面重新吸附而致.

与柠檬酸作用于高岭石相比^[5],草酸作用下,高岭石趋于同步溶解的时间迟于柠檬酸,且在反应开始时,柠檬酸反应液中 $c(\text{Al}^{3+})/c(\text{Si}^{4+})$ 小于草酸. 例如,20 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸与高岭石反应 12 h 后,

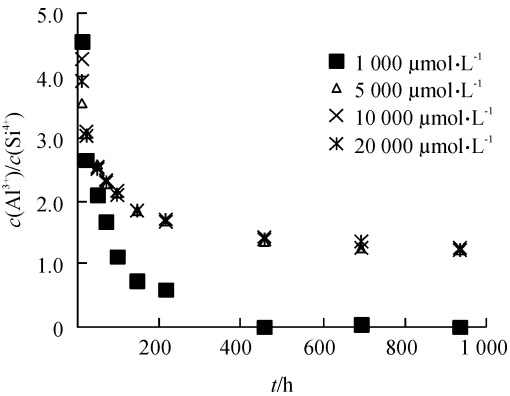


图 2 高岭石溶解的同步性

Fig.2 Stoichiometry of kaolinite dissolution in oxalic acids

反应液中 $c(\text{Al}^{3+})/c(\text{Si}^{4+})$ 是 1.48,而草酸反应液中为 3.92. 通过上述分析获悉,反应液中的铝来源于高岭石表面吸附和溶解释放,且溶解释放的可溶性铝是主要的;再由柠檬酸和草酸的解离常数 ($K_{\text{Al}} = 7.4 \times 10^{-4}$ 和 $K_{\text{Al}} = 5.9 \times 10^{-2}$)^[7] 可以获悉,在相同浓度时,草酸溶液中的 H^{+} 及酸根离子浓度均高于柠檬酸,因此相同浓度情况下,草酸反应液中的铝就多于柠檬酸,而草酸反应液中高岭石表面的交换性铝又少于柠檬酸^[8],从而导致了上述现象的出现.

2.3 高岭石的溶解速率

高岭石的溶解速率也是受表面反应机制控制. 由图 1C 和图 1D 可知,在反应 48 ~ 216 h 内,5 000、10 000 和 20 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸高岭石反应液中, Al^{3+} 、 Si^{4+} 的浓度皆随反应时间的推移呈线性上升;1 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸作用下,在反应 48 ~ 216 h 内,高岭石 Si^{4+} 也呈线性释放. 因此可根据初始速率法^[9-10],求出动力学方程,计算溶解速率(表 1).

表 1 草酸作用下高岭石 Al^{3+} 和 Si^{4+} 的溶解速率¹⁾

Tab.1 Al^{3+} and Si^{4+} release rates from kaolinite induced by oxalic acids

$c(\text{草酸})/$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	Al^{3+}			Si^{4+}		
	动力学方程	R^2	溶解速率/ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	动力学方程	R^2	溶解速率/ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)
1 000			...	$y = 1.21 \times 10^{-3}x + 0.073\ 2$	0.962\ 1**	1.24×10^{-12}
5 000	$y = 1.64 \times 10^{-3}x + 0.434\ 5$	0.993\ 6**	1.69×10^{-12}	$y = 1.61 \times 10^{-3}x + 0.125\ 2$	0.996\ 8**	1.66×10^{-12}
10 000	$y = 1.93 \times 10^{-3}x + 0.511\ 7$	0.993\ 8**	1.99×10^{-12}	$y = 1.92 \times 10^{-3}x + 0.142\ 2$	0.996\ 5**	1.98×10^{-12}
20 000	$y = 2.74 \times 10^{-3}x + 0.565\ 8$	0.995\ 2**	2.82×10^{-12}	$y = 2.68 \times 10^{-3}x + 0.141\ 2$	0.998\ 8**	2.76×10^{-12}

1) y 为释放量,单位: $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; x 为反应时间 ($48 \leq x \leq 216$),单位:h; ... 示未测到; ** 表示 $\alpha = 0.01$ 的极显著水平 ($R_{0.01}^2 = 0.919\ 7$).

从表 1 可以看出,当草酸浓度从 5 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 变动到 20 000 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,高岭石释放 Al^{3+} 的速率从 $1.69 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 变动到 2.82×10^{-12}

$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,释放 Si^{4+} 的速率从 $1.66 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 变动到 $2.76 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$;说明高岭石的溶解速率随草酸浓度的升高而增大.

相对于无机酸作用下,高岭石的溶解速率($2.56 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $\text{pH}3.7$)^[11] 及其在 $\text{HAC}/\text{NH}_4\text{AC}$ 缓冲液中的溶解速率($1.13 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)^[1],高浓度草酸作用下($\geq 1\,000 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的高岭石溶解速率较其高出1个数量级,并高于同浓度柠檬酸^[5].

2.4 溶解速率与草酸浓度的关系

图3示 Al^{3+} 、 Si^{4+} 溶解速率与草酸浓度的关系. 由图3可知高岭石溶解速率随草酸浓度提高而趋于线性增长,此现象同柠檬酸不同^[5];且在本研究浓度范围内,草酸对高岭石的溶解速率并未呈现速率饱和和浓度,此现象可能与草酸性质有关.

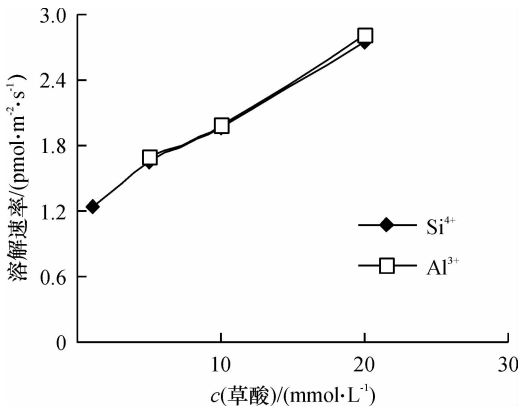


图3 Al^{3+} 和 Si^{4+} 溶解速率与草酸浓度的关系
Fig. 3 Relation between release rates of Al^{3+} and Si^{4+} and oxalic acid concentration.

3 结论

草酸能显著促进高岭石的溶解,且草酸对高岭石的溶解能力随其浓度的升高而增强;草酸作用下,高岭石表现为 Al^{3+} 的优先释放. 草酸对高岭石的溶解速率随草酸浓度的升高呈线性增长.

参考文献:

[1] 王兴祥, 胡华锋, 李清曼, 等. 高岭石在醋酸-醋酸铵缓冲体系中的溶解特征[J]. 土壤, 2005, 37(2): 192-196.

[2] RITCHIE G S. Role of dissolution and precipitation of mineral in controlling soluble aluminum in acidic soils [J]. Advances in Agronomy, 1994, 53: 47-84.

[3] DAI Zhaohua, LIU Yunxia, WANG Xingjun. et al. Changes in pH, CEC and exchangeable acidity of some forest soils in southern China during the last 32-35 years [J]. Water, Air and Soil Pollution, 1998, 108 (3/4): 377-390.

[4] VANCE G E, STEVENSON F J, SIKORA F I. Environmental chemistry of aluminum organic complexes [M] // SPOSITO G. The environmental chemistry of aluminum. 2nd ed. [S. l.]: CRC Press Inc, 1996: 170-176.

[5] 胡华锋, 王兴祥, 介晓磊, 等. 柠檬酸对酸沉降下高岭石的溶解作用[J]. 江西农业大学学报, 2007, 29(5): 846-850.

[6] 胡华锋, 王兴祥, 介晓磊, 等. 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.

[7] 华中师范学院, 东北师范大学, 陕西师范大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1981: 616-618.

[8] 徐仁扣, 季国亮, 将新. 低分子有机酸对高岭石中铝释放的影响[J]. 土壤学报, 2002, 39(3): 334-340.

[9] 张生, 李统锦, 王联魁. 地球化学动力学反应器原理和速率方程测定[J]. 地质地球化学, 1997, 25(1): 53-59.

[10] 张生. 金属矿物的反应动力学与地球化学意义[J]. 地质前缘, 1999, 6(2): 351-360.

[11] CHIN P F, MILLS G L. Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: Effects of organic ligands [J]. Chem Geol, 1991, 90: 307-317.

【责任编辑 周志红】