土壤有机/无机胶体凝聚的光散射研究*

朱华玲[1]　李　航[1†]　贾明云[2]　田　锐[1]

（1 西南大学资源环境学院土壤有机无机生物界面交互作用实验室，重庆　400715）

（2 中国科学院南京土壤研究所，南京　210008）

摘　要　有机/无机复合体是土壤中最重要的物质形态。本文在不同浓度的 $CaCl_2$ 作用下，对黄壤、胡敏酸、黄壤/胡敏酸混合胶体的凝聚动力学和凝聚体结构特征进行了研究，结果表明：黄壤、胡敏酸、黄壤/胡敏酸混合胶体的凝聚与否均强烈地依赖于体系电解质 $CaCl_2$ 浓度，其临界絮凝浓度（Critical flocculation concentration, CFC）分别为 1.38 mmol L^{-1}、45 mmol L^{-1}、15 mmol L^{-1}。当 $CaCl_2$ 浓度高于 CFC 时，3 种胶体的凝聚均表现为快速的扩散控制团簇凝聚（Diffusion limited cluster-cluster aggregation, DLCA）机制，形成分形维数分别为 1.45、1.76、1.46 的疏松凝聚体；当 $CaCl_2$ 浓度低于 CFC 时，3 种胶体的凝聚过程对电解质浓度非常敏感，表现为慢速的反应控制团簇凝聚（Reaction limited cluster-cluster aggregation, RLCA）机制，形成分形维数高至 1.58、1.86、1.56 的相对紧实的凝聚体。凝聚速率越快，形成的凝聚体越疏松。在悬液中黄壤胶体自凝聚形成的结构很疏松，但是非常不稳定，而胡敏酸自凝聚体的结构非常稳定。胡敏酸的参与没有改变黄壤胶体凝聚体的结构性质，但显著促进所形成的凝聚体结构的稳定。

关键词　有机无机复合体；光散射；动力学；分形维数；土壤结构稳定性

中图分类号　S153.3　　**文献标识码**　A

在土壤学界普遍认为，土壤团聚体的形成乃是“多级团聚”，其基础就是有机质（即腐殖质）-阳离子-黏粒作用形成的有机无机复合体。有机无机复合体是土壤中最重要的物质形态，其数量和质量在很大程度上影响着土壤的性质和生态与肥力功能[1]。然而这一复合体的产生众说纷纭。基于 Edwards、Tisdall、Oades、Sehnitzer 和 Kodama、Schulten 和 Leinweber 等[2-6]提出的有关概念，经典土壤学认为有机无机复合体形成方式主要有三种：第一种方式是有机物质与土壤矿物质之间依赖分子引力结合在一起而形成有机无机复合体；第二种方式是有机物质与土壤矿物质之间通过高价阳离子以“桥键”的方式而聚合在一起；第三种方式是有机无机通过化学键或氢键结合。由于腐殖质和土壤颗粒表面均带有大量的电荷，所以一般认为以阳离子“桥键”的方式聚合是土壤有机无机复合的主要方式。

然而，有机质与无机胶体的多价阳离子键合可能存在问题。原因是：（1）它不符合物质之间相互作用力的尺度效应规律。因为这种“桥键”只会在小分子相互作用中出现，而已有研究证明[7]，未经传统制样处理的土壤腐殖质实际上是粒径大约为 1 ~ 1 000 nm 的颗粒状物质，且带有大量的净负电荷。对这一尺度的颗粒而言，单个阳离子的静电作用力将远远小于布朗力（随机涨落力），阳离子的“桥键”随时会被这些力折断。所以这种“桥键”可能难以在土壤颗粒相互作用中出现。（2）土壤中的无机胶体颗粒也是 1 ~ 1 000 nm 的颗粒[1]，其表面电荷密度非常大，平均表面电荷密度可以达到 10^{13} C cm^{-2}，而单个土壤黏粒的电荷数量也可以达到 10^6 ~ 10^8 C，且这么多的阳离子并非紧紧结合在土粒表面，而是在土粒附近形成扩散状分布的“离子雾”，这些吸附态的离子因热运动而不停地改变其位置，所以土粒间或土粒与有机质间不可能存在任何“桥键”作用。

1 ~ 1 000 nm 是自然界一个特殊的尺度：介观尺度。在土壤水体系中，该尺度下颗粒的相互作用是由颗粒间的长程范德华引力、静电排斥力、随机力（布朗

* 国家自然科学基金项目（40971196）、博士点基金课题（20090182110017）、西南大学基本科研业务费科研项目（XDJK2009C058）和西南大学博士基金项目（SWU110024）资助

† 通讯作者，E-mail：hli22002@yahoo.com.cn

作者简介：朱华玲（1971—），女，重庆北碚人，高级实验师，博士，主要从事土壤胶体化学研究。E-mail：zhhl000@126.com

收稿日期：2011-04-06；收到修改稿日期：2011-08-02

力)、耗散力支配[8-11]。在这一尺度下的有机质(腐殖质)与无机胶体之间的相互作用也应该首先表现为这四种力作用下的物理凝聚,只有当颗粒充分靠近后才有可能发生各种成键化合作用。因此,在土壤悬液中由有机无机胶体颗粒相互作用形成的凝聚体对土壤结构尤其团粒结构的最终形成可能有着重要的贡献。

目前,光散射技术是 1 ~ 1 000 nm 胶体及纳米级颗粒分形凝聚研究的重要方法[12-15]。Derrendinger 和 Sposito[16] 和 Adach[17-18] 等已经将光散射技术成功地应用到多分散体系,朱华玲[19]、贾明云[20]等也对光散射技术应用于土壤胶体的凝聚进行了初探。那么,土壤腐殖质应该是怎样与无机胶体颗粒相互作用? 本文通过光散射法监测土壤黏粒与腐殖质产生凝聚的过程以及形成的凝聚体结构特征,拟重现土壤中有机-无机复合的可能过程,期待为土壤团粒结构的形成和稳定找到可靠的依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料和样品处理

黄壤胶体从石灰岩发育的黄壤中提取,其制备见文献[19]。土样经风干后过 60 目筛,称取 50 g 土样于 500 ml 烧杯中,加超纯水 500 ml,再加 0.5 mol L^{-1} 的 KOH 调节土壤悬液 pH 大约为 7.4,用探针型超声波处理器在 20 kHz 下振动分散 15 min,转入 5 000 ml烧杯,用超纯水定容至刻度,用多孔圆盘搅拌均匀后在 25℃ 恒温条件下采用静水沉降虹吸法提取 <0.2 μm 的黄壤胶体,反复提取至悬液清亮。悬液全部收集后加入 0.5 mol L^{-1} 的 HNO_3 浓缩,弃去上清液。将其保存为氢质胶体。取出一部分氢质胶体用超纯水反复清洗至接近中性。用已标定的 1.79×10^{-3} mol L^{-1} KOH 标准液滴定,中和体系中的全部 H^+,使其转化为钾饱和样,再次超声分散后胶体悬液呈稳定分散状态。定容后作为黄壤胶体储备液。最后用酸度计测得其 pH 为 8.3,微孔滤膜过滤后用火焰光度计法测得体系中 K^+ 浓度小于 10^{-5} mol L^{-1},用烘干法测得颗粒密度为 0.950 g L^{-1}。

腐殖质胶体是从阔叶林下的土壤腐殖质层中提取,其制备方法参照 Pallo 法和国际腐殖酸协会(IHSS)的标准方法[21]。于腐殖质的碱提取液中加入 1∶1 盐酸调节溶液的 pH 在 1.0 ~ 1.5 之间,60 ~ 70℃ 恒温培养箱保温 1 ~ 2 h,使胡敏酸沉淀(实际上是凝聚),静置过夜。弃上清夜,剩余部分用离心法分离(3 000 r min^{-1},15 min)。配制 0.1 mol L^{-1} KOH 溶液,然后向其中加入一定量的 KCl,使该溶液同时含有 0.3 mol L^{-1} KCl。将上述胡敏酸沉淀重新溶解(实际上是分散)于少量体积的该混合液中,并在氮气的保护下用离心机在 7 000 r min^{-1} 的速度离心 20 min,以去除其中含有的杂质。所得的胡敏酸分散溶液再用 6 mol L^{-1} HCl 调节至 pH 为 1.0 左右,静置 12 ~ 16 h,使胡敏酸沉淀出来后,以 2 000 r min^{-1} 的速度离心 10 min,弃掉上清夜。再加入 0.1 mol L^{-1} KOH 溶液溶解,充分震荡后用1∶1 盐酸调节溶液的 pH 在 1.0 ~ 1.5 之间,使胡敏酸沉淀出来,离心收集。0.1 mol L^{-1} KOH 溶液和 1∶1 盐酸反复溶解沉淀 4 次后,收集所有的胡敏酸沉淀(实际为凝聚体),加超纯水反复清洗至胡敏酸不再分离,用 0.1 mol L^{-1} KOH 调节 pH 为 8.0,用探针型超声波处理器在 20 kHz 下振动分散 15 min,作为胡敏酸储备液,即胡敏酸分散悬液。用烘干法测得颗粒密度为 3.93 g L^{-1}。实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 研究方法

分别采用动态、静态光散射法进行凝聚动力学和凝聚体分形维数测定[20]。

1.2.1 黄壤胶体和胡敏酸的初始状态测定　将黄壤胶体储备液和胡敏酸储备液稀释至 0.088 g L^{-1}、0.078 6 g L^{-1},此为凝聚动力学研究待测液,体系电解质 $K^+ < 10^{-5}$ mmol L^{-1},放置 1 d 后其状态稳定。在 90°角,用动态光散射技术测定有效粒径大小、分布和平均散射光强的变化,以确定黄壤胶体和胡敏酸的初始状态。

1.2.2 黄壤胶体凝聚的动力学过程及凝聚体结构测定　$CaCl_2$ 配置浓度为 1 mol L^{-1} 备用。实验时,用移液枪吸取 5 ml 黄壤胶体待测液,控制散射液总体积 10 ml 并根据设置体系电解质浓度加入不同量的超纯水和 $CaCl_2$ 储备液,最终体系颗粒密度为 0.044 g L^{-1},体系电解质浓度分别为 0、0.3、0.5、1、2、5、8、10 mmol L^{-1}。加入电解质后摇匀,放入散射池后 30 s 开始测定,每隔 60 s 记录一次平均散射光强、有效粒径。分别于凝聚后 90 min、10 d 进行静态光散射法测定,通过测定散射光强随散射矢量的变化得到分形维数。所有实验重复 3 次。

1.2.3 胡敏酸自凝聚的动力学过程及凝聚体结构测定　控制散射液体积 10 ml,用移液枪分别加入胡敏酸待测液、超纯水、$CaCl_2$ 储备液,使体系颗粒密度为 0.039 3 g L^{-1},体系电解质 $CaCl_2$ 浓度分别为 0、10、20、30、40、50、75、100、150 mmol L^{-1}。加入电解质后摇匀,放入散射池后 30 s 开始进行动态、

静态光散射测定，操作同上。

1.2.4　黄壤胶体与胡敏酸混合凝聚动力学过程及凝聚体结构测定　控制散射液体积 10 ml，同时控制黄壤与胡敏酸胶体总量 5 ml，比例为 4∶1，用移液枪分别加入黄壤待测液、胡敏酸待测液、超纯水、$CaCl_2$ 储备液，使混合体系颗粒密度为 0.043 g L^{-1}，体系电解质 $CaCl_2$ 浓度分别为 0、3、5、7.5、10、25、50、100 mmol L^{-1}。加入电解质后摇匀，放入散射池后 30 s 开始进行动态、静态光散射测定，操作同上。

2　结果与讨论

2.1　黄壤胶体与胡敏酸胶体初始状态

在室温、90°角下，用动态光散射技术测定黄壤、胡敏酸待测液的有效粒径和颗粒粒度分布，结果如图 1，可见黄壤胶体和胡敏酸悬液的平均有效粒径分别为 163 nm、175 nm，颗粒分布宽度分别为 70 ~ 350 nm、70 ~ 500 nm。说明在 pH8 和背景电解质 K^+ 浓度 $<10^{-5}$ mmol L^{-1} 条件下，胡敏酸和黄壤一样都是胶体多分散体系，这与 Ikai 等[7]在原子力显微镜下的直观观察结果一致。只是胡敏酸的分散度（Polydispersity，Poly）为 0.273，大于黄壤胶体的分散度 0.162，说明胡敏酸的多分散性更高。

2.2　不同 $CaCl_2$ 浓度下黄壤、胡敏酸、黄壤/胡敏酸混合胶体的凝聚动力学

在 90°角，基于平均散射光强稳定且自相关函数能平滑衰减至基线[20]，测定得出不同 $CaCl_2$ 浓度下黄壤、胡敏酸、黄壤/胡敏酸胶体的凝聚体有效粒径随时间的增长如图 2 所示。从图 2 可以看出，90 min 内，无外加电解质时，3 种胶体的平均有

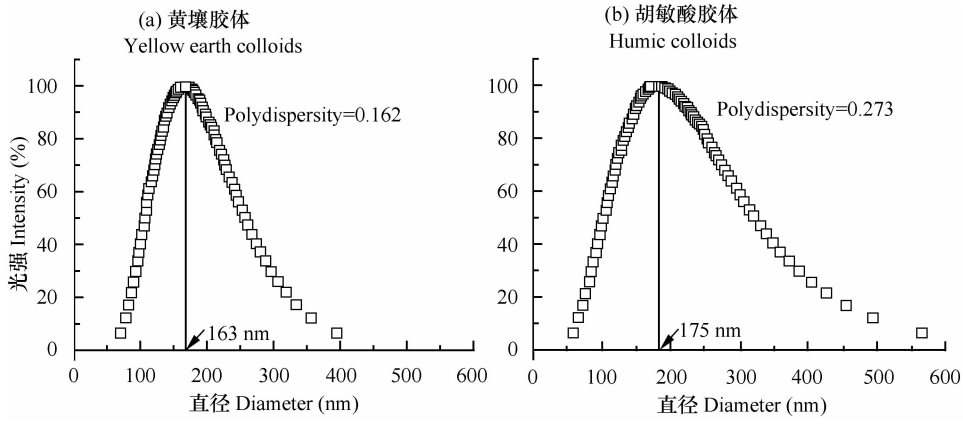

图 1　黄壤胶体（a）与胡敏酸胶体（b）的初始颗粒大小及分布

Fig. 1　Initial particle size and distribution of yellow earth colloids (a) and humic colloids (b)

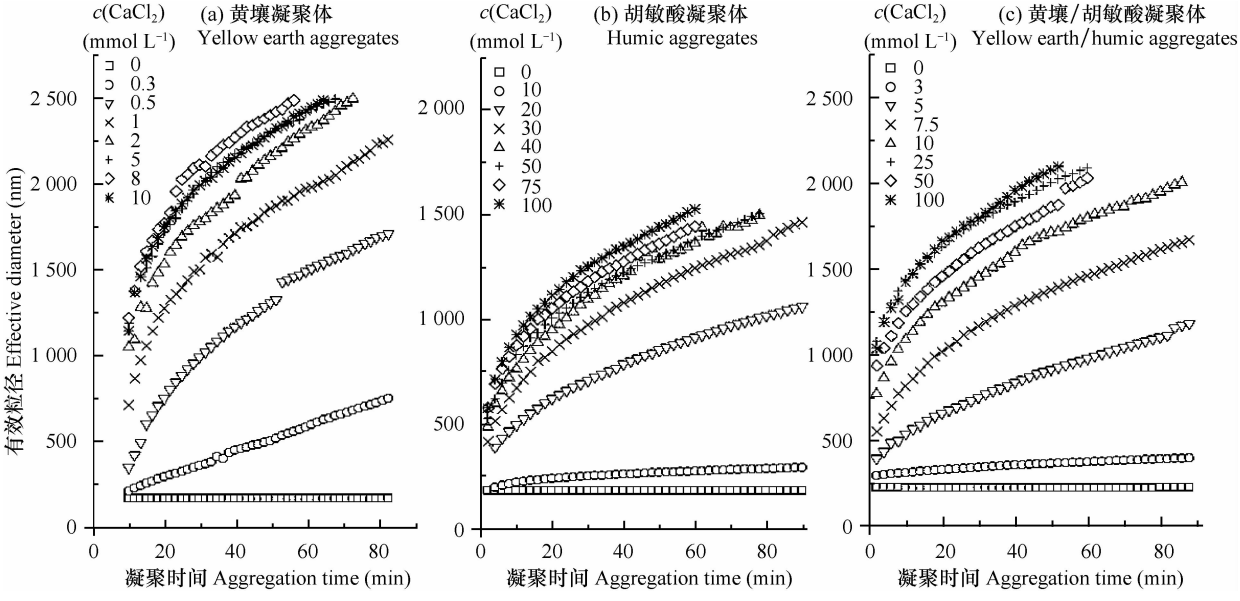

图 2　不同 $CaCl_2$ 浓度下 3 种胶体凝聚体的有效粒径增长

Fig. 2　Growth of effective diameter of aggregates of three different colloids as affected by $CaCl_2$ concentration

效粒径不变,表现为稳定分散的体系。当加入电解质 $CaCl_2$ 后,在该电解质的作用下胶体颗粒开始凝聚,表明胡敏酸与黄壤胶体的稳定性均强烈依赖于体系中存在的电解质浓度。随着凝聚时间增加,3 种胶体的有效粒径因 $CaCl_2$ 浓度变化而有不同程度的增加,形成不同大小的凝聚体。表明胡敏酸与无机胶体在土壤或环境中的存在状态只是环境体系电解质作用下的某些纳米级胡敏酸单体小分子(或片段)之间相互作用或者和无机矿物胶体相互作用的结果(分散的游离态或凝聚结合态)。

显然,在 $CaCl_2$ 作用下,供试的 3 种胶体产生的凝聚涵盖了快速的扩散限制团簇凝聚(Diffusion limited cluster-cluster aggregation, DLCA)和慢速的反应限制团簇凝聚(Reaction limited cluster-cluster aggregation, RLCA)过程。随着 $CaCl_2$ 浓度增加,每种胶体的凝聚完成时间逐渐缩短,凝聚体有效粒径从不变、缓慢增长(90 min 内并未完成凝聚过程),最后快速增长(90 min 内已完成凝聚)。其中,凝聚体有效粒径快速增长的曲线几乎重叠在一起,这与快速凝聚时的凝聚速率不受电解质浓度影响的结论[22]一致,也是由扩散控制的 DLCA 快速凝聚过程的特征。用幂函数可以很好地拟合凝聚体有效粒径的增长规律,这也正是 Lin 等[23-24]提出的 DLCA 凝聚机制的普适性特征。与 DLCA 快速凝聚相比,除了 RLCA 慢速凝聚的凝聚时间延长、形成的凝聚体大小差异很大以外,3 种胶体的凝聚体增长规律也表现出不同:凝聚体有效粒径规律偏离 RLCA 慢速凝聚机制下的指数增长的普适性特征,而呈幂函数增长或线性增长。究其原因可能是:慢速凝聚过程对电解质浓度均非常敏感。当电解质浓度很低时,胶体颗粒间的双电层未得到充分压缩,排斥势垒很高,胶体颗粒需要多次碰撞才有可能翻过势垒产生凝聚(即凝聚概率 < 1),因此凝聚速率很慢。此时,胶体颗粒受到的重力作用就不容忽视。受限于重力沉降,在测定时间内凝聚过程可能无法完成,因此凝聚体大小呈线性增长;随着电解质浓度的提高,排斥势垒逐渐降低至零,凝聚概率也逐渐增大至 1,凝聚时间逐渐缩短而凝聚体逐渐增大至一极限值即 DLCA 的凝聚体大小,最终出现不受电解质浓度影响的 DLCA 快速凝聚机制。DLCA 快速凝聚和 RLCA 慢速凝聚,均是土壤胶体颗粒对体系电解质浓度变化的不同响应。

90 min 内在线测定的凝聚体最大有效粒径比较:黄壤(2 500 nm) > 黄壤/胡敏酸(2 000 nm) > 胡敏酸(1 500 nm)。由于 3 种胶体初始颗粒大小、颗粒密度相近,形成的凝聚体大小不同,这其中必然隐含有结构信息的差异(见 3.4 分形维数的分析):在悬液中形成的黄壤凝聚体较胡敏酸凝聚体更疏松。而通常认为缺乏有机质的土壤结构更紧实,推断可能是无机胶体形成的凝聚体不稳定,即使在悬液形成了疏松的结构也会因重力或其他外力作用而重组变化为紧实结构。

2.3 凝聚平均速率

不同 $CaCl_2$ 浓度作用下 3 种胶体的平均凝聚速率变化如图 3 所示。随着 $CaCl_2$ 浓度上升,凝聚速率明显分为两段:RLCA 机制下的凝聚速率快速上升段和 DLCA 机制下凝聚速率平稳段。从该图反映出慢速的 RLCA 凝聚对电解质浓度的敏感性。根据朱华玲等[19]提出的光散射实验测定临界絮凝浓度(Critical flocculation concentration, CFC)的方法,找到慢速凝聚与快速凝聚的转折点,其转折点对应的 $CaCl_2$ 浓度即 CFC。黄

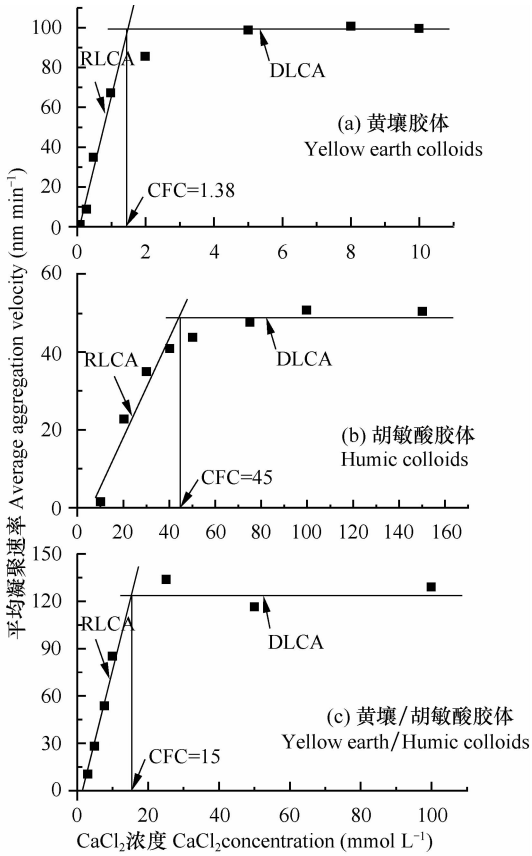

图 3 不同 $CaCl_2$ 浓度下 3 种胶体的凝聚平均速率

Fig. 3 Average aggregation rates of the three different colloids in suspension as affected by $CaCl_2$ concentration

壤、胡敏酸、黄壤/胡敏酸混合胶体的 CFC 分别为 1.38 mmol L^{-1}、45 mmol L^{-1}、15 mmol L^{-1}。胡敏酸的 CFC 远大于黄壤的 CFC，应该是胶体表面电化学性质差异所致：因为胡敏酸的表面电荷数量远大于黄壤，表面电位更高，因此胡敏酸的排斥势垒更高，需要加入更多的电解质才能使排斥势垒下降，而产生凝聚；而以 4∶1 比例混合的黄壤/胡敏酸胶体，其 CFC 居中，正是由于两种胶体混合对整个体系表面性质的改变，使表面电位介于黄壤和胡敏酸之间，因而其 CFC 也介于黄壤和胡敏酸的 CFC 之间。

2.4　凝聚体分形维数

不同 $CaCl_2$ 浓度作用下，黄壤、胡敏酸、黄壤/胡敏酸胶体凝聚体的分形维数（Fractal dimension，d_f）变化如图 4 所示。在 90 min 内形成的凝聚体分形维数随着 $CaCl_2$ 浓度的上升逐渐降低，然后趋于平稳。与平均凝聚速率比较，分形维数也反映出与凝聚速率一致的电解质浓度敏感性。在 RLCA 慢速凝聚中，随 $CaCl_2$ 浓度的小幅上升，平均凝聚速率迅速上升，而分形维数下降；当 $CaCl_2$ 浓度超过 CFC 时，进入 DLCA 快速凝聚，尽管 $CaCl_2$ 浓度大幅增加，分形维数仍能不受其影响而保持较低的稳定值，这也与平均凝聚速率的稳定一致。这一结果表明，在同一体系下，凝聚速率越快形成的凝聚体分形维数越小。

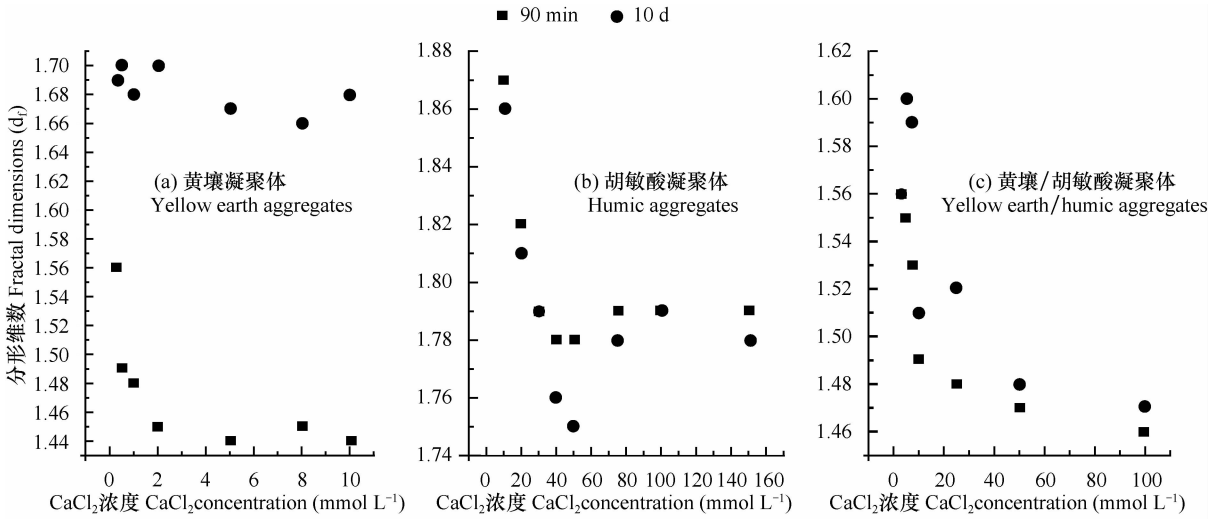

图 4　不同 $CaCl_2$ 浓度下黄壤、胡敏酸、黄壤/胡敏酸胶体凝聚体的分形维数

Fig. 4　Fractal dimensions of aggregates of different colloids as affected by $CaCl_2$ concentration

通常，分形维数不仅反映了凝聚体结构的自相似特性，而且还可以反映复杂结构体的疏松和开放程度[24]。本实验中，3 种胶体的 DLCA 凝聚体的分形维数普遍较 RLCA 凝聚体的小，说明 DLCA 凝聚体结构较 RLCA 凝聚体结构更疏松、开放。用 DLVO 理论[22]可以描述这一现象：当 $CaCl_2$ 浓度大于 CFC 时，胶体颗粒间的排斥势垒消失，颗粒间一经碰撞就会发生黏结，此时凝聚速率仅由扩散作用控制下的碰撞概率决定，因而形成的凝聚体结构疏松；当 $CaCl_2$ 浓度小于 CFC 时，随 $CaCl_2$ 浓度的降低而颗粒间出现不同高低的排斥势垒，此时颗粒要经过多次碰撞后才能越过势垒障碍而发生一次粘结，产生 RLCA 慢速凝聚，因此颗粒就很容易进入结构体内部而使凝聚体结构更紧实。

3 种胶体凝聚体的分形维数分别为：黄壤 d_f = 1.45 ~ 1.58、胡敏酸 d_f = 1.76 ~ 1.86、黄壤/胡敏酸混合 d_f = 1.46 ~ 1.56。这些值普遍低于许多简单体系（如聚苯乙烯、金、硅石、赤铁矿等）凝聚体的普适性特征分形维数[23-24]：DLCA 下 d_f = 1.8，RLCA 下 d_f = 2.1。供试的 3 种胶体形成的凝聚体结构较简单体系形成的聚合体结构更疏松这一现象可能与土壤和腐殖质胶体的多组分、多分散性和颗粒密度有关。这反映了多组分、多分散体系胶体颗粒的凝聚还有更多的信息需要挖掘。

与黄壤胶体凝聚体的分形维数对比，胡敏酸凝聚体分形维数普遍偏高，这表明胡敏酸凝聚体较黄壤胶体凝聚体更紧实。这一结果与动力学过程研究反映出的结构信息也是相符的：黄壤胶体凝聚体最大能达到 2 500 nm（图 2）才发生明显重力沉降，而胡敏酸凝聚体达到 1 500 nm（图 2）左右就开始沉降。只有黄壤胶体凝聚体结构更疏松开放才可能使粒径增大到更大时才发生重力沉降[9]。这可能

反映了矿物质颗粒单体的结构状况与腐殖质颗粒单体的结构状况的不同。矿物质颗粒单体的内部结构往往是紧实的,而腐殖质单体颗粒的内部可能是疏松的,因此当两个腐殖质颗粒发生凝聚后,两个颗粒可以相互深入对方颗粒的内部而形成更加致密的凝聚体。

当黄壤胶体中混合有胡敏酸胶体时,90 min 内形成的凝聚体分形维数与黄壤胶体凝聚体的分形维数相近,说明黄壤胶体的凝聚并未因胡敏酸的参与而使结构有明显改变。将所形成凝聚体放置 10 d 后,再次测定各凝聚体分形维数,发现各 $CaCl_2$ 浓度下的黄壤胶体凝聚体的分形维数均有不同程度的上升,最后达到一个较稳定的值 1.68 左右。这一结果印证了我们前面的推断:黄壤胶体形成的凝聚体不稳定,放置后凝聚体内部颗粒间的重组使结构变得更紧实而趋于稳定。相应地,胡敏酸胶体凝聚体在放置 10 d 后的分形维数均几乎不变,表明胡敏酸胶体的凝聚体结构稳定。尤其重要的是,在放置 10 d 后,黄壤和胡敏酸胶体混合形成的凝聚体分形维数同样没有变化,与黄壤胶体凝聚体分形维数的明显增大形成鲜明对比。放置 10 d,3 种凝聚体的分形维数的大小顺序为:胡敏酸 > 黄壤 > 胡敏酸/黄壤混合体。这一结果给出了两点重要的启示:(1)有机/无机复合凝聚而形成的凝聚体较单一的黄壤胶体形成的凝聚体更稳定,其原因正是胡敏酸对凝聚体结构的稳定作用;(2)有机/无机复合凝聚所形成的凝聚体较单一的腐殖质凝聚或单一的矿物质凝聚所形成的凝聚体,其自相似特征更明显,结构体更加疏松和开放。

上述研究使我们对土壤团粒结构的基础物质——有机/无机复合体的形成有了新的认识。在土壤学界普遍认为土壤有机/无机复合体的形成是腐殖质与黏粒以多价阳离子为“桥键”而“黏”在一起的。然而本研究表明土壤黏粒(黄壤胶体)和腐殖质(胡敏酸胶体)均是介观尺度的胶体分散体系,二者的复合仅仅是多价电解质($CaCl_2$)作用下多分散胶体颗粒相互作用而发生凝聚的结果。在有机/无机复合这种初级凝聚体的形成中,有机质并没有特殊的作用,也不可能利用多价阳离子成键,因为黄壤和胡敏酸胶体在 Ca 离子雾或扩散层的阻隔下难以达到成键的距离。

Oades 等[4]提出的团聚体分级构建理论(Aggregate hierarchy concept)认为:以有机质为主要胶结物的作用下形成大小不等的团聚体内存在着明显的“分级”(Hierarchy),表现为在外力的作用下团聚体的分步破碎。该理论解释了土壤团粒结构的多级结构。现代胶体化学中的非线性过程研究已经发现,悬液中胶体颗粒间相互作用后,必定形成具有多级结构和多级孔性的“分形结构体”。那么,土壤中的具有多级结构和多级孔性的各级团粒结构体是否是土壤中的无机胶体颗粒、有机胶体颗粒和微生物胶体之间在土壤悬液中发生分形聚合的产物?本研究初步回答了这一问题:在悬液中形成的黄壤、胡敏酸、黄壤-胡敏酸的凝聚体均是疏松开放的分形凝聚体,它们是形成团粒结构的初级凝聚体。Tisdall 和 Oades[3]还认为 Emerson[2]粘团理论主要讨论的是团聚体内各个组成份之间的作用力,只能作为土壤团聚体形成的初级模型。而我们从悬液中得到的各种初级分形凝聚体可能就是这种“粘团”,但是其组分之间的作用力并非“化学键”,而是长程范德华引力和静电排斥力的合力。

上述研究还发现,有机质在与无机胶体复合对凝聚体结构的稳定有重要意义。

3 结 论

1) 胡敏酸是较黄壤胶体颗粒分散度更大的稳定的多分散胶体体系。

2) 在 $CaCl_2$ 作用下,黄壤、胡敏酸以及黄壤和胡敏酸混合的凝聚动力学特征相似,均包含有对电解质浓度敏感的 RLCA 慢速凝聚和不受电解质浓度影响的 DLCA 快速凝聚,且形成的凝聚体大小顺序为:胡敏酸 < 黄壤/胡敏酸混合 < 黄壤体系。

3) 在 3 种分散体系中,$CaCl_2$ 引发凝聚的 CFC 值大小顺序为:胡敏酸(45 mmol L^{-1}) > 黄壤/胡敏酸混合(15 mmol L^{-1}) > 黄壤体系(1.38 mmol L^{-1}),这反映了 CFC 值与物质的表面电荷密切相关。

4) 3 种分散体系所形成的凝聚体的分形维数值的大小顺序为:胡敏酸(1.76 ~ 1.86) > 黄壤/胡敏酸混合(1.46 ~ 1.56) ≈ 黄壤体系(1.45 ~ 1.58),表明单一成分的腐殖质胶体颗粒凝聚能够形成更致密的凝聚体。

5) 腐殖质的存在能够显著提高土壤颗粒凝聚体的稳定性,并能促进土壤颗粒凝聚成自相似特征更加明显、更加疏松和更加开放的结构体。

参 考 文 献

[1] Sumner M E. Handbook of soil science. CRC Press, LLC, 2000:

195—240
[2] Edwards A P, Bremer J M. Micro-aggregate in soils. Journal of Soil Science, 1967, 18(1): 64—73
[3] Tisdall J M, Oades J M. Organic matter and water stable aggregates in soils. Journal of Soil Science, 1982, 33(2): 141—163
[4] Oades J M, Waters A G. Aggregate hierarchy in soils. Australian Journal of Soil Research, 1991, 29: 815—828
[5] Sehnitzar M, Kodama H. Interactions between organic and inorganic components in particle-size fractions separated from four soils. Soil Science Society of America Journal, 1992, 56: 1 099—1 105
[6] Schulten H R, Leinweber P. New insights into organic/mineral particles: Composition, properties and models of molecular structure. Biological Fertile Soils, 2000, 30: 299—342
[7] Ikai A, Osterberg R. Atomic force microscopy of humic acids discussion. Scanning Microscopy, 1996, 10(44): 947—951
[8] Li H, Wu L S. A generalized linear equation for non-linear diffusion in external fields and non-ideal systems. New Journal of Physics, 2007, 357(9): 1—17
[9] Li H, Peng X L, Wu L S, et al. Surface potential dependence of the Hamaker constant. Journal of Physical Chemistry C, 2009, 113: 4 419—4 425
[10] Hou J, Li H, Wu L S, et al. Determination of clay surface potential: A more reliable approach. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73: 1 658—1 663
[11] Liang Y, Hilal N, Langston P, et al. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiments. Advances in Colloid and Interface Science, 2007, 134/135: 151—166
[12] Lattuada M, Hatton T A. Functionalization of monodisperse magnetic nanoparticles. Langmuir, 2007, 23(4): 2 158—2 168
[13] Burns J L, Jameson G J, Biggs S, et al. A light scattering study of the fractal aggregation behavior of a model colloidal system. Langmuir, 1997, 13: 6 413—6 420
[14] HadjSadok A, Pitkowskj A, Nicolai T, et al. Characteristic of sodium caseinate as a function of ionic strength, pH and temperature using static and dynamic light scattering. Food Hydrocolloids, 2008, 22: 1 460—1 466
[15] Ariyaprakai S, Dungan S R. Solubilization in monodisperse emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(2): 673—682
[16] Derrendinger L, Sposito G. Flocculation kinetics and cluster morphology in illite/NaCl suspensions. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 222: 1—11
[17] Adachi Y, Karube J. Application of a scaling law to the analysis of allophone aggregates. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 151: 43—47
[18] Adachi Y, Kogaa S, Kobayashi M, et al. Study of colloidal stability of allophone dispersion by dynamic light scattering. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2005, 265: 149—154
[19] 朱华玲,李兵,熊海灵,等. 不同电解质体系下土壤胶体凝聚动力学的动态光散射研究. 物理化学学报,2009,25(6): 1 225—1 232. Zhu H L, Li B, Xiong H L, et al. Dynamic light scattering study on the aggregation kinetics of soil colloidal particles in different electrolyte systems (In Chinese). Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25(6): 1 225—1 232
[20] 贾明云,朱华玲,李航. 光散射技术在土壤胶体颗粒相互作用研究中的应用. 土壤学报, 2010, 47(2): 253—261. Jia M Y, Zhu H L, Li H. Application of light scattering technology in study on interactions between soil colloidal particles in suspension (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2010, 47(2): 253—261
[21] Kuwatsuka S. Comparison of two methods of preparation of humic and fulvic acids. IHSS method and NAGOYA method. Soil Science and Plant Nutrition, 1992, 38(1): 23—30
[22] 胡纪华,杨兆禧,郑忠. 胶体与界面化学. 广州:华南理工大学出版社, 1997: 73—80. Hu J H, Yang Z X, Zheng Z. Colloid and interface chemistry (In Chinese). Guangzhou: South China University of Technology Press, 1997: 73—80
[23] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universality in colloid aggregation. Nature, 1989, 339: 360—362
[24] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universality of fractal aggregates as probed by light scattering. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1989, 423: 71—87

LIGHT SCATTERING STUDIES OF AGGREGATION OF ORGANIC/INORGANIC COLLOIDS IN SOIL

Zhu Hualing[1]　Li Hang[1†]　Jia Mingyun[2]　Tian Rui[1]

(1 *Laboratory of soil Mineral-Organic-Biological Interfacial Interaction, College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing* 400715, *China*)

(2 *Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing* 210008, *China*)

Abstract Organic/inorganic complex is the most important form of substance in the soil. Aggregation kinetics and structural characteristics of yellow earth colloids, humic colloids and yellow earth/humic colloids were studied as affected by $CaCl_2$ concentration. Results indicate that the aggregation of yellow earth colloids, humic colloids and yellow earth/hu-

mic colloids was strongly dependent upon concentration of the electrolyte, that is, $CaCl_2$, with Critical Flocculation Concentration (CFC) being 1.38 mmol L^{-1}, 45 mmol L^{-1} and 15 mmol L^{-1}, respectively. When $CaCl_2$ concentration was higher than the CFCs, aggregation of the colloids proceeded in fast diffusion-limited cluster-cluster aggregation (DLCA), thus forming loose aggregates with fractal dimension being 1.45, 1.46 and 1.76 for yellow earth colloids, humic colloids and yellow earth/humic colloids, respectively. However, when $CaCl_2$ concentration got lower than the CFCs, aggregation of the colloids became very sensitive to the concentration of the electrolyte and displayed as slow reaction-limited cluster-cluster aggregation (RLCA), thus leading to formation of relatively compact aggregates with fractal dimension being up to 1.58, 1.56 and 1.86, separately, for the three types of colloids. Thus, the faster the aggregation velocity was, the looser the structure of aggregates would be. The findings indicate that humus contributes significantly to stability of the structure of soil mineral aggregates.

Key words Organic mineral complex; Light scattering; Kinetics; Fractal dimension; Soil structural stability