

高岭石在醋酸-醋酸铵缓冲体系中的溶解特征

王兴祥¹ 胡华锋² 李清曼¹ 张蕊³

(1 中国科学院南京土壤研究所 南京 210008; 2 河南农业大学 郑州 450002;

3 驻马店农业学校 河南驻马店 463000)

摘要 室温下(25 ±1)采用间歇法(batch method)模拟研究高岭石在 pH5.5、pH4.5 和 pH3.5 的 HAC/NH₄AC 缓冲液中的溶解。实验结果表明:质子能够促进高岭石 Al 和 Si 的释放,且 Al、Si 的释放能力随反应液酸度的增加而增强,Al、Si 溶解的一致性与酸度有关。pH5.5 时,可能因 Al 的沉积而导致整个实验期间 Al、Si 释放表现不一致;pH4.5 和 pH3.5 时,反应前期 Al 优先释放,而在反应后期 Al、Si 趋于一致。pH5.5、pH4.5 和 pH3.5 的 HAC/NH₄AC 缓冲液中高岭石溶解速率分别为: 3.09×10^{-14} mol/(m²·s)、 6.31×10^{-14} mol/(m²·s) 和 1.13×10^{-13} mol/(m²·s)。HAC/NH₄AC 缓冲液中质子作用下高岭石溶解反应级数和速率常数分别为 0.28 和 1.12×10^{-12} 。

关键词 高岭石;溶解速率;质子作用;反应级数;速率常数

中图分类号 S153.4

目前,土壤酸化已成为热带、亚热带土壤的主要问题,同时也越来越成为温带土壤潜在的问题^[1],而且有进一步加剧的趋势^[2]。高岭石是热带、亚热带地区酸性土壤中的主要粘土矿物,一般认为它在酸性条件是较为稳定的矿物。但最近的研究结果表明,它仍可能溶解并释放出 Al,从而有可能成为控制土壤中 Al 溶解度的矿物^[3-6]。本文根据我国酸性土壤的 pH 值变动范围^[7],采用间歇法在室温下模拟研究高岭石在醋酸/醋酸铵(HAC/NH₄AC)缓冲液中的溶解作用,研究结果对于认识红壤酸化过程具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 高岭石的制备

供试高岭石来源于江西景德镇。为了模拟研究酸沉降后的高岭石溶解作用,我们对高岭石进行了酸处理。即:高岭石粉碎后,过 60 目筛,而后用 pH 4.0 左右的盐酸反复冲淋洗,再用去离子水反复冲淋洗直至溶剂电导率接近去离子水电导。然后在红外灯下 60 ℃ 烘干,粉碎,再过 60 目筛,保存备用。经过预处理后的高岭石利用电子探针分析其矿物 Al/Si 摩尔组成比为 0.94,用 BET 气体吸附法测定其表面积为 27.0 m²/g。

1.2 实验方法

cm)放入经重铬酸钾洗液清洗、干燥的 500 ml 玻璃广口瓶(反应器),然后分别称取 4 份 3.00 g 的高岭石样品置于反应器,再按 1:100 固液比分别准确加入去离子水以及 pH 3.5、4.5 和 5.5 的 0.4 mol/L HAC/NH₄AC 缓冲溶液。再将反应器放在磁力搅拌器上,搅拌 5 min (60 rpm)。整个实验在室温(25 ±1)下平衡 1656 h。分别在反应第 12、24、48、72、96、144、216、456、696、936 和 1656 h,以 60 rpm 转速搅拌 1 min,用移液管准确吸取均匀混浊液 20 ml,以 5000 rpm 转速离心 5 min 分离得到待测液,利用 ICP (IRIS Intrepid)测定其 Al、Si 含量。反应过程中测定溶液酸度,其 pH 变化 ±0.01 个单位,表明整个缓冲体系酸度基本恒定。

2 结果与讨论

2.1 反应液中 Al、Si 浓度的变化

图 1 为 HAC/NH₄AC 缓冲液中,高岭石 Al、Si 的累积浓度与反应时间的关系。由图 1 可知:经过预处理的高岭石在去离子水中,几乎没有检测到 Al、Si。与去离子水对照相比,在 pH 5.5 的 HAC/NH₄AC 缓冲液中 Al 的浓度仅少量增加,但从 Si 浓度变化来看,高岭石经历了溶解过程;在 pH 4.5 和 pH 3.5 HAC/NH₄AC 缓冲液中 Al、Si 的浓度均有

大幅度增加。

高岭石在 HAC/NH₄AC 缓冲体系中反应的初始阶段(前 96 h 左右), Al、Si 的浓度增加较快, 在 96~936 h 期间是一个线性增加阶段, 936 h 后 Al、Si 的浓度增加的速率明显下降, Al、Si 的浓度向平衡接近。这与高岭石在无机酸作用下的溶解动力学

性质相似^[8,9]。

同时, 随着 HAC/NH₄AC 缓冲体系 pH 的降低, Al、Si 的浓度逐渐增加。反应 1656 h 后, pH 5.5、pH 4.5 和 pH 3.5 的反应液中, Al 的浓度分别为 0.024、0.168 和 0.268 mmol/L, Si 的浓度分别为 0.074、0.136 和 0.228 mmol/L。

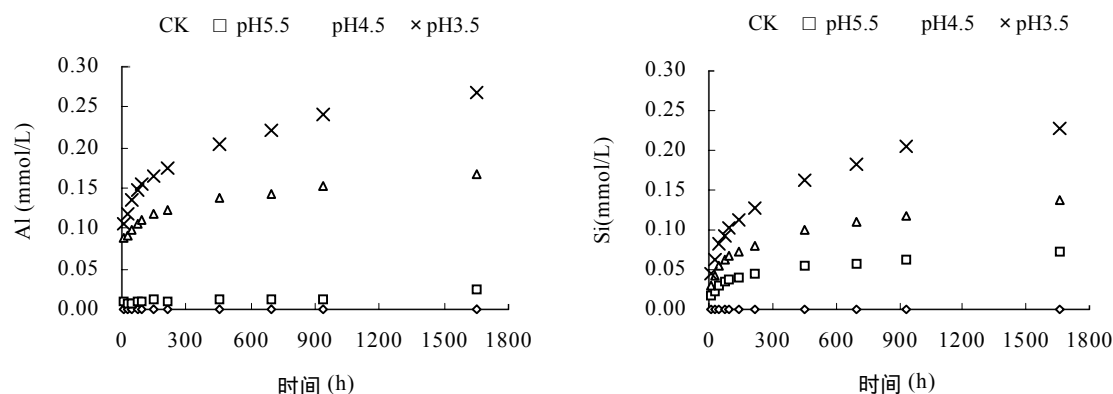


图1 HAC/NH₄AC 缓冲液中高岭石的溶解

Fig. 1 Dissolution kinetics of kaolinite in HAC/NH₄AC

2.2 高岭石谐溶性

将反应液中 Al/Si 的摩尔比作为反应时间的函数, 并对比矿物 Al/Si, 可知硅酸盐矿物的谐溶性^[10]。图 2 为 HAC/NH₄AC 缓冲液中, Al/Si 的摩尔比与反应时间的关系。在 pH 3.5 和 pH 4.5 的 HAC/NH₄AC 缓冲液中, 高岭石表现了从不谐溶到趋于谐溶的溶

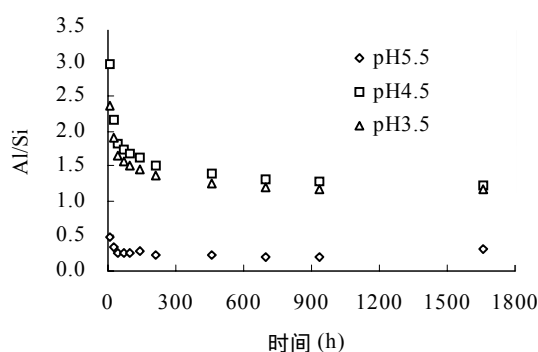


图2 高岭石的谐溶性

Fig. 2 Stoichiometry of kaolinite dissolution in HAC/NH₄AC

解过程。反应前 936 h, 高岭石 Al 的释放速率大于 Si 的释放速率, 表现出 Al 的优先释放, 可能是高岭石前期酸处理过程中引起了表面 Al 的富积, 通过离子交换反应进入溶液。后来高岭石表现的 Al、Si 趋于一致释放, 说明前期通过离子交换反应产生的 Al

很少, 相对于 Si 的大量释放可以忽略。而在 pH 5.5 的 HAC/NH₄AC 缓冲液中, Al/Si 的摩尔比始终<0.5, 表现出高岭石 Si 的表观优先释放, 这可能由于反应过程中有 Al 沉积生成所致。在无机酸作用下, 影响高岭石反应液中 Al³⁺ 浓度的物质可能是三水铝石 (Al(OH)₃)。根据 Al(OH)₃ 的溶度积常数 (logK_{sp}= -32.65)^[11], 在 pH 5.5、pH 4.5 和 pH 3.5 的无机酸反应液中, Al³⁺ 的最大溶解度分别为 4.1×10⁻⁵ mmol/L、4.1×10⁻² mmol/L 和 4.1 mmol/L。而在本实验进行 1656 h 后, 高岭石在 pH 5.5、pH 4.5 和 pH 3.5 的 HAC/NH₄AC 缓冲液中, 其 Al³⁺ 浓度分别为 0.024 mmol/L、0.168 mmol/L 和 0.268 mmol/L。pH 3.5 反应液中 Al³⁺ 的浓度远低于同酸度的 Al³⁺ 最大溶解度; 而在 pH 5.5 和 pH 4.5 的反应液中, Al³⁺ 浓度都高于其在无机酸中的最大溶解度, 其高出部分可能由于待测溶液少量无定形 Al 所致。Huertas 等^[9] 也认为高岭石在 pH 5.0 的醋酸钠缓冲溶液的非谐溶是由于 Al 的羟基相沉积。

2.3 高岭石在 HAC/NH4AC 缓冲体系中的溶解速率

通常情况下, 硅铝酸盐矿物溶解实验都是用 Si 的释放速率来表示矿物溶解速率, 因为 Al 易于发生次生或吸附反应^[12~14]。

在反应前约 96 h, Si 的释放相对较快, 而后略有降低, 并在反应的 96 ~ 936 h 内接近恒定释放, 而后可能由于反应物减少、生成物增加、离子强度等因素的影响, 其溶解速率降低, 溶解趋于平衡。

在反应初始阶段的快速溶解更可能是矿物粉碎过程中的一个人为因素。因为此过程可能产生损伤位(strained sites)、破裂、变形、尖棱、压力面和超细颗粒等, 所有这些都能产生大量的超活性表面或高自由能表面^[15,16], 而导致初始的快速溶解^[17,18]。因这表层溶解比整矿物溶解快, 所以反应开始的快速溶解速率不能反映整个固体的反应动力学行为^[19]。因此, 我们利用 96 ~ 936 h 内, 反应液中 Si 的浓度与反应时间的线性关系, 拟合其动力学方程; 由于反应过程中高岭石表面积变化不确定, 本文同其他研究者一样^[20,21], 利用高岭石初始表面积计算高岭石的溶解速率, 并将反应速率标准化, 即单位时间(s)单位固体表面积 (m^2) 释放 Si 的量(mol)(表 1)。

表 1 高岭石溶解动力学方程及溶解速率

Table 1 Si release rates from kaolinite in HAC/NH₄AC buffer solution

反应液 pH	动力学方程 (Si)	R ²	速率 R _{Si} (mol/(m ² ·s))
5.5	$y=3.00 \times 10^{-5}x+0.0372$	0.9552**	3.09×10^{-14}
4.5	$y=6.13 \times 10^{-5}x+0.0656$	0.9588**	6.31×10^{-14}
3.5	$y=1.01 \times 10^{-4}x+0.1014$	0.9922**	1.13×10^{-13}

注: y 为浓度, 单位: mmol/L; x 为反应时间(96 ≤ x ≤ 936), 单位: h;

** 表示 $\alpha = 0.01$ 的极显著水平($R^2 = 0.8409$)。

实验得到的高岭石在酸性 HAC/NH₄AC 溶液的溶解速率与其在无机酸作用下的溶解速率基本接近^[22]。

由表 1 可知, HAC/NH₄AC 缓冲液中, 高岭石的溶解速率是随其酸度的增加而增大。pH 3.5 反应液中高岭石的溶解速率分别是 pH 5.5 和 pH 4.5 反应液中高岭石溶解速率的 3.7 和 2.0 倍。

2.4 高岭石溶解的级数和速率常数

很多实验显示醋酸根与 Al 或 Si 的络合作用很弱^[23,24], 且高岭石表面对醋酸根的亲和力也很弱^[25]。因此, 在酸性 HAC/NH₄AC 溶液里, 高岭石的溶解可以认为主要是质子(H⁺)对其的作用。

质子作用下, 通常用下列方程来描述其促进的矿物溶解反应^[26,27]:

$$R_H = K_H [H^+]^n, \text{ 即:}$$

$$\lg R_H = \lg k_H - n_H \text{pH}$$

其中, R_H 为质子(H⁺)促进的高岭石溶解速率(即表 1 中速率 R_{Si}), k_H 为速率常数, n_H 为反应级数。

图 3 显示了 H⁺作用下, $\lg R_H$ 和 pH 之间的线性关系($\alpha=0.01$, $R^2=0.9990$), 并通过计算得到高岭石在 HAC/NH₄AC 中的溶解速率常数为 1.12×10^{-12} , 其反应级数为 0.28。此反应级数与 Carroll 和 Walther^[28]、Wieland 和 Stumm^[3] 及 Ganor 等^[29]的结果基本接近。H⁺作用下, 高岭石的溶解速率与其活度呈非线性的依赖关系, 即反应级数为分数, 说明其反应可能有很多步组成^[30,31]。

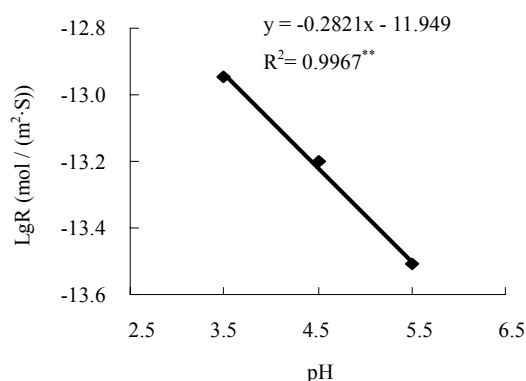


图 3 高岭石溶解速率与 pH 关系

Fig. 3 Logarithm of dissolution rates as a function of pH

3 结论

(1) 与去离子水对照相比, pH 5.5、pH 4.5 和 pH 3.5 的 HAC/NH₄AC 溶液能显著促进高岭石的溶解, 且其溶解能力随酸度的增加而增强。在 pH 5.5、pH 4.5 和 pH 3.5 的 HAC/NH₄AC 溶液中, 高岭石溶解速率分别为: 3.09×10^{-14} mol/(m²·s)、 6.31×10^{-14} mol/(m²·s) 和 1.13×10^{-13} mol/(m²·s)。pH 3.5 反应液中高岭石的溶解速率分别是 pH 5.5 和 pH 4.5 反应液中高岭石溶解速率的 3.7 倍和 2.0 倍。

(2) 高岭石谐溶性与 HAC/NH₄AC 的酸度有关。pH 5.5 时, 可能因 Al 的沉积而导致整个实验期间高岭石表观不谐溶; pH 4.5 和 pH 3.5 时, 反应前期 Al 优先释放, 而在反应后期 Al、Si 趋于一致释放。

(3) 在 HAC/NH₄AC 缓冲体系中, 高岭石的溶解级数和速率常数分别为 0.28 和 1.12×10^{-12} 。

参考文献

- 1 Hocking PJ. Organic acids exuded from roots in phosphorus uptake and aluminum tolerance of plants in

- acid soils. *Advances in Agronomy*, 2001, 74: 63 ~ 97
- 2 Dai ZH, Wang XJ, Zhao DW, Liu YX. Changes in pH, CEC and exchangeable acidity of some forest soils in Southern China during the last 32 ~ 35 years. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1998, 108 (3-4): 377 ~ 390
- 3 Wieland E, Stumm W. Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solution at 25 °C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 3339 ~ 3355
- 4 Ritchie GSP. Role of dissolution and precipitation of minerals in controlling soluble aluminum in acidic soils. *Advances in Agronomy*, 1994, 53: 47 ~ 84
- 5 Lindsay WL, Walthall PM. The solubility of aluminum in soils. In: Sposito G. ed. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. 2nd ed. CRC Press, 1996, 333 ~ 463
- 6 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. *土壤学报*, 2002, 39 (3): 334 ~ 340
- 7 赵其国. 我国东部红壤地区土壤退化的时空变化、机理及调控. 北京: 科学出版社, 2002
- 8 Hradil D, Hostomský J. Effect of composition and physical properties of natural kaolinitic clays on their strong acid weathering rates. *Catena*. 2002, 49: 171 ~ 181
- 9 Huertas JF, Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure. Part II: Kinetic study. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 3261 ~ 3275
- 10 Huang WL, Keller WD. Dissolution of rock-forming silicate minerals in organic acids: Simulated first-stage weathering of fresh mineral surfaces. *Am. Mineral.*, 1970, 55: 2076 ~ 2094
- 11 Hem JD. Aluminum species in water. In: Baker RA. ed. *Trace Inorganics in Water*. Am. Chem. Soc. Symp. Series 73. Am. Chem. Soc. Washington. DC, 1968, 98 ~ 114
- 12 Casey WH, Bunker B. Leaching of mineral and glass surfaces during dissolution. In: Hochella MF, White AF. eds. *Mineral-Water Interface Geochemistry*. Rev. Mineral. 23 Mineralogical Society of America, 1990, 397 ~ 426
- 13 Welch SA, Ullman WJ. The temperature dependence of bytownite feldspar dissolution in neutral aqueous solutions of inorganic and organic ligands at low temperature (5 ~ 35 °C). *Chemical Geology*, 2000, 167: 337 ~ 354
- 14 Blake RE, Walter LM. Kinetics of feldspar and quartz dissolution at 70 ~ 80°C and near-neutral pH: Effects of organic acids and NaCl. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63: 2043 ~ 2059
- 15 Berner RA, Holdren GR Jr. Mechanism of feldspar weathering - II. Observations of feldspars from soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta.*, 1979, 43: 1173 ~ 1186
- 16 Eggleston CM, Hochella MF Jr, Parks GA. Sample preparation and aging effects on the dissolution rate and surface composition of diopside. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, 53: 797 ~ 804
- 17 Lagache M. New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspar at 200 °C with CO₂ charged water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1976, 40: 157 ~ 161
- 18 Grandstaff DE. Changes in surface area and morphology and the mechanism of forsterite dissolution. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1978, 42: 1899 ~ 1902
- 19 Rimstidt JD, Dove PM. Mineral solution reaction rates in a mixed flow reactor: Wollastonite hydrolysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 2509 ~ 2516
- 20 Welch SA, Ullman WJ. The effect of organic acids on plagioclase dissolution rates and stoichiometry. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 2725 ~ 2736
- 21 Stillings LL, Drever JI, Brantley SL, Sun Y, Oxburgh R. Rates of feldspar dissolution at pH 3 ~ 7 with 0 ~ 8 mm oxalic acid. *Chem. Geol.*, 1996, 132: 79 ~ 89
- 22 Chin PKF, Mills GL. Kinetics and mechanisms of kaolinite dissolution: Effects of organic ligands. *Chem. Geol.*, 1991, 90: 307 ~ 317
- 23 Vance GF, Stevenson FJ, Sikora FJ. Environmental chemistry of aluminum organic complexes. In: Sposito G. ed. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. 2nd ed. CRC Press, 1996, 170 ~ 176
- 24 Benezeth P, Castet S, Dandurand JL, Gout R, Schott J. Experimental study of aluminum-acetate complexing between 60 and 200°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1994, 58: 4561 ~ 4571
- 25 Ward DB, Brady PV. Effect of Al and organic acids on the surface chemistry of kaolinite. *Clays Clay Mineral.*, 1998, (46): 453 ~ 465
- 26 Blum A, Lasaga AC. The role of surface speciation in the dissolution of albite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1991, 55: 2193 ~ 2201
- 27 Blum AE, Stillings LL. Feldspar dissolution kinetics. In:

- White AE, Brantley SL.eds. Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals. Mineral. Soc. Am. Rev. Mineral., 1995
- 28 Carroll SA, Walther JV. Kaolinite dissolution at 25, 60, and 80°C. *Amer. J. Sci.* 1990, 290: 797 ~ 810
- 29 Ganor J, Mogollon JL, Lasaga AC. The effect of pH on kaolinite dissolution rates and on activation energy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, 59: 1037 ~ 1052
- 30 Mckibben MA, Barnes HL. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rate laws and surface textures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1986, 50: 1509 ~ 1520
- 31 Rimstidt JD, Newcomb WD. Measurment and analysis of rate data: The rate of reaction of ferric iron with pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1993, 57: 1919 ~ 1934

DISSOLUTION OF KAOLINITE IN HAC-NH₄AC BUFFER SOLUTION

WANG Xing-xiang¹ HU Hua-feng² LI Qing-man¹ ZHANG Rui³

(1 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing* 210008; 2 *Henan Agricultural University, Zhengzhou* 450002; 3 *Zhumadian Agricultural School, Zhumadian, Henan* 463000)

Abstract Dissolution of kaolinite was investigated in pH5.5, pH4.5 and pH3.5 HAC/NH₄AC buffer solutions separately with the batch method at room temperature (25 ±1). The results showed release of Al and Si from kaolinite was enhanced significantly by proton, compared with that in deionized water. It decreased with increasing pH. Dissolution stoichiometry of kaolinite was related to pH. The process of kaolinite dissolution was apparently nonstoichiometric in pH5.5 due to Al-rich precipitation. Preferential Al-release was observed initially at pH4.5 and pH3.5, however, the release of Al and Si inclined towards stoichiometric after 936 h. The dissolution rates of kaolinite in pH5.5, pH4.5 and pH3.5 HAC/NH₄AC were 3.09×10^{-14} mol/(m²·s), 6.31×10^{-14} mol/(m²·s), and 1.13×10^{-13} mol/(m²·s), respectively. The reaction order and rate constant of proton-promoted kaolinite dissolution were 0.28, 1.12×10^{-12} , respectively.

Key words Kaolinite, Dissolution rate, Proton-promoted, Reaction order, Rate constant