

· 环境矿物学 ·

典型土壤黏粒矿物吸持土壤溶解性有机质的动力学和热力学特征

尚雪莹, 刘艳娇, 王钺博, 朱翔宇, 滕 辉

(天津大学地球系统科学学院, 表层地球系统科学研究院, 天津 300072)

摘要: 土壤有机碳库是碳循环研究的热点议题之一, 其中溶解性有机质(DOM)最具流动性和活性, 而黏粒矿物是土壤中最活跃的矿物组分, 对DOM稳定具有重要影响, 因此, 从吸持动力学和热力学角度详细探究了3种常见的土壤黏粒矿物水铝英石、高岭石和赤铁矿对植物源溶解性有机质(PDOM)的吸持特征及其控制机制。结果表明, 黏粒矿物可以有效吸持PDOM, 水铝英石对PDOM的吸持量高于高岭石和赤铁矿, 但其单位面积上的吸持能力弱于其他两者; 动力学和热力学数据表明, 水铝英石的吸持以物理方式为主, 而高岭石和赤铁矿则以化学方式为主; 3种矿物的界面特性差异导致吸持量和吸持能力不同, 其中比表面积是导致吸持量差异的主要因素, 而吸持能力的强弱取决于反应体系的pH值、吸附位点的密度和可用性。本研究为理解土壤黏粒矿物对有机质的固持提供了基础依据。

关键词: 水铝英石; 高岭石; 赤铁矿; 植物源溶解性有机质; 吸持

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2025)02-0451-12

Kinetic and thermodynamic characteristics of typical soil clay-grained minerals adsorbing soil dissolved organic matter (DOM)

SHANG Xue-ying, LIU Yan-jiao, WANG Yue-bo, ZHU Xiang-yu and Hui Henry TENG

(Institute of Surface-Earth System Science, School of Earth System Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Soil organic carbon pools are one of the hot topics in carbon cycle research, among which dissolved organic matter (DOM) is the most mobile and active, and clay-grained minerals are the most active mineral components in soil. Clay-grained minerals have a significant impact on the stability of DOM. Therefore, the adsorption characteristics and control mechanisms of three common soil clay-grained minerals, allophane, kaolinite and hematite, on DOM were explored in detail from the perspectives of adsorption kinetics and thermodynamics. The results indicate that three minerals can effectively adsorb PDOM, and the adsorption capacity of allophane on PDOM is higher than that of kaolinite and hematite, but its adsorption capacity per unit area is weaker than the other two; Kinetic and thermodynamic data indicate that the PDOM uptake by allophane may be largely controlled by physical means, while that by kaolinite and hematite are chiefly through chemical forces. Differences in the interfacial properties of the three minerals lead to different absorption characteristics. Among them, the specific surface area is the main factor leading to the difference in the total amount of adsorption, while the adsorption strength depends on the pH value of the reaction system, the density and availability of the adsorption sites. This study provide a basis for

收稿日期: 2024-03-31; 接受日期: 2024-05-15; 编辑: 郝艳丽

基金项目: 国家自然科学基金项目(41702035, 41830859)

作者简介: 尚雪莹(1997-), 女, 汉族, 硕士生, 地理学专业, E-mail: xueying9197@163.com; 通讯作者: 王钺博(1986-), 男, 汉族, 博士, 讲师, 主要从事矿物学方向研究, E-mail: wangyuebo@tju.edu.cn。

网络首发时间: 2025-02-20; 网络首发地址: <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20250219.1756.002.html>

understanding the sequestration of organic matter by soil clay-grained minerals.

Key words: allophane; kaolinite; hematite; plant-derived dissolved organic matter(PDOM); sorption

Fund support: National Natural Science Foundation of China (41702035, 41830859)

全球气候变暖是本世纪人类必须解决的重大科学挑战之一,而扩大生态碳汇是公认为应对这一挑战的有效途径之一(Green *et al.*, 2017; Ogle, 2018)。土壤碳库作为最大的陆地碳储存库,其碳储量约为3 500~4 800 PgC,这一数值不仅远超植被的420~620 PgC,而且是大气碳含量(约为829 PgC)的4~6倍(Lehmann and Kleber, 2015)。因此,即使是土壤中微小的碳释放或转化,也可能对大气中温室气体浓度产生显著影响(Stocker *et al.*, 2013)。

土壤碳库的稳定性及其对大气温室气体浓度的作用受到多种因素的综合影响,其中土壤碳库的规模、气候条件、微生物分解活动的强度以及土地的管理和利用方式是关键环节(Mi *et al.*, 2008; Gmach *et al.*, 2020; Rajalekshmi and Bastin, 2020)。这些因素相互作用,决定了土壤中碳的固定或释放,进而对大气中的温室气体浓度产生重要影响。因此,土壤在固碳和缓解全球气候变暖方面扮演着至关重要的角色。

在全球范围内,土壤碳库主要以有机碳形式存在(Köchy *et al.*, 2015; Hicks Pries *et al.*, 2017)。其中,溶解性有机质(dissolved organic matter, DOM)因其高度的流动性和活性,是土壤碳库中最活跃的部分,因此,要关注土壤碳库的稳定性,重点应聚焦于土壤中DOM的稳定性(He *et al.*, 2016)。

土壤DOM的主要来源有植物凋落物、植物根系分泌物、动物粪便以及大气有机碳沉降(Dynarski *et al.*, 2020),其中凋落物是土壤有机质的重要来源(Kögel-Knabner, 2002)。凋落物的来源十分广泛,包括自然生态系统和自然-人工复合生态系统等(Shevliakova *et al.*, 2009)。自然生态系统(如森林和草原)是主要的凋落物输入源(杨阳等, 2024),其中森林生态系统储存了地表约80%的碳和土壤50%以上的有机碳(Batjes, 2014; Bhattacharya *et al.*, 2016)。自然-人工复合生态系统中,耕地面积约占全球陆地表面积的35%,耕地中蕴藏着约12%的土壤碳(Lal, 2003; Lal *et al.*, 2011)。进入到土壤中的有机质一部分会被微生物利用,以CO₂的形式重新进入到大气中(Gmach *et al.*, 2020; 杨阳等, 2024);而另外一部分DOM则与土壤矿物直接接触

(Cotrufo and Lavelle, 2022),形成矿物结合态有机质进而累积下来(Cotrufo *et al.*, 2019; Lavelle *et al.*, 2020)。因此,开展矿物吸持有机质相关研究有助于揭示环境中有机质的长久保存机制(Schmidt *et al.*, 2011),并最终为提高土壤固碳能力提供新的认识。

土壤中常见的硅酸盐、氧化物和碳酸盐等矿物均可与DOM结合(陈梦蝶等, 2022)。这些矿物通过多种方式与有机分子发生各种物理化学反应(王磊等, 2017),例如静电吸引,因为矿物通常都具有永久的或受pH值控制的可变表面电荷。矿物与周边有机碳发生吸引或排斥反应达到稳定的过程取决于矿物表面电荷与DOM的功能团电性的相反或一致性。另外,当矿物晶体结构与有机分子相互匹配时矿物与有机分子也可直接发生表面络合反应(Kleber *et al.*, 2021)。矿物的表面缺陷由于不饱和键和表面分子层位错的存在往往可以促进表面络合物的形成。除此之外,矿物表面结构,如颗粒组合内孔隙的大小分布,可以通过空间约束和扩散限制影响有机分子的移动性,进而影响有机配体的可用表面积。

目前对土壤中稳定存在的有机碳的研究主要聚焦于生态系统中的生物标志物,利用同位素标记、野外采取土壤等实验方法,经过萃取、酸碱式提取等(冯晓娟等, 2020),测定并估算与矿物结合紧密的化合物的含量,分析测定其分子组成、分子量、官能团和表面电性等特性(Iqbal *et al.*, 2022),从有机质的角度,阐述其在土壤中的稳定性。虽然学界认可矿物表面特性对固持有机质的作用不容忽视(Barré *et al.*, 2014),但涉及具体矿物与不同来源DOM的研究尚未深度开展。矿物表面存在大量的活性官能团,其与有机质分子的结合可以被经典动力学、热力学描述。

本研究旨在通过实验探究土壤有机质与具有不同表面特性的矿物之间的相互作用及反应机理(Basile-Doelsch *et al.*, 2020),选用了3个代表系统,分别是水铝英石[Al₂O₃·(SiO₂)_{1.3~2}·(2.5~3)H₂O]、高岭石[Al₄Si₄O₁₀(OH)₈]和赤铁矿(Fe₂O₃)。从成分上看,水铝英石和高岭石属于硅酸盐矿物,赤铁矿为

铁氧化物;从结构上看,水铝英石属于无定形矿物,而后两者为晶体矿物;从电荷上看,三者都具有可变电荷,表面电荷的数量与溶液的 pH 值有关。本研究结合多种技术手段表征矿物的表面特性 (Dewi *et al.*, 2018),并设置时间梯度、温度梯度、浓度梯度在 pH=7.3 的实验条件下与植物源溶解性有机质 (plant-derived DOM, PDOM) 进行反应,利用总有机碳 (total organic carbon, TOC) 测定的实验结果分析矿物表面对有机质的吸持效果,基于动力学模型和等温吸附模型(李福春等, 2009)对有机质的吸持特征进行进一步描述说明。

1 材料与方法

1.1 矿物的制备

选取水铝英石、高岭石和赤铁矿作为吸持矿物,因为它们分别代表了不同的矿物类型,可以反映不同矿物对 DOM 吸持的普遍性与差异性。水铝英石是一种常见的无定形铝硅酸盐矿物,主要存在于土壤、火山灰和某些风化岩石中,尤其是在酸性和富含铝的土壤中。高岭石是一种典型的层状铝硅酸盐矿物,广泛存在于酸性土壤和风化土壤中。赤铁矿是一种常见的铁氧化物矿物,广泛存在于许多土壤类型中,尤其是在酸性土壤和湿润环境中。

3 种矿物中,高岭石购买自 Aladdin 公司,水铝英石和赤铁矿在实验室制备而成 (Opiso *et al.*, 2009; Lv *et al.*, 2018),合成方案如下。

水铝英石:首先,在室温条件下,分别配制 0.15 mol/L 的 AlCl_3 溶液 100 mL 和 0.1 mol/L 的 Na_2SiO_3 溶液 100 mL,随后,将两种溶液倒入 250 mL 聚四氟乙烯瓶中充分混合。使用 1 mol/L 的 NaOH 将悬浮液的 pH 值调至 6.5。然后,将悬浮液置于震荡器中震荡 1 h,接着放置在 80°C 烘箱中加热 5 天。5 天后取出,离心并用超纯水多次洗涤沉淀。随后,将矿物冷冻干燥 24 h,最后,将干燥后的矿物保存在 4°C 冰箱中。根据该方法制备的水铝英石的 Al 和 Si 的摩尔比是 1.5。

赤铁矿:将 1.64 g 的 $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ 溶解在 60 mL 的无水乙醇中,并加入 4.2 mL 超纯水。然后,加入 4.8 g 乙酸钠,搅拌至完全溶解。将混合物密封在水热反应釜中,在 180°C 下保持 12 h 进行溶剂热结晶。反应结束后,将水热反应釜自然冷却至室温后离心分离获得沉淀。经无水乙醇和超纯水各

洗涤 3 次后冷冻干燥 24 h。将赤铁矿粉在 400°C 的空气中煅烧 2 h 去除表面残留的有机溶剂。自然冷却至室温后,收集并常温下保存。

1.2 植物源溶解性有机质制备

从野外采集天然稻草秸秆碎屑物,用超纯水洗涤除去凋落物表面灰尘后烘干装入玻璃瓶。向玻璃瓶中加入超纯水,随后将其放入高压灭菌锅 120°C 浸出 30 min。取出后滤除凋落物,得到 PDOM。浸出液经高压灭菌锅再次加热灭菌并冷却后保存于 4°C 冰箱备用。

1.3 批量吸持实验

动力学吸持:实验设置了 3 个矿物处理组。为防止微生物污染碳源影响实验结果,在超净台配制浓度为 100×10^{-6} 的 PDOM 溶液,每个处理组设置 2 个平行。每个平行的矿物添加量为 10 mg, PDOM 溶液的添加量为 10 mL。每个处理中 PDOM 的添加过程在超净台完成。将制备好的样品于 25°C 下在摇床中振荡 (150 r/min), 分别在 0、1/12、1/4、1/2、1、2、4、12、24 h 时取样,振荡结束后取出样品并 11 000 r/min 离心 5 min, 上清液过膜 (0.45 μm)。将滤液储存于 4°C 冰箱中待测。

热力学吸持:实验中在 25°C 下设置了浓度梯度考察其吸持过程。将 PDOM 溶液浓度分别设置为 25、50、75、100、150 和 200×10^{-6} 。实验设置了 3 个矿物处理组,每组添加 10 mL PDOM 溶液和 10 mg 矿物,设置 2 个平行。PDOM 溶液的配置和添加过程均于超净台完成。将制备好的样品于 25°C 条件下摇床中 150 r/min 振荡 12 h。振荡结束后以 11 000 r/min 离心 5 min, 上清液过膜 (0.45 μm)。将滤液储存于 4°C 冰箱中待测。

1.4 表征方法

利用 X 射线衍射 (XRD) (MiniFlex600, 日本理学 Rigaku 公司制造) 表征合成的水铝英石和赤铁矿。在 40 kV 条件下采集 $\text{CuK}\alpha$ 辐射的 XRD 谱图,扫描范围 $0^\circ \sim 70^\circ$, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$ 。利用扫描电镜 (SEM) (Sigma500, 德国 Zeiss 公司) 分析水铝英石、赤铁矿和高岭石的形貌特征。借助全自动比表面积和孔径分析仪 (Autosorb-iQ2-XR, 美国 Quantachrome 公司) 获得样品的比表面积和孔隙度信息。使用 Zeta 电位分析 (Litesizer500, 奥地利 Anton Paar 制造) 测定 3 种矿物在 pH 2~11 之间的表面电荷。具体步骤:将矿物与用 HCl 和 NaOH 配制的酸碱溶液以 1:10 的固液比混合,超声 30 min,利用离子色谱仪

(ICS 5000+, 美国 Thermo Fisher 公司) 对溶液中常规无机离子进行检测, 各离子的标准物质均使用液体标准样品(国标检验认证有限公司, 北京, 中国), 浓度为 1 000 mg/L。阴、阳离子的标准线分别设置 5 个浓度梯度, 当满足相关系数 $R^2 > 0.999$ 时方可测试样品离子浓度。水溶性无机离子 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 的平均检出限分别为 0.200、0.200、0.200、0.200、0.200、0.015、0.010、0.050、0.050、0.050 mg/L。在样品处理的同时, 使用相同的程序分析试剂和程序空白。这些空白值均低于检测限。使用总有机碳分析仪(TOC-CRDS, 美国 Picarro 公司制造) 测定 PDOM 浓度。

1.5 数据处理

所得数据分别使用了准一级动力学模型、准二级动力学模型、Elovich 模型以及 Langmuir、Freundlich 模型进行解析, 以探究矿物吸附 PDOM 动力学和热力学特征。所用动力学方程公式如下。

准一级动力学模型:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (1)$$

准二级动力学模型:

$$t/Q_t = 1/k_2 Q_e^2 + t/Q_e \quad (2)$$

Elovich 模型:

$$Q_t = 1/a \ln(ab) + 1/a \ln t \quad (3)$$

式中, Q_e 表示平衡吸附量 (mg/g), Q_t 表示在时间 t (min) 时刻的吸附量 (mg/g), k_1 是准一级吸附速率常数, k_2 是准二级吸附速率常数, a 和 b 为 Elovich 常数, 分别代表解吸常数 (mg/g · min) 和初始吸附速率常数 (g/mg)。

所用等温线模型公式如下。

Langmuir 模型:

$$Q_e = Q_{\max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (4)$$

Freundlich 模型:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, Q_e 表示 PDOM 的吸附量 (mg/g), C_e 表示溶液中的平衡浓度 (mg/g), K_L 是与结合位点亲和力相关的平衡吸附常数, Q_{\max} 为理论最大吸附容量 (mg/g), K_F 和 n 分别是与吸附能力和吸附强度有关的 Freundlich 常数。

2 结果与讨论

2.1 矿物的晶体结构与形貌特征

水铝英石、高岭石和赤铁矿的 XRD 图谱(图 1)

显示, 合成的水铝英石仅在 26° 和 40° 左右出现 2 个以约 3.4 Å 和约 2.3 Å 为中心微弱且宽泛的衍射峰, 表明其具非晶态结构(Baldermann *et al.*, 2018)。该衍射峰是由于水铝英石是由二氧化硅和氧化铝构成的球壳状结构所致, 该结构具有短程有序性特征(Parfitt, 2009)。高岭石呈现出几个主要的特征峰, 其中强的基面衍射峰位于 12.55° 和 25.06° 处, 并且在 (001) 和 (002) 之间有 5 条清晰的分裂衍射峰, 说明其结晶度较好(肖敏等, 2021)。合成赤铁矿样品的特征衍射峰位与 XRD 标准卡片(PDF#87-1166) 中赤铁矿的特征衍射峰位一一对应, 表明所制备样品为纯相赤铁矿, 其衍射峰峰高较高, 峰宽较窄, 结晶度较好。

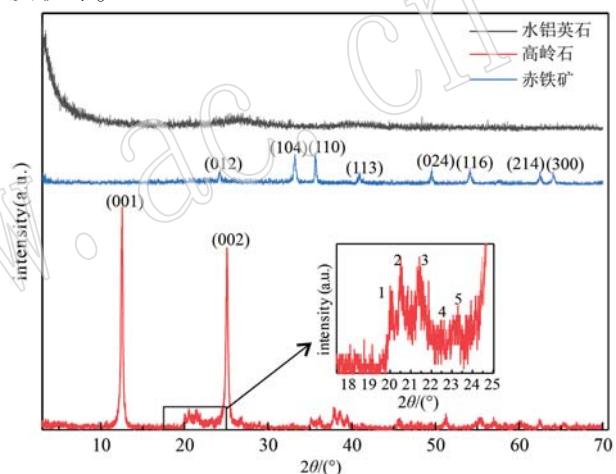


图 1 水铝英石、高岭石和赤铁矿的 XRD 图
Fig. 1 XRD patterns of allophane, kaolinite and hematite

水铝英石、高岭石和赤铁矿的 SEM 形貌特征(图 2)显示非晶质体水铝英石的颗粒呈大小不一的球状颗粒, 单个颗粒粒径约为 1~3 nm, 并呈几至几百纳米的团状聚集体(图 2a、2b)。作为晶体, 高岭石和赤铁矿都显示出形状规则的片层状颗粒, 并呈现出不同程度的堆垛(图 2c、2d)。其中, 高岭石呈片状或薄片状堆垛, 表面平滑。赤铁矿则呈现出六方片状特征, 边缘较圆润, 颗粒直径约 200 nm。

2.2 矿物的比表面积和总孔容

无定形的水铝英石的比表面积和总孔容均远高于其他两者(表 1)。具体而言, 水铝英石的比表面积是高岭石的 21 倍, 是赤铁矿的 64 倍。类似结果也可见于总孔容的结果中, 水铝英石的总孔容是高岭石的 3.43 倍, 是赤铁矿的 40 倍。

2.3 不同 pH 值条件下矿物的表面电性分析

水铝英石、高岭石和赤铁矿的等电点分别在 6.5、

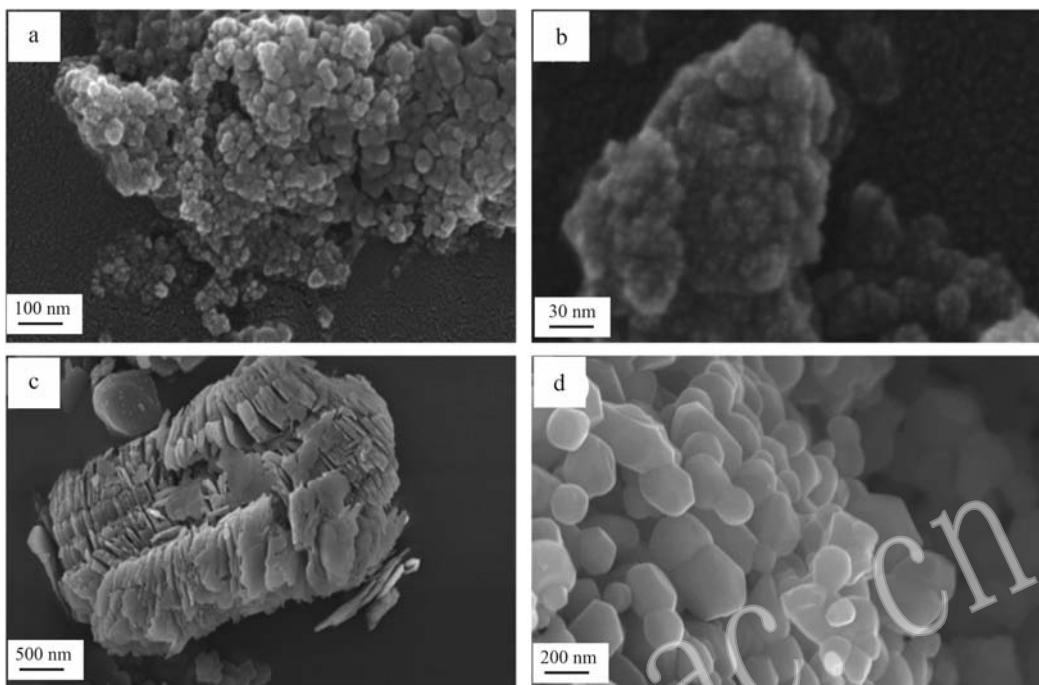


图 2 水铝英石(a,b)、高岭石(c)和赤铁矿(d)的扫描电镜图
Fig. 2 SEM images of allophane (a and b), kaolinite (c) and hematite (d)

表 1 水铝英石、高岭石和赤铁矿的比表面积和总孔容
Table 1 Specific surface area and total pore volume of allophane, kaolinite and hematite

矿物	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	总孔容/(cm ³ ·g ⁻¹)
水铝英石	501.2	0.360
高岭石	24.2	0.105
赤铁矿	7.8	0.009

4 和 5 左右, 其 Zeta 电位均随 pH 值的增加而降低(图 3)。在本研究的实验体系中, pH 值为 7.3。在该 pH 值下, 水铝英石的表面电位显示出轻微的负电荷, 接近于零, 这意味着该体系中水铝英石表面电荷较少, 而高岭石和赤铁矿的表面则带有不同程度的负电荷。

2.4 植物源有机质所含无机离子

PDOM 样品的主要无机离子组成中, 阳离子以 K⁺(8.67 mg/L)、Na⁺(3.42 mg/L) 和 Mg²⁺(2.14 mg/L) 为主, Ca²⁺ 浓度为 0.879 mg/L; 阴离子以 PO₄³⁻(9.17 mg/L)、SO₄²⁻(3.24 mg/L) 和 Cl⁻(5.38 mg/L) 为主, F⁻ 浓度为 1.201 mg/L, 检出的主要的阴、阳离子和占离子总量的 96% 以上。从含量上看, 检出的阴离子和阳离子的浓度都小于 10 mg/L。这些无机离子可能会以阳离子桥或与有机分子竞争吸附位点等方式影响反应过程。

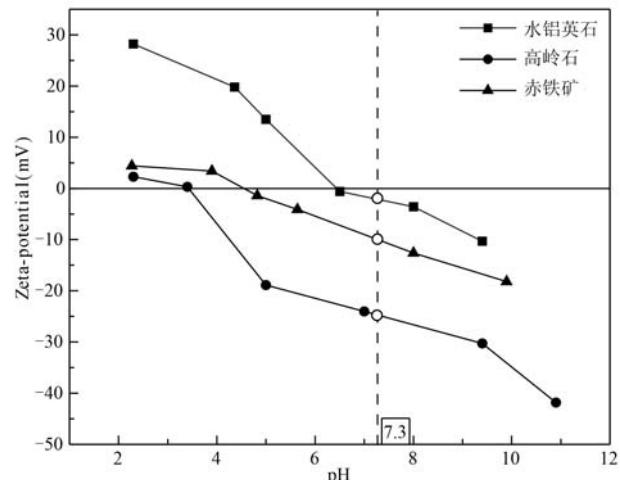


图 3 水铝英石、高岭石和赤铁矿的 Zeta 电位
Fig. 3 The Zeta potentials of allophane, kaolinite and hematite

2.5 矿物吸持有机质的动力学分析

对比 3 种矿物对 PDOM 的吸持动力学曲线(图 4)可以清楚地看出, 3 种矿物的吸持过程具有共性, 即在吸持的初始阶段(0~100 min)均有较高的速率, 在 100 min 后, 随着时间的推移, 吸持速率逐步下降, 并在 720 min 后达到稳定。水铝英石对 PDOM 的平衡吸持量高于其他两者, 分别为 10.06、7.24 和 5.03 mg/g。

采用3种模型对动力学曲线进行拟合。动力学分析不仅可以得出反应速率常数还可以帮助理解吸持过程。准一级动力学方程假设整个吸持主要受控于物理方式,而准二级动力学方程则假设为整体吸

持主要通过化学反应发生。Elovich模型通常被用于描述固体表面发生的化学吸持过程。拟合结果(图4b、4c)及所得拟合参数(表2)显示,准二级动力学模型对3种矿物的动力学曲线拟合效果最好

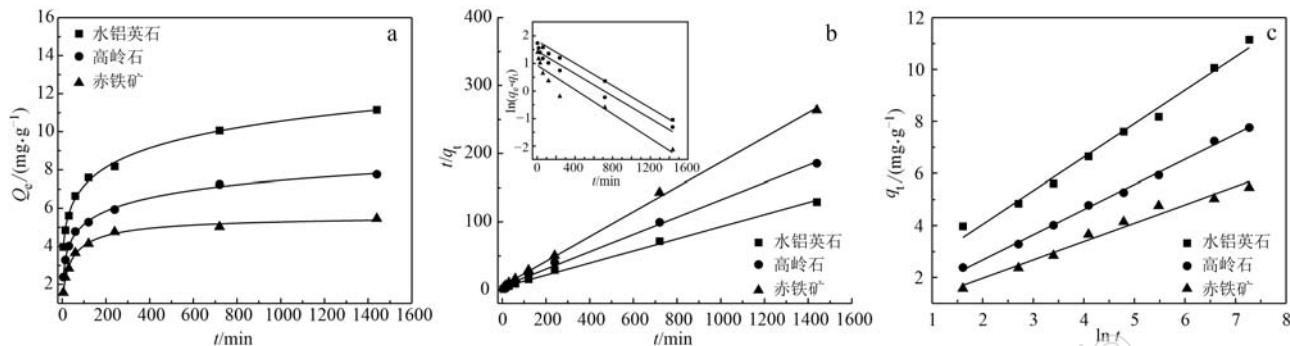


图4 水铝英石、高岭石和赤铁矿对PDOM的吸持动力学曲线(a)及其准一级和准二级动力学模型(b)和Elovich模型(c)拟合

Fig. 4 Sorption kinetics curves of PDOM on allophane, kaolinite and hematite (a), quasi-primary and quasi-secondary kinetic model fitting (b) and Elovich model fitting (c)

表2 水铝英石、高岭石和赤铁矿对PDOM的吸附动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of PDOM sorption on allophane, kaolinite and hematite

矿物	准一级动力学模型			准二级动力学模型			Elovich模型		
	k_1/min^{-1}	$q_{e,1}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2/[\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}]$	$q_{e,2}/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$a/[\text{mg} \cdot (\text{g} \cdot \text{min})^{-1}]$	$b/(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	R^2
水铝英石	2×10^{-3}	6.05	0.979	2.09×10^{-3}	11.11	0.996	4.027	0.776	0.987
高岭石	2×10^{-3}	4.137	0.956	2.89×10^{-3}	7.87	0.997	2.082	1.035	0.997
赤铁矿	2.2×10^{-3}	2.46	0.901	5.79×10^{-3}	5.56	0.998	1.564	1.418	0.972

($R^2 > 0.99$),其次是Elovich模型($R^2 > 0.97$)。准二级动力学模型计算的水铝英石、高岭石和赤铁矿的平衡吸附容量分别为11.11、7.87和5.56 mg/g,与实验吸附容量值接近。准二级动力学模型的适应性说明PDOM在3种矿物表面的吸持过程更有可能通过化学反应机理发生,Elovich模型良好的拟合效果也说明了矿物表面的吸持过程存在化学吸附过程。水铝英石和高岭石的准一级动力学模型拟合的 R^2 也相对较高,说明这两种矿物表面可能存在相当量有机分子通过物理吸持稳定,有别于赤铁矿相对较差的准一级动力学模型拟合。

此外,对比3种矿物在准二级动力学模型和Elovich模型中吸附速率常数发现,水铝英石和高岭石的吸附速率常数相差不大,而赤铁矿的吸附速率常数明显高于水铝英石和高岭石,说明赤铁矿上的吸持与其他两种矿物上的不同,赤铁矿的高吸附速率常数表明PDOM分子与矿物表面位点的化学键成键速率高。这种吸持方式的不同进一步影响3种矿

物对有机质的吸持能力。

2.6 矿物吸持有机质的等温线模型分析

吸持等温线可以用以了解吸附剂和被吸附物之间的相互作用以及吸持机制(Mate and Mishra, 2020)。3种矿物对PDOM的吸持等温线如图5所示。在整个浓度范围内,3种矿物的吸持量随PDOM的浓度升高而增大。并且,水铝英石的吸持量始终高于其他两者。

采用两种模型对等温线进行拟合。Langmuir模型的基本假设是吸附发生在表面位点,对应于吸附剂表面上吸附质的单层覆盖。Freundlich等温线描述异质表面上发生的吸持过程,没有定义吸持反应的具体过程,但可通过其指数参数(即公式5中的n)描述吸持强度(Ayawei et al., 2015)。 $n < 1$ 表示吸持力较弱; $n > 1$ 表示吸持力较强,对吸持是有利的。拟合结果(表3)显示,Langmuir等温线模型拟合好于Freundlich等温线模型,但是, R^2 值相差不大。Langmuir模型给出的3种矿物的最大吸附容量

表3 水铝英石、高岭石和赤铁矿对 PDOM 的吸附热力学模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters for thermodynamic modeling of sorption of PDOM by allophane, kaolinite and hematite

矿物	Langmuir		R^2	Freundlich		R^2
	$Q_m/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$K_L/(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$		$K_F/(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$1/n$	
水铝英石	18.236	0.007	0.929	0.389	0.625	0.880
高岭石	10.117	0.005	0.998	0.143	0.671	0.992
赤铁矿	8.685	0.005	0.983	0.120	0.678	0.959

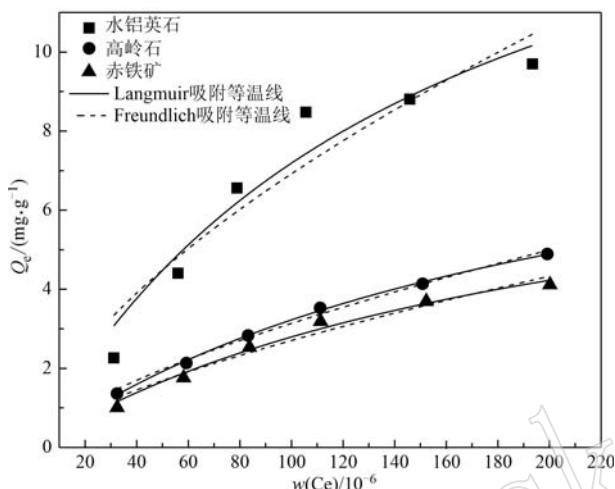


图5 25℃下水铝英石、高岭石和赤铁矿对 PDOM 的吸附等温线

Fig. 5 Sorption isotherms of PDOM for allophane, kaolinite and hematite at 25°C

(Q_m) 大小趋势与比表面积的一致, 分别为 18.236 mg/g(水铝英石)、10.117 mg/g(高岭石) 和 8.685 mg/g(赤铁矿)。

2.7 矿物吸持有机质的热力学分析

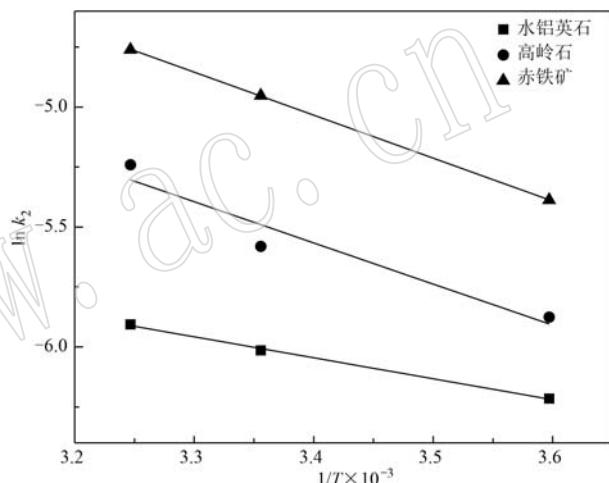
活化能(E_a , kJ/mol)描述了反应进行的能量势垒, 通常是速率决定因素。本研究设置了 5、25 和 35℃这 3 个温度点进行吸附速率实验, 得到了不同温度下反应的速率常数, 然后遵循 Arrhenius 公式(6)绘制了吸附速率的自然对数($\ln k_2$)和温度倒数($1/T$)的关系曲线(图 6)。

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT \quad (6)$$

式中, k_2 为准二级动力学中的吸附速率常数, $\ln A$ 为指前因子, T 为绝对温度, R 为气体常数 8.314 J/(K · mol)。

计算结果显示水铝英石、高岭石和赤铁矿的活化能(E_a)依次为 7.275、14.267、14.890 kJ/mol, 水铝英石较低的 E_a 值与较高的吸持速率常数一致, 表明水铝英石吸附可能具有更显著的物理贡献(范德

华相互作用)。与水铝英石相比, 高岭石和赤铁矿的 E_a 更大, 这与表 3 中计算的两个矿物有更低的 Q_e 一致, 这些结果进一步反映了不同矿物表面对有机分子的吸持机理存在差异。

图6 $\ln k_2 - 1/T$ 关系曲线Fig. 6 Plot of $\ln k_2 - 1/T$

通过热力学计算进一步评估 3 种矿物在吸持反应上的差异。假设 Freundlich 常数近似于真正的热力学平衡常数, 那么范特霍夫方程将允许根据 K_F 的温度依赖性计算吸附热参数。根据范特霍夫方程估算反应焓和熵的一个直接方法是将 $K = e^{-\Delta H_0/RT}$ 和 $\Delta G_0 = \Delta H_0 - T\Delta S_0$ 的定义结合起来, 得到下式:

$$\ln K = -\Delta H_0/RT + \Delta S_0/R \quad (7)$$

式中, K 为 Freundlich 吸附平衡常数, T 为绝对温度(K), R 为气体常数 8.314 J/(K · mol), ΔH_0 为吸附反应焓变(kJ/mol), ΔS_0 为吸附反应熵变 [kJ/(K · mol)]。本文采用 $K_0 = 10^6 K_F$ 对吸附等温线模型吸附平衡常数标准化(Liao et al., 2022)。

式(7)指出, $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系图应是一条斜率为 $-\Delta H_0/R$ 、截距为 $\Delta S_0/R$ 的直线。结合在不同温度下吸持的拟合参数, 计算得到 3 种矿物对 PDOM 吸持的热力学常数[表 4, 其中 ΔG_0 为吸附过程产生的

Gibbs自由能变化(kJ/mol)]。结果显示, ΔG_0 均为负值, 说明有机分子在3种矿物表面的吸附为自发的放热反应。3种矿物的吸附焓变均为正值, 表明吸附主要是由PDOM和矿物界面反应熵增加驱动的, 这可能是由于表面位点脱水产生了可变的活性复合物, 并且PDOM被固持在矿物表面导致分子间氢键断裂所致。

表4 水铝英石、高岭石和赤铁矿对PDOM吸附的热力学模型拟合参数

Table 4 Fitting parameters for thermodynamic modeling of adsorption of PDOM by allophane, kaolinite and hematite

矿物	ΔH_0	ΔS_0	ΔG_0 /($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)		
	($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	[$\text{mol} \cdot \text{K}^{-1}$]	278 K	298 K	308 K
水铝英石	27.236	193.630	-28.086	-32.066	-34.056
高岭石	43.470	244.330	-24.454	-29.340	-31.784
赤铁矿	39.220	230.000	-24.720	-29.320	-31.620

值得注意的是, 虽然在水铝英石上的反应对熵的贡献最小, 但从焓变的角度来看却更有利, 这再次表明水铝英石对PDOM的吸附以物理作用为主。与 E_a 值的估算结果类似, 熵变对高岭石和赤铁矿的吸附影响更明显, 这表明PDOM-矿物界面反应的重要性。

2.8 黏粒矿物对有机质的吸附机制

动力学和热力学曲线均揭示了一致的趋势: 就单位质量而言, 3种矿物对PDOM的吸附量由高至低依次为水铝英石、高岭石和赤铁矿。然而, 当结合矿物的比表面积来计算单位面积上对PDOM的吸附量时, 结果却呈现出相反的趋势(图7)。赤铁矿展

现出了最强的单位面积吸持能力, 高岭石紧随其后, 而水铝英石则最弱。这一现象可以归因于水铝英石具有较大的比表面积, 导致其单位面积上的吸持量较低, 仅为 0.05 mg/m^2 。相比之下, 高岭石和赤铁矿较小的比表面积导致它们在单位面积上能够具有更高的吸持量, 分别为 0.30 和 0.70 mg/m^2 。

从动力学和热力学分析中, 水铝英石的低活化能表明其吸附PDOM更多的是通过物理吸附实现的而不是键的形成, 而高岭石和赤铁矿的吸附更多的是通过键的形成(Chen et al., 2017; Lv et al., 2018; Ding et al., 2019)。从热力学的角度看, 熵的贡献较小, 因此在界面和PDOM中缺乏异质性, 这进一步证实了这一推测。综合考虑反应体系的pH值、位点密度和矿物表面可用位点等因素, 可以构建一个概念模型来解释这种现象(图8)。

矿物表面电荷数量决定其所能吸持的离子数量, 而由矿物表面电荷数量与表面积所确定的表面电荷位密度, 则影响矿物对离子的吸持效率。因此, 土壤黏粒矿物表面电荷和表面积是指示矿物活性的两个主要的性质指标。

Zeta电位的测量结果揭示了在pH值约为7.3的条件下, 水铝英石表面的净电荷接近于零, 显示出轻微的负电荷, 使得颗粒整体趋于电中性状态。在这种接近电中性的条件下, 通常存在于同种电荷颗粒之间的静电排斥力被显著减弱。因此, 水铝英石颗粒之间的相互吸引力相对增强, 从而更容易发生颗粒的聚集现象。SEM图片显示矿物颗粒的确呈团状聚集, 这就导致尽管水铝英石的比表面积最大, 但有相当部分的吸附位点由于颗粒聚集而被掩盖, 有效位点减少。水铝英石具有独特的空心和球面结构, 表面有缺陷或者开孔(Filimonova et al., 2016)。前人研究表明, 水铝英石团聚体内和团聚体之间的孔隙在固持DOM上起到重要的作用(Kleber et al., 2007; Ding et al., 2019)。有机质分子主要分布在这些小孔隙的内部。这意味着, 未暴露的颗粒表面位点对有机质吸持是无效的, 颗粒团聚大大降低了吸持效率。因此, 水铝英石对PDOM的单位质量吸持量最高, 但单位表面积吸持量最低。

高岭石和赤铁矿在pH值约为7.3的体系中, 表面带有不同程度的负电荷。矿物颗粒之间由于静电斥力而阻止它们聚集在一起。高岭石更高的表面电位使其分散性更好, 表面吸附位点暴露更加充分。然而, 由于层间的氢键而紧密联结, 高岭石的内表面

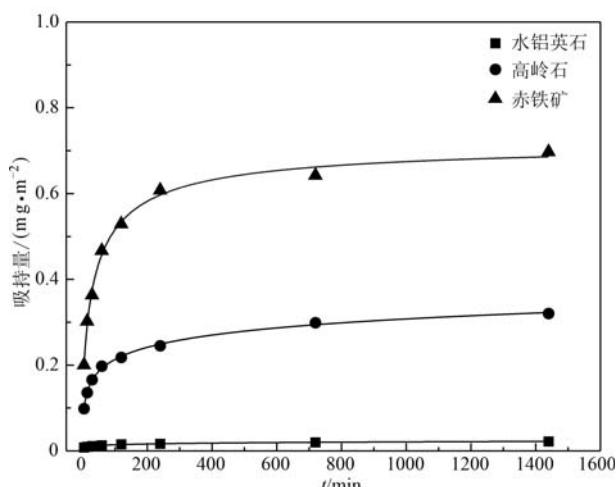


图7 矿物单位面积吸附能力评价(以动力学曲线标准化吸持量)

Fig. 7 Evaluation of mineral sorption capability per unit area (standardized by the kinetic curves)

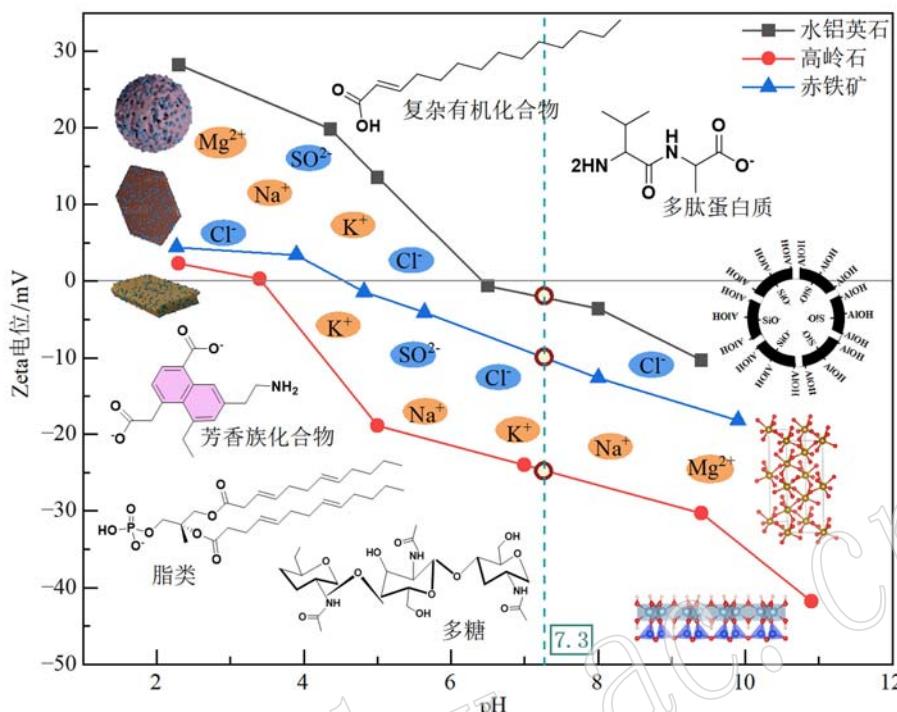


图8 矿物吸持有机质的机制
Fig. 8 Mechanism of mineral sorption of organic matter

积很小,层间对 PDOM 的吸持没有贡献,吸持位点主要来源于片层边缘的断键,这导致高岭石对 PDOM 的单位质量吸持量较水铝英石的更小。与高岭石类似,赤铁矿最小的比表面积导致其单位质量吸持量最小。

从表面位密度的角度看,高岭石在边面的羟基位密度为 $2.96 \times 10^{-3} \text{ mmol/m}^2$ (Jeon and Nam, 2019),而赤铁矿的羟基位密度为 $2.36 \times 10^{-2} \text{ mmol/m}^2$ (Lv *et al.*, 2018),后者比前者大一个数量级。据此计算得出本研究中高岭石的边面羟基位数量为 $7.16 \times 10^{-2} \text{ mmol/g}$,赤铁矿的羟基位数量为 $1.84 \times 10^{-1} \text{ mmol/g}$,也就是说赤铁矿能够提供更多的表面位点以固持有有机质分子。加之,高岭石的羟基仅位于片层边缘,这进一步降低了高岭石对 PDOM 的吸持效率。因此,高岭石对 PDOM 的单位表面积吸持量小于赤铁矿。

以上分析表明,负的表面电荷意味着矿物更可能通过专性吸附而不是静电吸引的方式固持有有机质。有机分子中的羟基通过脱水络合与矿物表面位相结合形成内圈化合物。由于专性吸附的特点,矿物对有机质的固持分馏具有明显影响。研究表明,矿物优先富集羧酸、多酚和木质素等分子(Davis,

1982; Okhrimenko *et al.*, 2013)。这一结果印证了矿物表面对于有着丰富羟基的有机分子的亲和性来源于专性吸附的固持方式。综上,矿物表面的吸持能力不能简单地用比表面积评价,需要综合考虑反应体系的 pH 值、位点密度和矿物表面可用位点的影响。

研究矿物对有机质的固持机制对于研究土壤碳循环、土壤质量、环境保护、生态系统健康和气候变化调控都具有重要意义。本文选取的 3 种矿物在陆地系统中广泛存在,据相关文献统计,在地表生态系统中,水铝英石、高岭石和赤铁矿的丰度分别为 0.5%、3% 和 28% (Ito and Wagai, 2017; Lehmann *et al.*, 2021)。水铝英石普遍存在于火山土中,高岭石在热带、温带地区广泛分布 (Lehmann *et al.*, 2021),而赤铁矿更是红壤的重要组成。通过对比不同矿物表面吸持有机质的特征和差异,不仅可以结合各地区的矿物组成评估土壤中固持的有机碳含量,还可以结合当地的矿物组成为精准制定相应的碳封存政策提供意见。这对于推动碳储存的发展技术的发展具有一定启发,为全球碳循环和气候变化调控提供了有益的参考。

3 结论

本研究探讨了3种典型土壤黏粒矿物水铝英石、高岭石和赤铁矿对植物源溶解性有机质(PDOM)的吸持特性及其机制,通过动力学和热力学的方法,评估了这3种矿物对PDOM的吸附能力,并分析了吸附过程的控制因素,强调了矿物种类、体系pH值、位点密度和可用性等因素在土壤有机质固持中的重要性,并为土壤碳储存和管理提供了理论支持。主要结论如下:

(1) 动力学和热力学分析揭示了不同矿物与PDOM相互作用的差异。水铝英石对PDOM的吸持主要通过物理方式,而高岭石和赤铁矿则主要通过化学机制。

(2) 土壤黏粒矿物对PDOM的吸持具有显著的矿物特异性。水铝英石因其较大的比表面积而展现出最高的PDOM吸附量 11.148 mg/g ,但其单位面积的吸附能力却较弱,不足 0.05 mg/m^2 。相反,高岭石和赤铁矿虽然比表面积较小,却表现出较强的单位面积吸持能力,分别为 0.30 mg/m^2 和 0.70 mg/m^2 。

(3) 矿物的界面性质,特别是比表面积和表面电荷特性,是影响其固持PDOM能力的关键因素。其中,有效比表面积是影响吸持量大小的主导因素,比表面积更大,吸持位点暴露更充分的矿物对PDOM的吸持更具优势。

References

- Ayawei N, Ekubo A T, Wankasi D, et al. 2015. Adsorption of Congo red by Ni/Al-CO₃: Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies [J]. Oriental Journal of Chemistry, 31(3): 1 307~1 318.
- Baldermann A, Grießbacher A, Baldermann C, et al. 2018. Removal of barium, cobalt, strontium, and zinc from solution by natural and synthetic allophane adsorbents[J]. Geosciences, 8(9): 309.
- Barré P, Fernandez-Ugalde O, Virtó I, et al. 2014. Impact of phyllosilicate mineralogy on organic carbon stabilization in soils: Incomplete knowledge and exciting prospects[J]. Geoderma, 235: 382~395.
- Basile-Doelsch I, Balesdent J and Pellerin S. 2020. Reviews and syntheses: The mechanisms underlying carbon storage in soil[J]. Biogeosciences, 17(21): 5 223~5 242.
- Batjes N H. 2014. Total carbon and nitrogen in the soils of the world[J]. European Journal of Soil Science, 65(1): 10~21.
- Bhattacharya S S, Kim K H, Das S, et al. 2016. A review on the role of organic inputs in maintaining the soil carbon pool of the terrestrial ecosystem[J]. Journal of Environmental Management, 167: 214~227.
- Chen H F, Koopal L K, Xiong J, et al. 2017. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 504: 457~467.
- Chen Mengdie and Cui Xiaoyang. 2022. Mechanisms and influencing factors of soil organic carbon sequestration by minerals[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 30(2): 175~183 (in Chinese).
- Cotrufo M F and Lavallee J M. 2022. Soil organic matter formation, persistence, and functioning: A synthesis of current understanding to inform its conservation and regeneration[M]. Advances in Agronomy: 172. 1~66.
- Cotrufo M F, Ranalli M G, Haddix M L, et al. 2019. Soil carbon storage informed by particulate and mineral-associated organic matter[J]. Nature Geoscience, 12(12): 989~994.
- Davis J A. 1982. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 46(11): 2 381~2 393.
- Dewi R, Agusnar H, Alfian Z, et al. 2018. Characterization of technical Kaolin using XRF, SEM, XRD, FTIR and its potentials as industrial raw materials[J]. Journal of Physics: Conference Series, 1 116: 042010.
- Ding Y, Lu Y, Liao P, et al. 2019. Molecular fractionation and sub-nanoscale distribution of dissolved organic matter on allophane[J]. Environmental Science: Nano, 6(7): 2 037~2 048.
- Dynarski K A, Bossio D A and Scow K M. 2020. Dynamic stability of soil carbon: Reassessing the “permanence” of soil carbon sequestration [J]. Frontiers in Environmental Science, 8: 514701.
- Feng Xiaojuan, Wang Yiyun, Liu Ting, et al. 2020. Biomarkers and their applications in ecosystem research[J]. Chinese Journal of Plant Ecology, 44(4): 384~394 (in Chinese with English abstract).
- Filimonova S, Kaufhold S, Wagner F E, et al. 2016. The role of allophane nano-structure and Fe oxide speciation for hosting soil organic matter in an allophanic Andosol[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 180: 284~302.
- Gmach M R, Cherubin M R, Kaiser K, et al. 2020. Processes that influence dissolved organic matter in the soil: A review[J]. Scientia Agricultura, 77(3): e20180164.
- Green J K, Konings A G, Alemohammad S H, et al. 2017. Regionally

- strong feedbacks between the atmosphere and terrestrial biosphere [J]. *Nature Geoscience*, Volume 10(Iss 6) : 410~414.
- He W, Chen M L, Schlautman M A, et al. 2016. Dynamic exchanges between DOM and POM pools in coastal and inland aquatic ecosystems: A review[J]. *Science of The Total Environment*, 551~552: 415~428.
- Hicks Pries C E, Castanha C, Porras R C, et al. 2017. The whole-soil carbon flux in response to warming[J]. *Science*, 355(6 332) : 1 420~1 423.
- Iqbal S, Xu J C, Khan S, et al. 2022. SARS-CoV-2 in soil: A microbial perspective[J]. *Challenges*, 13(2) : 52.
- Ito A and Wagai R. 2017. Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies[J]. *Scientific Data*, 4: 170103.
- Jeon I and Nam K. 2019. Change in the site density and surface acidity of clay minerals by acid or alkali spills and its effect on pH buffering capacity[J]. *Scientific Reports*, 9(1) : 9 878.
- Kleber M, Bourg I C, Coward E K, et al. 2021. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface[J]. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2(6) : 402~421.
- Kleber M, Sollins P and Sutton R. 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces[J]. *Biogeochemistry*, 85(1) : 9~24.
- Köchy M, Hiederer R and Freibauer A. 2015. Global distribution of soil organic carbon-Part 1: Masses and frequency distributions of SOC stocks for the tropics, permafrost regions, wetlands, and the world [J]. *Soil*, 1(1) : 351~365.
- Kögel-Knabner I. 2002. The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 34(2) : 139~162.
- Lal R. 2003. Global potential of soil carbon sequestration to mitigate the greenhouse effect[J]. *Critical Reviews in Plant Sciences*, 22(2) : 151~184.
- Lal R, Delgado J A, Groffman P M, et al. 2011. Management to mitigate and adapt to climate change[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 66(4) : 276~285.
- Lavalée J M, Soong J L and Cotrufo M F. 2020. Conceptualizing soil organic matter into particulate and mineral-associated forms to address global change in the 21st century[J]. *Global Change Biology*, 26 (1) : 261~273.
- Lehmann J and Kleber M. 2015. The contentious nature of soil organic matter[J]. *Nature*, 528(7580) : 60~68.
- Lehmann P, Leshchinsky B, Gupta S, et al. 2021. Clays are not created equal: How clay mineral type affects soil parameterization[J]. *Geophysical Research Letters*, 48(20) : e2021GL095311.
- Li Fuchun, He Weihong, Teng Fei, et al. 2009. Adsorption and competition of Cu²⁺ and Cd²⁺ on montmorillonite-humic acid complexes [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(3) : 285~291 (in Chinese with English abstract).
- Liao Q, Rong H W, Zhao M H, et al. 2022. Strong adsorption properties and mechanism of action with regard to tetracycline adsorption of double-network polyvinyl alcohol-copper alginate gel beads [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 422: 126863.
- Lv J T, Miao Y X, Huang Z Q, et al. 2018. Facet-mediated adsorption and molecular fractionation of humic substances on hematite surfaces [J]. *Environmental Science & Technology*, 52(20) : 11 660~11 669.
- Mate C J and Mishra S. 2020. Synthesis of borax cross-linked Jhingan gum hydrogel for remediation of Remazol Brilliant Blue R (RBBR) dye from water: Adsorption isotherm, kinetic, thermodynamic and biodegradation studies[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 151: 677~690.
- Mi N, Wang S Q, Liu J Y, et al. 2008. Soil inorganic carbon storage pattern in China[J]. *Global Change Biology*, 14(10) : 2 380~2 387.
- Ogle K. 2018. Microbes weaken soil carbon sink[J]. *Nature*, 560 (7 716) : 32~33.
- Okhrimenko D V, Nissenbaum J, Andersson M P, et al. 2013. Energies of the adsorption of functional groups to calcium carbonate polymorphs: The importance of -OH and -COOH groups[J]. *Langmuir*, 29(35) : 11 062~11 073.
- Opiso E, Sato T and Yoneda T. 2009. Adsorption and co-precipitation behavior of arsenate, chromate, selenate and boric acid with synthetic allophane-like materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 170 (1) : 79~86.
- Parfitt R L. 2009. Allophane and imogolite: Role in soil biogeochemical processes[J]. *Clay Minerals*, 44(1) : 135~155.
- Rajalekshmi K and Bastin B. 2020. Potential of wastelands for carbon sequestration- A review[J]. *International Journal of Chemical Studies*, 8(3) : 2 873~2 881.
- Schmidt M W I, Torn M S, Abiven S, et al. 2011. Persistence of soil organic matter as an ecosystem property[J]. *Nature*, 478(7 367) : 49~56.
- Sheviakova E, Pacala S W, Malyshev S, et al. 2009. Carbon cycling un-

- der 300 years of land use change: Importance of the secondary vegetation sink [J]. Global Biogeochemical Cycles, 23(2): GB2022.
- Stocker B D, Roth R, Joos F, et al. 2013. Multiple greenhouse-gas feedbacks from the land biosphere under future climate change scenarios [J]. Nature Climate Change, 3(7): 666~672.
- Wang Lei, Ying Rongrong, Shi Jiaqi, et al. 2017. Advancement in study on adsorption of organic matter on soil minerals and its mechanism [J]. Acta Pedologica Sinica, 54(4): 805~818 (in Chinese).
- Xiao Min, Chen Yongzheng, Zhao Shan, et al. 2021. Adsorption of heavy metal on the ternary system of minerals-HA-bacteria composites [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 40(5): 991~1 000 (in Chinese with English abstract).
- Yang Yang, Wang Baorong, Dou Yanxing, et al. 2024. Advances in the research of transformation and stabilization of soil organic carbon from plant and microbe [J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 35(1): 111~123 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈梦蝶, 崔晓阳. 2022. 土壤有机碳矿物固持机制及其影响因素 [J]. 中国生态农业学报(中英文), 30(2): 175~183.
- 冯晓娟, 王依云, 刘婷, 等. 2020. 生物标志物及其在生态系统研究中的应用 [J]. 植物生态学报, 44(4): 384~394.
- 李福春, 何为红, 滕飞, 等. 2009. Cu^{2+} 和 Cd^{2+} 在蒙脱石-胡敏酸复合体上的吸附及其竞争 [J]. 岩石矿物学杂志, 28(3): 285~291.
- 王磊, 应蓉蓉, 石佳奇, 等. 2017. 土壤矿物对有机质的吸附与固定机制研究进展 [J]. 土壤学报, 54(4): 805~818.
- 肖敏, 陈永政, 赵珊, 等. 2021. 矿物-腐植酸-微生物体系对重金属吸附研究 [J]. 岩石矿物学杂志, 40(5): 991~1 000.
- 杨阳, 王宝荣, 窦艳星, 等. 2024. 植物源和微生物源土壤有机碳转化与稳定研究进展 [J]. 应用生态学报, 35(1): 111~123.