

DOI: 10.11766/trxb202208300347

任凯璐, 左研, 寇琪, 张广才, 张昀, 汪景宽, 高晓丹. 长期不同施肥的棕壤胶体凝聚动力学比较[J]. 土壤学报, 2024, 61(2): 484–494.
REN Kailu, ZUO Yan, KOU Qi, ZHANG Guangcai, ZHANG Yun, WANG Jingkuan, GAO Xiaodan. Comparative Study on Colloidal Aggregation Kinetics of Brown Earth under Long-term Fertilization[J]. Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(2): 484–494.

长期不同施肥的棕壤胶体凝聚动力学比较*

任凯璐¹, 左研², 寇琪¹, 张广才¹, 张昀¹, 汪景宽¹, 高晓丹^{1†}

(1. 沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866; 2. 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要: 土壤胶体的凝聚与土壤团聚体的形成密切相关。施肥改变土壤溶液环境, 对土壤团聚体形成、土壤结构和土壤物质组成产生影响。探索长期不同施肥影响土壤胶体微观性质和相互作用进而影响土壤宏观现象的关联十分必要。依托 35 年棕壤长期定位施肥监测试验站, 选取不施肥处理 (CK)、施用氮肥 (N)、施用有机肥 (M)、氮肥与有机肥配合施用 (N+M) 四种处理的棕壤为研究对象, 采用动态光散射技术监测不同施肥处理的棕壤胶体凝聚动力学过程, 通过对比分析棕壤有机质含量、表面化学性质和棕壤矿物组成等探究不同施肥处理对棕壤胶体凝聚过程的影响。研究发现: 四种长期不同施肥处理的棕壤胶体凝聚特征均表现为在低电解质浓度条件下发生慢速凝聚 (RLCA) 与高电解质浓度条件下的快速凝聚 (DLCA); 不同施肥处理胶体在相同电解质体系中的临界聚沉浓度的大小顺序均为 M > N+M > CK > N。有机肥的长期施用增加了棕壤有机质含量, 从而提高了胶体颗粒表面电场强度, 加大了胶体颗粒间的静电斥力, 加之有机质组分的空间位阻效应使得胶体的凝聚现象减弱; 另一方面, 长期不同施肥处理并未改变棕壤黏土矿物组成类型, 但对其相对含量产生影响: 其中, 有机肥的长期施入使 2:1 型伊利石的相对含量增加, 1:1 型高岭石的相对含量减少, 长期施用氮肥使伊利石相对含量减少而高岭石相对含量增加。综上, 长期不同施肥处理会改变棕壤胶体的基本理化性质和矿物组成比例关系, 进而影响棕壤胶体的凝聚动力学过程。

关键词: 长期定位施肥; 棕壤; 临界聚沉浓度; X 射线衍射; 光散射

中图分类号: S155.3 **文献标志码:** A

Comparative Study on Colloidal Aggregation Kinetics of Brown Earth under Long-term Fertilization

REN Kailu¹, ZUO Yan², KOU Qi¹, ZHANG Guangcai¹, ZHANG Yun¹, WANG Jingkuan¹, GAO Xiaodan^{1†}

(1. College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China; 2. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract: [Objective] The aggregation of soil colloids is closely related to the formation of soil aggregates. Fertilization can

* 辽宁省教育厅科学研究经费项目 (LSNQN202001)、辽宁省科学技术计划项目 (2020JH2/10200034) 和 2022 年研究生创新培育项目 (2022YCXS39) 资助 Supported by the Scientific Research Funds Project of Education Department of Liaoning Province (No. LSNQN202001), the Science and Technology Plan Project of Liaoning Province (No. 2020JH2/10200034), and the Postgraduate Innovation Cultivation Project in 2022 (No. 2022YCXS39)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: ga Xiaodan221@syau.edu.cn

作者简介: 任凯璐 (1997—), 女, 山东安丘人, 硕士研究生, 研究方向: 土壤胶体与界面化学。E-mail: renkailu@126.com

收稿日期: 2022-08-30; 收到修改稿日期: 2022-11-14; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2023-02-28

change the environment of soil solution, and affect the formation of soil aggregates, soil structure and soil mineral composition. It is necessary to explore the relationship between the long-term effects of different fertilization on the microscopic properties and interactions of soil colloids and thus the macroscopic phenomena of soils. 【 Method 】 Based on a 35-year long-term fertilization monitoring experiment in the experimental station of brown earth, soils treated with no fertilization(CK), nitrogen fertilizer(N), organic fertilizer(M) and the combination of nitrogen fertilizer and organic fertilizer(N+M) were selected as the research objects in this study. Dynamic light scattering technology was used to monitor the dynamic aggregation process of soil colloids with different fertilization treatments. The effects of fertilization treatments on colloid aggregation were comparatively analyzed through the organic matter content, soil mineral composition and surface chemical properties. 【 Result 】 The soil colloids of the four treatments showed the characteristics of slow aggregation(RLCA) at low electrolyte concentration and fast aggregation(DLCA) at high electrolyte concentration. The order of critical coagulation concentration of four different fertilization treatments was $M > N+M > CK > N$. Also the long-term application of organic fertilizer increased soil organic matter, thereby increasing the electric field strength near the surface of colloidal particles and the electrostatic repulsion between colloidal particles. Furthermore, the steric hindrance effects of humus weakened the phenomenon of colloid aggregation; On the other hand, long-term fertilization did not change the soil clay mineral composition type, but had an impact on its relative content. The application of organic fertilizer increased the relative content of 2 : 1 type illite and decreased the relative content of 1 : 1 type kaolinite. The application of nitrogen fertilizer reduced the relative content of illite and increased the relative content of kaolinite. 【 Conclusion 】 Different fertilization treatments for a long time changed the basic physicochemical properties and mineral composition ratio of brown earth colloids, which in turn affected the aggregation kinetics of brown earth colloids.

Key words: Long-term fertilization; Brown earth; Critical coagulation concentration; X-ray diffraction; Light scattering

良好的土壤结构使土壤具有良好的保肥保水性，是土壤具有肥力的基础。土壤胶体十分微小且性质活跃，是土壤团聚体的基本组成单元，土壤胶体多以有机无机复合胶体的形态存在，研究普遍认为土壤中的微团聚体是由有机无机复合体逐步胶结形成的^[1]。胶体的凝聚和分散行为强烈影响着土壤肥力、土壤水分和养分保蓄以及土壤结构。

土壤胶体颗粒的凝聚被认为是在体系中不断地“接近-接触-黏结”的过程，当胶体颗粒间的有效碰撞概率为 1，胶体颗粒一经碰撞就会发生不可逆的凝聚，此方式称为扩散控制簇团凝聚（Diffusion limited cluster aggregation, DLCA）；当胶体颗粒间有效碰撞概率小于 1，此时的凝聚称为反应控制簇团凝聚机制（Reaction limited cluster aggregation, RLCA）^[2]。有研究指出，在黏土矿物蒙脱石和高岭石胶体的凝聚中， Na^+ 对两种矿物胶体的凝聚能力显著低于 Cs^{+3-4} ，并且在黄壤和紫色土胶体凝聚的研究中也发现 Na^+ 的凝聚能力显著低于 K^+ 和 NH_4^+ ^[5-6]。对比黄壤、紫色土和黑钙土三种不同类型土壤胶体的凝聚过程发现：三种土壤胶体中黄壤胶体最易发生凝聚，其次为紫色土胶体，而黑钙土胶体则是三种胶体中最难发生凝聚的；三种土壤胶体的矿物组

成、电荷密度以及有机质含量等的差异使得离子在胶体表面的非静电吸附能存在差异，并进一步导致了凝聚过程的差异；其中，一价金属离子在三种土壤表面非静电吸附能由低到高依次为黄壤、黑钙土、紫色土，而二价金属离子与三种土壤颗粒表面的非静电吸附能遵循黄壤<紫色土<黑钙土的顺序^[7]。因此，土壤胶体的物质组成及其所处溶液环境共同影响土壤胶体的环境行为。

施肥作为一种重要的农业管理措施，主要通过改变土壤溶液环境和物质组成两个方面影响土壤胶体的凝聚和分散，从而影响土壤结构。其一，施肥改变土壤溶液环境。肥料的施用使土壤溶液中离子种类和含量发生改变，从而影响胶体的凝聚行为。现有的研究也发现长期施用化肥会导致土壤 pH 下降^[8]。Goldberg 和 Glaubig^[9]与 Goldberg 和 Forster^[10]的研究结果表明高岭石、蒙脱石及其混合物的凝聚与分散均依赖于环境 pH，以蒙脱石和高岭石为主的土壤，随着 pH 的升高其临界聚沉浓度也逐渐增大。其二，施肥改变土壤的物质组成。施用有机肥可以显著提高土壤有机质含量^[11]，尤其会使土壤有机质中的多糖和脂肪族增加^[12]。许多学者认为土壤有机质中的腐殖酸是影响胶体稳定性的主要物质^[13-15]。

有机肥与化肥配合施用可以提高土壤的蓄水量^[16]。对黑钙土的研究表明,长期施用有机肥能减缓蒙脱石晶体的瓦解^[17]。此外,胶体颗粒间相互作用的发生均以水为介质,介观尺度(1 ~ 1 000 nm)下土壤胶体颗粒间的内力作用(如静电斥力、分子引力和水合斥力),会受到离子种类、离子浓度、化合价和 pH 等环境因素的影响^[18-19]。合理施肥可以促进土壤胶体颗粒的凝聚,促使土壤中的小团聚体向大团聚体转变,增加土壤中大团聚体的数量。合理分布的各级团聚体比例可改善土壤结构,提高土壤肥力^[20]。

土壤胶体的相互作用影响着土壤中众多微观与宏观过程,微观角度上根据团聚体分级构建学说,土壤团聚体的形成与土壤胶体密切相关^[21];宏观角度而言土壤胶体的相互作用又影响着水土流失、面源污染等的发生^[22]。因此探究土壤胶体相互作用机制成为建立土壤微观作用与宏观现象之间联系的关键。开展不同施肥处理棕壤胶体的凝聚动力学研究,探究棕壤胶体的凝聚过程,不仅对于解释棕壤团聚体的形成机制具有十分重要的意义,而且对于明确施肥影响土壤理化性状的作用机理至关重要。本研究以长期不同施肥处理的棕壤为研究对象,运用动态光散射技术研究棕壤胶体的凝聚和分散性质,综合分析棕壤表面性质、有机质含量和矿物组成比例对胶体凝聚分散行为的影响,从而建立施肥影响土壤胶体微观性质和相互作用进而影响土壤宏观现象的关联。研究结果将有助于阐明化肥以及有机肥施用如何在微观层面影响土壤的性状,对合理施肥、保护良好土壤结构及合理培肥土壤具有重要意义。

1 材料与方 法

1.1 土壤样品采集

供试土壤为棕壤,取自沈阳农业大学棕壤长期定位实验基地(41°49' N, 123°49' E),该地区海拔 75 m,属暖温带大陆性季风气候,年均温 8.0 °C,年平均降水量 705 mm。该长期定位实验始于 1987 年,连作作物为玉米。选取不施肥处理(CK)、氮肥处理(N: 尿素 N 270 kg·hm⁻²)、有机肥处理(M: 猪厩肥 N 270 kg·hm⁻²)、氮肥+有机肥处理(N+M: 尿素 N 135 kg·hm⁻²+猪厩肥 N 135 kg·hm⁻²)四种不同施肥处理的 0~20 cm 耕层土壤作为供试材料,采

样时间为 2021 年 10 月,在每个施肥处理的小区中采用五点法取样。

1.2 供试样品制备与分析

土壤样品风干后去除杂质、过筛处理,测定土壤含水量、pH、有机质含量等基本性质^[23]。对不同施肥处理的棕壤样品进行表面均一化处理:分别称取四种不同施肥处理的土样约 1 000 g,过 20 目筛,分别加入一定量的 0.5 mol·L⁻¹ 的 NaCl 溶液,用机械搅拌器搅拌 8 h,搅拌速度以烧杯底部无土壤聚集沉降为宜,每次清洗后静置 8 ~ 12 h,将上清液吸出,剩余部分进行离心(3 000 r·min⁻¹, 15 min),去除上清液,重复 3 次。处理过程中加入的 NaCl 溶液量以土壤变为较稀的泥浆状为宜,第一次搅拌需中途暂停撇去其中漂浮的杂质。

利用静水沉降虹吸法^[24]提取粒径小于 200 nm 的棕壤胶体:将制备好的 Na⁺饱和样用探针型超声波破碎机(JY92-IIN,宁波新芝,中国)破碎 15 min,功率 60%,然后置于 5 L 烧杯中,此时的土壤悬液 pH 分别为:CK, 7.31; N, 7.03; M, 7.04; N+M, 7.09;加超纯水定容至 5 L,用多孔圆盘上下均匀搅动 30 次左右(搅动过程圆盘勿离开液面);在恒温条件(25 °C)下放置一定的时间(根据 Stokes 定律计算出 200 nm 粒径的胶体颗粒沉降 5 cm 时所需要的时间),虹吸出烧杯中液面下 5 cm 范围内的胶体置于干净的烧杯中。取悬浊液 300 mL 于 500 mL 烧杯中,用 0.02 mol·L⁻¹ 的 NaOH 调节 pH 至 8,用探针型超声波破碎机破碎 15 min(功率 70%),利用烘干法测得胶体悬浊液的颗粒密度在 9 ~ 20 g·L⁻¹ 之间。将部分胶体悬液通过冷冻干燥法制成粉末备用。

1.3 土壤矿物组成测定

本研究中矿物组成测定采用 X 射线衍射法,将不同施肥处理的棕壤全土和胶体粉末使用玛瑙研钵研磨,过 300 目筛,采用 DCB(连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠)法进行脱铁处理,脱铁后超纯水饱和处理三次,用超纯水制成自然定向片,用于衍射分析。XRD 衍射仪器选用 Bruker D8 X 衍射仪,Cu 靶辐射,管压 36 kV,管流 20 mA,扫描角度范围(2 θ) 2° ~ 52°。

X 射线衍射测定不同施肥处理棕壤及其胶体矿物组成和含量,需对所得的衍射谱图进行分峰拟合,

根据布拉格方程 ($2d\sin\theta = n\lambda$) 计算样品晶层间距 d , 对矿物进行定性分析, 并通过衍射峰面积的相对比例计算矿物相对百分含量。

1.4 土壤胶体凝聚过程监测

土壤胶体颗粒凝聚过程运用动态光散射仪 (BI-200SM, Brookhaven, 美国) 监测胶体凝聚过程中粒径增长随时间的变化, 数字相关器为 BI-9000AT。凝聚实验中, 将不同初始颗粒密度的土壤胶体悬液稀释适宜的倍数至光散射样品池中, 保证测定时颗粒密度约为 $0.030 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。待测胶体悬液的配制遵循先加入土壤胶体, 再加入超纯水, 最后加入电解质的顺序。根据预实验, 以 KCl 为电解质诱导土壤胶体凝聚时, 不同处理电解质浓度梯度范围设为 10、15、20、30、40、50、80、100、200、300 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。以 CaCl_2 为电解质诱导土壤胶体凝聚时, 不同处理电解质浓度范围梯度设为 0.3、0.5、0.7、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、3.5、4.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。每份待测样品的监测时间设置为 30 min, 监测时机器参数按照功率 200 mV、狭缝 100 nm、波长 532 nm 设置。

根据凝聚体粒径随时间的增长计算平均凝聚速率, 具体计算公式如下^[25-26]:

$$\tilde{v}_T(f_0) = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \tilde{v}(t, f_0) dt = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \frac{D(t) - D_0}{t} dt$$

式中, $\tilde{v}_T(f_0)$ 为 $t=0$ 至 $t=t_0$ 这段时间内的平均凝聚速率, $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$; f_0 为电解质浓度, $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $D(t)$ 为 t 时刻的胶体颗粒有效粒径, nm; D_0 为初始胶体颗粒有效粒径, nm。

1.5 数据处理

棕壤及棕壤胶体矿物组成谱图绘制及数据分析采用 Origin 软件, 其余数据分析及图表绘制均采用 Excel 软件。

2 结果与讨论

2.1 不同施肥处理对棕壤基本理化性质的影响

从表 1 可以看出几种处理的棕壤均呈现弱酸性, 且 pH 由高到低顺序为 $\text{CK} > \text{M} > \text{N} + \text{M} > \text{N}$ 。本研究中长期施用氮肥的处理棕壤 pH 最低。不同施肥处理棕壤有机质含量由高到低的顺序为 $\text{M} > \text{N} + \text{M} > \text{N} > \text{CK}$, 四种处理中 M 和 N+M 的处理棕壤

的 pH 和有机质含量均维持在较高水平。不同施肥处理棕壤 Zeta 电位绝对值顺序为 $\text{M} > \text{N} + \text{M} > \text{N} > \text{CK}$, 说明施用有机肥增加了棕壤的表面电荷数量。

表 1 不同施肥处理棕壤基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of brown earth under different fertilization treatments

处理 Treatment	pH	有机质 Organic matter/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	Zeta 电位 Zeta potential/mV
CK	6.12±0.01	15.44±0.74	-29.82±0.24
N	4.33±0.00	20.85±0.70	-27.28±0.16
M	6.11±0.02	38.60±0.40	-34.70±0.34
N+M	6.06±0.03	28.88±0.54	-32.91±0.29

注: CK: 不施肥处理; N: 施用氮肥处理; M: 施用有机肥处理; N+M: 氮肥与有机肥配合施用处理。Note: CK: no fertilization; N: nitrogen fertilizer; M: organic fertilizer; N+M: the combination of nitrogen fertilizer and organic fertilizer.

由图 1 可见, 四种施肥处理的棕壤胶体初始粒径分布范围分别为 CK: 70.50 ~ 526.77 nm, 集中分布于 192.70 nm; N: 58.98 ~ 540.46 nm, 集中分布于 178.53 nm; M: 71.28 ~ 460.74 nm, 集中分布于 181.27 nm; N+M: 69.59 ~ 543.18 nm, 集中分布于 194.42 nm。

2.2 不同施肥处理对棕壤及棕壤胶体矿物组成和含量的影响

图 2 矿物 X-射线衍射图谱可见, 长期定位施肥下的棕壤风干土 X-射线衍射图谱的峰值大致相同, 矿物的组成相近。四种施肥处理的棕壤矿物衍射图谱均在 2θ 为 20.84° 和 27.94° 附近表现出了明显的石英和长石的衍射峰, 由此推断此棕壤中的原生矿物主要以石英和长石为主。通过对比几种处理的最大衍射强度 (I_{\max}) 发现 CK 与 N 处理的棕壤在 2θ 为 27.94° 处衍射峰强度略大于 M 与 N+M 处理, CK 与 N 处理中长石的相对含量高于 M 与 N+M 处理, 说明长期不同施肥对棕壤矿物中的长石含量有微弱影响。在 2θ 为 $25 \sim 30^\circ$ 之间和 50° 附近存在明显的多个尖峰, 主要源于次生黏土矿物中的伊利石, 在 2θ 为 36.5° 附近的微小衍射峰还表明各处理土样中含有少量高岭石。综上对四种风干土 X-射线衍射图谱的分析可知, 不同施肥处理对棕壤矿物组成类型无显著影响, 矿物之间的转化不明显。

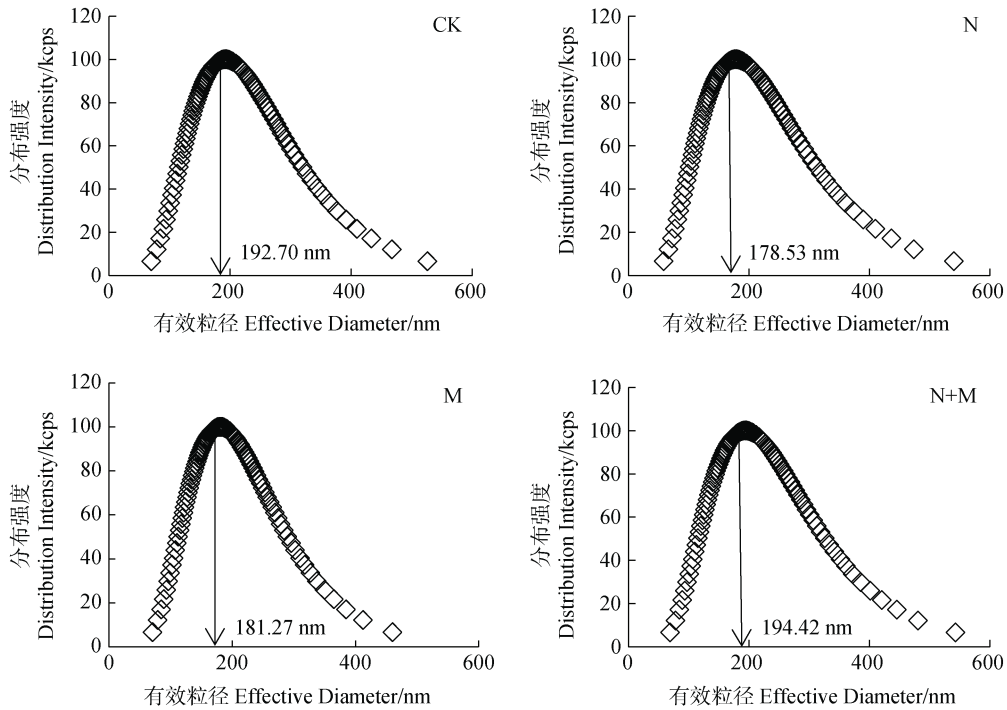


图 1 不同施肥处理棕壤胶体粒径分布

Fig. 1 Colloidal particle size distribution of brown earth under different fertilization treatments

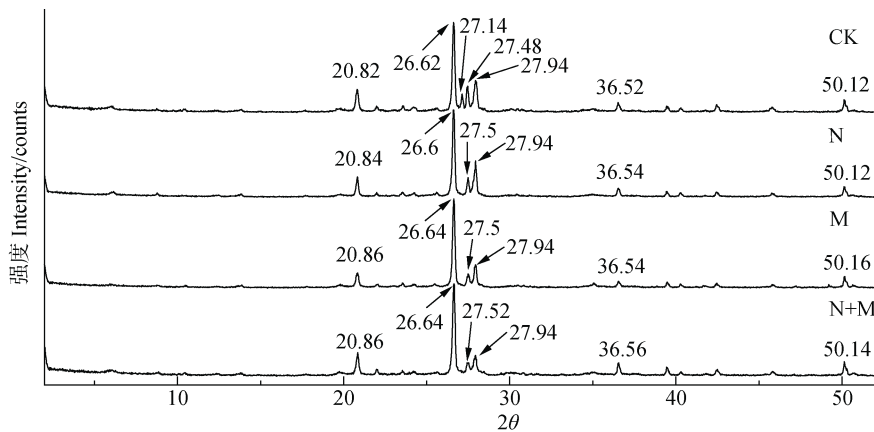


图 2 四种处理风干棕壤的 XRD 图谱

Fig. 2 XRD patterns of air-dried brown earth under four fertilization treatments

图 3 为冻干的四种施肥处理的棕壤胶体的 X 射线衍射图谱，与全土相比，四种施肥处理的棕壤胶体的衍射峰强度均有所降低，衍射峰更宽。不同施肥处理的图谱之间衍射峰形态相似，衍射峰集中出现在 8.6° 、 19.74° 、 26.7° 等角度附近，根据 X 射线衍射图谱判断标准分析： 2θ 为 8.6° 和 26.7° 处对应的矿物为伊利石， 19.74° 附近对应的矿物为高岭石。CK 和 M 处理在 34.9° 附近还出现了微小的衍射峰，代表含有少量高岭石；M 和 N+M 处理在 31.8° 和 45.3° 附近还出现了伊利石的特征衍射峰。

本研究所使用棕壤胶体粒径小于 200 nm ，对比棕壤全土和胶体的 XRD 谱图可以发现，不同处理棕壤胶体的 XRD 谱图相较于全土的 XRD 谱图的峰更加低矮且圆滑，各施肥处理棕壤胶体中矿物结晶度较各全土差。这是由于结晶度差的晶体颗粒过于细小，晶体中存在多种缺陷，导致其衍射能力减弱，衍射峰变宽；而结晶程度好的晶体颗粒一般颗粒较大，衍射强度大且衍射峰尖锐^[27]。此外，各处理棕壤全土和胶体的矿物组成也存在差异：全土中均含有石英和长石等原生矿物，它们属于难以风化的原

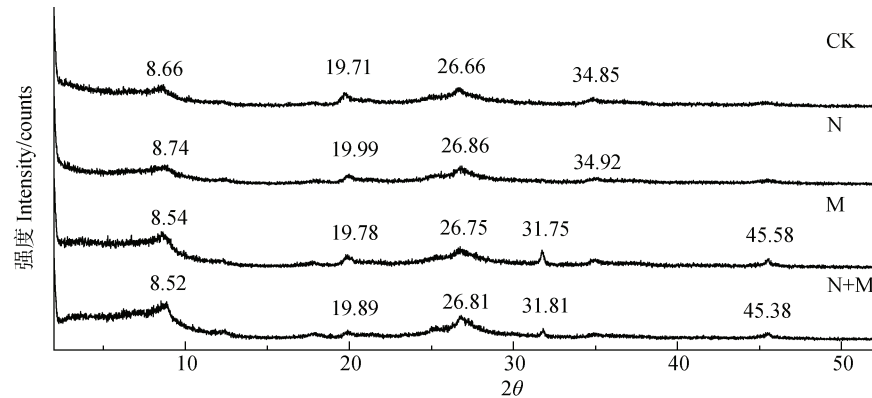


图3 四种处理棕壤胶体的 XRD 图谱

Fig. 3 XRD patterns of brown earth colloid under four fertilization treatments

生矿物，是土壤中砂粒、粗粉粒等较大土粒的主要矿物成分^[28]。而土壤胶体颗粒细小，只含有伊利石、高岭石等次生硅酸盐黏土矿物，且以 2:1 型矿物为主。

不同施肥处理的棕壤全土和胶体矿物组成类型相似，但不同类型矿物的相对含量有所不同(表 2)。M 和 N+M 这两个施用有机肥的处理其伊利石的相对含量高于 CK 和 N 处理，高岭石的相对含量则明显降低。结合图 3 中四种不同处理同种矿物的衍射峰强度进行对比分析发现，M 和 N+M 处理伊利石衍射峰要高于 CK 和 N 处理，高岭石衍射峰则较低，而 N 处理棕壤伊利石的相对含量以及相关衍射峰强度均低于其他处理，高岭石的相对含量以及相关衍射峰强度则高于其他处理。根据矿物的风化顺序进行分析，伊利石风化程度低于高岭石^[28]，同时已有研究发现长期施用化肥会降低土壤 pH，促进矿物风化，因此推测长期施用化肥促进土壤矿物由风化程度低的矿物向风化程度更高的矿物转变，加速矿物风化；而长期施用有机肥可能会对土壤中部分矿物质起到固定的作用，减少土壤矿物质的分解与流失，对土壤矿物具有一定的保护作用。

2.3 不同施肥处理棕壤胶体凝聚动力学过程

从图 4a 和图 5a 可以看出，在较低电解质浓度下 ($30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 和 $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$)，M 处理的棕壤胶体颗粒很难凝聚，凝聚速度极其缓慢，有效粒径随着时间变化呈现线性增长的趋势。一方面由于电解质浓度过低，胶体颗粒间仍存在较强的静电排斥作用，给凝聚增加障碍；另一方面，M 处理的棕壤有机质含量高，有机质能够增加胶体颗粒间的静电排斥作用并加强空间位阻效应以减缓胶体

凝聚。而其他三种处理的棕壤胶体有效粒径均呈现幂函数增长的趋势，且在前期增长速度较快，在 25 min 以后趋于平缓。30 min 时 $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KCl}$ 条件下各处理的有效粒径分别为 CK: 1 357 nm、N: 1 495 nm、M: 332 nm、N+M: 1 280 nm； $0.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 条件下各处理的有效粒径分别为 CK: 1 208 nm、N: 1 167 nm、M: 237 nm、N+M: 876 nm。从数据中可以看出 M 处理最终的有效粒径要远小于其他三个处理，N+M 最终有效粒径也小于 CK 和 N 处理，这两个处理有机质含量高于另外两个处理，棕壤胶体的分散稳定性会大大增强。Gupta 等^[29]研究发现有机质能够提高土壤黏粒的分散稳定

表 2 不同施肥处理棕壤及其胶体的主要矿物相对含量

Table 2 Relative contents of main minerals of brown earth and colloid under different fertilization treatments

样品	处理	高岭石	石英	伊利石	长石
Sample	Treatment	Kaolinite	Quartz	Illite	Feldspar
		/%	/%	/%	/%
棕壤全土	CK	3.42	11.20	65.26	20.12
Brown earth	N	4.18	9.79	64.04	21.99
	M	3.19	9.82	71.26	15.73
	N+M	5.51	12.11	67.95	14.43
	棕壤胶体	CK	19.99	0	80.01
Brown earth	N	43.57	0	56.43	0
	M	3.75	0	96.25	0
	N+M	7.25	0	92.75	0
	colloid				

注：CK：不施肥处理；N：施用氮肥处理；M：施用有机肥处理；N+M：氮肥与有机肥配合施用处理。Note: CK: no fertilization; N: nitrogen fertilizer; M: organic fertilizer; N+M: the combination of nitrogen fertilizer and organic fertilizer.

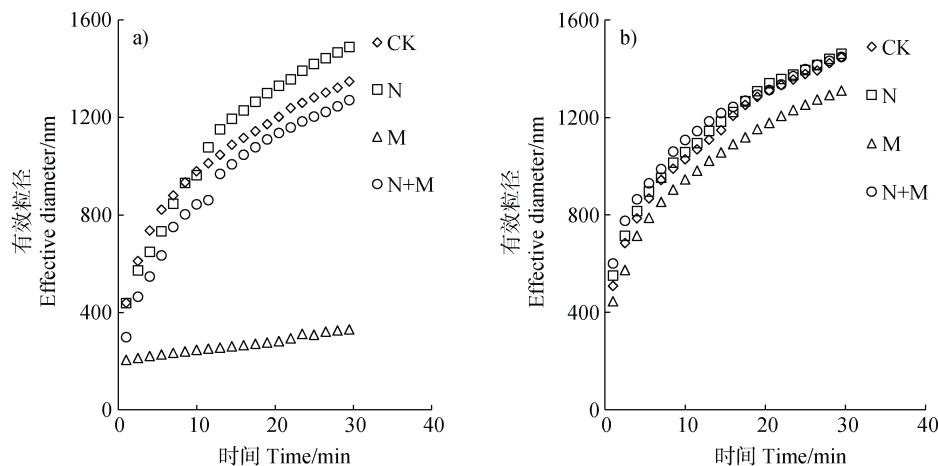


图4 KCl浓度为 $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a)和 $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b)时不同施肥处理棕壤胶体凝聚过程中有效粒径变化
Fig. 4 Growth of brown earth colloidal agglomeration effective diameter with time under different fertilization treatments when KCl concentration was $30\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) and $200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b)

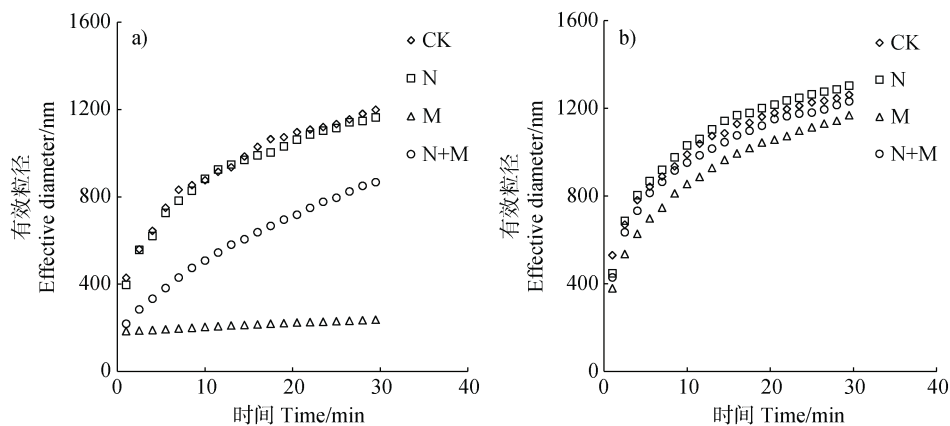


图5 CaCl_2 浓度为 $0.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a)和 $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b)时不同施肥处理棕壤胶体凝聚过程中有效粒径变化
Fig. 5 Growth of brown earth colloidal agglomeration effective diameter with time under different fertilization treatments when CaCl_2 concentration was $0.7\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (a) and $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ (b)

性, 蔡天晋等^[30]的研究也证实有机质可以提高土壤胶体的分散稳定性。

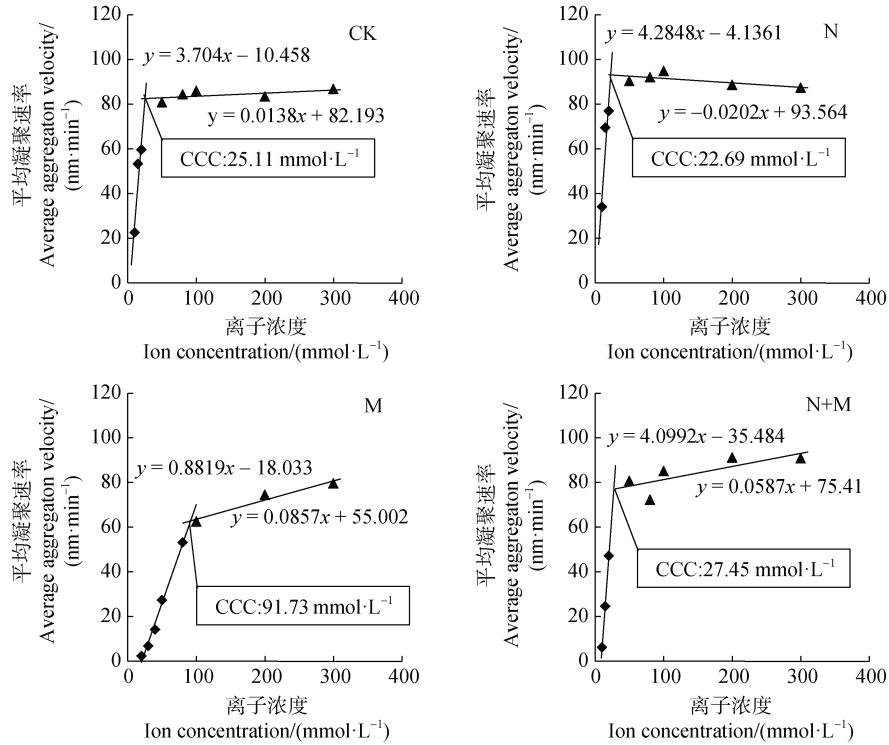
在较高的电解质浓度下 ($200\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KCl}$ 和 $3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CaCl}_2$), 四种处理棕壤胶体的凝聚过程较为相似, 均呈现幂函数增长的趋势, KCl 体系中, 各处理第 30 min 的有效粒径分别为 CK: 1 453 nm、N: 1 471 nm、M: 1 315 nm、N+M: 1 455 nm, CaCl_2 条件下各处理的有效粒径分别为 CK: 1 271 nm、N: 1 311 nm、M: 1 172 nm、N+M: 1 237 nm。由此可见, 当电解质浓度增大后 M 处理与其他处理最终有效粒径的差值缩小。通过对比可以看出, 高电解质浓度下各处理棕壤胶体有效粒径增长速度更快, 低电解质浓度下棕壤胶体有效粒径增长较慢, 两种电解质体系中棕壤胶体有效粒径的增长趋势相

似。电解质浓度越高, 对双电层的压缩力越强, 凝聚速率越高, 且电解质浓度越高, 不同施肥处理的棕壤胶体凝聚体粒径差异越小。

从上述结果中可知, 不同施肥处理会影响棕壤胶体的稳定性, 与不施肥相比施用有机肥可以显著提高棕壤胶体的分散稳定性, 而单一施用氮肥和氮肥与有机肥配合施用对棕壤胶体分散稳定性的影响相对较小。

2.4 不同施肥处理棕壤胶体凝聚速率与临界聚沉浓度

图 6 和图 7 分别为四种不同施肥处理的棕壤胶体在 KCl 和 CaCl_2 体系中不同浓度条件下的总体平均凝聚速率。可以看出随着电解质浓度的增加, 四种处理胶体的平均凝聚速率近似呈线性增加, 当电



注：CCC：临界聚沉浓度，下同。Note: CCC: Critical coagulation concentration. The same below.

图 6 四种施肥处理下的棕壤胶体在 KCl 体系中的总体平均凝聚速率和临界聚沉浓度

Fig. 6 Average aggregation rates of brown earth colloid and critical coagulation concentration of KCl in four kinds of colloid under four kinds of fertilization treatments

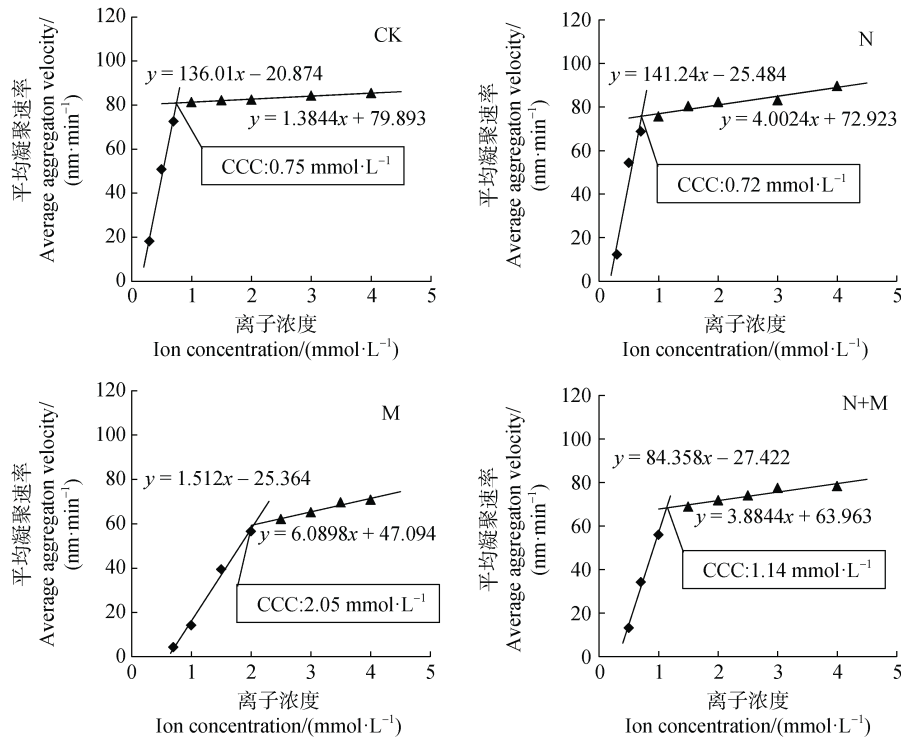


图 7 四种施肥处理下的棕壤胶体在 CaCl₂ 体系中的总体平均凝聚速率和临界聚沉浓度

Fig. 7 Average aggregation rates of brown earth colloid and critical coagulation concentration of CaCl₂ in four kinds of colloid under four kinds of fertilization treatments

解质达到一定浓度后再增大电解质浓度平均凝聚速率趋于平缓,这两个阶段分别对应 RLCA 机制下凝聚速率快速升高阶段和 DLCA 机制下凝聚速率平缓阶段,将两个阶段下的平均凝聚速率分别进行线性拟合,两条直线的交点即为 RLCA 机制下凝聚速率快速升高阶段和 DLCA 机制下凝聚速率平缓阶段的转折点,也就是临界聚沉浓度 (Critical coagulation concentration, CCC),用以表征土壤胶体稳定性^[22]。以不同浓度 KCl 为电解质的条件下测得四种不同施肥处理棕壤胶体的 CCC 分别为 CK: 25.11 mmol·L⁻¹、N: 22.69 mmol·L⁻¹、M: 91.73 mmol·L⁻¹、N+M: 27.45 mmol·L⁻¹; 以不同浓度 CaCl₂ 为电解质的条件下测得四种不同施肥处理棕壤胶体的 CCC 分别为 CK: 0.75 mmol·L⁻¹、N: 0.72 mmol·L⁻¹、M: 2.05 mmol·L⁻¹、N+M: 1.14 mmol·L⁻¹。两种电解质体系中四种不同施肥处理胶体临界聚沉浓度的大小顺序均为 M > N+M > CK > N, 且对于同种施肥处理的棕壤胶体 CaCl₂ 为电解质的条件下的临界聚沉浓度均远小于 KCl 为电解质的条件,说明二价 Ca²⁺对胶体双电层的压缩能力要强于一价的 K⁺离子,符合聚沉能力随胶体反号离子价数增大而增大这一客观规律^[31]。通过对比可以发现两种电解质体系下施用有机肥的 M 和 N+M 处理的临界聚沉浓度高于不施用有机肥的 CK 和 N 处理,说明施用有机肥的棕壤胶体最难以发生聚沉,具有更强的分散稳定性。对两种电解质体系下平均凝聚速率进行线性拟合时发现, M 处理对应的快速凝聚阶段的斜率要远远小于其他三个处理,说明在快速凝聚阶段相同电解质浓度条件下 M 处理的平均凝聚速率最低; N+M 处理也较 CK 和 N 处理偏低,说明长期施用有机肥会降低棕壤胶体的凝聚速率,增加棕壤胶体的分散稳定性。这两个电解质体系下 N 处理的临界聚沉浓度均最低,说明单纯施用氮肥的棕壤胶体更易凝聚,分散稳定性更弱。

Kretzschmar 等^[32]曾研究发现在去除有机质后高岭石胶体在 CaCl₂ 和 KCl 溶液中的临界聚沉浓度降低, Visser 和 Caillier^[33]也认为有机质中的腐殖酸是一种能够使土壤胶体分散的分散剂, 本研究中施用有机肥的处理胶体 Zeta 电位绝对值更大, 意味着胶体表面带有更多电荷, 由此可以推测有机肥的施用提高了棕壤胶体有机质含量, 增加棕壤胶体的带电量, 从而提高了棕壤胶体的分散稳定性; 同时伊

利石为带有大量电荷的 2:1 型黏土矿物, 其阳离子交换量要远高于高岭石^[28], 因此伊利石含量高的胶体颗粒间的静电斥力也就更大, 胶体更难以凝聚, 过去许多研究也证实了相同条件下伊利石的临界聚沉浓度要高于高岭石^[31], 所以推测长期不同施肥通过影响土壤矿物组成进而影响着土壤胶体分散稳定性。本研究中各处理有机质含量、2:1 型黏土矿物相对含量以及临界聚沉浓度的大小顺序均为 M > N+M > CK > N, 恰好印证了前面的推测。过去的研究发现, 胶体在 DLCA 机制下形成的凝聚体分形维数较 RLCA 机制下形成凝聚体的分形维数小, 因此我们认为土壤胶体凝聚越缓慢, 形成的凝聚体分形维数越大, 越有利于形成分形特征明显的结构体。有研究也提出土壤与胡敏酸的混合胶体经过放置其分形维数变化很小, 有机无机复合体形成的凝聚体更加稳定、疏松^[2, 34], 因此推测有机肥的施用有利于形成分形特征好的结构稳定的土壤团聚体。

3 结 论

长期不同施肥处理影响棕壤基本理化性质, 施用有机肥的棕壤 pH、有机质含量和 Zeta 电位绝对值高于其他处理; 长期不同施肥处理对棕壤黏土矿物组成类型无影响, 对不同黏土矿物的相对含量有明显影响, 施用有机肥处理的棕壤黏土矿物中伊利石的相对含量最高; 长期不同施肥处理对棕壤胶体凝聚动力学过程具有显著影响, 相同条件下施用有机肥处理的棕壤胶体更难凝聚具有更强的分散稳定性, 施用氮肥处理的棕壤胶体分散稳定性较弱。综上, 长期施肥通过影响棕壤 pH、有机质含量、表面电荷、矿物组成等理化性质来间接影响微观角度胶体颗粒的相互作用, 进而影响宏观角度棕壤团聚体的形成。在一定情况下, 施用有机肥可以提高土壤胶体的分散稳定性, 有利于促进土壤形成较为疏松良好的结构, 还可以改善土壤理化性状。但施肥处理对土壤矿物风化的影响过程和机制仍需进一步探索研究。

参考文献 (References)

- [1] Liu Y L, Wang P, Wang J K. Formation and stability mechanism of soil aggregates: Progress and prospect[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (3): 627—643. [刘亚龙, 王萍, 汪景宽. 土壤团聚体的形成和稳定机制: 研

- 究进展与展望[J]. 土壤学报, 2023, 60 (3): 627—643.]
- [2] Zhu H L. Laser scattering study of soil organic/inorganic colloidal particles aggregation[D]. Chongqing: Southwest University, 2009. [朱华玲. 土壤有机\无机胶体颗粒凝聚的激光散射研究[D]. 重庆: 西南大学, 2009.]
- [3] Tian R, Yang G, Li H, et al. Activation energies of colloidal particle aggregation: Towards a quantitative characterization of specific ion effects[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2014, 16(19): 8828—8836.
- [4] Sun Y L, Pan D Q, Wei X Y, et al. Insight into the stability and correlated transport of kaolinite colloid: Effect of pH, electrolytes and humic substances[J]. Environmental Pollution, 2020, 266: 115189.
- [5] Tang Y, Li H, Zhu H L, et al. Impact of electric field on Hofmeister effects in aggregation of negatively charged colloidal minerals[J]. Journal of Chemical Sciences, 2016, 128 (1): 141—151.
- [6] Zhang Y K, Tian R, Tang J, et al. Specific ion effect of H^+ on variably charged soil colloid aggregation[J]. Pedosphere, 2020, 30 (6): 844—852.
- [7] Zhang Y K. Hofmeister effects in different single/multi-components soil colloids aggregation[D]. Chongqing: Southwest University, 2022. [张焯坤. 单一与混合组分土壤胶体凝聚中的 Hofmeister 效应[D]. 重庆: 西南大学, 2022.]
- [8] Wang Z F, Li X H, Wang P. Evolution analysis of soil physical and chemical properties under long-term positioning fertilization condition[J]. Shandong Agricultural Sciences, 2020, 52 (6): 65—70. [王子凤, 李絮花, 王鹏. 长期定位施肥条件下土壤理化性质的演变[J]. 山东农业科学, 2020, 52 (6): 65—70.]
- [9] Goldberg S, Glaubig R A. Effect of saturating cation, pH, and aluminum and iron oxide on the flocculation of kaolinite and montmorillonite[J]. Clays and Clay Minerals, 1987, 35 (3): 220—227.
- [10] Goldberg S, Forster H S. Flocculation of reference clays and arid-zone soil clays[J]. Soil Science Society of America Journal, 1990, 54 (3): 714—718.
- [11] Wang G L, Duan J N, Jia N F, et al. Effects of long-term fertilization on soil physical and chemical property in loess hilly area[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2006, 20 (4): 82—85, 89. [王改兰, 段建南, 贾宁凤, 等. 长期施肥对黄土丘陵区土壤理化性质的影响[J]. 水土保持学报, 2006, 20(4): 82—85, 89.]
- [12] Zhao G S, Li F D, Li Y S, et al. Effects of long-term fertilization on soil organic matter accumulation[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2012, 21 (5): 840—847. [赵广帅, 李发东, 李运生, 等. 长期施肥对土壤有机质积累的影响[J]. 生态环境学报, 2012, 21 (5): 840—847.]
- [13] Xiong Y. Composition and compound of soil colloids[J]. Chinese Journal of Soil Science, 1979, 10 (5): 1—8, 28. [熊毅. 土壤胶体的组成及复合[J]. 土壤通报, 1979, 10 (5): 1—8, 28.]
- [14] Gao X D, Li H, Zhu H L, et al. Aggregation of humic colloidal particles as affected by electrolyte and pH[J]. Acta Pedologica Sinica, 2012, 49 (4): 698—707. [高晓丹, 李航, 朱华玲, 等. 特定 pH 条件下 Ca^{2+}/Cu^{2+} 引发胡敏酸胶体凝聚的比较研究[J]. 土壤学报, 2012, 49 (4): 698—707.]
- [15] Zhang G Y, Dong Y Y, Li X Y, et al. Sorption desorption of Cd^{2+} ion in several soil colloids in the presence of oxalic acid and citric acid[J]. Acta Pedologica Sinica, 2004, 41 (4): 558—563. [张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 有机酸对几种土壤胶体吸附解吸镉离子的影响[J]. 土壤学报, 2004, 41 (4): 558—563.]
- [16] Sun J, Liu M, Li L J, et al. The effect of different fertilization treatments on soil physical and chemical property[J]. Acta Agriculturae Boreali-Sinica, 2010, 25 (4): 221—225. [孙建, 刘苗, 李立军, 等. 不同施肥处理对土壤理化性质的影响[J]. 华北农学报, 2010, 25 (4): 221—225.]
- [17] Wang P. Mechanisms of soil dissolved organic matter stabilization in gray desert soil under long-term different fertilizations[D]. Nanjing: Nanjing Agricultural University, 2016. [王萍. 长期施肥下灰漠土溶解性有机质的稳定机制研究[D]. 南京: 南京农业大学, 2016.]
- [18] Lagaly G, Ziesmer S. Colloid chemistry of clay minerals: The coagulation of montmorillonite dispersions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100/101/102: 105—128.
- [19] Holthusen D, Peth S, Horn R. Impact of potassium concentration and matric potential on soil stability derived from rheological parameters[J]. Soil and Tillage Research, 2010, 111 (1): 75—85.
- [20] Liu E K, Zhao B Q, Mei X R, et al. Distribution of water-stable aggregates and organic carbon of arable soils affected by different fertilizer application[J]. Acta Ecologica Sinica, 2010, 30 (4): 1035—1041. [刘恩科, 赵秉强, 梅旭荣, 等. 不同施肥处理对土壤水稳定性团聚体及有机碳分布的影响[J]. 生态学报, 2010, 30(4): 1035—1041.]
- [21] Oades J M, Waters A G. Aggregate hierarchy in soils[J]. Soil Research, 1991, 29 (6): 815—828.
- [22] 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[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2009, 25 (6): 1225—1231. [朱华玲, 李兵, 熊海灵, 等. 不同电解质体系中土壤胶体凝聚动力学的动态光散射研究[J]. 物理化学学报, 2009, 25 (6): 1225—1231.]
- [23] Lu R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science

- and Technology Press, 2000. [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.]
- [24] Xiong Y. Soil colloids - Book 2 - Soil colloid research method[M]. Beijing: Science Press, 1985. [熊毅. 土壤胶体-第二册-土壤胶体研究法[M]. 北京: 科学出版社, 1985.]
- [25] Gao X D, Xu Y D, Zhang G C, et al. Effects of Cu^{2+} and Zn^{2+} polarization by electric fields on the colloid aggregation of black soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(3): 440-447. [高晓丹, 徐英德, 张广才, 等. Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 在土壤电场中的极化对黑土胶体凝聚的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3): 440—447.]
- [26] Li S B, Xu Y D, Zhang Y, et al. Effects of Na^+ , Ca^{2+} and Na^+ - Ca^{2+} mixture on the stability of humic acid colloids[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(5): 1240—1248. [李少博, 徐英德, 张昀, 等. Na^+ 、 Ca^{2+} 及 Na^+ - Ca^{2+} 混合离子对胡敏酸胶体稳定性的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57(5): 1240—1248.]
- [27] Xu N C, Shen J L, Luo H Y. Analysis for crystallinity of kaolinites by X-ray diffractometer and infrared spectroscopy[J]. Resources Survey and Environment, 2014, 35(2): 152—156. [许乃岑, 沈加林, 骆宏玉. X射线衍射和红外光谱法分析高岭石结晶度[J]. 资源调查与环境, 2014, 35(2): 152—156.]
- [28] Huang C Y, Xu J M. Soil Science[M]. 3rd ed. Beijing: China Agriculture Press, 2010. [黄昌勇, 徐建明. 土壤学[M]. 3版. 北京: 中国农业出版社, 2010.]
- [29] Gupta R K, Bhumbra D K, Abrol I P. Effect of sodicity, pH, organic matter, and-calcium carbonate on the dispersion behavior of soils[J]. Soil Science, 1984, 137(4): 245—251.
- [30] Cai T J, Dai Y, Shan P Y, et al. Effect of different fertilization on stability of soil particles and their tetracycline adsorption characteristics[J]. Journal of Nanjing Agricultural University, 2017, 40(6): 1065—1073. [蔡天晋, 戴越, 单培源, 等. 不同施肥方式下土壤颗粒稳定性及其对四环素吸附能力的影响[J]. 南京农业大学学报, 2017, 40(6): 1065—1073.]
- [31] Hu Q Y, Lan Y Q, Xue J H. Factors influencing the stability of soil colloid[J]. Soils, 1996, 28(6): 290—294, 315. [胡琼英, 兰叶青, 薛家骅. 土壤胶体稳定性影响因素[J]. 土壤, 1996, 28(6): 290—294, 315.]
- [32] Kretzschmar R, Robarge W P, Weed S B. Flocculation of kaolinitic soil clays: Effects of humic substances and iron oxides[J]. Soil Science Society of America Journal, 1993, 57(5): 1277—1283.
- [33] Visser S A, Caillier M. Observations on the dispersion and aggregation of clays by humic substances, I. Dispersive effects of humic acids[J]. Geoderma, 1988, 42(3/4): 331—337.
- [34] Zhu H L, Li H, Jia M Y, et al. Light scattering studies of aggregation of organic/inorganic colloids in soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2012, 49(3): 409—416. [朱华玲, 李航, 贾明云, 等. 土壤有机/无机胶体凝聚的光散射研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(3): 409—416.]

(责任编辑: 卢 萍)