

土壤胶体稳定性影响因素

胡琼英 兰叶青 薛家骅

(南京农业大学基础科学学院 南京 210095)

摘 要

本文按土壤矿物组成、有机质、离子价态、溶液pH、不同pH条件下的腐殖质,多价聚合阳离子和水流动速度等诸方面,分别概述了它们对土壤胶体稳定性的作用,以及目前研究中尚存在的一些问题。

关键词 土壤胶体; 聚沉; 分散; 稳定性; 临界聚沉浓度

从农业和环境角度看,研究土壤胶体的聚沉—分散有着十分重要的意义。土壤结构的变化、微量元素、有害物质的迁移、水质的污染等都与土壤胶体聚沉—分散有着密切的关系。土壤胶体的分散会导致土壤孔隙的堵塞,水不易渗透,湿时泥泞,干时板结,从而造成土壤物理性质的恶化。微量元素、放射性物质及有机污染物,这些物质通常由于与土壤粘粒牢固地结合在一起以及在水中的低溶解度,故难以在土壤中移动。但当与流动性土壤胶体相结合后,就易从土壤表层中迁移出去,从而进入水体,污染水源。由于土壤胶体稳定性在农业和环境保护上所起的作用,它正得到土壤化学和环境保护研究者们越来越多的重视。

1 土壤胶体稳定性的测定

土壤胶体稳定性大小通常是通过测定胶体溶液的临界絮凝浓度(Critical flocculation coccentration,简称CFC)来确定*。CFC大,表示胶体溶液相对稳定,反之相对不稳定。CFC定义为:在一定时间内使一定量的分散胶体产生聚沉所需最小的电解质浓度,一般用 mmol L^{-1} 为单位,然而,目前CFC的测定方法尚未完全一致。如Frenkel等人^[1]把胶体和电解质溶液混合,静止24h后使80%粘粒产生聚沉所需NaCl的浓度作为CFC;Goldberg和Forster^[2]把胶体与电解质混合,静止3h后,在波长为420nm处,测得相当于20%粘粒仍留在悬浮液中此时的透光率所对应的电解质浓度称为CFC;而Tarchitzky等人^[3]把电解质溶液和胶体混合后,对于Na体系,平衡时间为3h;对Ca体系,平衡时间为1.5h,在波长为450nm处分别测得各电解质浓度(C)下的透光率(T),以T对C作图,曲线转折处所对应的电解质浓度看作CFC。由此可见,研究者在测定CFC时,静止时间和测定波长是有差异的,因此,所得结果之间缺乏一定的可比性。另外,Piccolo和Mbagwu^[4],Curtin等人^[5]还应用水稳性团聚体(water stable aggregate,简称WSA)来衡量土

*有的文献中采用临界聚沉浓度(Critical coagulation concentration,简称CCC),有的采用絮凝值(flocculation value,简称FV)。CFC、CCC和FV所表达的意义相近,在目前的胶体化学和土壤学中,对三者尚无统一、明确的叫法。本文为了一致起见,均采用CFC表示。

壤胶体聚沉—分散性趋势。WSA 通过湿筛法测得, 详细过程见 Campbell 等人^[6]的报道。WSA 大, 表示土壤聚集物不易分散, 聚集性较好, 反之, 土壤聚集物易分散, 聚集稳定性差。

2 矿物组成对土壤胶体稳定性的影响

不同类型的矿物和不同矿物组成的土壤, 在粘粒的聚沉和分散性质上表现出较大的差异。根据 Goldberg 和 Forster^[2], Frenkel 等人^[1], Arora 和 Coleman^[7], Rengasamy^[8]对粘粒矿物的研究, 矿物的 CFC 大小次序: 蒙脱、伊利 > 皂土 > 高岭土。上述研究者都发现各土壤悬浮液的 CFC 都高出相应纯矿物的 CFC 几倍至几十倍。如 Frenkel 等人^[1]试验发现, 用 NaCl 来聚沉高岭石纯矿物时, CFC 为 1.8 mol m^{-3} , 而以高岭石为主要矿物成分的土壤 CFC 却为 45 mol m^{-3} , 后者相当于前者的 25 倍。两种以蒙皂石为主要矿物土壤的 CFC 相当于纯蒙皂石的 6~8 倍。Arora 和 Coleman^[7] 根据对不同纯矿物和四种不同矿物组成的土壤的聚沉—分散研究认为, 蒙脱类土壤的聚沉—分散行为就象纯蒙脱矿物; 云母类土壤行为跟伊利和蛭石相似, 因此, 土壤粘粒部分的聚沉—分散行为受到它们相应的粘粒矿物的影响, 可能与纯矿物粘粒行为有一定的联系。然而, Goldberg 和 Forster^[2] 发现, 尽管三种土壤有着不同的矿物组成, 一种是以高岭石为主, 一种是以伊利石为主, 另一种是以蒙脱石为主, 但在不同 pH 和钠吸附比(SAR)值下, 三种土壤 CFC 以及变化趋势十分一致。而它们的变化趋势与纯伊利的很相似。他们的结果指出, 企图根据土壤的主要组成矿物的聚沉—分散行为来推测土壤的行为是不合理的。因此, 研究土壤粘粒聚沉—分散, 必须考虑到土壤有机质、Fe、Al 氧化物含量、土壤 pH 等因素的影响。

3 有机质对土壤胶体稳定性的影响

目前, 对土壤有机质在土壤粘粒的聚沉—分散中起的作用研究较多, 但所得结论尚不一致。

Cheshire 等人^[9,10] 发现, 土壤有机物质对土壤聚集的影响是由于它的多糖含量。而 Chaney 和 Swift^[11,12], 把这种影响归为腐殖酸。他们认为, 在胞外多糖(extracellular polysaccharide)不起作用条件下, 腐殖酸能稳定土壤聚集物, 且能持续很久。Piccolo 和 Mbagwu^[13] 建议, 对于侵蚀性很大的土壤用腐殖物质作调节剂。Fortun 等人^[14,15] 观察到, 在增加土壤聚集作用上最有效部分是胡敏酸和富里酸的混合物。他们还指出, 组成胡敏酸, 富里酸分子的羧基含量越高, 形成的聚集物越稳定。然而, Visser 和 Caillier^[16] 报道, 土壤腐殖酸根本不能作为土壤聚沉剂, 而是一种分散剂。他们发现, 40 g m^{-3} 腐殖酸能产生相当于 5 kg m^{-3} 六偏磷酸钠(Sodium hexametaphosphate)所引起的土壤分散作用。他们建议, 腐殖酸可作为土壤和粘粒化学调查(chemical investigation)中的分散剂来应用。Gupta 等人^[17] 观察到, 土壤粘粒的分散性随着有机物质的增加而增加以及在腐殖质存在时, SAR 的增加能急剧地提高粘粒的分散。Mehta 等人^[18] 试验结果表明, 土壤中提取的多糖并不对土壤聚集稳定性起作用^[18]。同样, Baldock 等人^[19] 报道, 在多糖含量与来自种植不同庄稼的土壤的聚集物稳定性上, 并不存在明显的相关性。Gu 和 Doner^[20], Heil 和 Sposito^[21] 对矿物和土壤的研究发现, 土壤的 CFC 比相应矿物的 CFC 大, 但当土壤用 H_2O_2 去除有机质后, CFC 就大大降低。Gu 和 Doner^[20] 还发现, 当土壤和矿物加入少量

有机质后, CFC 又明显提高。因此, 他们把这一结果归结为土壤有机质的影响。土壤 CFC 高于相应的纯矿物, 可能正是这一原因。Gu 和 Doner⁽²⁰⁾ 对土壤和矿物悬浮液的聚沉—分散研究中, 应用了三种多价有机阴离子。试验结果指出, 这些多价有机阴离子不能在粘粒间形成桥链, 也不能使悬液中的粒子聚集; 而另一方面, 粘粒边界上的正电荷吸附位吸附阴离子, 增加了土壤或粘粒表面的负电荷, 从而产生更强的静电负电荷的排斥作用。此外, 这些多价有机阴离子被吸附到粘粒表面后, 还增加了粒子间相互作用的空间位阻, 从而充当了有效分散剂的角色。不同有机阴离子对矿物的分散作用是不同的, 分散作用的有效性为: 腐殖酸 > 土壤多糖(soil polysaccharide) > 阴离子多糖(anionic polysaccharide)⁽²⁰⁾, 他们认为这一现象可能是几种多价阴离子间的结构和电荷密度不同所致。腐殖酸具有拉长的片状或短纤维状的结构, 电荷密度高; 而多糖形成线状结构, 电荷密度低⁽²²⁾。显然, 短纤维、高电荷密度的腐殖酸成为土壤和粘粒胶体强稳定剂。Durgin 和 Chaney⁽²³⁾ 也提出, 多价阴离子的分散能力随电荷密度的增加而增大。

4 离子价态对土壤胶体稳定性的影响

不同价态离子对胶体稳定性的影响程度是众所周知的, 聚沉能力随胶体异号离子价数的增高而显著增大。Schulze-Hardy 得出如下规则:

$$M^+ : M^{2+} : M^{3+} = 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : 0.016 : 0.0014$$

即分散在电解质溶液中胶体的 CFC 是与电解质中反离子价数的 6 次方成反比例的。

相同价态的离子对胶体聚沉作用一般与它们的水合离子半径有关。水合离子半径大, 聚沉能力就小, 反之, 水合离子半径小, 聚沉能力就大。但是, 它们对胶体聚沉作用上的差异不是很明显, 且随条件不同而异。如 Rengasamy⁽⁸⁾, Goldberg 和 Glaubig⁽²⁴⁾, Thellier 和 Sposito⁽²⁵⁾ 认为, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 对纯粘粒矿物的聚沉能力是相同的。然而, Yousaf⁽²⁶⁾, Heil 和 Sposito⁽²¹⁾ 在试验中反复发现, 在相同电解质浓度条件下, Ca^{2+} 离子对土壤胶体的聚沉显得比 Mg^{2+} 更为有效。已经发现 Ca^{2+} 在聚沉腐殖质体时比 Mg^{2+} 更为有效⁽²⁷⁾。鉴于 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 对纯矿物的聚沉—分散的相同影响, 土壤有机质的存在可能是 Ca^{2+} 对土壤胶体聚沉更有效的原因。Hesterberg 和 Page⁽²⁸⁾ 对 Na 饱和伊利矿物和 K 饱和伊利矿物的 CFC 的研究发现, 后者的 CFC 只相当于前者的三分之一, 他们认为, 这可能是伊利矿物表面对 K^+ 有更强的亲和力所致。

5 溶液 pH 值对土壤胶体稳定性的影响

土壤或矿物粘粒的聚沉—分散受 pH 值的控制, pH 值增加, 胶体的 CFC 增大。不同矿物粘粒受 pH 值的影响程度不等。可变电荷或以可变电荷为主要矿物成分的土壤, 它们的 CFC 对 pH 更为敏感^(1,24)。因随着 pH 值的增加, 土壤或矿物表面的 OH^- 浓度增加, 负电荷密度增加, 导致胶体负电荷间的静电排斥力增加, 胶体趋向稳定, 所以需要更多的电解质来破坏它的稳定性。Frenkel 等人⁽¹⁾ 发现, 以高岭石为主的土壤, pH 从 6.6 增至 8.5 时, 其 CFC 从 9 增至 $63 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。他们还比较了 Ca^{2+} 饱和与 Na^+ 饱和两种情况下的 CFC, 结果表明前者的 CFC 虽比后者的低许多, 但两者随 pH 的变化趋势十分类似。

6 不同 pH 下腐殖质对土壤胶体稳定性的影响

Tarchitzky 等人⁽³⁾用 Ca^{2+} 和 Na^+ 两种作用离子, 对蒙脱矿物, 在不同含量的胡敏酸和富里酸及不同 pH 值条件下的聚沉—分散行为进行了研究, 发现在 Na^+ 作用体系中, 在 pH 为 4、6、8、10 四个水平下, 临界聚沉值(CFC)随腐殖质含量的增加而增加. 在 pH 为 4、6、8 时, 当腐殖质(HS)浓度 $< 10\text{mg L}^{-1}$ (37.5g kg^{-1} 粘粒)时, HS 浓度增加, CFC 急剧增加, 当 HS 浓度 $> 10\text{mg L}^{-1}$, HS 的增加, 只能引起 CFC 的轻微增加. 相反, pH = 10 时, HS 浓度 $< 10\text{mg L}^{-1}$, HS 对 CFC 几乎无影响, 而当 HS 浓度 $> 10\text{mg L}^{-1}$, 进一步增加 HS, CFC 却急剧增加. 与 Na 作用体系相比较, Ca 体系下, 上述试验条件中, HS 对 CFC 几乎无影响. 他们认为, HS 对 Na—蒙脱悬浮液稳定性作用, 主要是由于 HS 分子的负电荷与粘粒边界电荷之间的相互作用之结果. 而这些作用的产生主要受到 pH 值和 HS 高分子物质的电荷及结构的影响. 在纯矿物中, 当 $\text{pH} < \text{边界的 PZC}$ 时, 粘粒间存在着边—边(Edge—Edge, 简称 E—E)和边—面(Edge—Face, 简称 E—F)两种缔合作用, 此时使胶体产生聚沉所需的电解质浓度相对较小, 即 CFC 较小. 当 $\text{pH} > \text{边界的 PZC}$ 时, 边界电荷发生逆转, 正电荷转为负电荷, 此时只存在面—面(Face—Face, 简称 F—F)的缔合作用, 因此 CFC 相应较大. 而当有 HS 存在时, 当 $\text{pH} < \text{pKs}$ (腐殖酸的电离常数), HS 不能产生电离, 且分子呈卷曲, HS 对粘粒间存在的作用力影响小, 此时 CFC 较小. 当 $\text{pH} > \text{pKs}$ 时, HS 发生电离, 产生负电荷, HS 分子由于分子内的电荷排斥作用分子伸展, 并被吸附到边界正电荷位上, 使边界电荷中和, 此时由于 HS 负电荷相互排斥, 阻止了 E—E 和 E—F 两种缔合作用, 所以 CFC 增加. 当 $\text{pH} > \text{边界的 PZC}$ 时, 粘粒边界电荷逆转, 正电荷转变负电荷, 且此时电解质浓度相对较高, 胶体粒子双电层受到压缩, 粒子间范得华作用力加强, 发生面—面(F—F)缔合. 此外, 他们还提出了相互聚沉的机制来解释他们的实验结果, 并认为在高 pH 值下, 相互聚沉占主导作用.

7 多价聚合阳离子对土壤胶体稳定性的影响

水解 Al 离子是多价配合阳离子, 它能与土壤胶体形成牢固的表面配合物, 从而降低表面的负电荷⁽²⁹⁾, 因此少量水解聚合铝离子(Al—P)加入土壤后, 能极其显著地降低土壤粘粒的分散性⁽²⁰⁾. Goldberg 和 Glaubig⁽²⁴⁾ 观察到, 少量的非晶型氧化铝也能极大地提高粘粒体系的聚沉作用. Al—P 离子对土壤聚沉—分散稳定性的影响作用, 在土壤有机质经 H_2O_2 处理和未处理两情况下是相同的, CFC 分别为 0.15 和 $0.16\text{mol Al kg}^{-1}$ 土壤⁽²⁰⁾. 他们认为, 这是由于表面电荷的中性化和 Al—P 的桥链作用, 成为土壤粘粒聚沉的主要机制所致. 同样的原因, 在他们的试验中, 矿物和土壤加入 10g m^{-3} 阴离子多糖后, CFC 没有变化. 然而, 值得注意的是: 未加 10g m^{-3} 阴离子多糖的土壤, 不论土壤有机质是否用 H_2O_2 去除, 过量地加入 Al—P (约大于 $0.37\text{mol Al kg}^{-1}$ 土壤), 粘粒的分散性反而比无 Al—P 存在时还大, 而加入阴离子多糖后, 过量的 Al—P 加入, 粘粒分散受到了压制. 对于前者现象, 他们认为是由于过量的 Al—P 引起表面电荷的改变, 继而增加了粒子间的静电排斥作用. 对于后一现象, 他们指出, Al—P 和阴离子多糖被吸附到粘粒的表面, 而阴离子多糖的 COO^- 基团又与 Al—P 离子结合, 从而通过 Al—P 和多糖线状分子将粒子相互缔合在一起. Theng⁽³⁰⁾ 指出, 聚合阴离子, 尤其是多价阴离子, 是非常有效的聚沉剂. 尽管阴离子多糖不能产生胶体粒子聚沉(如前所述), 考虑到它能显著提高土壤聚集物粒子的平均半径和土壤导水

率^[20]，又能压制过量的 Al-P 引起的粘粒再分散，因此，Al-P 和阴离子多糖相结合，是土壤结构保护的优良改良剂。

在 Gu 和 Doner^[20]的工作中，有一点是值得进一步考虑的。当对土壤胶体作用的阳离子为 Al-P 时，纯矿物的 CFC 反而比土壤样品的高。

8 水流动速度对胶体稳定性的影响

土壤粘粒的分散需要能量。机械震荡或水流经土壤孔隙都能将其动能传输给土壤粒子，从而使土壤胶体得以稳定分散。Kaplan 等人^[31]模拟天然降雨对土壤淋洗研究时发现：通过土壤孔隙的流出液中的浑浊度、胶体含量及平均胶粒半径都与流出液的速度成正比。流出液速率大，流出液的浑浊度就大，胶体含量高，胶粒半径大。在低流速时，流出液中的粘粒主要是半径较小的三水铝石，氧化铁等。而流出液速度大时，主要含有粒子半径较大的高岭、石英等矿物。他们还得到，胶体的电泳淌度(electrophoretic mobility)与流出液的速率成反比。对于这些现象，他们认为，在低流速时，水动能较小，粒子也获得较小的能量，要维持胶体稳定状态，要求更高的表面电荷。另一方面，在低流速时，粒子半径较小，综合两者效应，所以，电泳淌度较大。相反，在高流速时，动能较大，粘粒获得较高能量，维持胶体稳定状态，只需少量的电荷，鉴于此时粒子的半径较大，所以电泳淌度较小。

综上所述，土壤胶体的聚沉—分散受到矿物组成、有机质含量和类型、溶液 pH 值和离子种类等因素的影响。虽然，国外研究者们进行了大量的研究。然而，至今某些问题尚待作进一步的研究，如 CFC 的测定，土壤有机质在胶体稳定性上究竟起什么作用等。探明土壤胶体稳定性的影响因素，对制定土壤改良和环境综合治理的策略具有重要的意义。

参 考 文 献

- [1] Frenkel, H. et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 65: 1762-1766.
- [2] Goldberg, S. et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54: 714-718.
- [3] Tarchitzky, J. et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57: 367-372.
- [4] Piccolo, A. et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, 58: 950-955.
- [5] Curtin, D. et al., *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1994, 58: 962-967.
- [6] Campell, C. A. et al., *Can. J. Soil Sci.*, 1993b, 73: 579-595.
- [7] Arora H. S. et al., *Soil Sci.*, 1979, 127: 134-139.
- [8] Rengasamy, P. J. *Soil Sci.*, 1983, 34: 723-732.
- [9] Cheshire, M. V. et al., *J. Soil Sci.*, 1983, 34: 105-112.
- [10] Cheshire, M. V. et al., *Plant Soil*, 1984, 76: 339-347.
- [11] Chaney, K. et al., *J. Soil Sci.*, 1984, 35: 223-230.
- [12] Chaney, K. et al., *J. Soil Sci.*, 1986, 37: 337-343.
- [13] Piccolo, A. et al., *Soil Sci.*, 1989, 147: 47-54.
- [14] Fortun, A. et al., *J. Soil Sci.*, 1989a, 40: 293-298.
- [15] Fortun, C. et al., *Sci. Total Environ.*, 1989b, 81: 561-568.
- [16] Visser, S. A. et al., *Geoderma*, 1988, 42: 331-337.
- [17] Gupta, R. K. et al., *Soil Sci.*, 1984, 137: 245-251.
- [18] Mehta, N. C. et al., *J. Sci. Food Agric.*, 1960, 11: 40-47.
- [19] Baldock, J. A. et al., *Can. J. Soil Sci.*, 1987, 67: 489-499.

(下转第 315 页)

