

# 土壤腐殖酸与碳酸盐相互作用过程研究

黄传琴 熊娟 常明慧 谭文峰

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

**摘要** 以湖北省九宫山土壤腐殖酸和合成的方解石( $\text{CaCO}_3$ )为研究对象,对比分析胡敏酸(JGHA)和富里酸(JGFA)与方解石的吸附与溶解过程,结合对吸附前后物质的表征,探讨二者间的作用特征及影响因素。结果表明:方解石选择性吸附相对分子质量较高、结构较复杂的腐殖酸组分,且吸附过程符合 Langmuir 方程( $R^2 > 0.95$ )。JGHA 相对分子质量大,在方解石表面的吸附量大于 JGFA,但吸附密度远小于 JGFA。方解石对 JGHA 和 JGFA 的吸附量随 pH 值的升高而减小,表明吸附过程具有 pH 依赖性;方解石吸附 JGHA 的 pH 依赖性强于 JGFA,且 pH 依赖性随腐殖酸浓度的增大而增强。疏水性强的 JGHA 分子吸附于方解石表面而抑制其溶解,相对分子质量小、酸性官能团含量高的 JGFA 促进方解石的溶解;JGHA 和 JGFA 对方解石溶解的影响随腐殖酸浓度的增大而增强。本研究表明,干旱、半干旱区含碳酸盐土壤中有机碳的吸附固定与稳定性、无机碳的溶解与沉淀取决于土壤有机质的分子特性及官能团组成。

**关键词** 土壤;腐殖质;胡敏酸;富里酸;方解石;吸附;溶解

**中图分类号** S 153.3 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2018)06-0058-08

土壤有机质(soil organic matter, SOM)是土壤质量的关键指标<sup>[1]</sup>。而腐殖质是土壤有机质的主要组成,占土壤有机质总质量的 85%~90%,常通过吸附和共沉淀作用与无机矿物和多价金属离子等形成复合体<sup>[2-3]</sup>,从而促进土壤团聚体的形成,增强土壤有机质的生物稳定性<sup>[4]</sup>。碳酸盐( $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{MgCO}_3$ 等)广泛分布于干旱、半干旱地区,是土壤无机碳(soil inorganic carbon, SIC)的主要组分<sup>[5]</sup>。通过溶解再沉淀过程形成的次生碳酸盐<sup>[6]</sup>在土壤矿物和有机物间起胶结作用而形成团聚体<sup>[7]</sup>。因此,碳酸盐与有机质通过吸附作用形成的复合体是该区土壤中复合体的主要形式之一。

土壤中铁铝氧化物和粘土矿物是吸附有机质的主要物质。其中,铁铝氧化物主要通过配体交换作用和静电作用吸附含羧基和酚羟基的有机质;而粘土矿物主要通过静电作用和疏水作用吸附疏水性大分子及部分芳香性有机质<sup>[8,9]</sup>。近年来,碳酸盐对有机质的吸附特性研究开始受到关注。研究表明,小分子羧酸盐(如安息香酸钠、柠檬酸钠、酒石酸钠

和谷氨酸钠等)通过羧基与  $\text{CaCO}_3$  表面水合  $\text{Ca}^{2+}$  的配位作用吸附于  $\text{CaCO}_3$  表面,且吸附量随分子中羧基数量的增加而降低<sup>[10]</sup>;而方解石对自然溶解性有机质(natural dissolved organic matter, NDOM)的吸附多为不可逆的快速吸附<sup>[11]</sup>,同时伴随方解石表面静电特征的改变<sup>[12]</sup>。

胡敏酸和富里酸是土壤腐殖质的重要组成部分,二者分子特性和官能团组成高度异质<sup>[13]</sup>,这使其在碳酸盐表面表现出不同的吸附特征。方解石选择性吸附 NDOM 中相对分子质量较高的组分,并抑制方解石的溶解<sup>[14]</sup>。然而,干旱区富钙碱性土壤中有有机碳与无机碳含量之间存在负相关<sup>[6,15]</sup>,说明土壤有机质的增加促进碳酸盐的溶解。室内模拟实验结果与田间实际情况有所偏离,这可能与土壤中腐殖质的组分构成和结构特征的空间变异有关。因此,本研究以土壤腐殖酸(胡敏酸/富里酸)和实验室合成的方解石为研究对象,通过研究纯体系中胡敏酸、富里酸与方解石的吸附及溶解过程,结合吸附前后物质的表征,探讨不同类型土壤腐殖酸与碳酸盐

收稿日期: 2017-10-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(41330852;41671234)

黄传琴, 博士, 讲师. 研究方向: 土壤与环境. E-mail: hcq@mail.hzau.edu.cn

通信作者: 谭文峰, 博士, 教授. 研究方向: 土壤与环境. E-mail: tanwf@mail.hzau.edu.cn

之间相互作用的差异及其影响因素,为提高干旱、半干旱区土壤碳汇效应提供科学依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

土壤样品采自湖北省九宫山(114°42'E, 29°27'N, 海拔1665 m)高山草甸土。采用国际腐殖酸协会(IHSS)推荐的标准方法提取、纯化土壤中的胡敏酸(JGHA)和富里酸(JGFA)<sup>[16]</sup>。纯化后的JGHA和JGFA冻干并储存于干燥器中保存备用。

表1 供试腐殖酸基本性质

Table 1 Basic properties of humic substance studied

样品 Sample	元素组成/% Elemental composition					分子质量/ku Molecular weight		酸性官能团/(mol/kg) Acidic functional group		
	C	H	N	O	S	$M_w$	$M_n$	$Q_{COOH}$	$Q_{OH}$	$Q_{tot}$
JGHA	51.31	4.07	4.14	38.96	1.52	69.8	38.3	2.92	3.05	5.97
JGFA	32.53	3.11	1.31	61.52	1.53	2.6	2.4	9.37	3.22	12.59

注Note:  $M_w$ : 重均分子质量 Weight-average molecular mass;  $M_n$ : 数均分子质量 Number-average molecular mass;  $Q_{tot}$ : 总酸性官能团含量 Total amount of acidic functional group;  $Q_{COOH}$ : 羧基含量 Amount of carboxyl group;  $Q_{OH}$ : 羟基含量 Amount of hydroxyl group.

参照 Ogino 等<sup>[20]</sup>方法合成方解石( $CaCO_3$ )。用去  $CO_2$  超纯水配制  $6.7 \times 10^{-2}$  mol/L  $CaCl_2$ 、 $1.3 \times 10^{-2}$  mol/L  $Na_2CO_3$ , 搅拌条件下通  $N_2$  0.5 h, 将1250 mL  $CaCl_2$  溶液和3100 mL  $Na_2CO_3$  溶液混合后搅拌通  $N_2$  3 h, 静置待沉淀完全后离心收集产物, 用蒸馏水洗涤产物至上清液电导率  $< 20 \mu S/cm$ , 冷冻干燥后置于干燥器中保存备用。用 X-射线衍射仪(XRD, Bruker D8)进行物相鉴定, 测试条件为:  $Cu K\alpha$ , 管压 40 kV, 电流 40 mA, 扫描速度  $(2\theta) 10^\circ/min$ , 扫描范围  $(2\theta) 5^\circ \sim 80^\circ$ ; 运用扫描电镜(SEM, JSM-6390)对样品进行形貌观察; 利用 Zeta 电位仪(ZETAPALS)和 BET- $N_2$  吸附法分别测定样品等电点(isoelectric point, IEP)和比表面积(specific surface area, SSA)。

### 1.2 实验设计与样品分析

1) 等温吸附。等温吸附实验在  $pH=9.0 \pm 0.1$ 、0.1 mol/L NaCl 支持电解质条件下进行。腐殖酸质量浓度为 0~100 mg/L, JGHA 和 JGFA 体系中  $CaCO_3$  质量浓度分别为 3.0、6.0 g/L。置于摇床中 250 r/min,  $(25 \pm 1)^\circ C$  振荡 48 h 后 12 000 r/min 离心 10 min, 取适量上清液用 HCl 酸化去除  $CaCO_3$ , 用总有机碳分析仪(TOC, Analytik Jenamulti N/C

运用元素分析仪(Elementer, VARIO MAX C/N)、凝胶渗透色谱-十八角度激光散射联用系统分别分析 JGHA 和 JGFA 的元素组成和相对分子质量; 采用  $Ba(OH)_2$  和  $Ca(CH_3COO)_2$  间接滴定法测定 JGHA 和 JGFA 酸性官能团含量<sup>[17]</sup>。供试腐殖酸基本性质列于表 1。用去  $CO_2$  超纯水配制 2.0 g/L 腐殖酸(JGHA 和 JGFA)储备液, 用 1.0 mol/L NaOH 调节  $pH > 9$ , 并搅拌 24 h 确保腐殖酸完全溶解并分散均匀<sup>[18-19]</sup>, 于  $5^\circ C$  下保存备用。其他腐殖酸溶液均由该储备液稀释获取。

3100)测定清液中 TOC 含量。根据 JGHA 和 JGFA 标准曲线计算吸附平衡后 JGHA 和 JGFA 的残余量以及  $CaCO_3$  对 JGHA 和 JGFA 的吸附量。JGHA 和 JGFA(100 mg/L)吸附前后利用紫外分光光度计(UV 759S)依次测定 400、465、550、600、665 和 720 nm 处吸光度。样品在 465、665 nm 处吸光值分别用  $E_4$ 、 $E_6$  表示, 计算样品  $E_4/E_6$  值。

2) pH 边吸附。pH 边吸附实验研究  $I=0.1$  mol/L、 $pH=7.0、7.5、8.0、8.5、9.0、9.5、10.0、10.5$  和 11.0 左右时不同质量浓度 JGHA 和 JGFA 在  $CaCO_3$  上的吸附。腐殖酸质量浓度分别为 20、40 和 80 mg/L, JGHA 和 JGFA 体系中  $CaCO_3$  质量浓度分别为 3.0、6.0 g/L, 其他实验步骤与等温吸附实验一致。利用衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR, VERTEX 70)对不同 pH 下  $CaCO_3$ -腐殖酸复合物进行分析, 样品扫描 200 次, 扫描范围  $600 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4.0 \text{ cm}^{-1}$ 。

3)  $CaCO_3$  溶解实验。pH=8.0、0.1 mol/L NaCl 条件下, 将 100 mL JGHA 和 JGFA(质量浓度分别为 0、20、60 和 100 mg/L)置于自动电位滴定仪(瑞士万通 836)反应池中,  $(25 \pm 1)^\circ C$  下通  $N_2$ , 用 NaOH 或 HCl 调节 pH 至  $8.0 \pm 0.1$ , 待其稳定后, 加

入 0.1 g  $\text{CaCO}_3$  后立即运行程序并计时,在 0.5、1.5、4、6、8、10、15、20、30、60 和 90 min 取 6 mL 悬液过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜,用原子吸收分光光度计(AAS, z-2000)测定滤液中  $\text{Ca}^{2+}$  浓度,分析腐殖酸浓度对  $\text{CaCO}_3$  溶解的影响。另外,腐殖酸质量浓度为 100 mg/L、0.1 mol/L NaCl 条件下,调节 pH 至 7.0、8.0、9.0 和 10.0,考察 pH 对腐殖酸溶解  $\text{CaCO}_3$  的影响。

## 2 结果与分析

### 2.1 供试样品基本性状

供试腐殖酸元素组成相似,均以 C、H、O 为主;其中,JGHA 的 C、H、N 含量较高,而 O 含量较低,二者 S 含量相当(表 1)。JGHA 的 H/C、(N+O)/C 比值(0.95、0.64)小于 JGFA(1.15、1.45),说明其分子芳香化程度较高,且具有较强的疏水性<sup>[8]</sup>。JGFA 的 O/C 比值(1.42)大于 JGHA(0.57),表明

其氧化程度较高,组分中含有较多的碳水化合物和羧酸等含氧基团<sup>[21]</sup>。JGHA 相对分子质量较大,且分布更宽、分散性更高,其重均分子质量( $M_w$ , 69.8 ku)、数均分子质量( $M_n$ , 38.3 ku)及分散指数( $M_w/M_n$ , 1.6)均大于 JGFA(相应值分别为 2.6 ku、2.4 ku、1.2)(表 1)。JGFA 总酸性基团含量(12.59 mol/kg)明显高于 JGHA(5.97 mol/kg),且以羧基(9.37 mol/kg)为主;而 JGHA 中羧基与羟基含量相当(表 1)。

合成产物的 XRD 图谱中,特征衍射峰  $d$  值分别为 0.304、0.249、0.228、0.209、0.193 和 0.191 nm,与方解石(JCPDS 01-086-2339)标准图谱基本一致,说明合成产物为纯相方解石(图 1A)。产物扫描电镜(SEM)图表明合成方解石呈不规则立方状(图 1B)。合成方解石比表面积为 0.96  $\text{m}^2/\text{g}$ ,其等电点为 pH 9.0。

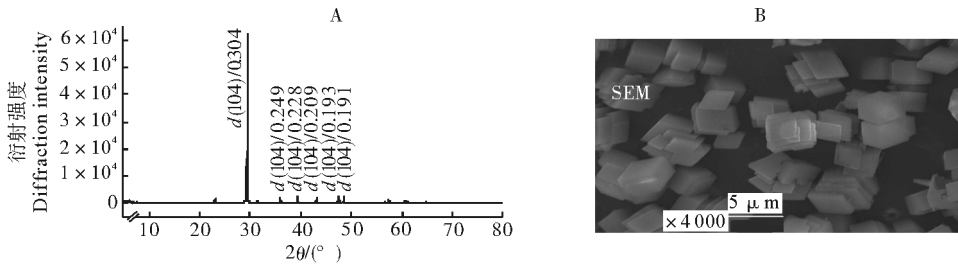


图 1 合成方解石的 XRD(A)和 SEM 图(B)

Fig.1 XRD and SEM pattern of synthetic calcite

### 2.2 方解石对 JGHA、JGFA 的吸附

pH=9.0、 $I=0.1$  mol/L 时,方解石对 JGHA、JGFA 的等温吸附曲线(图 2)符合 Langmuir 方程( $R^2 > 0.95$ )。当腐殖酸浓度较低时,方解石表面吸附位点未饱和,方解石对腐殖酸的吸附量随平衡浓度的增大而呈线性快速增加。随着腐殖酸平衡浓度的进一步增大,方解石对腐殖酸的吸附量缓慢增加并趋于饱和,等温吸附曲线趋于平缓。方解石对萨旺尼河腐殖酸(Suwannee River humic acid, SRHA)的吸附在低腐殖酸浓度时符合 Langmuir 吸附。在腐殖酸浓度高时,吸附量随腐殖酸浓度的升高而迅速增大<sup>[11]</sup>。而地下储水岩层中碳酸盐对森林土壤中水溶性有机质的吸附量随有机质浓度的增加呈(近)线性增加<sup>[14]</sup>。方解石对 JGHA 和 JGFA 的最大吸附量分别为 13.3、6.9 mg/g,说明方解石对 JGHA 吸附能力强于 JGFA。因此,有机

质来源与类型影响其在方解石表面的吸附特性与过程。

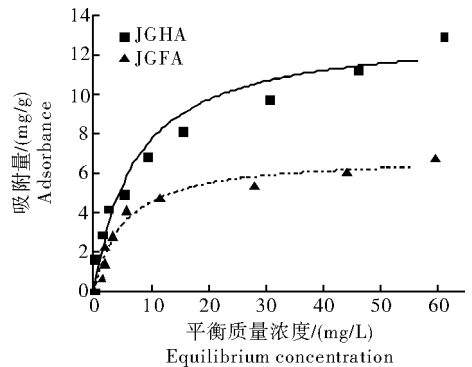


图 2 方解石对腐殖酸的等温吸附及拟合曲线

Fig.2 Isothermal adsorption of humus acid on calcite and fitting curves

100 mg/L 的 JGHA 和 JGFA 被方解石吸附前

后的吸光值如图 3 所示。由图 3 可知, JGHA 和 JGFA 被方解石吸附前在各波长处的吸光度值均大于吸附后, 表明吸附前样品的含碳量高于吸附后; JGHA 溶液在各波长处的吸光度值均大于 JGFA, 表明 JGHA 的含碳量大于 JGFA, 与元素分析结果(表 1)一致。  $E_4/E_6$  比值是腐殖物质分子质量的特征函数, 与相对分子质量的大小成负相关, 可作为评价有机物腐殖化程度的指标<sup>[22]</sup>。方解石吸附前 JGHA 和 JGFA 的  $E_4/E_6$  比值分别为 3.69、4.33, 均小于吸附后(13.77、23.51), 说明方解石选择性吸附相对分子质量高的腐殖酸分子, 使得吸附后溶液中腐殖酸分子的缩合度降低。

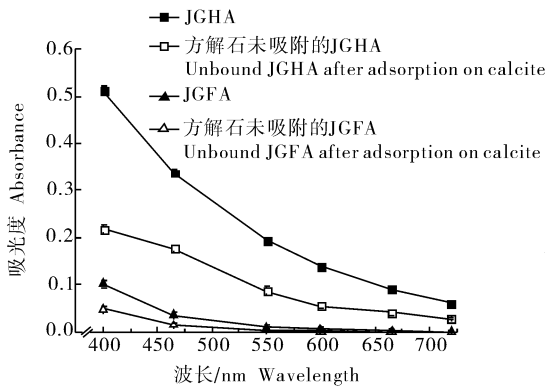


图 3 JGHA 和 JGFA 以及未被方解石吸附的 JGHA 和 JGFA 在不同波长处的吸光度

Fig.3 The absorbance of JGHA and JGFA and the unbound JGHA and JGFA after adsorption on calcite at different wavelengths

方解石对 JGHA、JGFA 的 pH 吸附曲线如图 4 所示。从图 4 中可知, 方解石对腐殖酸的吸附量均随 pH 的升高而逐渐降低, 表明吸附过程具有 pH 依赖性。这与方解石及腐殖酸表面电荷性质紧密相

关。一方面, 方解石 Zeta 电位随 pH 的升高而逐渐降低, 其表面所带正电荷数量减少、而负电荷数量增加<sup>[10]</sup>; 另一方面, 腐殖酸表面酸性官能团解离程度随 pH 的升高而增大, 表面负电荷量增加<sup>[13]</sup>。因此, 随着体系 pH 的升高, 方解石与腐殖酸之间的静电引力作用逐渐减弱, 而静电排斥作用逐渐增强, 不利于方解石对腐殖酸(JGHA 和 JGFA)的吸附。

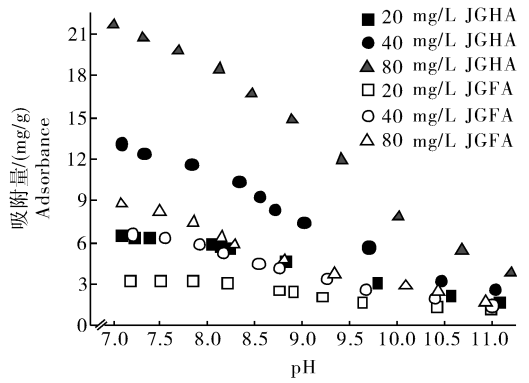
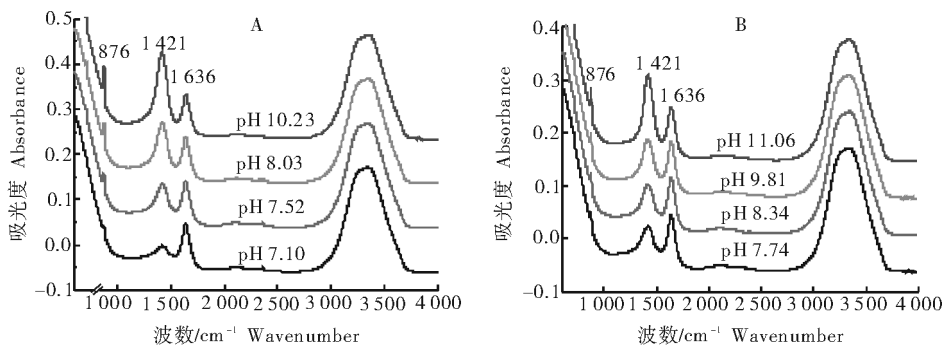


图 4  $I=0.1$  mol/L 下 pH 对方解石吸附腐殖酸的影响

Fig.4 Effect of pH on adsorption of humus acid on calcite at  $I=0.1$  mol/L

不同 pH 条件下  $\text{CaCO}_3$ -腐殖酸复合物的衰减全反射傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)如图 5 所示。其中, 876、1 421  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰分别对应于  $\text{CaCO}_3$  中  $\text{CO}_3^{2-}$  面外变形振动和 C-O 不对称伸缩振动<sup>[23]</sup>; 1 636  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰则对应于 JGHA 和 JGFA 中羧基上的 C=O 不对称伸缩振动或芳香基上的 C=C 伸缩振动<sup>[24]</sup>; 3 450  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰为吸附水中 O-H 伸缩振动<sup>[25]</sup>。随着 pH 值的升高, 方解石表面对腐殖酸(JGHA 和 JGFA)的吸附量逐渐减少(图 4), 导致复合物中属于方解石的 876  $\text{cm}^{-1}$  和 1 421  $\text{cm}^{-1}$  吸收峰显著增强(图 5)。



A: JGHA- $\text{CaCO}_3$ ; B: JGFA- $\text{CaCO}_3$ .

图 5 不同 pH 下腐殖酸与方解石复合物的衰减全反射傅立叶变换红外光谱

Fig.5 ATR-FTIR spectra of the humus acid-calcite complex at different pH

### 2.3 方解石的溶解

pH 8.0、 $I=0.1$  mol/L 条件下,不同质量浓度腐殖酸(JGHA、JGFA)体系中方解石的溶解过程曲线如图 6 所示。纯体系中(JGHA、JGFA 的质量浓

度为 0 mg/L),方解石溶解出的  $\text{Ca}^{2+}$  总含量为 9.5 mg/g。JGHA 体系中,方解石溶解出的  $\text{Ca}^{2+}$  总含量低于纯体系,且随 JGHA 质量浓度(20、60 和 100 mg/L)的增大而减小(8.7、7.1 和 6.6 mg/g),说明 JGHA 抑制方解石的溶解,且抑制作用随 JGHA 浓度的增大而增强。JGFA 体系中,方解石溶解出的  $\text{Ca}^{2+}$  总含量高于纯体系,且随 JGFA 质量浓度(20、60 和 100 mg/L)的增大而增加(10.1、10.4 和 11.5 mg/g),说明 JGFA 促进方解石的溶解,且促进作用随 JGFA 浓度的增大而增强。

腐殖酸(JGHA、JGFA)质量浓度为 100 mg/L、 $I=0.1$  mol/L 条件下,pH 对 JGHA、JGFA 体系中方解石溶解过程的影响如图 7 所示。随着体系 pH 的升高,溶液中  $\text{H}^+$  逐渐减少,而  $\text{OH}^-$  逐渐增加,从而抑制了方解石的溶解。因此,JGHA、JGFA 体系中方解石溶解出的  $\text{Ca}^{2+}$  总含量均随 pH 的升高而逐渐降低。相同 pH 条件下,方解石溶解出的  $\text{Ca}^{2+}$  总含量均为 JGFA>JGHA,说明 JGFA 更有利于方解石的溶解。

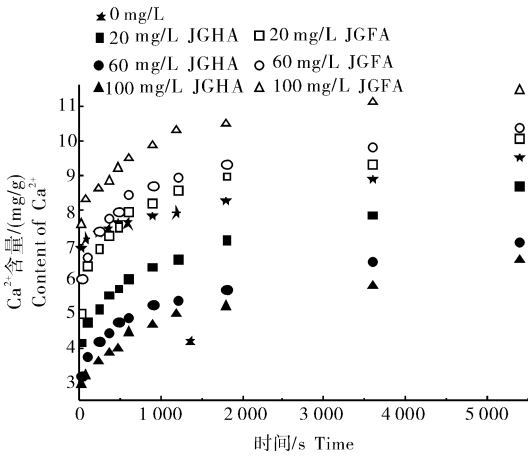
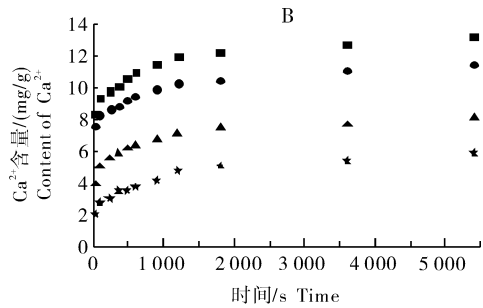
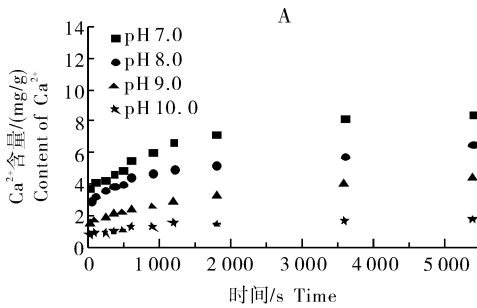


图 6  $I=0.1$  mol/L, pH 8.0 下腐殖酸质量浓度对方解石溶解的影响

Fig.6 Effect of humic substance concentration on calcite dissolution at pH 8.0 and  $I=0.1$  mol/L



A:JGHA; B:JGFA.

图 7 腐殖酸存在下 pH 对方解石溶解的影响

Fig.7 Effect of pH on calcite dissolution

## 3 讨论

### 3.1 方解石对腐殖酸的吸附作用

碳酸盐表面呈极性,选择性吸附极性物质(如水)。供试腐殖酸中,JGHA 的 H/C、(N+O)/C 比值较小(表 1),其分子芳香化程度较高且有较强的疏水性<sup>[8]</sup>。但 Christl 等<sup>[26]</sup>发现,胡敏酸的羧基、酚羟基与  $\text{Ca}^{2+}$  的络合常数  $\log K$  (-1.37 和 -0.43)均大于富里酸(-2.13 和 -3.0)。因此,JGHA 的酸性官能团与方解石表面  $\text{Ca}^{2+}$  的结合能力强于 JGFA,这有利于 JGHA 在方解石表面的吸附。随着吸附的进一步进行,方解石表面会由亲水性变成疏水性,

有利于进一步吸附疏水性较强的 JGHA。因此,JGHA 在方解石表面的吸附量(13.3 mg/g)大于 JGFA(6.1 mg/g)(图 2)。方解石对小分子羧酸盐的吸附量( $\text{mmol}/\text{m}^2$ )随其分子羧基数量的增加而降低<sup>[10]</sup>。然而,JGHA 相对分子质量较 JGFA 大(表 1),具有更大的空间位阻<sup>[27]</sup>。因此,尽管 JGHA 的总酸性基团含量(5.97 mol/kg)明显低于 JGFA(12.59 mol/kg)(表 1),JGHA 在方解石表面的吸附密度(0.2 个/ $\text{nm}^2$ )却远小于 JGFA(1.8 个/ $\text{nm}^2$ ),二者之间存在一个数量级的差别。

腐殖酸在矿物表面的吸附包括外圈吸附(氢键、静电引力)和内圈吸附(配位体交换)<sup>[9,14]</sup>。pH 主要

是通过改变方解石及腐殖酸表面电荷性质影响二者之间的吸附作用力。体系 pH 大于方解石等电点 (pH 9.0) 时,方解石表面以正电荷为主,两者之间以静电引力为主,这为腐殖酸在方解石表面的外圈吸附提供作用力,利于后期内圈吸附的进行;随着 pH 的升高,两者之间静电排斥力增强,导致方解石对 JGHA 和 JGFA 吸附量逐渐降低。此外,随着体系 pH 的增加,在静电排斥力的作用下腐殖酸呈光滑的球形<sup>[28]</sup>。所以,相对于 JGFA、JGHA 的空间位阻随体系 pH 的升高而进一步增强,不利于其在方解石表面的吸附。因此,pH 对方解石吸附 JGHA 的影响强于 JGFA,测试 pH 范围内  $\Delta q_{JGHA} > \Delta q_{JGFA}$ ,且  $\Delta q$  随着体系腐殖酸浓度的升高而增大(图 4)。

### 3.2 腐殖酸对方解石的溶解效应

方解石在水中的溶解机制是水分子先吸附于方解石表面,随后解离产生  $H^+$ ,  $H^+$  与方解石表面的  $CO_3^{2-}$  反应,导致表面  $Ca^{2+}$  的解吸,从而使方解石溶解<sup>[29]</sup>。当溶液中  $Ca^{2+}$  浓度大于  $(1.0 \pm 0.2)$  mmol/L(或 32~48 mg/L)时, $Ca^{2+}$  可作为腐殖酸(JGHA 和 JGFA)的桥键促进其团聚<sup>[30]</sup>,且  $Ca^{2+}$  的桥键作用随体系 pH 升高而增强<sup>[31]</sup>。体系中  $Ca^{2+}$  最大质量浓度为 13.2 mg/L(100 mg/L 腐殖酸,pH = 10.0,  $I = 0.1$  mol/L),因此,方解石溶解实验中不发生 JGHA 和 JGFA 的团聚。

有机物是促进还是抑制方解石的溶解,取决于有机配体自身特性。在碳酸盐矿物表面强吸附的有机复合物(如脂肪酸、羧酸聚合物)可以抑制方解石的溶解<sup>[32]</sup>。Jin 等<sup>[14]</sup>证实,方解石对分子质量约为 30 ku 自然有机质的选择性吸附抑制了其自身的溶解。JGHA 相对分子质量较大、疏水性较强,其吸附于方解石表面后形成一层保护膜,从而抑制水与方解石的反应,进而对方解石的溶解起抑制作用(图 6)。小分子有机酸(褐藻酸、柠檬酸等)<sup>[33]</sup>、阳离子螯合剂(CDTA、DTPA、EDTA 等)<sup>[29]</sup>均可通过络合方解石表面的  $Ca^{2+}$ ,增强  $Ca^{2+}$  的反应性,从而促进矿物的溶解。JGFA 相对分子质量小、酸性官能团密度高(表 1),可络合较多的  $Ca^{2+}$ ,使溶液中  $Ca^{2+}$  饱和度降低,从而促进方解石的溶解(图 6)。JGHA 和 JGFA 对方解石溶解的抑制与促进作用均随腐殖酸浓度的增大而增强,且在测试 pH 范围

内,方解石溶解程度顺序均为  $JGFA > JGHA$ (图 7)。

综上所述,土壤胡敏酸(JGHA)与富里酸(JGFA)的不同分子特性及官能团组成导致其在碳酸盐矿物表面的吸附特征及对碳酸盐溶解的影响存在明显差异。方解石( $CaCO_3$ )选择性吸附相对分子质量较高、结构较复杂的腐殖酸组分,且吸附过程符合 Langmuir 方程( $R^2 > 0.95$ ), $CaCO_3$ 对 JGHA 的吸附量大于 JGFA,但吸附密度比 JGFA 小 1 个数量级; $CaCO_3$ 对腐殖酸的吸附能力随 pH 的升高而减小,且 JGHA 吸附的 pH 依赖性强于 JGFA。 $CaCO_3$ 的溶解随 pH 的升高而降低;JGHA 抑制  $CaCO_3$ 的溶解,而 JGFA 促进  $CaCO_3$ 的溶解;JGHA 和 JGFA 对  $CaCO_3$ 溶解的影响随腐殖酸浓度的增大而增强。本研究表明,土壤中有有机碳与无机碳间的相互作用取决于土壤的酸碱性及土壤有机质的分子特性及官能团组成。研究结果有助于理解土壤中有机碳与无机碳的耦合关系,为提高干旱、半干旱区土壤碳汇效应提供科学依据。

### 参 考 文 献

- [1] VITTI C, STELLACCI A M, LEOGRANDE R, et al. Assessment of organic carbon in soils: a comparison between the Springer-Klee wet digestion and the dry combustion methods in Mediterranean soils (Southern Italy)[J]. Catena, 2016, 137 (1): 113-119.
- [2] LALONDE K, MUCCI A, OUELLET A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. Nature, 2012, 483(7388): 198-200.
- [3] SAIDY A R, SMERNIK R J, BALDOCK J A, et al. The sorption of organic carbon onto differing clay minerals in the presence and absence of hydrous iron oxide[J]. Geoderma, 2013, 209-210(11): 15-24.
- [4] SCHNEIDER M P W, SCHEEL T, MIKUTTA R, et al. Sorptive stabilization of organic matter by amorphous Al hydroxide[J]. Geochimica et cosmochimica acta, 2010, 74(5): 1606-1619.
- [5] LAL R. Soil carbon sequestration to mitigate climate change[J]. Geoderma, 2004, 123(1/2): 1-22.
- [6] RAHEB A, HEIDARI A, MAHMOODI S. Organic and inorganic storage in soils along an arid to dry sub-humid climosequence in northwest of Iran[J]. Catena, 2017, 153: 66-74.
- [7] 黄传琴,周琴,谭文峰.不同农业利用条件对黄土胶结物质组成与团聚体特征的影响[J].华中农业大学学报,2017,36(4): 43-49.

- [8] ZHANG L C, LUO L, ZHANG S Z. Integrated investigations on the adsorption mechanisms of fulvic and humic acids on three clay minerals[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2012, 406(1): 84-90.
- [9] CHEN H F, KOOPAL L K, XIONG J, et al. Mechanisms of soil humic acid adsorption onto montmorillonite and kaolinite [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2017, 504: 457-467.
- [10] PLANK J, BASSIONI G. Adsorption of carboxylate anions on a  $\text{CaCO}_3$  surface[J]. *Zeitschrift für naturforschung B*, 2007, 62(6): 1277-1284.
- [11] LEE Y J, ELZINGA E J, REEDER R J.  $\text{Cu}(\text{II})$  adsorption at the calcite water interface in the presence of natural organic matter: kinetic studies and molecular-scale characterization[J]. *Geochimica Et cosmochimica acta*, 2005, 69(1): 49-61.
- [12] VDOVIC N. Electrokinetic behaviour of calcite—the relationship with other calcite properties[J]. *Chemical geology*, 2001, 177(3): 241-248.
- [13] TAN W F, XIONG J, LI Y, et al. Proton binding to soil humic and fulvic acids: experiments and NICA-Donnan modelling[J]. *Colloids & surfaces a physicochemical & engineering aspects*, 2013, 436(35): 1152-1158.
- [14] JIN J, ZIMMERMAN A R. Abiotic interactions of natural dissolved organic matter and carbonate aquifer rock[J]. *Applied geochemistry*, 2010, 25(3): 472-484.
- [15] ZHAO W, ZHANG R, HUANG C Q, et al. Effect of different vegetation cover on the vertical distribution of soil organic and inorganic carbon in the Zhifanggou Watershed on the loess plateau[J]. *Catena*, 2016, 139(3): 191-198.
- [16] SWIFT L. Methods of soil analysis. Part 3-Chemical methods [M]. Madison: Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, 1996: 1011-1070.
- [17] SCHNITZER M, GUPTA U C. Determination of acidity in soil organic matter [J]. *Soil science society of America journal*, 1965, 29(3): 274-277.
- [18] BRIGANTE M, ZANINI G, AVENA M J. On the dissolution kinetics of humic acid particles: effects of pH, temperature and  $\text{Ca}^{2+}$  concentration[J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2007, 294(1): 64-70.
- [19] BRIGANTE M, ZANINI G, AVENA M J. Effect of pH, anions and cations on the dissolution kinetics of humic acid particles [J]. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 2009, 347(1): 180-186.
- [20] OGINO T, SUZUKI T, SAWADA K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water [J]. *Geochimica et cosmochimica acta*, 1987, 51(10): 2757-2767.
- [21] VANCE E D, BROOKES P C, JENKINSON D S. An extraction method for measuring soil microbial biomass C [J]. *Soil biology & biochemistry*, 1987, 19(6): 703-707.
- [22] 窦森. 土壤有机质 [M]. 北京: 科学出版社, 2010: 196-208.
- [23] 金达莱, 岳林海, 徐铸德. 球形碳酸钙复合物的红外、拉曼光谱分析研究 [J]. *无机化学学报*, 2004, 20(6): 715-720.
- [24] 翁诗甫. 傅立叶变换红外光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 286-382.
- [25] ZHANG Y L, DU J Z, ZHANG F F. Chemical characterization of humic substances isolated from mangrove swamp sediments: the Qinglan area of Hainan Island, China [J]. *Estuarine, coastal and shelf science*, 2011, 93(3): 220-227.
- [26] CHRISTL I. Ionic strength- and pH-dependence of calcium binding by terrestrial humic acids [J]. *Environmental chemistry*, 2012, 9(1): 89-96.
- [27] XIONG J, KOOPAL L K, WENG L P, et al. Effect of soil fulvic and humic acid on binding of Pb to goethite-water interface: linear additivity and volume fraction of HS in the Stern layer [J]. *Journal of colloid and interface science*, 2015, 457: 121-130.
- [28] WANG L F, WANG L L, YE X D, et al. Coagulation kinetics of humic aggregates in mono- and di-valent electrolyte solutions [J]. *Environmental science & technology*, 2013, 47(10): 5042-5049.
- [29] FREDD C, FOGLER H J. The influence of chelating agents on the kinetics of calcite dissolution [J]. *Journal of colloid interface science*, 1998, 204(1): 187-194.
- [30] KLOSTER N, BRIGANTE M, ZANINI G, et al. Aggregation kinetics of humic acids in the presence of calcium ions [J]. *Colloids & surfaces a physicochemical & engineering aspects*, 2013, 427(24): 76-82.
- [31] BALOUSHI M, MOTELICA-HEINO M, LE COUSTOMER P. Conformation and size of humic substances: effects of major cation concentration and type, pH, salinity, and residence time [J]. *Colloids & surfaces a physicochemical & engineering aspects*, 2006, 272(1): 48-55.
- [32] THOMAS M M, CLOUSE J A, LONGO J M. Adsorption of organic compounds on carbonate minerals. 3. Influence on dissolution rates [J]. *Chemical geology*, 1993, 109(1/2/3/4): 227-237.
- [33] PERRY T D, DUCKWORTH O W, MCNAMARA C J, et al. Effect of the biological produced polymer alginic acid on macroscopic and microscopic calcite dissolution rate [J]. *Environmental science & technology*, 2004, 38(11): 3040-3046.

## Interaction process between soil humic substance and carbonate

HUANG Chuanqin XIONG Juan CHANG Minghui TAN Wenfeng

*Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River),  
Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*

**Abstract** Knowledge of the interaction characteristics between soil humic substance and carbonate is important for better understanding of the coupling relationship between soil organic carbon and inorganic carbon. Soil humic substance from Jiugong Mountain in Hubei and synthetic calcite were selected for studying the adsorption of humic acid (JGHA)/fulvic acid (JGFA) on calcite and its dissolution process. The interaction characteristics and influence factors were illuminated by comprehensive analysis of JGHA/JGFA before and after adsorption and JGHA/JGFA-calcite complex. The results showed that a preferential adsorption of humic substance components with higher molecular weight and complex structure on calcite surface has occurred. Sorption isotherms of JGHA/JGFA on calcite followed Langmuir type behavior with a correlation coefficient  $R^2 > 0.95$ . The adsorbed JGHA amount was higher than that of JGFA. The adsorption density of JGHA was far lower than that of JGFA. The adsorbed amount of JGHA/JGFA on calcite decreased with increasing pH which signified a strongly pH-dependent. The pH-dependent of JGHA is stronger than that of JGFA and increased with increasing humic substance concentration. Dissolution of calcite was inhibited by the adsorbed hydrophobic molecules of JGHA on the calcite surface, while JGFA with lower molecular weight and higher amount of acidic functional groups promoted the dissolution of calcite. The effect of JGHA/JGFA on calcite dissolution was enhanced with increasing humic substance concentration. Adsorption and sequestration of organic carbon and its stability, dissolution and precipitation of inorganic carbon in arid and semi-arid soil rich in calcium carbonate are depended on the molecular properties and functional group composition of soil organic matter.

**Keywords** soil; humus; humic acid; fulvic acid; calcium carbonate; adsorption; dissolution

(责任编辑:陆文昌)