

土壤矿物与生物炭可溶性组分的交互作用及机制

秦晶晶, 刘玉学, 何莉莉, 汪玉瑛, 吕豪豪, 陈立天, 杨生茂

引用本文:

秦晶晶, 刘玉学, 何莉莉, 汪玉瑛, 吕豪豪, 陈立天, 杨生茂. 土壤矿物与生物炭可溶性组分的交互作用及机制[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1490–1500.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0960>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

虾壳生物炭对Cd-As复合污染土壤修复效应及土壤可溶性有机碳含量的影响

孙涛, 孙约兵, 贾宏涛, 吴泽赢

农业环境科学学报. 2021, 40(8): 1675–1685 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0056>

稻秆及稻秆生物炭添加对稻田红壤有机碳组分及CH₄和CO₂累积排放量的影响

廖添怀, 李欢, 王艳玲

农业环境科学学报. 2022, 41(7): 1598–1609 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-1381>

蛭石改性水稻秸秆生物炭在土壤中的短期降解

王瑞, 刘玉学, 高诚祥, 何莉莉, 汪玉瑛, 吕豪豪, 杨生茂, 梁宗锁

农业环境科学学报. 2021, 40(9): 1954–1962 <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0477>

水稻秸秆及其厌氧消化残渣生物炭对Cd(II)吸附性能研究

李金阳, 郭海燕, 沈飞, 邓仕槐

农业环境科学学报. 2018, 37(3): 585–591 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-1232>

不同生物质来源生物炭对(II)的吸附特性

林宁, 张晗, 贾珍珍, 黄仁龙, 舒月红

农业环境科学学报. 2016, 35(5): 992–998 <https://doi.org/10.11654/jaes.2016.05.025>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

秦晶晶, 刘玉学, 何莉莉, 等. 土壤矿物与生物炭可溶性组分的交互作用及机制[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(7): 1490–1500.
QIN J J, LIU Y X, HE L L, et al. Mechanisms of interactions between soil minerals and dissolvable biochar components[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2022, 41(7): 1490–1500.



开放科学 OSID

土壤矿物与生物炭可溶性组分的交互作用及机制

秦晶晶^{1,2}, 刘玉学^{2,3,4*}, 何莉莉^{2,3}, 汪玉瑛^{2,3}, 吕豪豪^{2,3}, 陈立天^{2,4}, 杨生茂^{1,2,3*}

(1. 浙江师范大学化学与生命科学学院, 浙江 金华 321000; 2. 浙江省农业科学院环境资源与土壤肥料研究所, 杭州 310021; 3. 浙江省生物炭工程技术研究中心, 杭州 310021; 4. 浙江农林大学环境与资源学院, 杭州 311300)

摘要:为探究生物炭可溶性组分与土壤矿物的交互作用,进而从矿物角度揭示生物炭在土壤中的稳定机制,以水稻秸秆为生物质原料制备不同炭化温度的生物炭(RS300、RS500和RS700),选用高岭石、蒙脱石和伊利石3种土壤矿物,开展土壤矿物与生物炭可溶性组分的吸附结合实验。结果表明:随生物炭可溶性组分碳浓度的升高,土壤矿物对其吸附量逐渐增加,3种土壤矿物的吸附量顺序总体为蒙脱石>伊利石>高岭石,这与土壤矿物的自身结构直接相关。高岭石、蒙脱石对生物炭可溶性组分的结合机制以范德华力为主,其贡献比例分别为3.4%~87.0%和32.0%~82.0%;而伊利石与RS300可溶性组分的吸附结合作用以Ca²⁺架桥为主(贡献比例为60.4%~70.6%),与RS500和RS700可溶性组分的结合以范德华力为主(贡献比例分别为18.7%~65.0%和53.0%~67.6%)。经综合对比分析,RS500通过与蒙脱石的交互结合,最大程度上抑制了可溶性组分的溶解,有利于更好地发挥生物炭的固碳减排优势。

关键词:生物炭;高岭石;蒙脱石;伊利石;吸附;固碳

中图分类号:S156;X14 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2022)07-1490-11 doi:10.11654/jaes.2021-0960

Mechanisms of interactions between soil minerals and dissolvable biochar components

QIN Jingjing^{1,2}, LIU Yuxue^{2,3,4*}, HE Lili^{2,3}, WANG Yuying^{2,3}, LÜ Haohao^{2,3}, CHEN Litian^{2,4}, YANG Shengmao^{1,2,3*}

(1. College of Chemistry and Life Sciences, Zhejiang Normal University, Jinhua 321000, China; 2. Institute of Environment, Resource, Soil and Fertilizer, Zhejiang Academy of Agricultural Sciences, Hangzhou 310021, China; 3. Engineering Research Center of Biochar of Zhejiang Province, Hangzhou 310021, China; 4. College of Environmental and Resource Sciences, Zhejiang A&F University, Hangzhou 311300, China)

Abstract: The interactions between dissolvable biochar components and soil minerals were explored from the perspective of minerals to reveal the mechanism of biochar stability in soil. Batch experiments on the adsorption of dissolvable biochar components by soil minerals were carried out. Biochar was prepared from rice straw under different carbonization temperatures (RS300, RS500, and RS700). Kaolinite, montmorillonite, and illite were selected as three representative soil minerals. The results showed that the adsorption capacity of soil minerals gradually increased as the carbon concentration of dissolvable biochar components increased. The order of adsorption capacity of the three soil minerals, montmorillonite>illite>kaolinite, was related directly to their structures. The proportions by which each mechanism contributed to the stability of the representative soil minerals also differed. The binding mechanisms of both kaolinite and montmorillonite to the dissolvable biochar components, whose contribution proportions were 3.4%~87.0% and 32.0%~82.0%, respectively, were a result of

收稿日期:2021-08-25 录用日期:2022-02-16

作者简介:秦晶晶(1997—),女,山西长治人,硕士研究生,从事生物炭土壤固碳效应研究。E-mail: qinj_j0831@163.com

*通信作者:刘玉学 E-mail: liuyuxue505@163.com; 杨生茂 E-mail: yangshengmao@263.net

基金项目:国家自然科学基金项目(42077090);浙江省自然科学基金项目(LY20D010005)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (42077090); The Natural Science Foundation of Zhejiang Province, China (LY20D010005)

the van der Waals force. The binding of illite to the dissolvable components of RS300 was primarily conducted by Ca^{2+} , at a contribution ratio of 60.4%~70.6%; its binding to RS500 and RS700, with contribution ratios of 18.7%~65.0% and 53.0%~67.6%, respectively, was a result of the van der Waals force. Comprehensive comparative analysis shows that RS500 can inhibit the dissolution of dissolvable components to the greatest extent by interactive combination with montmorillonite, which is conducive to utilizing the carbon sequestration and emissions reduction advantages of biochar.

Keywords: biochar; kaolinite; montmorillonite; illite; adsorption; carbon sequestration

土壤是地球表层最为重要的碳库^[1]。土壤矿物作为土壤的重要组成部分,可通过与土壤有机碳形成复合体来保护有机碳,使其免于或较少被降解,从而起到固碳作用^[2]。土壤矿物与外源有机碳的相互作用研究对于提升土壤固碳潜力具有理论和现实意义。

生物炭是生物质在缺氧条件下通过热化学转化得到的富碳固态产物^[3],是一种具有芳香环结构的物质,表现出高度的热化学稳定性和抗微生物分解能力。生物炭作为一种外源有机碳,其施入土壤后能够将大气 CO_2 固定并以稳定态碳的形式存储于土壤中,一定程度上增加土壤碳库储量^[4-6],因此被认为是具有固碳潜力的新型材料。近年来,生物炭的应用更加多元化,大量研究证实生物炭在改善土壤环境、提升土壤质量、减少温室气体排放、吸附重金属污染物以及增加作物产量等方面发挥了不容小觑的作用^[7-10]。KORAI 等^[9]的研究表明,生物炭提高了水稻和小麦的养分有效性及其产量。生物炭的稳定性是长久保持其多重生态功效的关键基础,故而提高生物炭的稳定性对于发挥其环境功能具有决定性意义^[11-13]。

有关生物炭稳定性的研究正逐渐深入,以往主要从生物质原料类型、炭化温度等工艺条件以及炭化技术等方面来开展^[14-16],目前多数研究者已开始关注生物炭所处的外在环境对其造成的影响^[17-19]。土壤矿物具有“土壤骨骼”之称^[20],专家已对生物炭与土壤矿物的相互作用有所研究^[21-23]。MIKUTTA 等^[24]的研究表明矿物与有机质的结合体为自然环境中的有机碳提供了重要储层。另外,各种改性生物炭材料的研究表明外源添加矿物可增强生物炭的稳定性^[25-27]。然而,生物炭施入农田土壤后,受土壤水分以及灌溉、翻耕等农艺措施的影响,一般会以可溶性组分和不溶性组分两种形式存在并发挥作用^[28-30]。可溶性组分含有较为丰富的极性官能团,能够吸附有机污染物,因而更易与土壤微生物发生反应而被降解^[31-32]。虽然可溶性组分在生物炭中所占的比例较小,但其损失率占生物炭总降解的比例高达 10%,因此对于生物炭整体稳定性的贡献不容忽视^[33]。以往研究表明,在土壤

环境中,高岭石等硅酸盐类黏土矿物主要通过配体交换、 Ca^{2+} 架桥和范德华力 3 种作用机制与可溶态生物炭相结合^[24,34],目前仅有少数研究揭示了个别矿物和单一生物炭的作用机制^[34],而关于不同矿物类型与生物炭可溶性组分的交互作用以及不同作用机制的相对贡献仍有待进一步深入研究。

鉴于此,本研究选用水稻秸秆作为生物质原料,在系列炭化温度条件下制备可溶性组分不同的水稻秸秆生物炭,并根据我国土壤特征选取高岭石、蒙脱石、伊利石 3 种最具代表性的土壤矿物,将不同土壤矿物分别与生物炭可溶性组分在特定条件下进行吸附结合,旨在探索生物炭可溶性组分对不同土壤矿物的响应并阐明其交互作用机制,以期为因地制宜地发挥生物炭的土壤固碳效应提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 材料与试剂

选用水稻秸秆为生物质原材料,秸秆经预处理(风干破碎,过 2 mm 筛)后烘干备用。选取土壤中较为常见且最具代表性的 3 种黏土矿物:高岭石 $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、蒙脱石 $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$ 和伊利石 $\text{K} < 1(\text{Al}, \text{R}^{2+})_2[(\text{Si}, \text{Al})\text{Si}_3\text{O}_{10}[\text{OH}]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$, 纯度 > 80% (燕新矿产有限公司)。 CaCl_2 、 NaCl 和 NaH_2PO_4 等化学试剂均为分析纯(天津博迪化工股份有限公司)。

1.2 生物炭的制备及表征

称取一定质量的备用生物质原料置于可编程管式炭化炉中,在限氧条件下以 $15\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率进行炭化,设置最终炭化温度分别为 300、500 $^\circ\text{C}$ 和 700 $^\circ\text{C}$,炭化时间 2 h。待制得的生物炭固体样品冷却后研磨过 1 mm 筛,密封保存备用。将 300、500 $^\circ\text{C}$ 和 700 $^\circ\text{C}$ 下制备的水稻秸秆生物炭分别命名为 RS300、RS500 和 RS700。

生物炭的灰分含量采用马弗炉(KL-MFL100)测定(煤工业分析法);C、H、N、S 等元素含量采用元素分析仪(Vario EL/micro cube, Elementary, 德国)测定;

比表面积采用全自动物理化学吸附仪(ASAP 2020, Micromeritics, 美国)测定(BET氮吸附法);无机矿物元素含量采用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES, iCAP 6000 Radial, Thermo, 美国)测定;热稳定性采用热重分析仪(Q50, TA, 美国)测定;孔隙结构采用扫描电镜(SEM, JSM-6700F, Jeol, 日本)测定;表面官能团采用傅里叶红外光谱仪(FTIR, Varian 640-IR, 美国)测定。

1.3 生物炭可溶性组分的制备及成分分析

生物炭可溶性组分和不溶性组分的分离方法参考文献[29],具体如下:将新鲜生物炭按照1:60(m/V)与去离子水混合,25℃避光恒温条件下以200 r·min⁻¹振荡48 h,然后将混合溶液过0.45 μm滤膜,所得滤液即为生物炭可溶性组分贮备液,其余部分为生物炭不溶性组分。将可溶性组分贮备液冷藏保存,其碳浓度(mg·L⁻¹)采用TOC分析仪(Multi N/C 3100, Analytikjena, 德国)测定。

采用气相色谱-质谱联用仪(Thermo TSQ 8)对生物炭可溶性组分进行成分分析。色谱柱为TG-5MS(30 m×0.25 mm×0.25 μm)弹性石英毛细管柱;载气为高纯氦气,纯度99.999%;载气流速为1.2 mL·min⁻¹;采用不分流进样;进样口温度为250℃;程序升温为初始温度40℃保持2 min,然后以3℃·min⁻¹升到100℃,保持1 min,5℃·min⁻¹升到160℃,保持1 min,再以10℃·min⁻¹升到280℃,保持1 min。质谱条件:离子源为EI源;传输线温度为280℃;离子源温度为300℃;电子能量为70 eV;扫描范围(m/z)为33~800 amu,采用全扫描采集模式。

1.4 土壤矿物与生物炭可溶性组分的吸附结合实验

矿物的预处理:高岭石、蒙脱石、伊利石烘干过75 μm筛后,置于远红外鼓风干燥箱中保存备用。

分别配制0.01 mol·L⁻¹的CaCl₂、NaCl和NaCl-NaH₂PO₄溶液作为背景电解质溶液,在每种背景溶液中加入生物炭可溶性组分以达到目标碳浓度,再加入0.04 μmol·L⁻¹的HgCl₂抑制微生物生长,调节溶液pH至4.0,作为初始溶液。由于不同生物炭样品的可溶性组分碳浓度不一致,根据实际碳浓度,将吸附结合实验中初始溶液的可溶性组分目标碳浓度设置为:RS300为5、10、15、20、30、40 mg·L⁻¹;RS500为5、10、15、20、25、30 mg·L⁻¹;RS700为2、4、8、12、16、20 mg·L⁻¹。

称取土壤矿物0.1 g于50 mL离心管中,分别加入25 mL上述初始溶液,25℃避光120 r·min⁻¹振荡24 h达到平衡,然后将上清液经0.45 μm滤膜过滤即得平

衡溶液。采用TOC分析仪(Multi N/C 3100, Analytikjena, 德国)测定平衡溶液中生物炭可溶性组分的碳浓度。初始溶液和平衡溶液中生物炭可溶性组分的碳浓度之差即为与土壤矿物相结合的生物炭可溶性组分的浓度(mg·L⁻¹)。

将CaCl₂、NaCl和NaCl-NaH₂PO₄3种溶液作为背景电解质溶液,用于评价有机分子的吸附特性与其稳定性之间的关系,并对有机分子与无机矿物的结合行为进行半定量评估^[28],主要是基于3种背景溶液分别代表不同的作用机制:CaCl₂溶液代表Ca²⁺架桥、配体交换和范德华力3种作用;NaCl溶液代表配体交换与范德华力两种作用;NaCl-NaH₂PO₄溶液代表只有范德华力一种作用。通过3种背景电解质溶液对有机分子吸附量之间的差值分别计算出以Ca²⁺架桥、配体交换、范德华力为主导的吸附占总吸附量的比例,用以探索生物炭可溶性组分与土壤矿物的交互作用机制。计算公式为:

$$f_{CB} = \frac{q_{CaCl_2} - q_{NaCl}}{q_{CaCl_2}}$$

$$f_{LE} = \frac{q_{NaCl} - q_{NaCl-NaH_2PO_4}}{q_{CaCl_2}}$$

$$f_{VA} = \frac{q_{NaCl-NaH_2PO_4}}{q_{CaCl_2}}$$

式中: f_{CB} 、 f_{LE} 、 f_{VA} 分别表示以Ca²⁺架桥、配体交换、范德华力为主导的吸附所占的比例,%; q_{CaCl_2} 、 q_{NaCl} 、 $q_{NaCl-NaH_2PO_4}$ 分别代表CaCl₂、NaCl、NaCl-NaH₂PO₄背景电解质溶液体系中土壤矿物对生物炭可溶性组分的吸附量,mg·g⁻¹。

1.5 数据处理与绘图方法

使用Excel软件进行数据处理。生物炭表面官能团和土壤矿物对生物炭可溶性组分的吸附结果分别使用SigmaPlot 10.0和Origin 9.0软件绘图。

2 结果与分析

2.1 生物炭的表征

2.1.1 基本理化性质

供试生物炭的基本理化性质如表1所示。由表1可知,水稻秸秆生物炭的产率为37.2%~55.2%,且随炭化温度的升高而降低;灰分含量为17.8%~19.3%,且随炭化温度的升高而增加,表明生物炭的无机矿物组分含量增高。生物炭pH随炭化温度升高而增加,RS300呈弱碱性(pH为7.50),RS500和RS700的pH相差较小,均呈碱性;电导率也随炭化温度升高而增加;生物炭的孔隙结构表征结果表明,随着炭化温度

表1 供试生物炭的基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of the tested biochar

生物炭 Biochar	产率 Yield/%	灰分 Ash content/%	pH	电导率 Electrical conductivity/ ($\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)	比表面积 Specific surface area/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	孔体积 Pore volume/ ($\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$)	热失重率 Thermal weight loss rate/%	H/C
RS300	55.2±3.6	17.8±0.1	7.50±0.04	321.4±0.1	27.3±0.4	0.024 1	68.1±0.2	0.93
RS500	39.9±0.4	18.9±0.1	10.16±0.01	350.2±0.2	28.2±0.4	0.018 4	58.4±1.2	0.57
RS700	37.2±0.5	19.3±0.4	10.19±0.01	362.3±0.2	38.7±0.6	0.026 9	51.8±0.4	0.29

的升高,生物炭的比表面积和孔体积呈增加趋势。随温度升高,生物炭的热失重率降低,表明热稳定性提高;H/C原子比降低,表明其芳香族结构逐渐增强,芳构化稳定性提高。由此可见,生物炭的稳定性随炭化温度升高而增强。

2.1.2 元素含量

供试生物炭的C、H、O、N和无机矿物元素含量如表2所示。由表2可以看出,水稻秸秆生物炭的C含量为39.0%~40.7%,且随炭化温度升高有所降低;无机矿物中K含量最高,且K、Ca等主要无机矿物元素含量随炭化温度升高而增加;与RS300和RS700相比,RS500的Mg、Al、Si等元素含量最高。此外,生物炭总矿物含量与灰分含量(表1)的变化规律相一致。

2.1.3 可溶性组分碳含量

水稻秸秆生物炭可溶性组分的碳含量及其占总碳组分的比例如表3所示。由表3可以看出,随着炭化温度升高,生物炭可溶性组分碳含量呈降低趋势,碳素稳定性逐渐增强。其中,RS300可溶性碳占总碳组分的比例为7.67%,远高于RS500和RS700,碳素稳定性较弱。

表3 供试生物炭的可溶性组分碳含量及其占比

Table 3 Carbon content of dissolvable components of the tested biochar

生物炭 Biochar	可溶性组分碳含量 Dissolvable component carbon content/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	占总碳组分的比例 Proportion in total carbon component/%
RS300	31.20	7.67
RS500	2.23	0.55
RS700	1.58	0.41

表2 供试生物炭的C、H、O、N和无机矿物元素含量(%)

Table 2 Contents of C, H, O, N and inorganic mineral elements of the tested biochar(%)

生物炭 Biochar	C	H	O	N	S	P	K	Ca	Na	Mg	Al	Si	Fe	Mn
RS300	40.7	3.17	48.7	0.47	0.14	0.16	5.16	0.53	0.08	0.26	0.06	0.36	0.05	0.13
RS500	40.2	1.90	47.5	0.55	0.18	0.37	6.95	0.77	0.27	0.37	0.11	0.57	0.06	0.17
RS700	39.0	0.93	50.5	0.64	0.07	0.29	6.50	0.78	0.16	0.34	0.03	0.48	0.06	0.17

2.1.4 可溶性组分的成分分析

水稻秸秆生物炭的可溶性组分中共检测出28种有机物质,其组成成分与含量如表4所示,主要包括杂环胺、酯类、醇类、烃类等,以及少部分酮类、醚类、醛类等小分子物质。由表4可以看出,生物炭可溶性组分所含有机物质种类受炭化温度的影响较小,而不同成分的比例随炭化温度的变化规律有所不同。例如,Silanol, trimethyl-, propanoate以及Acetamide, 2, 2, 2-trifluoro-N-(trimethylsilyl)-的比例随炭化温度升高而降低,而2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-以及Glycerol, tris(trimethylsilyl) ether的比例随炭化温度升高而增加。

2.1.5 孔隙结构

水稻秸秆生物炭的孔隙结构采用扫描电镜(SEM)进行表征,其SEM照片见图1。由图1可以看出,随炭化温度升高生物炭的孔径减小,孔隙结构更丰富,比表面积更大,这与表1中的相关结果一致。

2.1.6 表面官能团

由图2可见,RS700在3 400 cm^{-1} 和2 900 cm^{-1} 处均出现波峰,表明其含有较多的O—H键和脂肪族C—H键,而RS300和RS500几乎没有峰或峰很小,这表明羟基和脂肪族C—H键均随炭化温度升高而逐渐增多。在1 700、1 500、1 100 cm^{-1} 和810 cm^{-1} 处的波峰分别代表C=O、C=C、C—O的伸缩振动和芳环C—H键的面外弯曲振动,其均随炭化温度升高而增强,表明生物炭的含氧官能团随炭化温度升高而增多,芳香化结构增强,这与H/C原子比随炭化温度升高而减小的结果相一致。另外,在450 cm^{-1} 处的波峰代表Si—O键的伸缩振动,其也随炭化温度升高而增强。

表4 供试生物炭可溶性组分的成分分析及其占比
Table 4 Composition analysis and proportion of dissolvable components of the tested biochar

保留时间 Retention time/min	化合物名称 Compound	不同成分在生物炭可溶性组分中的占比 Proportion of different components in dissolvable components of biochar/%		
		RS300	RS500	RS700
4.58	Silanol, trimethyl-, propanoate	1.53	1.18	0.55
5.42	2-Pentanone, 4-hydroxy-4-methyl-	0.31	1.02	2.56
5.74	Bis(trimethylsilyl)trifluoroacetamide	0.07	0.09	0.09
6.18	Trisiloxane, octamethyl-	0.92	1.03	0.92
6.79	Disiloxane, 1,3-bis(chloromethyl)-1,1,3,3-tetramethyl-	0.10	0.15	0.09
7.03	Acetamide, 2,2,2-trifluoro-N-(trimethylsilyl)-	0.71	0.13	0.07
7.90	Hexanamide, N-(2,5-dimethoxyphenyl)-	2.40	1.12	2.43
8.20	Acetamide, 2,2,2-trifluoro-N-(trimethylsilyl)-	31.89	26.18	21.72
8.59	2-Propanol, 1,1,1-trichloro-2-methyl-	0.90	3.83	1.84
8.64	Trifluoroacetamide, N-trimethylsilyloxymethyl-	<0.01	0.06	0.03
8.80	1,2-Bis(trimethylsiloxy)ethane	0.35	0.17	0.25
9.29	5-Acetoxymethylbicyclo[2.2.1]hept-2-ene-1-carboxylic acid, methyl ester	0.19	0.44	0.14
10.16	Pentane, 2-methyl-4-keto-2-trimethylsiloxy-	1.54	13.59	19.33
10.80	Propanoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	1.74	0.11	0.13
11.16	Acetic acid, [(trimethylsilyl)oxy]-, trimethylsilyl ester	1.08	0.04	0.12
12.94	Ethaneperoxoic acid, 1-cyano-1-phenylbutyl ester	17.76	23.71	18.01
13.51	2-(4-(2-Hydroxy-3-(isopropylamino)propoxy)phenyl)acetamide tetratms	0.18	0.08	0.10
13.68	Trisiloxane, 1,1,1,5,5,5-hexamethyl-3,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]-	0.19	1.08	1.91
13.97	9,12,15-Octadecatrienoic acid, 2-[(trimethylsilyl)oxy]-1-[(trimethylsilyl)oxy]methyl]ethyl ester, (Z,Z,Z)-	0.17	0.74	0.33
16.08	Glycerol, tris(trimethylsilyl) ether	0.38	1.49	1.65
17.12	Trisiloxane, octamethyl-	0.04	0.15	0.08
21.08	Phenol, 2,4-bis(1,1-dimethylethyl)-	0.44	0.02	0.03
21.70	2,4,6-Tri-t-butylbenzenethiol	0.30	0.28	0.21
24.02	β -DL-Lyxopyranose, 1,2,3,4-tetrakis-O-(trimethylsilyl)-	0.12	0.19	0.15
30.40	Hexadecanoic acid, trimethylsilyl ester	0.09	0.14	0.06
38.07	Hexadecanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester	1.83	2.38	2.22
40.39	Octadecanoic acid, 2,3-bis[(trimethylsilyl)oxy]propyl ester	1.48	1.47	1.24
46.44	β -D-Galactopyranoside, methyl 2,3-bis-O-(trimethylsilyl)-, cyclic butylboronate	2.59	1.14	0.91



图1 水稻秸秆生物炭的SEM照片(×25 000倍)
Figure 1 SEM photos of rice straw biochar(×25 000 times)

2.2 土壤矿物与生物炭可溶性组分的吸附结合

2.2.1 高岭石与生物炭可溶性组分的结合机制

不同背景溶液中高岭石对生物炭可溶性组分的

吸附量如图3所示。由图3可以看出,同一浓度条件下,高岭石在不同背景溶液中对生物炭可溶性组分的吸附量呈现相同规律:CaCl₂>NaCl>NaCl-NaH₂PO₄。

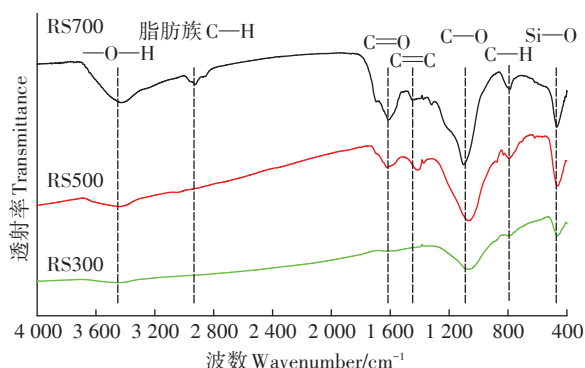


图2 水稻秸秆生物炭的FTIR谱图

Figure 2 FTIR spectrum of rice straw biochar

当生物炭可溶性组分的初始浓度 $<10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,高岭石对生物炭可溶性组分的吸附量在3种背景溶液中无显著差异,此时高岭石对RS700可溶性组分的吸附量最大。当生物炭可溶性组分浓度在 $10\sim 20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 之间时,高岭石对生物炭可溶性组分的吸附量表现为 $\text{RS300}>\text{RS700}>\text{RS500}$ 。当生物炭可溶性组分浓度 $>20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,高岭石对RS500可溶性组分的吸附量增加较多,当浓度增加至 $30\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,吸附量表现为 $\text{RS500}>\text{RS300}$ 。

高岭石与生物炭可溶性组分的吸附结合机制及其相对贡献如图4所示。由图4可以看出,范德华力、配体交换和 Ca^{2+} 架桥3种机制的相对贡献与可溶性组分的初始浓度有关。总体来说,范德华力的相对贡献在3种机制中最大。由图4a可以看出,当RS300可溶

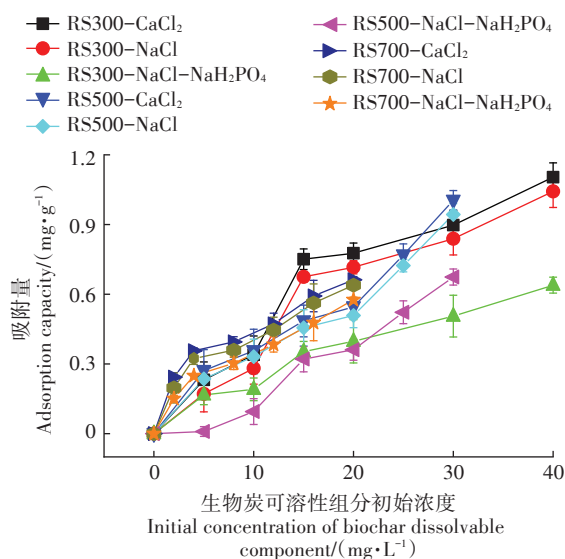


图3 不同背景溶液中高岭石对生物炭可溶性组分的吸附量

Figure 3 Adsorption capacity of kaolinite for dissolvable components of biochar in different background solutions

性组分的初始浓度 $\leq 10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,随浓度升高,范德华力的相对贡献减小,配体交换的相对贡献增加。当初始浓度由 $15\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高至 $40\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,范德华力的相对贡献逐渐增加(由47.1%增加至57.9%),配体交换的相对贡献逐渐减小(由42.9%减小至36.5%), Ca^{2+} 架桥的相对贡献也呈降低趋势(由10.0%减小至5.6%),且 Ca^{2+} 架桥的贡献在3种机制中最小。

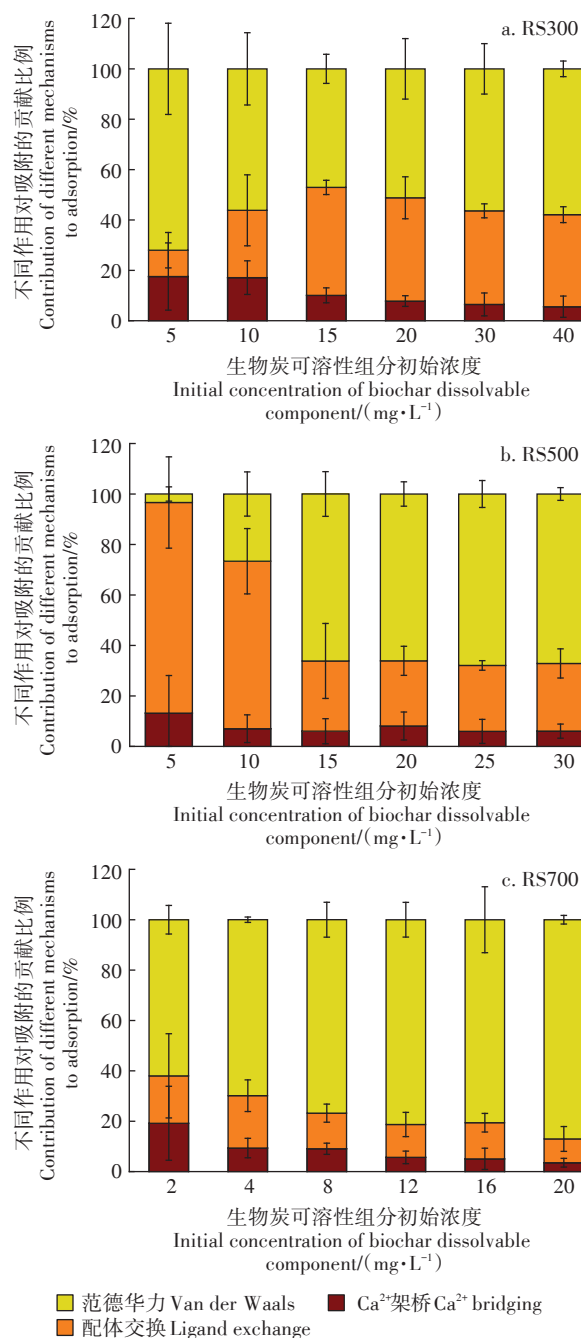


图4 高岭石与生物炭可溶性组分的吸附结合机制及其相对贡献

Figure 4 Adsorption binding mechanism and relative contribution of kaolinite to the dissolvable components of biochar

由图4b可以看出,当RS500可溶性组分的初始浓度 $\leq 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,配体交换的相对贡献在3种机制中最大,且随浓度升高有所减小(由83.4%减小至66.4%), Ca^{2+} 架桥的相对贡献略有减小(由13.2%减小至7.01%),而范德华力的相对贡献明显增加(由3.4%增加至26.6%)。当初始浓度 $> 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3种结合机制的相对贡献比例均变化较小,范德华力的相对贡献比例逐渐增加至最大(67%左右), Ca^{2+} 架桥的相对贡献最小。

由图4c可以看出,高岭石对RS700的吸附结合机制以范德华力为主。随RS700可溶性组分初始浓度升高,范德华力的相对贡献比例逐渐增加(由62.0%增加至87.0%),配体交换的相对贡献比例变化较小, Ca^{2+} 架桥的相对贡献最小,且其比例逐渐降低(由19.2%降低至3.5%)。

2.2.2 蒙脱石与生物炭可溶性组分的结合机制

不同背景溶液中蒙脱石对生物炭可溶性组分的吸附量如图5所示,可以看出,同一浓度条件下,蒙脱石在不同背景溶液中对生物炭可溶性组分的吸附量呈现相同规律: $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{NaCl}-\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 。当生物炭可溶性组分的初始浓度 $< 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,蒙脱石对生物炭可溶性组分的吸附量表现为 $\text{RS700} > \text{RS300} > \text{RS500}$ 。当生物炭可溶性组分浓度在 $10 \sim 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间时,蒙脱石对RS500可溶性组分的吸附量明显增加,此时蒙脱石对RS700可溶性组分的吸附量最大。当生物炭可溶性组分浓度 $> 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,蒙脱石对

RS300可溶性组分的吸附量有明显的增加趋势,对RS500的增加趋势较平缓。

蒙脱石与生物炭可溶性组分的吸附结合机制及其相对贡献如图6所示。由图6可以看出,范德华力、配体交换和 Ca^{2+} 架桥3种机制的相对贡献与可溶性组分的初始浓度有关。总体来说,范德华力的相对贡献在3种机制中占有较大比例。由图6a可以看出,当RS300可溶性组分的初始浓度 $\leq 20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,3种机制相对贡献的高低顺序为范德华力 $>$ 配体交换 $>$ Ca^{2+} 架桥,且随初始浓度的增加变化较小。当初始浓度 $\geq 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,随浓度升高,范德华力的相对贡献减小(由60.6%减小至48.0%), Ca^{2+} 架桥的相对贡献减小(由30.6%减小到28.0%),而配体交换的相对贡献大幅增加(由8.8%增加至24.0%),但在3种机制中所占比例仍最小。

由图6b可以看出,蒙脱石对RS500的吸附结合机制以范德华力为主,随初始浓度升高,范德华力的相对贡献逐渐减小(由81.9%减小至55.9%), Ca^{2+} 架桥的相对贡献逐渐增加(由13.2%增加至37.6%),而配体交换的相对贡献在3种机制中始终最小,比例受初始浓度的影响较小(2.6%~7.5%)。

由图6c可以看出,随RS700可溶性组分初始浓度升高,蒙脱石对RS700吸附结合机制由以 Ca^{2+} 架桥为主(由52.1%逐渐减小至22.8%)变为以范德华力为主(由32.0%逐渐增加至61.6%),而配体交换机制的相对贡献始终最小(14.0%~15.9%),且其比例受RS700可溶性组分初始浓度的影响较小。

2.2.3 伊利石与生物炭可溶性组分的结合机制

不同背景溶液中伊利石对生物炭可溶性组分的吸附量如图7所示,可以看出,同一浓度条件下,伊利石在不同背景溶液中对生物炭可溶性组分的吸附量呈现相同规律: $\text{CaCl}_2 > \text{NaCl} > \text{NaCl}-\text{NaH}_2\text{PO}_4$ 。当生物炭可溶性组分浓度 $< 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,伊利石对3种生物炭可溶性组分的吸附量均随其浓度升高而增大;当生物炭可溶性组分浓度 $\geq 30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,伊利石对RS300可溶性组分的吸附量变化较小。

伊利石与生物炭可溶性组分的吸附结合机制及其相对贡献如图8所示。由图8可以看出,范德华力、配体交换和 Ca^{2+} 架桥3种机制的相对贡献与可溶性组分的初始浓度有关,且3种机制在3种生物炭中的比例情况各不相同。由图8a可以看出,伊利石对RS300的吸附结合机制以 Ca^{2+} 架桥为主(60.4%~70.6%),其次为范德华力(19.1%~21.2%)和配体交换(8.26%~

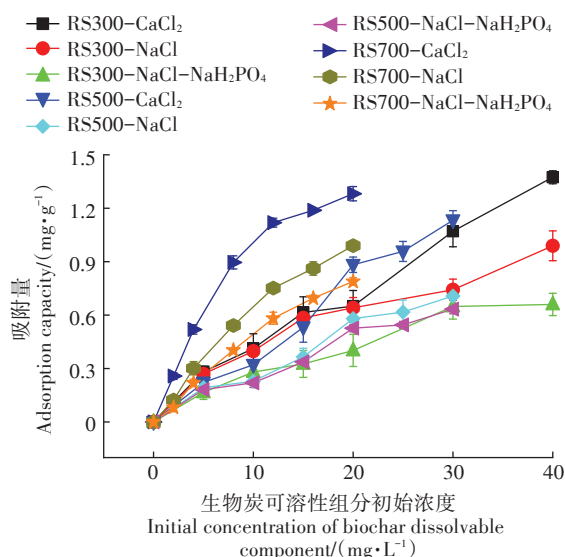


图5 不同背景溶液中蒙脱石对生物炭可溶性组分的吸附量
Figure 5 Adsorption capacity of montmorillonite for dissolvable components of biochar in different background solutions

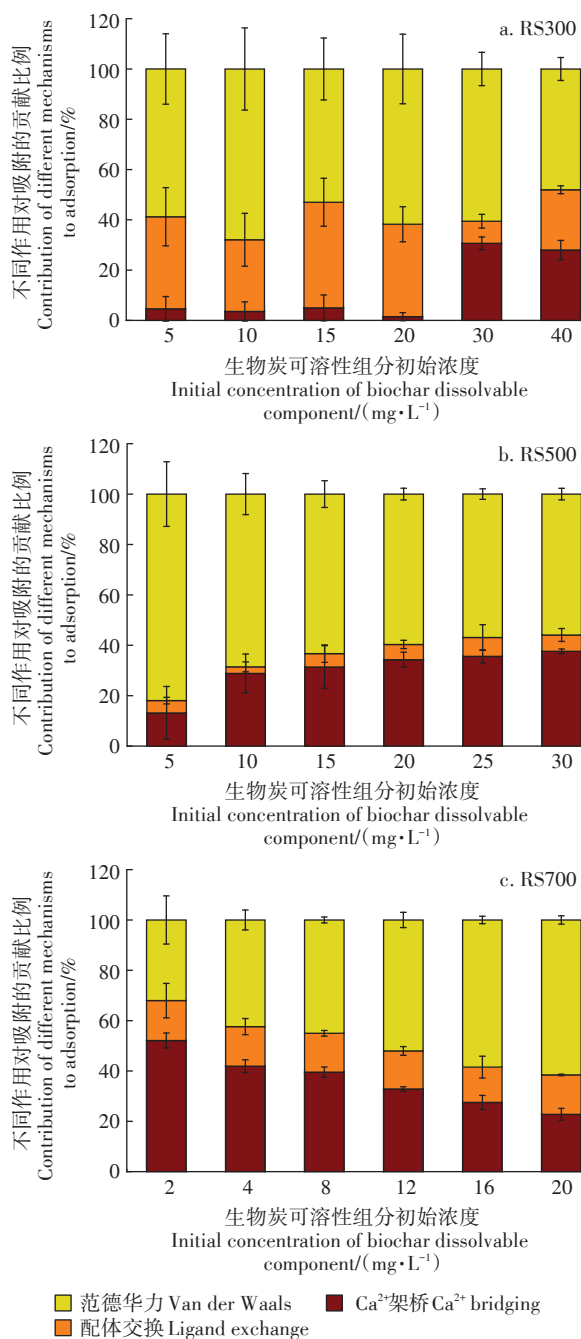


图6 蒙脱石与生物炭可溶性组分的吸附结合机制及其相对贡献
Figure 6 Adsorption binding mechanism and relative contribution of montmorillonite to the dissolvable components of biochar

17.6%),且3种作用机制的比例大小随RS300可溶性组分初始浓度的增加变化较小。

由图8b可以看出,随RS500可溶性组分初始浓度升高,伊利石对RS500的3种吸附结合机制由以配体交换为主(由65.0%减小至20.5%)逐渐转变为以范德华力为主(由18.7%增加至65.0%),而Ca²⁺架桥机制的相对贡献始终最小(15.0%左右),且其比例未受

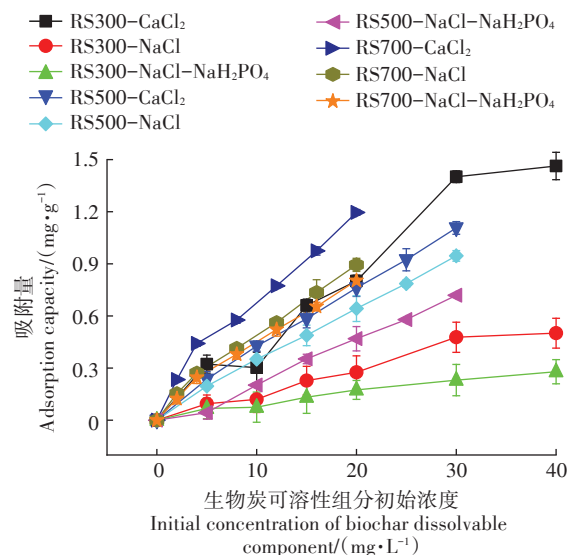


图7 不同背景溶液中伊利石对生物炭可溶性组分的吸附量
Figure 7 Adsorption capacity of illite for dissolvable components of biochar in different background solutions

RS500可溶性组分初始浓度的影响。

由图8c可以看出,伊利石对RS700的吸附结合机制以范德华力为主(53.0%~67.2%),其次为Ca²⁺架桥(25.2%~35.5%)和配体交换(5.2%~12.5%),且3种作用机制相对贡献比例受RS700可溶性组分初始浓度的影响较小。

3 讨论

3.1 土壤矿物结构对吸附结合能力的影响

土壤矿物对生物炭可溶性组分的吸附量随可溶性组分碳浓度升高而逐渐增加,3种土壤矿物的吸附量总体表现为蒙脱石>伊利石>高岭石,这与土壤矿物的自身结构有关。蒙脱石是由两个硅氧四面体层和一个铝氧八面体层形成的2:1型结构层黏土矿物,具有较高的离子交换容量以及很大的比表面积^[35-40],因此与生物炭可溶性组分的吸附结合作用最强;而高岭石层间吸附阳离子的能力较弱,且两个相邻层之间较强的氢键作用使得层间距固定不变,遇水不易膨胀^[40-41],因而与生物炭可溶性组分的吸附结合作用最弱;伊利石的结构大体上与蒙脱石相似,为2:1型黏土矿物,不同之处在于伊利石的两个相邻晶层之间存在较多的钾离子,钾离子的引力和嵌合作用使晶层之间的结合较为紧密,同晶置换作用较强,使晶胞呈现负电性^[42],因而具有一定的离子交换能力,因此其与生物炭可溶性组分的吸附结合作用介于蒙脱石和高岭石之间。

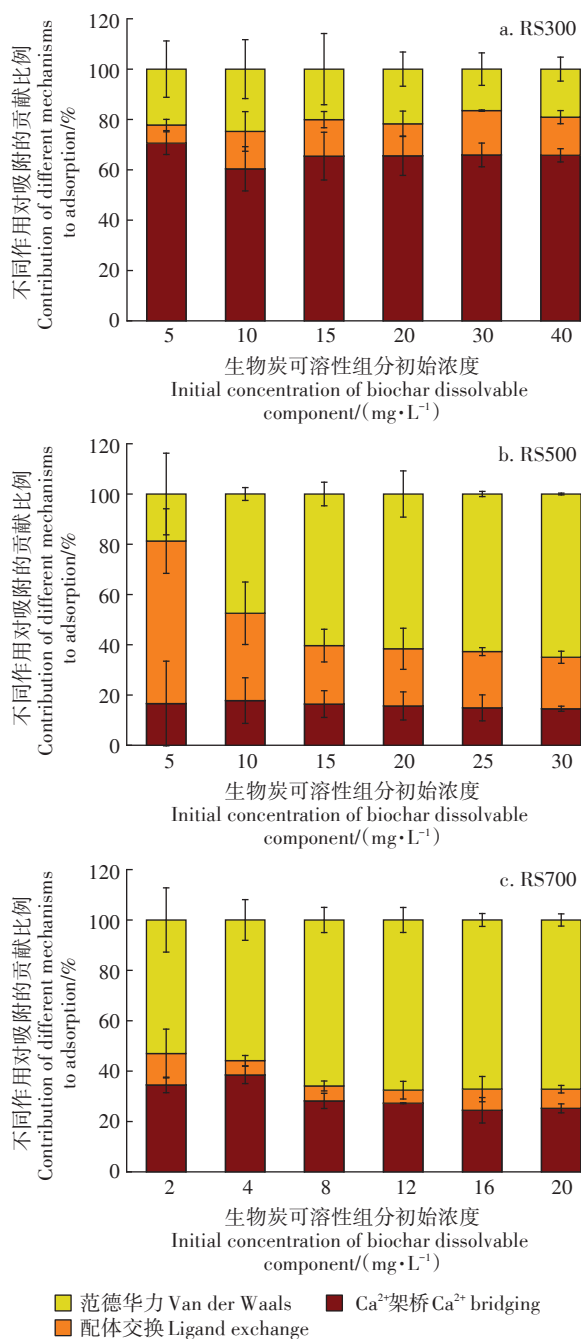


图8 伊利石与生物炭可溶性组分的吸附结合机制及其相对贡献
Figure 8 Adsorption binding mechanism and relative contribution of illite to the dissolvable components of biochar

3.2 土壤矿物类型对不同作用机制的影响

土壤矿物与生物炭可溶性组分的吸附结合作用机制主要包括范德华力、配体交换和Ca²⁺架桥,但对于不同土壤矿物而言,3种作用机制的贡献比例有所不同。土壤矿物比表面积的大小影响其结合位点的多少,比表面积越大结合位点越多,则更容易产生物理吸附。高岭石是1:1型层状硅酸盐矿物,具有较小的比表面积,且以外表面积为为主,内表面积为0;其阳

离子吸附能力弱,结构稳定,不易膨胀,与生物炭可溶性组分的结合机制贡献比例高低顺序为范德华力>配体交换>Ca²⁺架桥。而蒙脱石、伊利石等2:1型层状硅酸盐矿物有较强的阳离子吸附能力,具有较大的比表面积;蒙脱石与生物炭可溶性组分的结合机制贡献大小顺序表现为范德华力>Ca²⁺架桥>配体交换;而伊利石与RS300可溶性组分的吸附结合作用以Ca²⁺架桥为主,与RS500和RS700的结合以范德华力为主。YANG等^[29]通过研究高岭石等土壤矿物与核桃壳生物炭的界面行为对碳稳定性的影响研究发现,3种吸附作用的贡献大小为Ca²⁺架桥>配体交换>范德华力,该结果与本研究中高岭石等对水稻秸秆生物炭的吸附作用强弱并不一致,这可能与选用的生物炭材料不同而导致其可溶性组分存在差异有关。本研究中,在蒙脱石对RS500和RS700可溶性组分吸附的作用机制中,Ca²⁺架桥的贡献比例明显高于高岭石和伊利石,相对应的吸附量也高。因此,相比于高岭石和伊利石,以蒙脱石为主要矿物组成的土壤,可能会更好地与水稻秸秆生物炭可溶性组分结合。

3.3 炭化温度对生物炭与土壤矿物吸附结合作用的影响

对于较低炭化温度条件下制得的生物炭RS300,3种土壤矿物与其可溶性组分的结合机理占比各不相同:高岭石和蒙脱石与RS300可溶性组分的吸附结合作用以范德华力为主,而伊利石与RS300可溶性组分的吸附结合作用以Ca²⁺架桥为主。这主要与RS300的理化特征有关,其炭化程度较低,灰分 and 无机矿物组分含量低;比表面积小,表面官能团较少,与高温条件下制得的生物炭相比稳定性较弱,易影响与土壤矿物的结合,使结合的稳定性差。与RS300相比,RS500和RS700的无机矿物组分含量高,元素种类丰富;比表面积较大,表面官能团丰富,稳定性较强,可溶性组分含量降低;随可溶性组分浓度的升高,3种矿物与其吸附结合机制逐渐表现为以范德华力为主。综上所述,较低炭化温度(300℃)制得的生物炭稳定性较弱,因此与不同土壤矿物的吸附结合作用存在较大差异;而较高炭化温度(700℃)制得的生物炭表面官能团丰富,稳定性较强,但产率较低、成本较高,且对于生物炭与土壤矿物的交互作用而言,RS500和RS700类似,不同作用相对贡献比例相差较小。

4 结论

(1)高岭石、蒙脱石、伊利石对生物炭可溶性组分

的吸附量均随可溶性组分浓度的升高而增加,且3种土壤矿物的吸附量高低顺序总体表现为蒙脱石>伊利石>高岭石。与高岭石和伊利石相比,蒙脱石具有较强的阳离子吸附能力,在吸附生物炭可溶性组分的过程中, Ca^{2+} 架桥作用的贡献比例更高,能较好地与水稻秸秆生物炭可溶性组分结合,减少生物炭可溶性组分的溶解,有效提高生物炭稳定性。

(2)单一土壤矿物对不同炭化温度的生物炭可溶性组分的作用机制贡献比例不同。较低炭化温度制得的生物炭稳定性差,炭化不完全,与不同土壤矿物的吸附结合作用存在较大差异;而较高炭化温度制得的生物炭的可溶性组分含量较低,其与土壤矿物的吸附结合作用以范德华力为主,但对生物炭整体稳定性的贡献较小。

(3)综合考虑,在有效利用生物质原料的基础上,宜采用500℃炭化温度制备生物炭,其可溶性组分与土壤矿物(尤其是蒙脱石)的交互结合可减少游离态的可溶性组分,增加生物炭可溶性组分的稳定性,从而更好地发挥其固碳减排优势。

参考文献:

- [1] 江明华,程建中,李心清,等.生物炭对农田土壤 CO_2 排放的影响研究进展[J].地球与环境,2021,49(6):726-736. JIANG M H, CHENG J Z, LI X Q, et al. The effect of biochar on the farmland soil CO_2 emission: A review[J]. *Earth and Environment*, 2021, 49(6): 726-736.
- [2] 祝贞科,肖谋良,魏亮,等.稻田土壤固碳关键过程的生物地球化学机制及其碳中和对策[J].中国生态农业学报(中英文),2022,30(4):592-602. ZHU Z K, XIAO M L, WEI L, et al. The key biogeochemical processes of carbon sequestration in paddy soil and its countermeasures for carbon neutralization[J]. *Chinese Journal of Eco-Agriculture*, 2022, 30(4): 592-602.
- [3] 张伟明,修立群,吴迪,等.生物炭的结构及其理化特性研究回顾与展望[J].作物学报,2021,47(1):1-18. ZHANG W M, XIU L Q, WU D, et al. Review of biochar structure and physicochemical properties[J]. *Acta Agronomica Sinica*, 2021, 47(1): 1-18.
- [4] FORBES M S, RAISON R J, SKJEMSTAD J O. Formation, transformation and transport of black carbon (charcoal) in terrestrial and aquatic ecosystems[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(1): 190-206.
- [5] RODRIGO I, SIMON S, JAMES H. Pyrolysis biochar systems for recovering biodegradable materials: A life cycle carbon assessment[J]. *Waste Management*, 2012, 32(5): 859-868.
- [6] 刘玉学,刘微,吴伟祥,等.土壤生物质炭环境行为与环境效应[J].应用生态学报,2009,20(4):977-982. LIU Y X, LIU W, WU W X, et al. Environmental behavior and environmental effects of biomass-derived black carbon in soil: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2009, 20(4): 977-982.
- [7] ZHANG H J, WANG S J, ZHANG J X, et al. Biochar application enhances microbial interactions in mega-aggregates of farmland black soil[J]. *Soil & Tillage Research*, 2021, 213: 105145.
- [8] LIU S M, LI Y W, XU J Z, et al. Biochar partially offset the increased ammonia volatilization from salt-affected soil[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2021, 67(9): 1202-1216.
- [9] KORAI P K, SIAL T A, PAN G, et al. Wheat and maize-derived water-washed and unwashed biochar improved the nutrients phytoavailability and the grain and straw yield of rice and wheat: A field trial for sustainable management of paddy soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 297: 113250.
- [10] 刘玉学,王耀锋,吕豪豪,等.生物质炭化还田对稻田温室气体排放及土壤理化性质的影响[J].应用生态学报,2013,24(8):2166-2172. LIU Y X, WANG Y F, LÜ H H, et al. Effects of biochar application on greenhouse gas emission from paddy soil and its physical and chemical properties[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2013, 24(8): 2166-2172.
- [11] KIM H B, KIM J G, KIM T, et al. Interaction of biochar stability and abiotic aging: Influences of pyrolysis reaction medium and temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 411: 128441.
- [12] 高诚祥,刘玉学,汪玉瑛,等.生物炭的稳定性及其对矿物改性的响应机制研究进展[J].应用生态学报,2019,30(9):3245-3251. GAO C X, LIU Y X, WANG Y Y, et al. Stability of biochar and the mechanisms underlying its response to mineral modification: A review[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2019, 30(9): 3245-3251.
- [13] LENG L, HUANG H, LI H, et al. Biochar stability assessment methods: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 210-222.
- [14] 李刘军,赵保卫,刘辉,等.热解温度对玉米秸秆生物炭稳定性的影响[J].江苏农业科学,2020,48(9):258-262. LI L J, ZHAO B W, LIU H, et al. Effect of pyrolysis temperature on stability of corn straw biochar[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2020, 48(9): 258-262.
- [15] HABIB U, QUMBER A, MUHAMMAD U A, et al. Synergistic effects of low-medium-vacuum carbonization on physico-chemical properties and stability characteristics of biochars[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 44-57.
- [16] MENG F B, WANG D H, ZHANG M. Effects of different pretreatment methods on biochar properties from pyrolysis of corn stover[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2021, 98: 294-302.
- [17] LIU Y, GAO C, WANG Y, et al. Vermiculite modification increases carbon retention and stability of rice straw biochar at different carbonization temperatures[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2020, 254: 120111.
- [18] ZHAO Z, NIE T, ZHOU W. Enhanced biochar stabilities and adsorption properties for tetracycline by synthesizing silica-composited biochar[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 113015.
- [19] QIU Z, CHEN J H, TANG J, et al. A study of cadmium remediation and mechanisms: Improvements in the stability of walnut shell-derived biochar[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 636: 80-84.

- [20] ELUMALAI M, ANOUNCIA S M. Development of soil mineral classification using ontology mining[J]. *Arabian Journal of Geosciences*, 2021, 14(14):1371.
- [21] HAN L F, ZHANG B, CHEN L Y, et al. Impact of biochar amendment on soil aggregation varied with incubation duration and biochar pyrolysis temperature[J]. *Biochar*, 2021, 3:339–347.
- [22] DUGGAR A S, KUBIC T A. Evaluation of plasma cleaning as an approach for the preparation of soil minerals for forensic comparison by photon and electron microscopy[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2021, 66(4):1452–1463.
- [23] NGUYEN B T, LEHMANN J, KINYANGI J, et al. Long-term black carbon dynamics in cultivated soil[J]. *Biogeochemistry*, 2009, 92(1/2):163–176.
- [24] MIKUTTA R, MIKUTTA C, KALBITZ K, et al. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding mechanisms[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(10):2569–2590.
- [25] LI F Y, CAO X D, ZHAO L, et al. Effects of mineral additives on biochar formation: Carbon retention, stability, and properties[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(19):11211–11217.
- [26] 孙剑锋, 张红, 梁金生, 等. 生态环境功能材料领域的研究进展及学科发展展望[J]. 材料导报, 2021, 35(13):13075–13084. SUN J F, ZHANG H, LIANG J S, et al. Research & development of the field of ecological environment functional material and its discipline prospect[J]. *Materials Reports*, 2021, 35(13):13075–13084.
- [27] 杨帆. 生物炭-土壤矿物质界面行为及其对碳稳定性影响机制[D]. 上海:上海交通大学, 2017. YANG F. The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its influencing mechanisms of carbon stability[D]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University, 2017.
- [28] 刘姝红. 矿物离子改性生物炭对滨海湿地土壤有机碳矿化的影响[D]. 青岛:青岛大学, 2020. LIU S H. Effects of mineral ion modified biochar on organic carbon mineralization in coastal wetland soils [D]. Qingdao:Qingdao University, 2020.
- [29] YANG F, ZHAO L, GAO B, et al. The interfacial behavior between biochar and soil minerals and its effect on biochar stability[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(5):2264–2271.
- [30] YANG F, XU Z B, HUANG Y D, et al. Stabilization of dissolvable biochar by soil minerals: Release reduction and organo-mineral complexes formation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412:125213.
- [31] ECKARDT C B, DYAS L, YENDLE P W, et al. Multimolecular data processing and display in organic geochemistry: The evaluation of petroporphyrin GC-MS data[J]. *Pergamon*, 1988, 13(4/5/6):573–582.
- [32] ZIMMERMAN A R. Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar) [J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(4):1295–1301.
- [33] SPOKAS K A, NOVAK J M, MASIELLO C A, et al. Physical disintegration of biochar: An overlooked process[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 2014, 1(8):326–332.
- [34] YU S J, LIU J F, YIN Y G, et al. Interactions between engineered nanoparticles and dissolved organic matter: A review on mechanisms and environmental effects[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 63(1):198–217.
- [35] ARBELAIZ A, FEMANDEZ G, ORUE A. The effect of montmorillonite modification and the use of coupling agent on mechanical properties of polypropylene-clay nanocomposites[J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2021, 29(6):660–671.
- [36] MARSHALL C E. Layer lattices and the base-exchange clays[J]. *Zeitschrift für Kristallographie – Crystalline Materials*, 2014, 91:433–449.
- [37] 李勤, 陆现彩, 张立虎, 等. 蒙脱石层间阳离子交换的分子模拟[J]. 南京大学学报(自然科学), 2019, 55(6):879–887. LI Q, LU X C, ZHANG L H, et al. Molecular simulation of interlayer cation exchange of montmorillonite[J]. *Journal of Nanjing University (Natural Science)*, 2019, 55(6):879–887.
- [38] SCHOONHEYDT R A, JOHNSTON C T. Surface and interface chemistry of clay minerals[J]. *Developments in Clay Science*, 2013, 5:139–172.
- [39] TANG L Y, DONALD L S. Cation-exchange kinetics on montmorillonite using pressure-jump relaxation[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57(1):42–46.
- [40] 开炜, 蔡元峰, 蔡进功, 等. 不同黏土矿物对赖氨酸的吸附行为对比研究[J]. 高校地质学报, 2018, 24(5):671–680. KAI W, CAI Y F, CAI J G, et al. Comparative study on adsorption behavior of lysine on the different clay minerals[J]. *Journal of Geology of Colleges and Universities*, 2018, 24(5):671–680.
- [41] 韩宗芳. 黏土矿物微观力学性质的分子动力学研究[D]. 北京:中国矿业大学, 2020. HAN Z F. Molecular dynamics study on micro-mechanical properties of clay minerals[D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2020.
- [42] 万琳琪. 黄土高原 2.6 Ma 以来伊利石结晶度变化及其古环境意义[D]. 金华:浙江师范大学, 2020. WAN L Q. Variation of illite crystallinity and its paleoenvironmental significance in the Loess Plateau since 2.6 Ma[D]. Jinhua:Zhejiang Normal University, 2020.

(责任编辑:李丹)