

DOI:10.13870/j.cnki.stbxb.2024.04.002

闫雨阳, 张欣然, 唐尧, 等. 胶结物质去除对塬土纳米颗粒凝聚的影响[J]. 水土保持学报, 2024, 38(4): 382-390.

YAN Yuyang, ZHANG Xinran, TANG Yao, et al. Effect of binding agent removal on aggregation of Lou soil nanoparticles[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2024, 38(4): 382-390.

胶结物质去除对塬土纳米颗粒凝聚的影响

闫雨阳¹, 张欣然¹, 唐尧¹, 胡斐南^{3,4}, 耿增超^{1,2}, 许晨阳^{1,2}

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100;

2. 西北农林科技大学西北农业部植物营养与农业环境重点实验室, 陕西 杨凌 712100;

3. 西北农林科技大学黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西 杨凌 712100;

4. 中国科学院水利部水土保持研究所, 陕西 杨凌 712100)

摘要: [目的] 为探究胶结物质对土壤胶体颗粒凝聚的影响, 明确其分别促进土壤团聚体结构形成的微观机理。[方法] 采用超声分散结合高速离心法从塬土中提取 3 种土壤纳米颗粒, 分别是塬土提取得到的土壤纳米颗粒(NP-Lou)、去除有机碳塬土中的纳米颗粒(NP-OCR)和去除无机碳塬土中的纳米颗粒(NP-ICR)。采用动态光散射仪测定 3 种塬土纳米颗粒在 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 La^{3+} 体系中的凝聚动力学过程、临界聚沉浓度(CCC)及表面电位值, 结合 Derjauin-Landau-Verwey-Overbeek(DLVO)理论计算塬土纳米颗粒的 Hamaker 常数及相互作用能变化。[结果] 在相同溶液化学条件下, 与 NP-Lou 相比, NP-OCR 和 NP-ICR 凝聚速率减小, CCC 值增大。NP-OCR 和 NP-ICR 的 zeta 电位绝对值低于 NP-Lou, 导致纳米颗粒间静电排斥势能降低。DLVO 理论计算表明, NP-OCR 和 NP-ICR 的 Hamaker 常数也低于 NP-Lou; 即去除无机碳或有机碳后, 土壤纳米颗粒的范德华引力也随之降低。合力计算结果表明, 去除无机碳或有机碳后土壤纳米颗粒间相互作用的总势能高于 NP-Lou, 所以 CCC 值更大。NP-ICR 和 NP-Lou 的 CCC 差值大于 NP-OCR 和 NP-Lou 的 CCC 之差, 因此土壤无机碳对塬土纳米颗粒凝聚的影响更大。[结论] 无机碳和有机碳通过增大塬土土粒间相互作用的 Hamaker 常数来增强吸引势能, 这是胶结物质促进土壤团聚体稳定的重要原因。

关键词: 有机质; 碳酸钙; 颗粒相互作用; 稳定性

中图分类号: S153.3

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242-(2024)04-0382-09

Effect of Binding Agent Removal on Aggregation of Lou Soil Nanoparticles

YAN Yuyang¹, ZHANG Xinran¹, TANG Yao¹, HU Feinan^{3,4}, GENG Zengchao^{1,2}, XU Chenyang^{1,2}

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China;

2. Key Laboratory of Plant Nutrition and the Agri-environment in Northwest China, Ministry of Agriculture, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 4. Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences & Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: [Objective] To investigate the effect of binding agent on the aggregation of soil colloidal particles and to clarify the microscopic mechanism of the formation of soil aggregate structures. [Methods] Soil nanoparticles (NP) were obtained from Lou soil, namely NPs from original Lou soil (NP-Lou), NPs from organic carbon-removed soil (NP-OCR), and NPs from inorganic carbon-removed soil (NP-ICR). The aggregation kinetics, critical coagulation concentrations (CCCs) and surface electricity of three kinds of Lou soil nanoparticles in Na^+ , Ca^{2+} and La^{3+} systems were determined by dynamic light scattering. The Hamaker constant and interaction energy of soil nanoparticles were calculated by Derjauin-Landau-Verwey-

收稿日期: 2023-11-15

修回日期: 2024-01-02

录用日期: 2024-01-12

网络首发日期(www.cnki.net): 2024-04-16

资助项目: 国家自然科学基金项目(41701261); 陕西省自然科学基金项目(2023-JC-YB-263); 中央高校基本科研业务费项目(2452020165)

第一作者: 闫雨阳(1999—), 男, 硕士研究生, 主要从事土壤胶体化学研究。E-mail: 18035999328@163.com

通信作者: 许晨阳(1987—), 女, 副教授, 博士, 硕士生导师, 主要从事土壤胶体化学研究。E-mail: xuchenyang@nwfau.edu.cn

Overbeek (DLVO) theory. [Results] In the same solution chemistry condition, the aggregation rate of NP-OCR and NP-ICR decreased and the CCCs value increased compared with NP-Lou. The absolute value of zeta potential of NP-OCR and NP-ICR was lower than that of NP-Lou, which resulted in the decrease of electrostatic repulsive potential energy between nanoparticles. The theoretical calculation of DLVO showed that the Hamaker constant of NP-OCR and NP-ICR was also lower than that of NP-Lou. That was, the attractive van der Waals potential energies of soil nanoparticles also decreased after the removal of inorganic carbon and organic carbon. The combined force calculation results showed that the total potential energy of the interaction between soil nanoparticles after removing inorganic carbon or organic carbon was higher than NP-Lou, so the CCC value was larger. The CCCs difference between NP-ICR and NP-Lou was larger than the CCC difference between NP-OCR and NP-Lou, therefore, soil inorganic carbon affected Lou soil NP aggregation more strongly. [Conclusion] Inorganic carbon and organic carbon enhance the attractive potential energy by increasing the Hamaker constant of the interaction between soil particles, which is important for cementing materials to promote the stability of soil aggregates.

Keywords: organic matter; calcium carbonate; particle interaction; stability

Received: 2023-11-15

Revised: 2024-01-02

Accepted: 2024-01-12

Online(www.cnki.net): 2024-04-16

团聚体是土壤结构的基本组成单元,直接调控土壤空气、热量、水分和养分的分布及供给。土壤团聚体是不同粒径大小的矿质颗粒及腐殖质等初级颗粒经多级团聚过程形成的^[1]。从初级颗粒到微团聚体形成主要依靠黏粒、腐殖质和铁铝氧化物等细颗粒组分在多价金属离子下的凝聚作用,由物理化学作用占主导;而微团聚体黏聚形成大团聚体,主要依靠菌丝、根毛及微生物分泌的蛋白质和多糖及其他无机胶体物质的胶结作用,属于生物化学作用占主导,即团聚体形成可以理解为胶体凝聚过程基础上的胶结成团^[2]。

土壤胶体颗粒及纳米颗粒的分散和凝聚导致颗粒重新排列,部分填充或堵塞土壤中的孔隙和通道,从而影响土壤团聚体结构、水分渗透、结皮形成和土壤发育过程^[3-4]。此外,土壤胶体的分散、释放和迁移可能引起严重的环境问题,如土壤侵蚀、水体富营养化、地下水污染,甚至疾病传播^[5-7]。因此,土壤胶体及纳米颗粒的悬液稳定性对土壤结构形成及地球关键带物质循环过程具有深远影响。

对于富含有机质的土壤,有机质是主要的胶结物质^[8];对于半干旱和干旱地区的钙质土壤,碳酸钙在土壤团聚体形成方面起着重要作用^[9]。土壤有机质带有大量负电荷^[10],纳米颗粒中添加可溶性有机碳会大大提升悬浮液的稳定性^[11],主要原因是有机质分子增强相邻纳米颗粒之间的静电排斥和空间位阻作用^[12-13]。已有研究^[14]证实,碳酸钙也是土壤负电荷的载体。黄土母质发育土壤中富含碳酸钙,主要分布在矿物颗粒之间,或附着在黏土颗粒表面。碳酸钙

在 pH 为 5.5~11.0 的条件下带负电荷^[15]。在自然土壤中,腐殖质和碳酸钙与矿质土粒紧密结合,这种复合态胶结物质的存在如何在介观尺度上影响黄土纳米颗粒的凝聚与分散过程尚不清楚,需要进一步深入研究。

碳酸钙是黏粒和有机质含量低钙质土壤的主要胶结物质^[16]。塬土的主要胶结物质为黏粒、有机质和碳酸钙^[17]。本文以塬土为研究对象,采用动态光散射技术研究塬土纳米颗粒及去除胶结物质塬土纳米颗粒的凝聚行为,并采用 Derjauin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理论定量计算塬土纳米颗粒的相互作用能。胶结物质去除一方面可以改变土壤纳米颗粒的组成,即影响表征物质间吸引能大小的 Hamaker 常数;另一方面必然改变颗粒的表面性质,从而改变其分散和凝聚特性及微团聚体结构特征。本文从纳米尺度颗粒相互作用出发,通过不同的前处理措施研究了有机质和碳酸钙对细黏粒凝聚成微团聚体过程的影响,旨在揭示胶结物质对稳定土壤团聚体的微观机理,为揭示土壤团聚体与土壤结构的关系提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 土壤采集与处理

塬土采自陕西省杨凌区(34°18'14"N, 108°02'30"E),是一种以黄土为母质发育的耕作土壤。在野外挖掘塬土剖面,划分发生层后采集耕作层样品(0—28 cm),在自然条件下风干,轻轻粉碎并过 1 mm 筛。

采用常规方法^[18]测定土壤基本理化性质。土壤 pH 采用电极法测定;阳离子交换量(CEC)采用离子

交换法测定;碳酸钙含量用气量法测定;有机碳采用重铬酸钾氧化—外加加热法测定;土壤颗粒组成采用激光衍射法测定;黏土矿物组成采用 Ultima—IVX 射线衍射仪测定。矮土主要性质参数:pH 为 8.34,CEC 为 25.93 cmol/kg;有机碳和碳酸钙含量分别为 7.28, 51.67 g/kg。黏粒(<0.002 mm)、粉粒(0.002~0.02 mm)和砂粒(0.02~2 mm)的体积分数分别为 25%, 41%, 34%。矮土主要黏土矿物为伊利石(44%)、高岭石(19%)和绿泥石(21%)。

对矮土进行前处理,获得 3 种矮土样品:(1)风干后的矮土全土;(2)矮土加入 0.5 mol/L HCl 溶液振荡离心 3 次,得到无机碳去除土壤(inorganic carbon—removed, ICR);(3)将风干矮土与 30% H₂O₂ 混合后在 50 °C 条件下加热氧化去除有机碳^[9],得到有机碳去除矮土(organic carbon—removed, OCR)。

1.2 土壤纳米颗粒的提取和表征

采用超声分散结合高速离心法从矮土中提取出纳米颗粒^[19-20]。称取 50 g 土壤放入装有 500 mL 蒸馏水的烧杯中,用探针式细胞破坏器将悬浮液在 450 W 的功率下超声处理 1 h。将超声处理后的土壤悬浮液转移到 5 L 烧杯中,加入蒸馏水至 5 L,获得土水比为 1:100 的土壤悬浮液。用电动搅拌器搅拌 1 h 后,过 300 目筛以除去粗颗粒。根据 Stokes 定律,参考离心机转轴的距离参数,采用下式计算提取纳米颗粒所需要的离心时间。

$$t = \frac{\eta \log(R_2/R_1)}{3.81 C^2 r^2 \Delta d} \quad (1)$$

式中: η 为 25 °C 时水的黏滞系数[0.008 39 g/(cm·s)]; R_1 为离心管内液体表面到离心轴中心的距离,为 5.7 cm; R_2 为离心管内颗粒到离心轴中心的距离,为 10.5 cm; C 为离心速度(r/s); r 为离心管上部悬浮液中颗粒的半径(cm); Δd 为颗粒与水之间的密度差,土壤密度为 2.65 g/cm³,而 Δd 为 1.65 g/cm³。实际离心条件为悬浮液在 25 °C 条件下以 9 000 r/min 的速度离心 630 s,收集土壤纳米颗粒悬液。

为获得稳定的土壤纳米颗粒样品,将采集到的悬浮液以玻璃纸用作透析膜,用蒸馏水进行电渗析^[16],直到电导率低于 10 μ S/cm。按照此方法,从上述 3 种矮土样品中提取得到 3 种纳米颗粒,分别是矮土全土纳米颗粒(NP—Lou)、有机碳去除矮土纳米颗粒(NP—OCR)和无机碳去除矮土纳米颗粒(NP—ICR)。NP—Lou 的主要黏土矿物为伊利石(37%)、高岭石(14%)和绿泥石(16%),与矮土(< 2 μ m)主要黏土矿物相差不大。

采用动态光散射仪测定 3 种土壤纳米颗粒的粒

径分布曲线,根据测定结果得到样品的中值粒径 D_{50} ,同时用 D_{10} 和 D_{90} 分别表示多分散体系悬液粒径的分布范围。以 1 mmol/L NaCl 作为背景电解质,用配备 BI—ZTU 元件的 Omni 自动滴定仪测量不同 pH 条件下土壤纳米颗粒的 zeta 电位值;为了对比分析,本文中矮土全土纳米颗粒(NP—Lou)在不同 pH 下的 zeta 电位参照 XU 等^[19] 研究结果。用装有 SRR2—079 电极的 ZetaPALS—zeta 电位分析仪来测定土壤纳米颗粒在不同浓度 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 溶液中的 zeta 电位。ZetaPALS 是一种基于多普勒效应的相位分析技术,用以直接测量土壤纳米颗粒的电泳迁移率。粒子电泳速度是在给定强度的电场下测定,然后考虑黏度和介电常数后采用 Smoluchovski 模型来计算 zeta 电位,Smoluchovski 模型是计算黏土和土壤纳米颗粒 zeta 电位最常用的方程^[21]。

$$\mu = \frac{\epsilon \epsilon_0 \zeta}{\eta} \quad (2)$$

式中: μ 为电泳迁移率[m²/(V·s)]; ζ 为 zeta 电位(mV),表示带电颗粒在已知强度外加电场下定向运动时滑动面处的电位,常用来代替表面电位; ϵ 为水的相对介电常数,为 78.54; ϵ_0 为真空介电常数,为 8.85×10^{-12} C²/(J·m)。

1.3 土壤纳米颗粒的凝聚动力学

设置土壤纳米颗粒浓度为 100 mg/L,悬液 pH 为 8(与原土壤 pH 相近),使用动态光散射仪测定土壤纳米颗粒在 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 体系中的凝聚动力学曲线。3 种电解质溶液的浓度测试范围分别为 10~1 000, 0.6~60, 0.01~5 mmol/L。为了对比 NP—Lou、NP—OCR、NP—ICR 的凝聚动力学变化特征,本文中 NP—Lou 的凝聚动力学参考 XU 等^[19] 研究结果。土壤纳米颗粒凝聚动力学试验步骤:将 1.8 mL 的 200 mg/L 纳米悬液与等量的电解质溶液在样品杯中混合,混合悬液 pH 在 6.5~7.5。将样品池轻轻上下颠倒 2 次,并立即用动态光散射仪分析,每次测量时间设定为 2 min,总测试时间为 30 min,得到土壤纳米颗粒在不同电解质浓度下的水合直径随时间的变化曲线。根据颗粒在不同电解质类型溶液中的凝聚曲线,计算反应控制凝聚阶段的凝聚速率(k_{11})和扩散控制凝聚阶段的凝聚速率[(k_{11})_{fast}],进而通过公式计算得到黏结系数(α)^[19]:

$$\alpha = \frac{k_{11}}{(k_{11})_{\text{fast}}} \quad (3)$$

根据 α 随电解质浓度的变化曲线,得到各体系中颗粒凝聚从反应控制凝聚阶段向扩散控制凝聚阶段的转变点所对应的浓度,即为临界聚沉浓度(CCC)值。

1.4 DLVO 相互作用能分析

采用 DLVO 模型分析土壤纳米颗粒间的相互作用。在 DLVO 理论中,总势能(V_T)是范德华势能(V_A)和排斥静电势能(V_R)之和,决定着纳米颗粒悬液的稳定性。

$$V_T = V_R + V_A \quad (4)$$

假设纳米颗粒的半径为 a (m),则有:

$$V_A(h) = -\frac{A}{6} \left[\frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \left(\frac{s^2 - 4}{s^2} \right) \right] \quad (5)$$

式中: V_A 为范德华引力势能(J); h 为相邻纳米颗粒表面之间的距离(m); H 为两相邻纳米颗粒中心到中心的距离(m); $s = H/a$; A 为土壤纳米颗粒在水中的 Hamaker 常数,是表征颗粒间相互作用引力的关键参数,Hamaker 常数是由物质本身性质决定,也与其周围介质有关。水在真空中的 Hamaker 常数 A_0 为 2.43×10^{-20} J^[22],土壤纳米颗粒在真空中的 Hamaker 常数 A_1 可以通过公式计算^[20]:

$$A_1 = (\sqrt{A} + \sqrt{A_0})^2 \quad (6)$$

$$V_R(h) = 2\pi\epsilon\epsilon_0 a\varphi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) \quad (7)$$

式中: V_R 为颗粒间的排斥势能(J); φ_0 为表面电位(V),zeta 电位代替表面电位; $1/\kappa$ (m)为双电层的厚度。

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_{i=1}^n n_i Z_i^2}{\epsilon\epsilon_0 RT}} \quad (8)$$

式中: F 为法拉第常数,为 96 485 C/mol; n_i 为溶液中第 i 种物质的浓度(mol/m³); z 为价态; R 为气体常数,为 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度,为 298 K。

黏结系数(α_0)也可以通过 DLVO 模型进行理论预测^[19]:

$$\alpha_0 = \frac{\int_0^\infty \beta(h) \frac{\exp[V_A(h)/K_B T]}{(2a+h)^2} dh}{\int_0^\infty \beta(h) \frac{\exp[V_T(h)/K_B T]}{(2a+h)^2} dh} \quad (9)$$

式中: K_B 为 Boltzmann 常数,等于 1.38×10^{-23} J/K; $\beta(h)$ 为校正 2 个相邻粒子之间的水动力阻力的无量纲系数。

$$\beta(h) = \frac{6h^2 + 13ha + 2a^2}{6h^2 + 4ha} \quad (10)$$

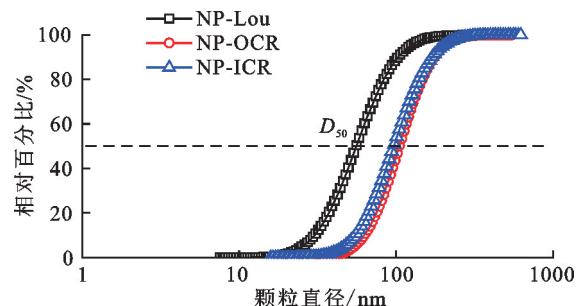
以 Hamaker 常数为唯一拟合参数,用 MATLAB 软件,对试验所得 α [公式(3)]和理论计算得到的 α_0 [公式(5)、公式(6)、公式(9)和公式(10)]进行模拟,可以得到土壤纳米颗粒的 Hamaker 常数,并由此计算得到 DLVO 相互作用势能。

2 结果与分析

2.1 土壤纳米颗粒的基本性质

土壤纳米颗粒的粒径分布曲线见图 1,NP-Lou 的中值粒径 D_{50} 为 56.1 nm, D_{10} 和 D_{90} 分别为 30.8,

106.4 nm。NP-ICR 和 NP-OCR 的 D_{50} 值分别为 101.1,108.2 nm。去除无机碳或有机碳后,土壤纳米颗粒平均粒径变大,这可能是因为土壤的主要胶结物质—有机质和碳酸钙本身颗粒直径较小^[20],因此,去除无机碳或有机碳的土壤纳米颗粒的平均直径增大。



注:NP-Lou 为土壤全土纳米颗粒;NP-OCR 为去除有机碳土壤所提取的纳米颗粒;NP-ICR 为去除无机碳土壤所提取的纳米颗粒。下同。

图 1 土壤纳米颗粒的粒径累积分布

Fig. 1 Cumulative size distribution curves of soil nanoparticle

3 种土壤纳米颗粒的 zeta 电位随溶液 pH 变化见图 2。所有土壤纳米颗粒均带负电。随着溶液 pH 值的升高,zeta 电位变得更负,这是由于 pH 升高时,土壤纳米颗粒表面官能团去质子化引起的。NP-Lou 的 zeta 电位在 pH=3.55 时为 -29.83 mV,在 pH=9.27 时为 -37.45 mV,而 NP-OCR 的 zeta 电位在 pH=3.64 时为 -16.59 mV,在 pH=9.32 时为 -32.27 mV。随着溶液 pH 的升高,3 种土壤纳米颗粒之间的电位差异变小。

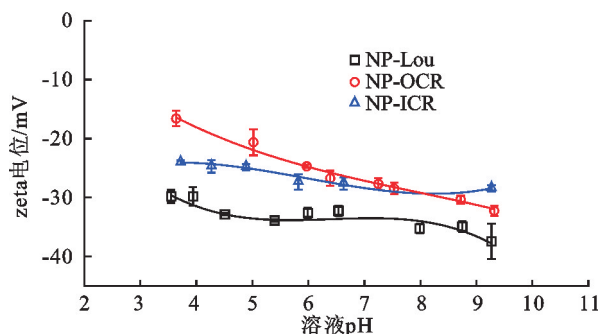


图 2 3 种土壤纳米颗粒在不同溶液 pH 中的 zeta 电位值

Fig. 2 Zeta potential values of soil nanoparticles (NPs) in solutions with different pHs

从图 2 可以看出,去除无机碳或有机碳后土壤纳米颗粒的 zeta 电位绝对值降低;电位绝对值的大小顺序为 NP-Lou>NP-ICR>NP-OCR。已有研究^[19]表明,zeta 电位绝对值与电荷密度高低呈正比。有机质是土壤负电荷的重要载体^[23];有机质的可变电荷主要来源于醇羟基、酚羟基和羧基的去质子化^[24]。同时,碳酸钙在 pH 为 5.5~11.0 的水溶液中

携带负电荷^[15],因此,有机碳或无机碳去除导致土壤负电荷大量减少。去除有机碳比去除无机碳对负电荷数量的降低作用更明显,表明土壤有机碳对纳米颗粒表面电荷的影响比土壤无机碳强。

2.2 离子类型对矮土纳米颗粒凝聚的影响

用动态光散射仪测定 NP-Lou 在 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 溶液中的凝聚动力学曲线,得到其在 3 种体系中的 CCC 值分别为 62.7, 1.3, 0.028 mmol/L (图 3), 结果符合 Schulze-Hardy 定律的预测^[25], 阳离子化合价越大, CCC 值越小。

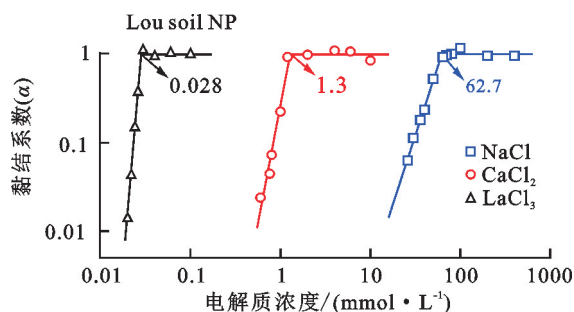


图 3 矮土全土纳米颗粒在 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 溶液中纳米颗粒的 CCC 值

Fig. 3 The CCCs of nanoparticles from Lou soil (NP-Lou) in NaCl, CaCl₂ and LaCl₃ solutions

NP-Lou 在不同浓度 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 溶液中的 zeta 电位值见图 4。随着电解质浓度升高, zeta 绝对电位值降低。低浓度的 La³⁺ 溶液使得 zeta 电位绝对值大幅度下降, 这是因为 La³⁺ 屏蔽土壤纳米颗粒负电荷的能力比 Ca²⁺ 和 Na⁺ 强得多^[19-20]。

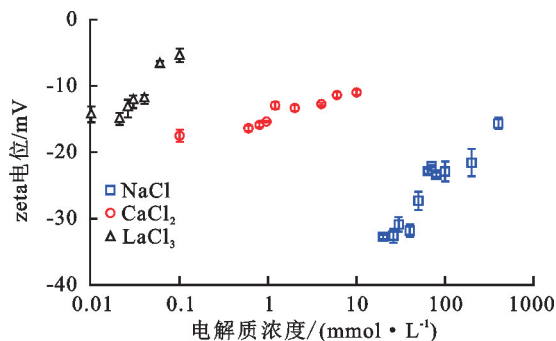


图 4 矮土全土纳米颗粒在 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 电解质溶液中的 zeta 电位

Fig. 4 Zeta potential values of nanoparticles from Lou soil in NaCl, CaCl₂ and LaCl₃ solutions

2.3 无机碳或有机碳去除对矮土纳米颗粒悬液稳定性的影响

3 种土壤纳米颗粒在扩散控制凝聚阶段(快速凝聚)的动力学曲线见图 5。在此阶段, 有效粒径大小排序依次为 NP-Lou > NP-OCR > NP-ICR, 它们

的最大凝聚体直径分别为 2 907.5, 2 076.7, 1 641.8 nm, 相应的绝对凝聚速率分别为 49.4, 35.1, 32.1 nm/min。将图 1 和图 5 结合起来发现, 初始直径最小的 NP-Lou 形成的凝聚体直径最大, 高于 NP-OCR 和 NP-ICR。与 NP-Lou 相比, 无机碳或有机碳去除的矮土纳米颗粒有更低的凝聚速率, 这说明物质组成对土壤纳米颗粒的凝聚影响较大。

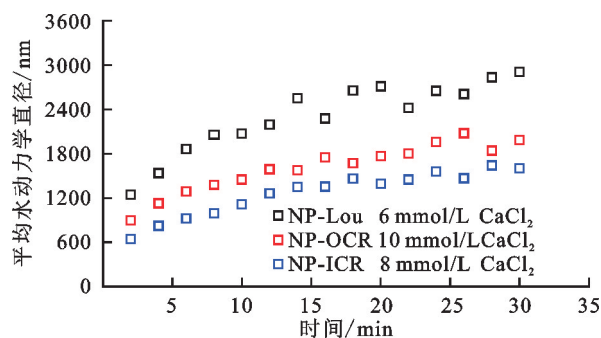


图 5 3 种土壤纳米颗粒在 CaCl₂ 溶液中的凝聚曲线

Fig. 5 Aggregation curves of different soil nanoparticles (NPs) in CaCl₂ solutions

NP-OCR 和 NP-ICR 在 Na⁺、Ca²⁺ 和 La³⁺ 溶液中的 CCC 见图 6。NP-OCR 和 NP-ICR 在 Na⁺ 体系中的 CCC 分别为 152.3, 422.8 mmol/L; Ca²⁺ 体系中分别为 2.0, 2.6 mmol/L; 在 La³⁺ 体系中分别为 0.032, 0.049 mmol/L。在各阳离子体系中, 有机碳或无机碳去除后土壤所提取纳米颗粒的 CCC 均大于矮土全土纳米颗粒, 其中, NP-ICR 的分散稳定性最高。

根据 NP-Lou、NP-OCR 和 NP-ICR 在 CaCl₂ 溶液中的 zeta 电位值及凝聚曲线计算土壤纳米颗粒的 Hamaker 常数, 得到 NP-Lou、NP-OCR 和 NP-ICR 在水中的 Hamaker 常数分别为 1.39×10^{-20} , 3.74×10^{-21} , 3.33×10^{-21} J。这 3 种土壤纳米颗粒的相互作用势能见表 1。在 2 mmol/L 的 CaCl₂ 溶液中, 当相邻颗粒表面间距为 2.0 nm 时, NP-OCR 和 NP-ICR 的总势能 (V_T) 表现为斥力, 而 NP-Lou 的总势能 (V_T) 则为引力, 说明 NP-OCR 和 NP-ICR 体系中仍存在能量势垒时, NP-Lou 的势垒已经消失, 因此在 Ca²⁺ 体系中 CCC 遵循 NP-Lou < NP-OCR < NP-ICR 的规律。

从表 1 可以看出, 与 NP-Lou 相比, 去除有机碳或无机碳通过降低 Hamaker 常数降低了引力势能 (V_A)。同时, 由于表面负电荷的减少, 无机碳或有机碳去除也降低了排斥势能 (V_R) (图 2)。显然, 引力势能 (V_A) 和排斥势能 (V_R) 的下降幅度不同, 前者大于后者, 因此 NP-OCR 和 NP-ICR 的总势能和 CCC 大于 NP-Lou。

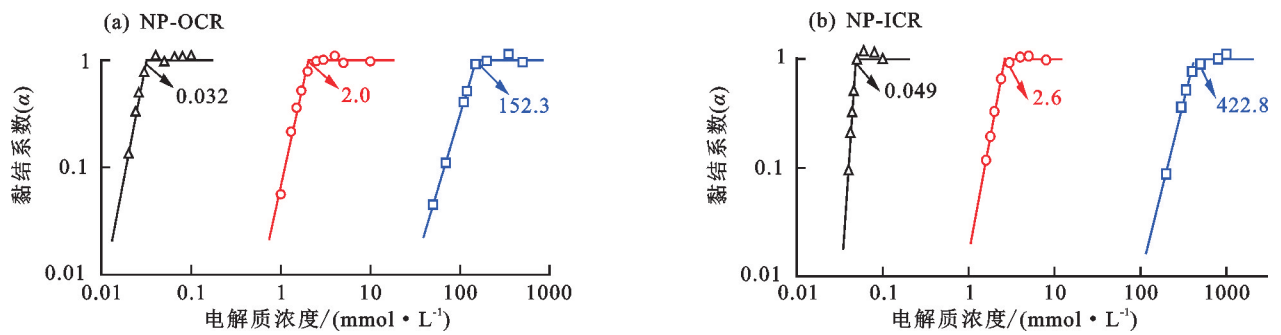


图 6 去除无机碳或有机碳土壤纳米颗粒在 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 溶液中的 CCC 值

Fig. 6 The CCCs of binding agents—removed soil nanoparticles (NPs) in NaCl, CaCl₂ and LaCl₃ solutions

表 1 土壤纳米颗粒在 CaCl₂ 体系中的相互作用能

Table 1 The interaction potential energies of different soil nanoparticles (NPs) in CaCl₂ system

样品名称	颗粒表面距离/nm	电解质	浓度/(mmol · L ⁻¹)	zeta 电位/mV	V _A × 10 ²¹ /J	V _R × 10 ²¹ /J	V _T × 10 ²¹ /J
NP—Lou	2.0	CaCl ₂	2	-13.33	-10.80	10.24	-0.56
NP—OCR	2.0	CaCl ₂	2	-9.21	-6.58	9.43	2.85
NP—ICR	2.0	CaCl ₂	2	-9.17	-5.40	8.74	3.33

注:NP—Lou 为壤土全土纳米颗粒;NP—OCR 为去除有机碳壤土所提取的纳米颗粒;NP—ICR 为去除无机碳壤土所提取的纳米颗粒。

3 讨论

与其他土壤纳米颗粒相比,NP—ICR 的悬浮液最稳定,尤其是在高价阳离子溶液中。在所有土壤纳米颗粒中,反应控制凝聚(慢速凝聚)阶段拟合线的斜率最低,即凝聚速率最低。结合图 5 所示的扩散控制(快速凝聚)阶段的凝聚速率可知,NP—ICR 的凝聚趋势最低。图 2 表明 NP—OCR 的 zeta 电位值最低,悬浮液最不稳定,与图 6 中的 CCC 趋势不一致。这些差异表明,非 DLVO 作用力可能起了一定作用。对于无机碳或有机碳去除土壤所提取的纳米颗粒,用 H₂O₂ 或 HCl 或两者预处理都可能改变颗粒的粗糙度,从而影响其凝聚动力学。已有研究^[26]表明,NaOH 和 H₂O₂ 氧化有机质降低土壤颗粒的粗糙度;反之,合成高价聚合物的覆盖增加表面粗糙度。可以推测,无机碳或有机碳去除的预处理导致土壤纳米颗粒更光滑,表面粗糙度降低。已有研究^[27]证实,胶体颗粒慢速凝聚阶段的斜率取决于颗粒表面粗糙度,颗粒越粗糙,斜率越大。NP—ICR 的粗糙度可能最小,所以慢速凝聚速率最低。对乳胶颗粒的凝聚研究^[28]发现,颗粒粗糙度越小,则 Hamaker 常数越小,与本文研究结果趋势一致。后续可直接深入研究组成更为复杂的土壤纳米颗粒 Hamaker 常数与粗糙度之间的关系。

为了更清楚地对比 3 种土壤纳米颗粒的 CCC 差异,以 NP—Lou 在 3 种电解质溶液(NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃)中的 CCC 作为横坐标,并将去除无机碳或有机碳土壤所提取纳米颗粒的 CCC 作为 Y 轴绘图(图 7)。从图 7 可以看出,NP—ICR 比 NP—OCR 偏离

NP—Lou 的曲线更远。已有研究^[9]表明,在富含碳酸钙的土壤中,当有机质含量低于 5% 时,碳酸钙在团聚体稳定性中起主导作用。结合本研究结果,在干旱和半干旱地区富含碳酸盐的土壤中,无机碳对土壤团聚过程的影响在宏观(团聚体稳定性)和微观(纳米颗粒凝聚)2 个方面均强于有机碳。

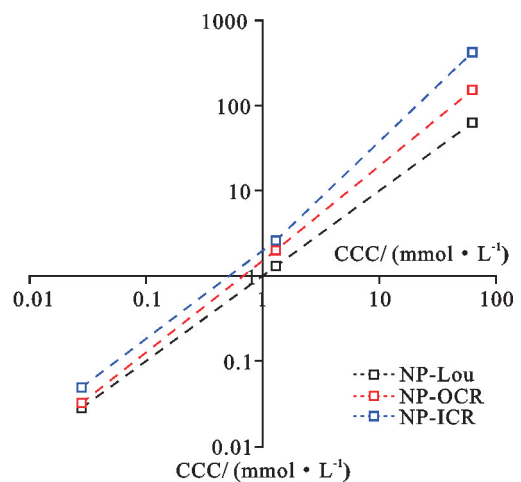


图 7 壤土纳米颗粒(NPs)胶结物质去除的 CCC

Fig. 7 The relative CCCs of binding agents—removed soil nanoparticles (NPs) to Lou soil NP

通过公式(6)计算得到 NP—Lou、NP—OCR 和 NP—ICR 在真空中的 Hamaker 常数分别为 7.50×10^{-20} , 4.71×10^{-20} , 4.56×10^{-20} J,处于常见矿物和土壤纳米颗粒的 Hamaker 常数合理范围内^[29]。同样,YU 等^[30]研究了去除土壤有机质对土壤团聚体稳定性的影响,以团聚体破碎后释放的细颗粒($<10, 5, 2 \mu\text{m}$)数量为指标,证明去除有机质可通过减少表面负电荷和降低 Hamaker 常数来降低范德华引力,从而

增加释放细颗粒的数量。Hamaker 常数与材料本身的组成和结构有关,Hamaker 常数越大,引力势能越高。与 NP-ICR 和 NP-OCR 相比,NP-Lou 中矿物颗粒与有机碳和无机碳之间通过长程和短程作用力结合的胶结作用最强。因此,它的 Hamaker 常数最大,相邻粒子之间的引力势能也最大。研究结果表明,土壤无机碳或有机碳对团聚体稳定性的影响可能是通过增加 Hamaker 常数来增加土壤颗粒间的吸引力。

土壤团聚体可通过颗粒的重排、凝聚和胶结作用形成。不同碳源、阳离子和黏土之间的相互作用了解土壤结构的稳定性发展具有重要意义。土壤碳含量,无论是以有机碳,还是无机碳的形式存在,都通过与土壤颗粒的结合程度来影响其对团聚的贡献程度^[31]。黄土高原位于中国西北部的干旱半干旱地区,是我国水土流失最为严重的地区。土壤细颗粒物的释放与团聚体稳定性和土壤侵蚀密切相关。NP-ICR 和 NP-OCR 较大的 CCC 及较小的凝聚体直径表明,在自然环境中相同的离子强度下,NP-ICR 和 NP-OCR 可以保持分散,并更倾向于通过土壤优势流输送进入下游水体。当土壤有机碳和无机碳与土壤矿物颗粒结合后,分散性降低,土壤胶体颗粒能够被更好地就地保存;另一方面,土壤颗粒中胶结物质少,则土壤颗粒更容易通过降雨分散被输送到下游水体,从而对土壤结构的稳定性和水体质量产生影响。碳元素与土壤矿物颗粒的结合增强土壤团聚体的固碳作用,能减少碳排放和减缓全球变暖,有利于碳的储存和固碳作用。土壤有机碳和无机碳构成了最大的陆地碳库;土壤无机碳与干旱和半干旱地区的土壤有机碳数量相当。此外,本文研究结果证实碳酸钙在维持石灰性土壤团聚体稳定性中的作用,研究结果可在更多其他类型土壤上进行验证。

4 结论

去除胶结物质后,壤土纳米颗粒平均粒径变大。3 种壤土纳米颗粒均带负电,且 zeta 电位均随 pH 的升高而变得更负,其中,NP-Lou 的电位绝对值最高,NP-OCR 的 zeta 电位绝对值最小。NP-Lou、NP-OCR 和 NP-ICR 3 种土壤纳米颗粒在 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 溶液中 CCC 值不同,3 种土壤纳米颗粒的 CCC 值均随着阳离子化合价的增大而减小。NP-OCR 和 NP-ICR 在 NaCl、CaCl₂ 和 LaCl₃ 电解质溶液的 CCC 均高于 NP-Lou。根据 DLVO 理论,由于胶结物质去除壤土纳米颗粒的 Hamaker 常数降低,吸引范德华势能减小;而排斥静电势能也由于负

电荷的减小而降低,而引力势能的降低幅度大于排斥势能。因此,总势能大小和 CCC 均表现为 NP-OCR 和 NP-ICR 大于 NP-Lou。NP-ICR 体系与 NP-Lou 体系的差值大于 NP-OCR 与 NP-Lou,可知土壤无机碳比有机碳对壤土纳米颗粒凝聚的影响更大。本文研究结果加深了对胶结物质影响石灰性土壤团聚体稳定性的认识。

参考文献:

- [1] WEIL R R, BRADY N C. The nature and properties of soils, global edition[M]. Shanghai: Pearson Education Limited, 2017.
- [2] 谭文峰,许运,史志华,等.胶结物质驱动的土壤团聚体形成过程与稳定机制[J].土壤学报,2023,60(5):1297-1308.
TAN W F, XU Y, SHI Z H, et al. The formation process and stabilization mechanism of soil aggregates driven by binding materials[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(5): 1297-1308.
- [3] HU F N, LIU J F, XU C Y, et al. Soil internal forces initiate aggregate breakdown and splash erosion[J]. Geoderma, 2018, 320: 43-51.
- [4] GAO X D, LI S, LIU X M, et al. The effects of NO₃⁻ and Cl⁻ on negatively charged clay aggregation[J]. Soil and Tillage Research, 2019, 186: 242-248.
- [5] 崔申申,杜晓丽,刘殿威,等.降雨入渗对下渗设施土壤胶体-重金属共释放迁移的影响[J].环境化学,2022, 41(9): 2842-2849.
CUI S S, DU X L, LIU D W, et al. Influence of rainfall infiltration on soil colloids-heavy metals co-release and co-migration in infiltration column[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41(9): 2842-2849.
- [6] 李勇,袁佳慧,张维维,等.太湖地区农田土壤大孔隙及胶体释放对有效磷下渗的影响[J].河海大学学报(自然科学版),2017,45(1): 7-13.
LI Y, YUAN J H, ZHANG W W, et al. Effects of macropore and colloid release on vertical migration of available phosphorus in farmland soil of Taihu Lake region[J]. Journal of Hohai University (Natural Sciences), 2017, 45(1): 7-13.
- [7] 何霜,李发永,刘子闻,等.胶体磷在 3 种类型土壤中的迁移阻滞[J].浙江大学学报(农业与生命科学版),2019, 45(2): 205-210.
HE S, LI F Y, LIU Z W, et al. Retarding effect of migration of colloidal phosphorus in three types of soil[J]. Journal of Zhejiang University (Agriculture and Life Sciences), 2019, 45(2): 205-210.
- [8] 韦杨嫣.胶结物质对土壤孔隙结构的影响及土壤性状对酸化的响应研究[D].杭州:浙江大学,2017.
WEI Y Y. Effects of cementing substances on pore

- structure and study of response of soil properties to acidification[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [9] 陶澍,马东豪,张丛志,等.石灰性土壤团聚体中钙形态特征及其与有机碳含量的关系[J].土壤,2021,53(4):715-722.
- TAO L, MA D H, ZHANG C Z, et al. Distribution characteristics of calcium forms and their relations with organic carbon content in calcareous soil aggregates[J]. Soils, 2021, 53(4): 715-722.
- [10] 张然,陈雅丽,武晓娟,等.离子强度和胡敏酸影响下不同土壤胶体稳定性研究[J].环境科学学报,2021,41(6):2347-2357.
- ZHANG R, CHEN Y L, WU X J, et al. Stability of different types of soil colloids under the influence of ionic strength and humic acid[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2021, 41(6): 2347-2357.
- [11] 杨渭林,向武,汪亦柳,等.泥炭沼泽源酚酸对铁有机复合体的溶解作用及其环境意义[J].地球科学,2018,43(11):4056-4065.
- YANG W L, XIANG W, WANG Y L, et al. Dissolution of Fe-organic associations by peatland-derived phenolic acids and its environmental significance[J]. Earth Science, 2018, 43(11): 4056-4065.
- [12] MA J, GUO H M, LEI M, et al. Enhanced transport of ferrihydrite colloid by chain-shaped humic acid colloid in saturated porous media[J]. Science of the Total Environment, 2018, 621: 1581-1590.
- [13] CALERO J, ONTIVEROS-ORTEGA A, ARANDA V, et al. Humic acid adsorption and its role in colloidal-scale aggregation determined with the zeta potential, surface free energy and the extended-DLVO theory[J]. European Journal of Soil Science, 2017, 68(4): 491-503.
- [14] 胡宁,许晨阳,耿增超,等.褐土碳酸钙结核的胶体特性研究[J].土壤,2022,54(5):1000-1009.
- HU N, XU C Y, GENG Z C, et al. Colloid properties of calcium carbonate nodules in cinnamon soil[J]. Soils, 2022, 54(5): 1000-1009.
- [15] DAWOUD A M, Jan V, MATTHEW D J. Zeta potential of artificial and natural calcite in aqueous solution[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 240: 60-76.
- [16] 倪玲珊,岳荣,方怒放.基于中红外漫反射光谱法预测黄土碳酸钙含量[J].水土保持研究,2020,27(2):142-148.
- NI L S, YUE R, FANG N F. Estimation of calcium carbonate in loess by using mid-infrared diffuse reflectance spectroscopy[J]. Research of Soil and Water Conservation, 2020, 27(2): 142-148.
- [17] 张耀方,赵世伟,王子龙,等.黄土高原土壤团聚体胶结物质的分布及作用综述[J].中国水土保持科学,2015,13(5):145-150.
- ZHANG Y F, ZHAO S W, WANG Z L, et al. Distribution and function of cementing materials of soil aggregates on the Loess Plateau, Western China[J]. Science of Soil and Water Conservation, 2015, 13(5): 145-150.
- [18] 鲁如坤.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
- LU R K. Methods of soil agricultural chemistry analysis [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000.
- [19] XU C Y, ZHOU T T, WANG C L, et al. Aggregation of polydisperse soil colloidal particles: Dependence of Hamaker constant on particle size[J]. Geoderma, 2020, 359: e113999.
- [20] HU N, XU C Y, GENG Z C, et al. The interplay of particle properties and solution chemistry on aggregation kinetics of soil nanoparticles[J]. Journal of Soils and Sediments, 2022, 22(6): 1761-1772.
- [21] FARAHANI E, EMAMI H, FOTOVAT A, et al. Effect of different K: Na ratios in soil on dispersive charge, cation exchange and zeta potential[J]. European Journal of Soil Science, 2019, 70(2): 311-320.
- [22] PARK B J, LEE M N, LEE B, et al. Lateral capillary interactions between colloids beneath an oil-water interface that are driven by out-of-plane electrostatic double-layer interactions[J]. Soft Matter, 2015, 11(44): 8701-8706.
- [23] 杨美红,李志雄,刘雨嫣,等.天然有机质和不同 pH 环境对纳米黑炭的迁移行为影响及作用机制[J].现代地质,2018,32(1):113-120.
- YANG M H, LI Z X, LIU Y Y, et al. Impacts and mechanisms of natural organic matter and pH on the transport of nanobiochar[J]. Geoscience, 2018, 32(1): 113-120.
- [24] AUDETTE Y, CONGREVES K A, SCHNEIDER K, et al. The effect of agroecosystem management on the distribution of C functional groups in soil organic matter: A review[J]. Biology and Fertility of Soils, 2021, 57(7): 881-894.
- [25] LIN D, DREW S S, WALKER S L, et al. Influence of extracellular polymeric substances on the aggregation kinetics of TiO₂ nanoparticles[J]. Water Research, 2016, 104: 381-388.
- [26] 邱廷省,卓儒明,黄哲誉,等.改性合成方钠石对重金属离子 Cu²⁺、Pb²⁺ 的吸附[J].有色金属科学与工程,2020,11(4):69-76.
- QIU T S, ZHUO R M, HAUNG Z Y, et al. Study on adsorption of Cu²⁺、Pb²⁺ by synthetic sodalite under different modified conditions[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2020, 11(4): 69-76.

- [27] JIN C, ZHAO W G, NORIMANI S D, et al. Synergies of media surface roughness and ionic strength on particle deposition during filtration[J]. Water Research, 2017, 114:286-295.
- [28] MONTES RUIZ-CABELLO F J, TREFALT G, ONCSIK T, et al. Interaction forces and aggregation rates of colloidal latex particles in the presence of monovalent counterions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2015, 119(25):8184-8193.
- [29] XU C Y, DENG K Y, LI J Y, et al. Impact of environmental conditions on aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles[J]. Journal of Nanoparticle Research, 2015, 17(10):e394.
- [30] YU Z H, ZHANG J B, ZHANG C Z, et al. The coupling effects of soil organic matter and particle interaction forces on soil aggregate stability[J]. Soil and Tillage Research, 2017, 174:251-260.
- [31] 王春丽, 许晨阳, 赵世伟, 等. 有机质去除对黄土纳米颗粒悬浮液稳定性的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(1):119-129.
- WANG C L, XU C Y, ZHAO S W, et al. Effect of organic matter removal on stability of suspension of loess nanoparticles[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(1):119-129.
- (上接第 381 页)
- [34] 王芮. 基于多示踪剂的农业小流域暴雨径流水源初步解析[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
- WANG R. Preliminary interpretation of water sources in an agricultural watershed during rainstorm events based on multi-tracer approach[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [35] 张君, 付智勇, 陈洪松, 等. 西南喀斯特白云岩坡地土壤-表层岩溶带结构及水文特征[J]. 应用生态学报, 2021, 32(6):2107-2118.
- ZHANG J, FU Z Y, CHEN H S, et al. Soil-epikarst structures and their hydrological characteristics on dolomite slopes in Karst region of southwest China[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2021, 32(6):2107-2118.
- [36] 景贵阳, 邸利, 王安民, 等. 甘肃泾川不同林龄人工刺槐林的土壤水分-物理特性及渗透性研究[J]. 四川农业大学学报, 2017, 35(2):193-198.
- JING G Y, DI L, WANG A M, et al. Soil hydrological characteristics of different age artificial *Robinia pseud-acacia* forests in the Gully Area Loess Plateau of Eastern Gansu[J]. Journal of Sichuan Agricultural University, 2017, 35(2):193-198.
- [37] 陈建生, 刘震, 刘晓艳. 深循环地下水维系黄土高原风尘颗粒连续沉积[J]. 地质学报, 2013, 87(2):278-287.
- CHEN J S, LIU Z, LIU X Y. Deep-circulation groundwater maintains continuous deposition of dusty particles in Loess Plateau[J]. Acta Geologica Sinica, 2013, 87(2):278-287.
- [38] 周作旺. 浅析地下水对崩岗形成的作用[J]. 广西水利水电, 2000(3):55-58.
- ZHOU Z W. Simple analysis on the groundwater function to collapse hill[J]. Guangxi Water Resources and Hydropower Engineering, 2000(3):55-58.
- [39] 陈永金, 陈亚宁, 李卫红, 等. 塔里木河下游输水条件下浅层地下水化学特征变化与合理生态水位探讨[J]. 自然科学进展, 2006, 16(9):1130-1137.
- CHEN Y J, CHEN Y N, LI W H, et al. Changes of chemical characteristics of shallow groundwater and discussion on reasonable ecological water level under the condition of water conveyance in the lower reaches of Tarim River[J]. Progress in Natural Science, 2006, 16(9):1130-1137.