

土壤胶体理化性质对其稳定性和可移动性的影响研究^①商书波¹, 王丰雨², 李绪谦³

(1 太原科技大学环境与安全学院, 太原 030024; 2 广州有色金属研究院, 广州 510651;

3 吉林大学环境与资源学院, 长春 130026)

摘要: 采用长春市具有代表性的阶地农田的黏壤土、河漫滩的细砂土和黄土台地的粉壤土为基质, 以提取的土壤胶体为对象, 采用实验室模拟方法研究了土壤胶体理化性质对其稳定性和可移动性的影响。研究表明 3 种土壤胶体的临界絮凝浓度 (CFC), 与伊利石/蒙脱石矿物含量成反比并随着矿物含量的增大而降低, 可能是因为伊利石/蒙脱石矿物是易絮凝矿物, 水化驱动力及水化后的不稳定性较大; 去除游离氧化铁后的农土去铁胶体提高了稳定性, 而黄土去铁胶体和河土去铁胶体降低了稳定性, 主要是由不同的土壤胶体去除游离氧化铁后性质改变程度不一样引起的; 去除有机质后的农土去有机质胶体、黄土去有机质胶体和河土去有机质胶体降低了 CFC, 并且降低程度是与土壤胶体的有机质含量成反比。

关键词: 土壤胶体; 理化性质; 稳定性; 可移动性

中图分类号: S153.3

随着工农业的迅速发展, 地下环境中重金属的污染日益严重, 但对重金属污染的模拟预测结果往往低于实际污染水平, 原因是忽略了地下环境中胶体对重金属的携带作用^[1-2]。不少研究表明, 土壤胶体作为环境中污染物的载体, 携带污染物迁移的能力与其稳定性(絮凝-分散)-迁移性能有着密切的关系^[3-4]。因此, 研究土壤中胶体的稳定性和可移动性及其影响因素, 对地下环境的保护具有重要意义。

土壤胶体稳定性和可移动性的影响因素主要是指土壤溶液化学、土壤胶体理化性质等。土壤溶液化学对胶体稳定性和可移动性的影响较多, 为此, 采用对土壤胶体悬浮液中加入 Na^+ 的方法, 并测定土壤胶体悬浮液临界絮凝浓度(CFC)^[3]和相对移动值(RMV)来探讨土壤胶体理化性质对其稳定-迁移性能的影响。

1 材料与方法

1.1 试验材料

根据长春市的主要土壤类型^[5]选取阶地农田的黏

壤土、河漫滩的细砂土和黄土台地的粉壤土为研究对象, 土样经风干、粉碎后, 过 0.149 mm 筛。

1.2 试验方法和测试方法

1.2.1 土壤胶体的制备^[6] 将 50 g 通过 0.149 mm 筛的土样置于 500 ml 的高型烧杯中, 加入 50 ml 蒸馏水, 搅拌至糊状。再加入蒸馏水 150 ml, 然后在沸腾状态下保持 1 h 进行分散处理, 得到土壤胶体溶液。然后转入 1 000 ml 的高型烧杯中, 加蒸馏水至 15 cm 高, 充分搅拌后, 静止计时, 并用温度计测溶液的实际温度取平均值, 计算 $<2 \mu\text{m}$ 胶体沉降所需时间, 然后提取 5 cm 以上的溶液, 重复前面步骤直到 5 cm 以上的溶液澄清为止。把提取的 $<2 \mu\text{m}$ 胶体溶液中一部分加入 0.002% NaN_3 保存备用, 一部分在红外灯下 60℃左右烘干后研磨过 100 目筛备用。

1.2.2 土壤胶体理化性质的测定 采用常规方法^[7]分别对土壤胶体理化性质进行了分析, 结果如表 1 和表 2 所示。

表 1 供试土壤胶体的化学组成

Table 1 Chemical constitution of soil samples

胶体	分析项目 (g/kg)					CEC (cmol/kg)
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	烧失量	其他	
农土	594.2	139.6	37.8	131.6	101.1	66.70
黄土	645.1	129.1	41.0	80.3	99.3	34.73
河土	695.0	127.7	21.3	49.0	105.4	49.84

①基金项目: 太原科技大学博士科研启动项目(20082019)资助。

作者简介: 商书波(1978—), 女, 山东聊城人, 博士, 讲师, 主要从事水土污染控制与治理研究。E-mail: shangshubobo@163.com

表 2 供试土壤胶体的矿物组成
Table 2 Mineral constitution of soil samples

胶体	矿物名称及含量 (g/kg)					
	高岭石	伊利石/蒙脱石	绿泥石	石英	长石	有机质
农土	20	290	30	270	370	20
黄土	30	520	60	300	80	10
河土	10	230	30	340	380	10

1.2.3 胶体悬浮液的制备 用烘干称重的方法确定胶体储备液的浓度, 然后根据试验需求配制不同浓度的胶体溶液。

1.2.4 CFC 的测定 室内静态试验, 试验装置如图 1 所示。

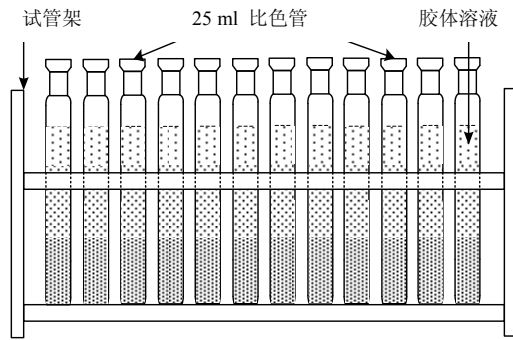


图 1 土壤胶体稳定性试验装置
Fig. 1 Test facility for soil colloid stability

土壤胶体稳定性大小通常是通过胶体溶液的临界絮凝值 (CFC) 来表示, CFC 大, 表示胶体溶液相对稳定, 反之相对不稳定^[3]。CFC 定义为在一定时间内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 为单位。考虑到悬浮液中胶体本身的沉降, 引起吸光度的下降, 定义当相对分散浓度 (A_i/A_0) 为 0.2 时所对应的电解质浓度为 CFC (A_i 为加入电解质后土壤胶体悬浮液的吸光度, A_0 为相同时间下未加电解质时的土壤胶体悬浮液的吸光度)。用批量比浊法 (吸光度法), 把一定浓度的胶体 (500 mg/L) 放入 25 ml 比色管中分别与不同体积的中性 NaCl 溶液 (离子强度为 5 mol/L) 于比色管中混合, 用蒸馏水定容, 得系列含不同量 NaCl 的混合悬浮液。并上下颠倒 10 次, 开始计时, 静置 3 h, 然后取上层 3 ml 的悬浮液, 蒸馏水做参比, 于 660 nm

处测其吸光度 A , 以胶体相对分散浓度为纵坐标, 最终定容的混合悬浮液中 NaCl 浓度为横坐标作图。当 $A_i/A_0 > 1.0$ 时胶体完全分散, < 0.2 时基本凝聚^[8]。

1.2.5 RMV 的测定 室内静态试验, 试验装置图 2 所示。

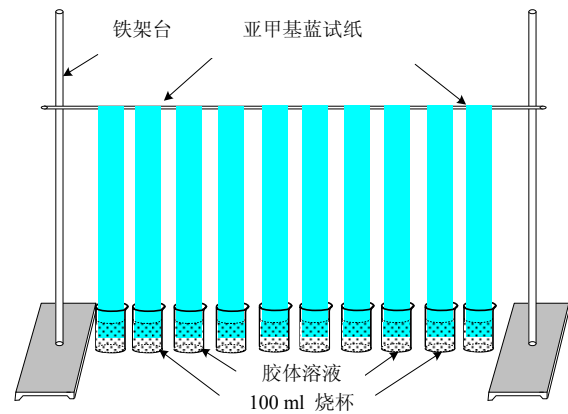


图 2 土壤胶体可移动性试验装置
Fig. 2 Test facility for soil colloid mobility

利用亚甲基蓝试纸法^[9], 把一定浓度的土壤胶体 -Na⁺ 悬浮液放入 100 ml 的小烧杯中, 分别把已染色的滤纸条垂挂于小烧杯上方, 底端与悬液相接, 4 h 后 (此时迁移基本达到平衡) 分别量取胶体和水上升高度 (h 和 H), 计算 RMV 值。RMV = 黏粒的上升高度/水分的上升高度。当 RMV > 0.85 时, 胶体极易移动; 当 0.85 > RMV > 0.5 时, 胶体易移动; 当 0.5 > RMV > 0.25 时, 胶体可移动; 当 RMV < 0.25 时, 胶体难移动。

2 结果与讨论

2.1 土壤胶体理化性质对其稳定性的影响

不同性质的土壤胶体的稳定性如图 3 所示。

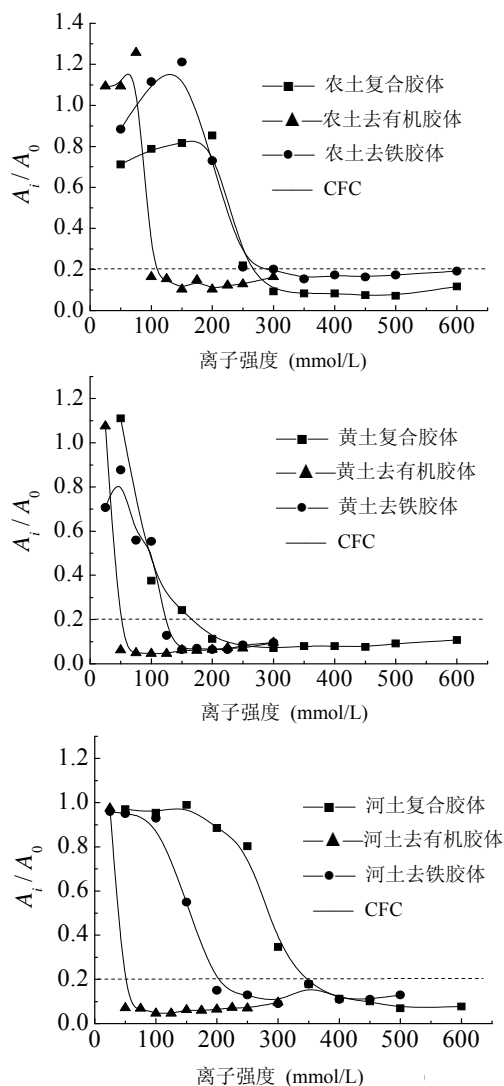


图3 不同性质的土壤胶体的稳定性

Fig. 3 Stabilities of soil colloids with different properties

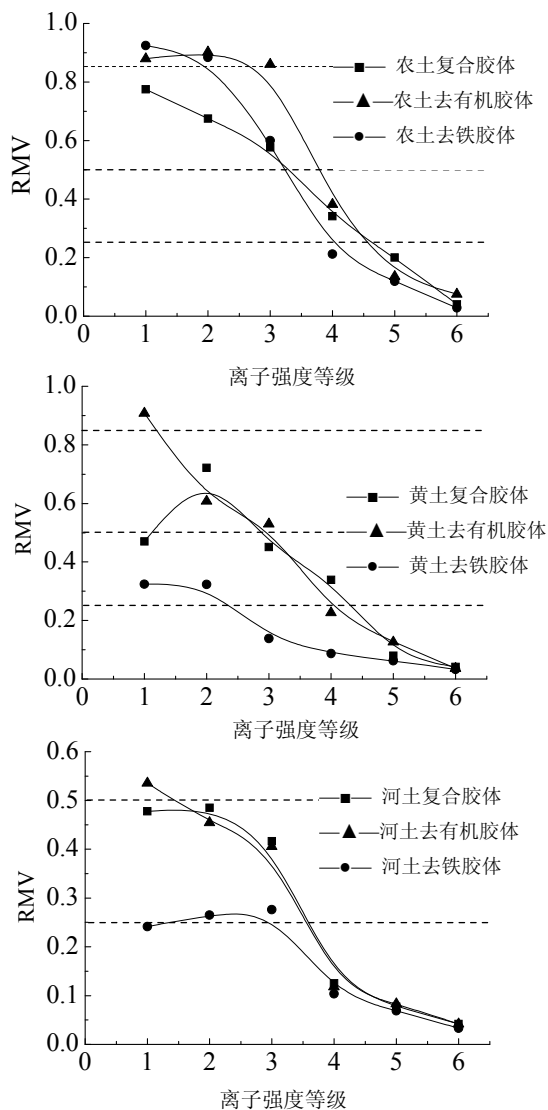
(1) 矿物组成对土壤胶体稳定性的影响。由表2可知3种土壤胶体中矿物种类相同,但黏土矿物伊利石/蒙脱石的含量不同,且黄土胶体(520 g/kg) > 农土胶体(290 g/kg) > 河土胶体(230 g/kg)。而石英和长石属于非黏土矿物,对胶体的稳定性影响作用不大。所以3种土壤胶体的CFC不同,河土胶体(350 mmol/L) > 农土胶体(270 mmol/L) > 黄土胶体(170 mmol/L)(图3),与伊利石/蒙脱石矿物含量成反比。该结论与伊利石/蒙脱石作为土壤胶体负电荷的主要贡献者,含量越高,土壤胶体负电荷数量越多,胶体颗粒之间排斥作用增强,胶体稳定性应该增加的理论预期相反,可能是因为伊利石/蒙脱石矿物是易絮凝矿物,水化驱动力及水化后的不稳定性较大,所以CFC随着黏土矿物含量的增大而降低。

(2) 氧化铁含量对土壤胶体稳定性的影响。3种岩性土壤胶体去除游离氧化铁后,表现出不同的现象:农土去铁胶体提高了稳定性,其CFC由270 mmol/L提高到了300 mmol/L,最高 A_i/A_0 由0.8提高到了1.2,使胶体充分分散;黄土胶体去除游离氧化铁后降低了稳定性,CFC由170 mmol/L降低为130 mmol/L,使胶体趋于絮凝;河土去铁胶体也降低其稳定性,CFC由350 mmol/L降低为200 mmol/L,使胶体趋于絮凝。这可能是由于不同胶体含有的游离氧化铁量不一样(农土胶体 > 黄土胶体 > 河土胶体),而且Fe是强的絮凝剂,在土壤中担当着固定剂和结合剂的角色。在Fe氧化物等强氧化物存在的情况下,通过正电荷金属与负电荷土壤胶体的吸引促进了络合和絮凝^[10]。所以去除游离氧化铁后胶体的稳定性应该提高,但黄土胶体和河土胶体在去游离氧化铁过程中,可能是由于土壤复合胶体遭到破坏,使更多的腐殖质和其他金属氧化物活化,更易吸附金属离子,从而降低了稳定性。而农土胶体去除游离氧化铁过程中,只是降低了胶体的吸附点位,从而需要更多的电解质促使胶体絮凝,所以在一定程度上提高了胶体的稳定性。

(3) 有机质含量对土壤胶体稳定性的影响。3种不同岩性土壤胶体去除有机质后,表现出不同的现象,去除有机质后的土壤胶体都降低了CFC,农土去有机质胶体、黄土去有机质胶体和河土去有机质胶体的CFC分别由对应复合胶体的270、170和350 mmol/L降低为100、50和50 mmol/L,虽然使农田土壤胶体的初始 A_i/A_0 由0.8提高到了1.25,使胶体充分分散,但是总体上使3种土壤胶体降低了稳定性,使胶体更易絮凝。这可能是由于有机质具有分散胶体的作用^[11-12]。由于不同土壤胶体有机质含量不同,其CFC降低程度依次为河土胶体(85.7%) > 黄土胶体(70.6%) > 农土胶体(62.3%),正好与土壤胶体有机质含量河土胶体(49 g/kg) < 黄土胶体(80.3 g/kg) < 农土胶体(131.6 g/kg)成反比,说明越多的有机质去除后使更多的金属氧化物活化,并与金属离子发生配位反应,处于表面的中心离子(Fe和Al等)因为配位数未能满足,而从水中缔合质子或羟基构成氧化物配位壳的一部分,导致表面羟基化,使胶体表面的负电荷增加,粒间斥力增强,从而更易分散,需要更多的电解质使土壤胶体脱稳,所以使得有机质含量高的CFC降低程度小。

2.2 土壤胶体理化性质对其可移动性的影响

不同性质的土壤胶体的可移动性如图4所示。



(图中横坐标 0~6 分别代表 Na^+ 离子强度等级: 0、0.000 2、0.002、0.02、0.2 和 2 mol/L)

图 4 不同性质的土壤胶体的可移动性

Fig. 4 Mobilities of soil colloids with different properties

(1) 有机质含量对胶体可移动性的影响。3 种复合胶体由于理化性质不同, 因此其可移动性也存在差别, 同样模拟条件下可移动能力依次为农土胶体 > 黄土胶体 > 河土胶体, 这可能与具有分散作用的有机质的含量有关, 土壤胶体有机质含量农土胶体 (131.6 g/kg) > 黄土胶体 (80.3 g/kg) > 河土胶体 (49 g/kg), 与土壤胶体可移动性正相关。

由土壤胶体稳定性试验也可以了解在离子强度 < 100 mmol/L 时, 农土去有机质胶体、黄土去有机质胶体和河土去有机质胶体的稳定性分别为增强、降低和降低。同时研究的农土去有机质胶体、黄土去有机质

胶体和河土去有机质胶体的可移动性也发生了类似的变化: 在一定电解质范围内 (0.2 ~ 20 mmol/L) 提高了农土去有机质胶体的可移动性, 而在所有电解质范围内黄土去有机质胶体和河土去有机质胶体的可移动性都相应降低。所以总体看来, 在试验范围内农土去有机质胶体、黄土去有机质胶体和河土去有机质胶体的可移动性基本与其稳定性变化吻合。

(2) 氧化物含量对胶体可移动性的影响。由土壤胶体稳定性试验也可以了解在离子强度 < 100 mmol/L 时, 农土去铁胶体、黄土去铁胶体和河土去铁胶体的稳定性分别为增强、基本未变和降低, 对应的土壤胶体的可移动性也发生相应的改变: 去氧化物后, 在一定电解质强度范围内 (0.2 ~ 20 mmol/L) 提高了农土去铁胶体的可移动性, 而在电解质强度为 0.2 ~ 2 mmol/L 时, 提高了黄土去铁胶体和河土去铁胶体的可移动性, 在其他试验范围内 3 种土壤胶体可移动性都相应降低。电解质强度增大到一定程度时胶体难移动。但总体看来, 在试验范围内农土去铁胶体、黄土去铁胶体和河土去铁胶体的可移动性分别是增强、基本未变和降低, 与前面研究的其稳定性变化基本吻合。

3 结论

(1) 3 种土壤胶体的 CFC 不同, 河土胶体 (350 mmol/L) > 农土胶体 (270 mmol/L) > 黄土胶体 (170 mmol/L), 与伊利石/蒙脱石矿物含量成反比, CFC 随着矿物含量的增大而降低, 可能是因为伊利石/蒙脱石矿物是易絮凝矿物, 水化驱动力及水化后的不稳定性较大, 所以 CFC 随着黏土矿物含量的增大而降低。

(2) 农土去铁胶体提高了稳定性, 而黄土去铁胶体和河土去铁胶体降低了稳定性, 主要是由不同的土壤胶体去除游离氧化铁后性质改变程度不一样引起的。

(3) 农土去有机质胶体、黄土去有机质胶体和河土去有机质胶体降低了 CFC, 并且降低程度是与土壤胶体的有机质含量成反比。说明越多的有机质去除后使更多的金属氧化物活化, 从而需要越多的电解质使土壤胶体脱稳, 所以使得有机质含量高的土壤胶体 CFC 降低得少。

参考文献:

- [1] 刘庆玲, 徐绍辉. 地下环境中胶体促使下的污染物运移研究进展. 土壤, 2005, 37(2): 129-135
- [2] Corapcioglu MY, Jiang S. Colloid-facilitated groundwater

- contaminant transport. *Water Resources Research*, 1993, 29(7): 2 215-2 226
- [3] 胡琼英, 兰叶青, 薛家骅. 土壤胶体稳定性影响因素. *土壤*, 1996, 28(6): 290-294
- [4] Czigány S, Flury M, Harsh JB. Colloid stability in vadose zone hanford sediments. *Environ.Sci. Technol.*, 2005, 39: 1 506-1 512
- [5] 李绪谦, 蒋惠忠, 赵晓波. 吉林省中部土壤资源形成机质与地质环境的关系. *长春科技大学学报*, 2001, 31(1): 78-83
- [6] 温华. 三峡水库消落区土壤矿质胶体对镉的吸持特征与胶体—镉复合迁移研究 (硕士学位论文). 重庆: 西南农业大学, 2005
- [7] 中国科学院南京土壤研究所主编. *土壤理化分析*. 上海: 上海科技出版社, 1978
- [8] 杨娟, 饶品华, 何明. 土壤环境中黏粒的分散—凝聚行为及其影响因素. *上海交通大学学报 (农业科学版)*, 2006, 34(5): 407-413
- [9] 章明奎. 用亚甲基蓝纸法研究我国土壤中自然黏粒的移动性. *科技通报*, 1993(9): 204
- [10] Barton CD, Karathanasis AD. Influence of soil colloids on the migration of atrazine and zinc through large soil monoliths. *Water, Air, and Soil Pollution*, 2003, 143: 3-21
- [11] Martin RJ. The stabilization of dispersed mineral particles by adsorption of humic substances. *Wat.Res.*, 1986, 20: 1 543-1 554
- [12] Narkis N, Rebhun M. The mechanism of flocculation processes in the presence of humic substances. *JAWWA*, 1975, 2: 101-108

Study on Stability and Mobility of Soil Colloids Based on Physicochemical Property

SHANG Shu-bo¹, WANG Feng-yu², LI Xu-qian³

(1 *School of Enviroment and Safty, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, China*; 2 *Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China*; 3 *College of Environment and Resources, Jilin University, Changchun 130026, China*)

Abstract: In this experiment, clay loam, fine sand and silt loam from the farmland, floodplain and Loess platform in Changchun seperately were chosen for the matrix to study the stability and mobility of soil colloids based on physicochemical property through laboratory simulation. The study showed that the critical flocculation concentration(CFC) of the three kinds of colloids were negatively proportional to the content of illite and montmorillonite, and CFC reduced with the increase of mineral content, which might be due to illite/smectite minerals which are easy to flocculate and lead to higher hydration of the driving force and instability. De-iron colloid of farmland increased stability but for loess platform and floodplain reduce stability for different changing of property after removing the free iron oxide. After removing organic, de-organic colloids of farmland, floodplain and Loess platform reduce CFC, and the reduced degree are negatively proportional to the content of organic.

Key words: Soil colloids, Physicochemical property, Stability, Mobility