

DOI: 10.11766/trxb202411010420

CSTR: 32215.14.trxb202411010420

张一炜, 田锐, 吴文菲, 毕琳娜, 吕润泽, 李航. 不同施肥处理紫色土胶体性质及其凝聚动力学研究[J]. 土壤学报, 2026, 63(4): 1126–1138.
ZHANG Yiwei, Tian Rui, WU Wenfei, BI Linna, LV Runzhe, LI Hang. Study on Colloidal Properties of Purple Soil and Its Aggregation Kinetics under Different Fertilization Treatments[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026, 63(4): 1126–1138.

不同施肥处理紫色土胶体性质及其凝聚动力学研究*

张一炜, 田锐[†], 吴文菲, 毕琳娜, 吕润泽, 李航

(界面过程与土壤健康重庆市重点实验室, 西南大学资源环境学院, 重庆 400715)

摘要: 土壤胶体的凝聚与分散影响着土壤结构、水土流失、土壤养分及污染物迁移等宏观现象。不同施肥处理土壤所处环境条件不同, 使得土壤胶体数量、性质及其凝聚与分散行为存在差异, 探索施肥处理对土壤胶体性质及其凝聚动力学的影响对于联结土壤微观行为与宏观现象有着重要意义。本研究以西南地区紫色土为研究对象, 设置不施肥(CK)、单施尿素(N)、有机肥替代 10% 尿素氮(LM)、有机肥替代 30% 尿素氮(HM) 四种施肥处理, 在 60 d 室内土壤培养后, 通过测定各施肥处理土壤胶体数量、黏土矿物组成及表面电化学性质和土壤胶体凝聚过程, 探究不同施肥处理紫色土胶体凝聚动力学的差异及其原因。研究发现, 试验用紫色土胶体矿物组成主要有水云母、绿泥石、蒙脱石、蛭石、高岭石, 短期施肥处理对胶体含量和矿物组成无明显影响。N 处理紫色土胶体表面电荷密度最高, 颗粒间静电排斥力最大; LM、HM 处理降低了紫色土胶体表面电荷密度, 降低程度与有机肥添加量成正比。不同施肥处理紫色土胶体的凝聚动力学存在差异, 临界聚沉浓度(Critical concentration of coagulation, CCC) 由高到低依次为: N 处理紫色土胶体、CK 处理紫色土胶体、LM 处理紫色土胶体、HM 处理紫色土胶体; 相同施肥处理紫色土胶体的 CCC 值表现出离子特异性效应, 由高到低依次为: Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。相关性分析表明, 紫色土胶体的 CCC 值与表面电荷密度存在较强正相关, 与比表面积、有机质含量存在较强负相关。综上, 不同施肥处理主要通过改变紫色土胶体表面化学性质影响土粒间相互作用力, 进而影响胶体凝聚与分散行为。

关键词: 动态光散射; 表面性质; 离子特异性效应; 凝聚速率; 活化能

中图分类号: S153.3 文献标志码: A

Study on Colloidal Properties of Purple Soil and Its Aggregation Kinetics Under Different Fertilization Treatments

ZHANG Yiwei, Tian Rui[†], WU Wenfei, BI Linna, LÜ Runzhe, LI Hang

(Chongqing Key Laboratory of Interfacial Processes and Soil Health, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: [Objective] The aggregation and dispersion of soil colloids influence macroscopic phenomena such as soil structure, soil erosion, soil nutrients, and pollutant transport. This study aims to explore the process of purple soil colloid aggregation and

* 国家重点研发计划项目(2023YFD1900300)、西南大学青年团队专项基金(Swu-xjpy202303)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No. 2023YFD1900300) and the Southwest University Youth Team Special Fund (No. Swu-xjpy202303)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: tr2016@swu.edn.cn

作者简介: 张一炜(2000—), 女, 新疆昌吉人, 硕士研究生, 主要从事土壤胶体界面化学相关研究。E-mail: 1430845658@qq.com

收稿日期: 2024-11-01; 收到修改稿日期: 2025-01-23; 网络首发日期(www.cnki.net): 2025-04-09

its ion-specific effects under different fertilization treatments. Specifically, the study aims to elucidate the interactions and microscopic mechanisms from the perspective of the effect of fertilization on mineral composition, surface properties, and aggregation kinetics of purple soil colloids. 【 Method 】In this study, four fertilization treatments, no fertilizer (CK), urea alone (N), organic fertilizer replacing 10% urea nitrogen (LM), and organic fertilizer replacing 30% urea nitrogen (HM) were set up on a purple soil in Southwest China. After 60 d of incubation, the effect of fertilization on the colloid aggregation kinetics of purple soils and their causes were investigated by determining the colloid quantity, clay mineral composition and surface properties, and soil colloid aggregation process. 【 Result 】The colloids used in this study contained mainly hydromica, chlorite, montmorillonite, vermiculite, and kaolinite, and the short-term fertilization treatments had no significant effect on the colloid content and mineral composition. Compared to CK, the N treatment induced the highest surface charge density to the purple soil colloids, with the greatest electrostatic repulsion between particles whereas LM and HM treatments decreased the surface charge density, and the degree of decrease was directly proportional to the amount of organic fertilizer added. The aggregation kinetics of soil colloids differed under different fertilizations and the critical coagulation concentration (CCC) decreased in the order of $N > CK > LM > HM$. Under the same fertilization treatment, the CCC values of purple soil colloids showed an ion-specific effect, decreasing in the order of Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , and Ca^{2+} . Also, correlation analysis showed that there was a strong positive correlation between the CCC values of purple soil colloids and the surface charge density and a strong negative correlation with the specific surface area and organic matter content. 【 Conclusion 】Different fertilization treatments affect the interaction force between soil particles mainly by influencing the surface chemical properties of purple soil colloids, thus, affecting the aggregation and dispersive behaviors of the colloids.

Key words: Dynamic light scattering; Surface properties; Ion specific effects; Aggregation rate; Activation energy

土壤胶体通常是指粒径 $< 2 \mu m$ 的土壤颗粒,是土壤中高度分散且最活跃的成分,集中了土壤约80%的比表面积和85%的表面电荷^[1-2]。土壤胶体因其独特的物理化学性质而具有重要的生态环境意义,影响着土壤一系列宏观现象。例如,土壤胶体吸附阴阳离子的数量和强度影响土壤肥力高低^[3];土壤胶体絮凝会引起共迁移污染物富集,甚至造成土壤污染^[4];土壤胶体作为土壤团聚体基本组成单元,强烈影响着土壤团聚体的形成及稳定性^[5]。

土壤胶体的凝聚与分散可以由经典的DLVO理论解释^[6-7]。根据DLVO理论,胶体悬液中颗粒间相互作用力主要是静电斥力和范德华引力。当颗粒间静电斥力大于范德华引力时,胶体体系保持稳定,反之,胶体体系将凝聚^[8]。根据颗粒间有效碰撞概率的差异,胶体凝聚机制可以分为反应控制团簇凝聚(Reaction limited cluster aggregation, RLCA)和扩散控制团簇凝聚(Diffusion limited cluster aggregation, DLCA)^[9]。在RLCA机制下时,胶粒间静电斥力大于范德华引力,有效碰撞概率小于1,胶体发生慢速凝聚;当胶粒间静电斥力小于或等于范德华引力时,DLCA机制主导胶体凝聚,此时有效碰撞概率为1,胶体发生快速凝聚。在不同电解质溶液中,

土壤胶体的凝聚过程表现出离子特异性效应,即相同价态离子对同一胶体体系凝聚产生不同影响的现象^[8]。例如,Wei等^[10]研究表明,伊利石在 Na^+ 溶液中的CCC值(Critical concentration of coagulation, CCC)($8.5 mmol \cdot L^{-1}$)高于 Cs^+ 溶液($2.3 mmol \cdot L^{-1}$);紫色土和黄壤等土壤胶体的CCC值表现为 $K^+ < Na^+$ ^[11]。

影响土壤胶体凝聚与分散的因素主要是胶体自身性质和环境条件,前者指胶体组成和含量,后者指土壤溶液pH、离子类型和浓度及环境温度等。不同施肥处理土壤胶体自身性质和所处环境条件不同,其凝聚与分散行为存在差异。例如,长期施用粪肥后土壤中高岭石含量增加、伊利石含量下降^[12],土壤胶体凝聚动力学随之发生改变;施用有机肥提高土壤胡敏酸含量,进而显著影响土壤胶体凝聚^[2, 8]。施用化肥导致土壤pH下降^[13-14],而土壤pH是决定土壤胶体凝聚或分散的重要因素。Sun等^[15]研究表明,在3.2~5.5范围内,高岭石胶体凝聚随pH降低逐渐明显。

近年来,一些不合理施肥方式使紫色土理化性质恶化,导致紫色土pH降低^[16]、矿物风化加速^[17],交换性盐基离子下降^[18]等,从而强烈影响土壤胶体

凝聚与分散行为。因此,本研究以不同施肥处理紫色土为研究对象,采用动态光散射研究紫色土胶体凝聚过程及其离子特异性效应,首次从施肥影响紫色土胶体矿物组成、表面性质和凝聚动力学相结合视角出发,阐明施肥影响紫色土胶体相互作用的微观机制,提出兼顾土壤肥力提升与土壤健康维持的潜在施肥方案,搭建起宏观处理-微观研究-宏观调控的桥梁,对西南地区紫色土合理施肥、防止土壤退化、提高土壤质量等具有重要意义。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集及室内培养

供试土壤为灰棕紫泥土(采自重庆市北碚区柳荫镇),由侏罗系沙溪庙组砂泥岩风化残坡积物发育而成。田间取样时(2023年12月),五点法布设并采集表层18 cm土样。受施肥、耕作等人为活动影响,耕层土壤已经酸化。供试土壤pH(土水比1:2.5)5.78,有机质含量17.0 g·kg⁻¹,全氮、全磷、全钾含量0.949、0.600、9.91 g·kg⁻¹。

土壤施肥培养参照重庆紫色土区域内高产苜蓿的推荐氮肥施用量1.77 kg·hm⁻² [19],换算后为1.27 g·kg⁻¹土壤;考虑到没有作物吸收及淋洗损失,按照50%施肥量,即施氮量0.636 g·kg⁻¹土壤开展室内培养试验。施氮总量保持不变,按照氮分配比例,设置不施肥(CK)、单施尿素(N)、有机肥替代10%尿素氮(LM)、有机肥替代30%尿素氮(HM)4个处理,各重复3次。每盆装土2 kg,将土壤与肥料完全混匀后装盆,所有肥料均一次性施入土壤。培养期间,维持土壤含水量在田间最大持水量的70%,每隔5~6 d补充水分。培养60 d后,将样品自然风干、磨细过筛,进行后续分析。

1.2 土壤胶体的制备及表征

采用静水沉降-虹吸法提取土壤胶体^[1]:称取风干过筛土样50 g放入500 mL烧杯中,再加入10 mL 0.5 mol·L⁻¹ KOH溶液,倒入超纯水至500 mL,用玻璃棒搅拌均匀后,用探针型细胞破碎仪(Scientz-IIID,宁波新芝生物科技有限公司)超声分散15 min,将悬液转入5 L烧杯中,加入超纯水至最大刻度,用多孔圆盘上下搅拌悬液30次。根据Stokes定律分别提取粒径< 2 μm(用于矿物组成和

表面性质测定)和< 200 nm(用于动态光散射实验)的胶体。用0.1 mol·L⁻¹ HCl对所提取胶体进行浓缩,静置分层后弃去上清液,水洗悬液至pH 5.7,此时胶体为H⁺饱和胶体。烘干法测得不同施肥处理紫色土胶体悬液的颗粒密度。上机前用0.01 mol·L⁻¹ KOH溶液调节胶体悬液pH至7.5,超声分散10 min后静置过夜,保存为K⁺饱和胶体用于光散射实验。

取< 2 μm的H⁺饱和土壤胶体,冻干后表征胶体性质。取部分粉末样品依次进行游离氧化铁去除、Mg²⁺饱和、甘油吸附处理后,制成定向薄膜,进行土壤胶体矿物组成分析^[20]。用X射线衍射法(X-Ray diffraction, XRD)获得土壤胶体样品衍射特征,鉴定矿物类型、计算各矿物相对含量。XRD衍射仪器选用日本理学Ultima IV,测定条件为Cu靶、石墨单色器、40 kV管压、40 mA管流、扫描速度1°·min⁻¹、扫描角度2θ范围2°~60°。另取部分粉末样品,采用Li等^[21]提出的联合测定法,进行土壤胶体表面化学性质表征。

1.3 动态光散射实验

选用NaNO₃、KNO₃、Ca(NO₃)₂、Mg(NO₃)₂四种电解质溶液。在散射瓶中依次加入胶体悬液、超纯水和适宜浓度的电解质溶液,保证体系总体积(10 mL)和胶体颗粒密度(50 mg·L⁻¹)恒定。土壤胶体凝聚动力学研究使用仪器为BI-200SM广角度动态/静态激光散射仪(美国Brookhaven公司),数字相关器为BI-9000AT,试验温度25 °C,设定激光器功率15 mW、散射角度90°、狭缝200 μm、波长532 nm。激光散射仪连续测定30 min,监测凝聚过程中凝聚体粒径随时间变化,测得给定电解质浓度下胶体凝聚的总体平均凝聚速率(Total average aggregation rate, TAAR)。TAAR计算公式:

$$\bar{v}_T(c_0) = \frac{1}{t} \int_0^{t_0} \tilde{v}(t, c_0) dt = \frac{1}{t} \int_0^{t_0} \frac{D(t) - D_0}{t} dt \quad (1)$$

式中, $\bar{v}_T(c_0)$ (nm·min⁻¹) 为 $\tau = 0$ 至 $\tau = t_0$ 时间段内的总体平均凝聚速率, $\tilde{v}_T(t, c_0)$ (nm·min⁻¹) 为 $t = 0$ 至任意 $t(t < t_0)$ 时刻的凝聚速率, c_0 (mmol·L⁻¹) 为电解质浓度, $D(t)$ (nm)、 D_0 (nm) 分别为胶体在 t 时刻和初始 ($t = 0$) 时刻的有效粒径。不同电解质浓度下的TAAR值可以拟合得到两条斜率不同的直线,这两条直线的交点所对应电解质浓度则为

临界聚沉浓度、CCC 值。

胶体颗粒凝聚活化能可进一步获得：

$$\Delta E(c_0) = -RT \ln \frac{\tilde{v}_T(c_0)}{\tilde{v}_T(CCC)} \quad (2)$$

式中， $\Delta E(c_0)$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 为颗粒凝聚活化能， $\tilde{v}_T(CCC)$ ($\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$) 为 $c_0 = \text{CCC}$ 时的 TAAR 值， R 为气体常数， T 为绝对温度 (298 K)。

1.4 数据处理

紫色土胶体矿物组成使用 MDI Jade 软件分析，将所得衍射数据（晶面间距 d 值和相对强度）与矿物标准数据进行对比，定性分析矿物组成；计算衍射峰面积相对比例，半定量分析矿物相对含量。胶体表面性质、光散射等其他实验数据处理采用 Excel 软件。不同施肥处理间差异用 SPSS 软件进行显著

性分析：分析方法选择“比较平均值”里的“单因素 ANOVA 检验”，“事后比较”选用“邓肯法”，显著性水平设置为 0.05。所有结果均用 Origin 作图。

2 结 果

2.1 不同施肥处理紫色土及其胶体性质

不同施肥处理紫色土基本理化性质如表 1 所示。N、LM 和 HM 处理均降低了土壤 pH，N 处理土壤 pH 最低，LM、HM 处理可缓解 N 处理引起的土壤酸化。N 处理对紫色土及其胶体有机质含量无显著影响；LM 和 HM 处理显著提高紫色土及其胶体有机质含量，有机肥替代越多，有机质含量增加越明显。N、LM 和 HM 处理对紫色土胶体含量影响均不显著。

表 1 不同施肥处理紫色土基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of purple soils from different fertilization treatments

施肥处理 Fertilization treatment	pH	有机质含量 Organic matter content/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	胶体有机质含量 Colloidal organic matter content/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	土壤胶体含量 Soil colloid content/%
CK	5.46	15.5±1.2c	16.8±0.2c	30.7±0.8a
N	4.66	14.4±1.0c	17.0±0.2c	31.0±0.6a
LM	4.82	18.6±1.4b	18.3±0.1b	31.2±1.1a
HM	4.83	22.0±1.2a	21.0±0.1a	31.9±0.6a

注：CK：对照；N：单施尿素；LM：有机肥替代 10% 尿素氮；HM：有机肥替代 30% 尿素氮。表中数值为平均值±标准偏差。同一列中不同小写字母代表处理间差异在 0.05 水平显著。下同。Note: CK: control; N: urea alone; LM: organic fertilizer replacing 10% nitrogen of urea; HM: organic fertilizer replacing 30% nitrogen of urea. Values in the table are means ± standard deviation. Different lowercase letters in the same column represent differences between treatments significant at the 0.05 level. The same below.

不同施肥处理紫色土胶体衍射峰峰形基本一致（图 1），说明矿物组成相近。不同施肥处理紫色土胶体 XRD 图谱均在 $d = 9.97$ 、 4.97\AA 附近出现水云母的衍射峰，在 $d = 14.24$ 、 3.34\AA 附近出现蛭石的衍射峰，在 $d = 4.74$ 、 3.54\AA 出现绿泥石的衍射峰，在 $d = 18.24\text{\AA}$ 附近出现蒙脱石的衍射峰，在 $d = 7.13\text{\AA}$ 附近出现高岭石的衍射峰。短期施肥处理未改变紫色土胶体矿物组成类型。

根据衍射峰面积的相对比例计算各矿物相对百分含量，获得矿物半定量分析结果（表 2）。不同施肥处理间紫色土胶体矿物相对含量没有差异或差异

极小，说明短期施肥对紫色土胶体矿物含量几乎没有影响。不同施肥处理紫色土胶体含量最多的矿物均为水云母，其次为绿泥石和高岭石。根据黏土矿物风化序列^[22]，风化程度较弱的水云母和绿泥石通过脱钾或脱镁转变为蛭石、蒙脱石，蛭石和蒙脱石在湿热条件下进一步脱硅，转化形成为风化程度较强的高岭石。综上，本研究供试紫色土胶体矿物风化程度较弱。

基于联合测定法^[21]进一步测定不同施肥处理紫色土胶体的表面化学性质。由表 3 可见，N、LM、HM 处理均显著提高胶体表面电荷数量，HM 处理

表 2 不同施肥处理紫色土胶体主要矿物相对含量

Table 2 Relative contents of major minerals in purple soil colloids from different fertilization treatments

施肥处理	水云母	高岭石	蒙脱石	绿泥石	蛭石
Fertilization treatment	Hydratedmica/%	Kaolinite/%	Montmorillonite/%	Corundophilite/%	Vermiculite/%
CK	40	20	12	19	9
N	43	18	11	17	11
LM	43	19	9	18	11
HM	41	20	9	21	9

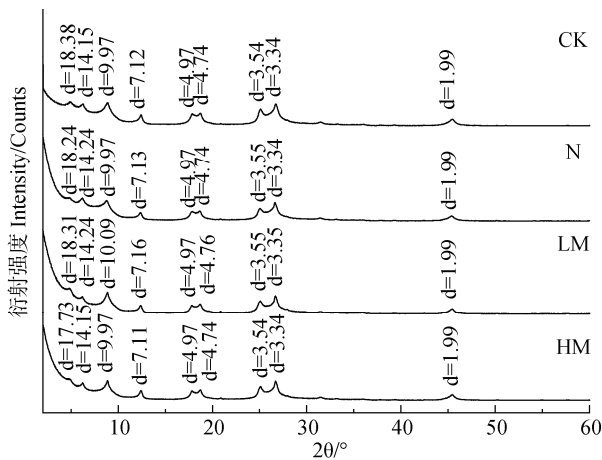


图 1 不同施肥处理紫色土胶体的 XRD 图谱

Fig. 1 X-ray diffraction patterns of purple soil colloids from different fertilization treatments

胶体表面电荷数量最多。N 处理对胶体比表面积影响不显著,而 LM、HM 处理显著增大胶体比表面积,有机质比例越高,比表面积增大越明显。表面电荷密度与电场强度成正比, N 处理显著提高紫色土胶体表面电荷密度和电场强度, LM、HM 处理则显著降低紫色土胶体表面电荷密度和电场强度。N 处理对表面电位影响不显著, LM、HM 处理则显著降低

胶体表面电位。综上, N 处理可显著提高胶体表面电荷密度和电场强度,从而增大胶粒间的静电排斥力, LM 和 HM 处理则反之,这对胶体的凝聚与分散将产生强烈影响。

2.2 不同施肥处理紫色土胶体凝聚过程

土壤胶体粒径分布指土壤中胶体颗粒大小范围及各粒径颗粒占比。不同施肥处理紫色土胶体有效粒径分布如图 2 所示, CK、N、LM、HM 处理紫色土胶体平均有效粒径分别为 220.7、201.3、207.1、232.5 nm,各施肥处理间胶体平均有效粒径较为相近。

不同施肥处理紫色土胶体在 NaNO₃、KNO₃、Mg(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂ 电解质中凝聚体有效粒径随时间而变化(图 3)。在较低电解质浓度时,凝聚体有效粒径表现为线性增长,其增长曲线分散性较强;在较高电解质浓度时,凝聚体有效粒径表现为幂函数增长,其增长曲线相互接近甚至重叠。给定电解质条件下,四种施肥处理凝聚体有效粒径随时间变化表现出一定差异。例如,在 100 mmol·L⁻¹ NaNO₃ 溶液中凝聚 30 min 时, CK、N、LM、HM 处理凝聚体粒径分别为 617.2、253.4、857.8、1

表 3 不同施肥处理紫色土胶体表面化学性质

Table 3 Surface chemical properties of purple soil colloids from different fertilization treatments

施肥处理	表面电荷数量	比表面积	表面电荷密度	表面电位	表面电场强度
Fertilization treatment	Surface charge number/ (cmol·kg ⁻¹)	Specific surface area/ (m ² ·g ⁻¹)	Surface charge density/ (C·m ⁻²)	Surface electric potential/mV	Electrostatic field strength of surface/ (10 ⁸ V·m ⁻¹)
CK	48.9±0.2c	425±19c	0.115±0.005b	-142±2c	1.28±0.06b
N	50.5±0.5b	401±16c	0.126±0.004a	-142±1c	1.40±0.06a
LM	51.9±0.2a	545±24b	0.0955±0.0040c	-139±1b	1.07±0.04c
HM	52.1±0.2a	601±13a	0.0867±0.0017d	-135±1a	0.979±0.017d

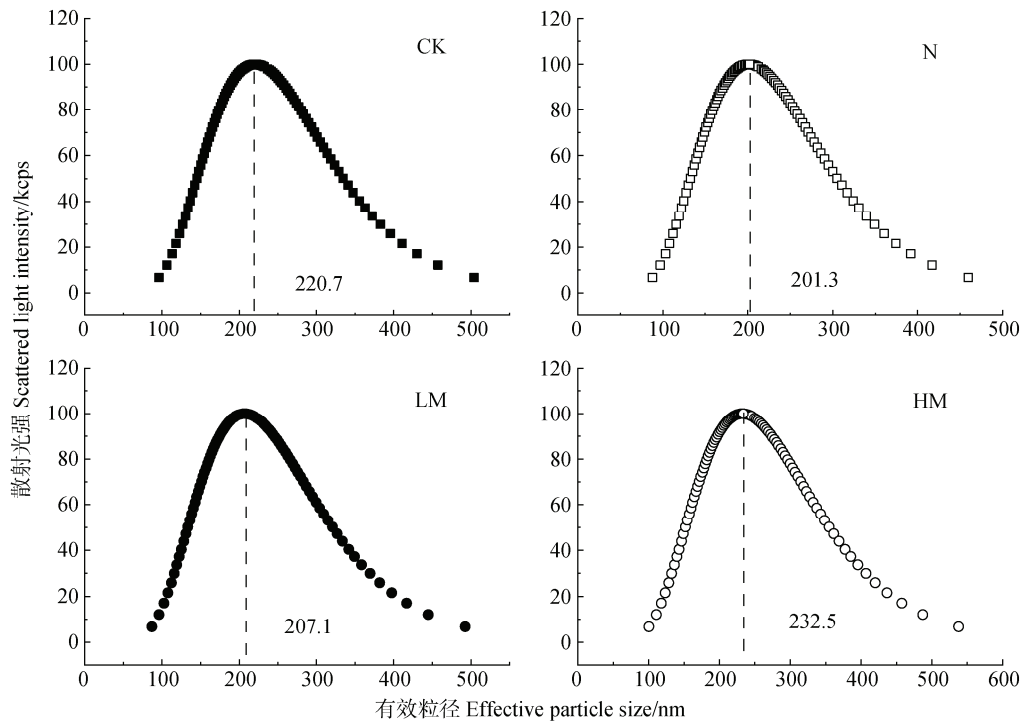


图 2 不同施肥处理紫色土胶体有效粒径分布

Fig. 2 Effective particle size distribution of purple soil colloids from different fertilization treatments

170.4 nm。总体而言，不同施肥处理凝聚体有效粒径随时间的增长由慢到快依次为：N 处理紫色土胶体、CK 处理紫色土胶体、LM 处理紫色土胶体、HM 处理紫色土胶体，说明 N 处理一定程度上抑制紫色土胶体凝聚，而 LM 和 HM 处理可以促进紫色土胶体凝聚，促进效果与有机肥替代量成正比。

在不同电解质溶液中，相同施肥处理凝聚体有效粒径随时间变化表现出一定差异，说明不同电解质对胶体凝聚过程影响力不同。例如，给定时间 30 min，HM 处理凝聚体粒径在 20 mmol·L⁻¹NaNO₃、KNO₃ 溶液中分别增长到 269.2、581.7 nm，在 1.0 mmol·L⁻¹Mg(NO₃)₂、Ca(NO₃)₂ 溶液中则分别增长到 453.5、520.5 nm。总体而言，四种电解质体系对相同施肥处理凝聚体粒径增长的影响力由小到大依次为：Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺。

将凝聚体粒径随时间变化数据代入式(1)，可得到各施肥处理紫色土胶体凝聚 TAAR 随电解质浓度变化(图 4)。当电解质浓度低于 CCC 值时，胶体凝聚为慢速 RLCA 机制；当电解质浓度高于 CCC 值时，胶体凝聚为快速 DLCA 机制。胶体凝聚速率对电解质浓度变化的响应度可通过 RLCA 阶段拟合直线的斜率反映。给定电解质条件下，不同施肥处

理紫色土胶体在 RLCA 阶段 TAAR 增长速率显著不同。例如，在 Na⁺ 体系中，RLCA 阶段 TAAR 增长速率由小到大依次为：N 处理紫色土胶体(0.120)、CK 处理紫色土胶体(0.180)、LM 处理紫色土胶体(0.523)、HM 处理紫色土胶体(0.587)。TAAR 增长速率序列因电解质各异，这是因为不同施肥处理对胶体凝聚过程影响复杂，且凝聚过程受多因素影响。总体而言，N 处理抑制胶体聚沉，LM、HM 处理对胶体聚沉的影响与二价离子和胶体组成物质间相互作用等有关。相同施肥处理紫色土胶体在不同电解质溶液中 TAAR 增长速率呈现出离子特异性效应，且 TAAR 对二价阳离子的响应度远大于一价阳离子。例如，LM 处理胶体在 RLCA 阶段 TAAR 增长速率由小到大依次为：Na⁺(0.578)、K⁺(2.11)、Mg²⁺(45.2)、Ca²⁺(51.1)。

不同施肥处理紫色土胶体在给定电解质条件下 CCC 值呈现出差异。例如，CK、N、LM、HM 处理紫色土胶体在 Na⁺ 体系中 CCC 值分别为 313、539、150、130 mmol·L⁻¹。给定电解质条件下，不同施肥处理胶体凝聚 CCC 值由高到低依次为：N 处理紫色土胶体、CK 处理紫色土胶体、LM 处理紫色土胶体、HM 处理紫色土胶体，这与凝聚体粒径随时间增长

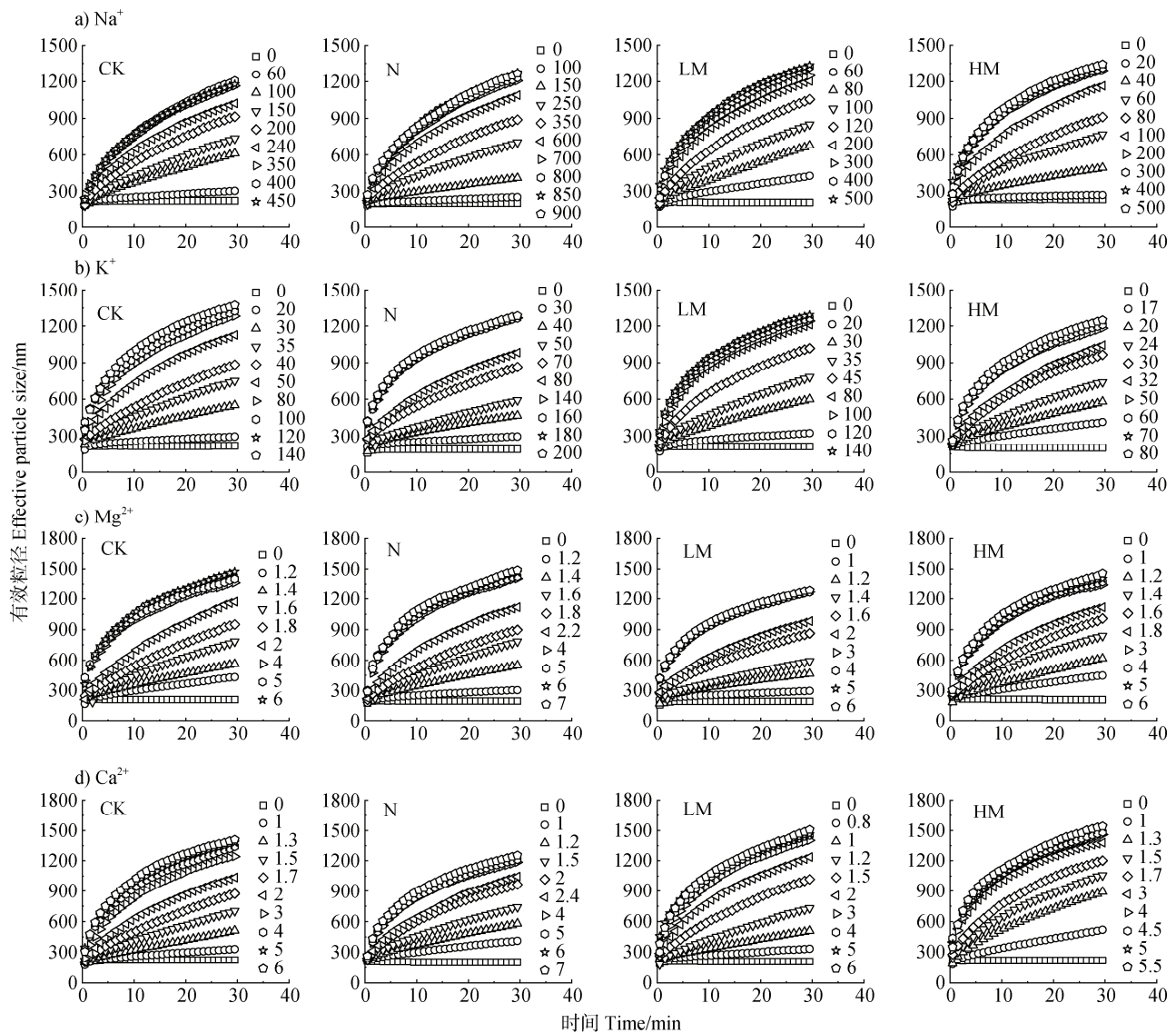


图3 不同施肥处理紫色土胶体在不同浓度 Na^+ (a)、 K^+ (b)、 Mg^{2+} (c)、 Ca^{2+} (d) 溶液中凝聚体有效粒径随时间的变化

Fig. 3 Variation in effective particle size of condensate from different fertilization treatments of purple soil colloids in different concentrations of Na^+ (a), K^+ (b), Mg^{2+} (c), Ca^{2+} (d) solutions with time

序列一致。这一结果说明 N 处理降低紫色土胶体聚沉能力, LM、HM 处理提高紫色土胶体聚沉能力。相同施肥处理胶体在不同电解质中的 CCC 值呈现出显著离子特异性效应, CCC 值由高到低依次为: Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 。例如, CK 处理紫色土胶体在 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 体系中 CCC 值分别为 313、56.7、2.58、2.37 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

2.3 紫色土胶体性质与其临界聚沉浓度相关性

为厘清紫色土胶体性质和凝聚过程间关系, 以探究施肥对紫色土胶体凝聚的影响机制, 对紫色土

胶体性质和其凝聚动力学指标进行相关性分析。不同施肥处理紫色土胶体表面电荷密度、表面电荷数量、比表面积、有机质含量与各胶体体系在电解质溶液中凝聚 CCC 值的相关性分析 (图 5) 表明, 在四种电解质体系中, 不同施肥处理紫色土胶体凝聚 CCC 值与胶体表面电荷密度的相关系数介于 0.8~1, 总体呈较强正相关, 紫色土胶体表面电荷密度增大时, CCC 值随之增大, 意味着胶体凝聚不易发生; 不同施肥处理紫色土胶体凝聚 CCC 值与胶体表面电荷数量的相关系数介于 -0.2~-0.6, 呈较弱负相

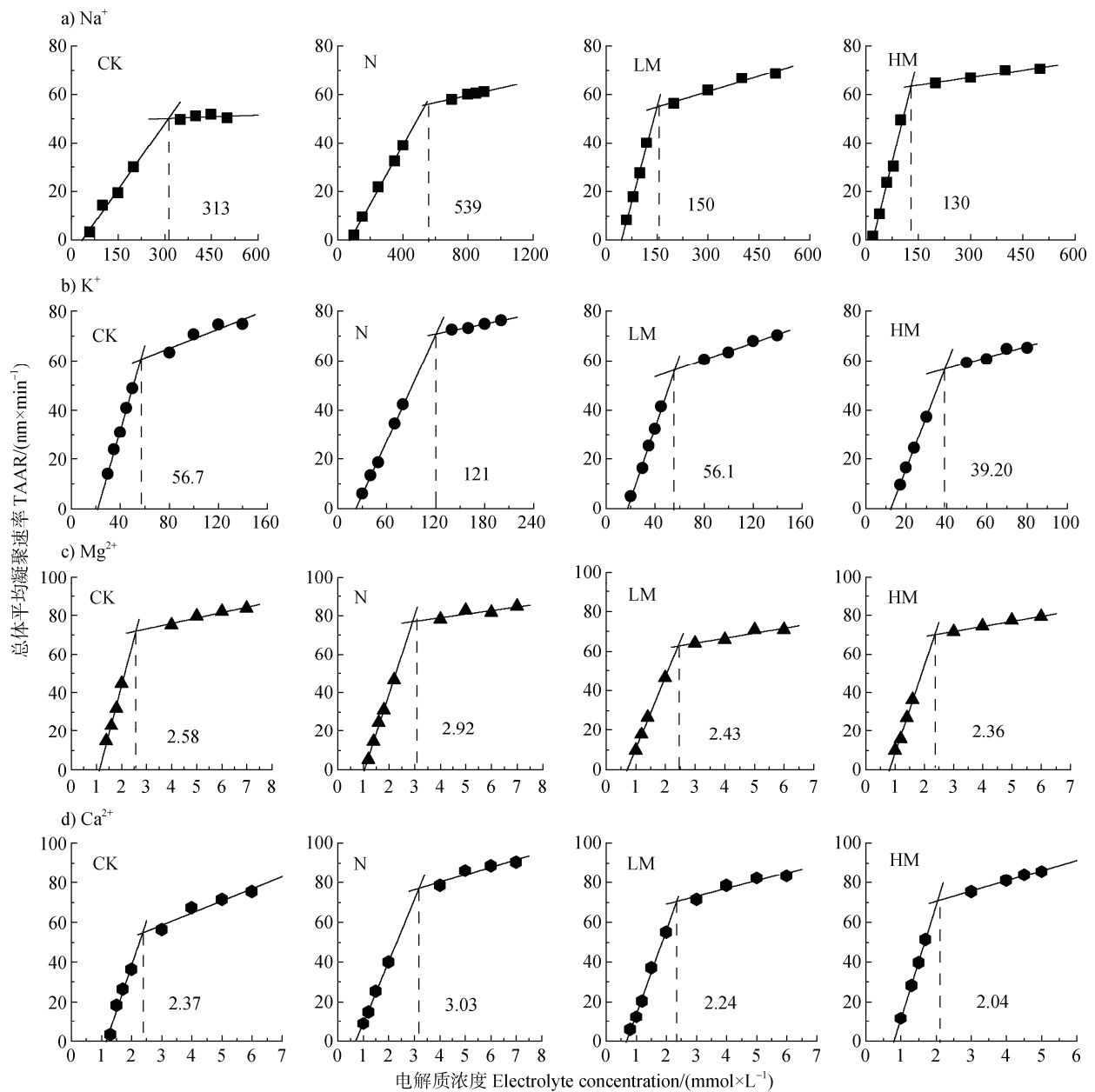
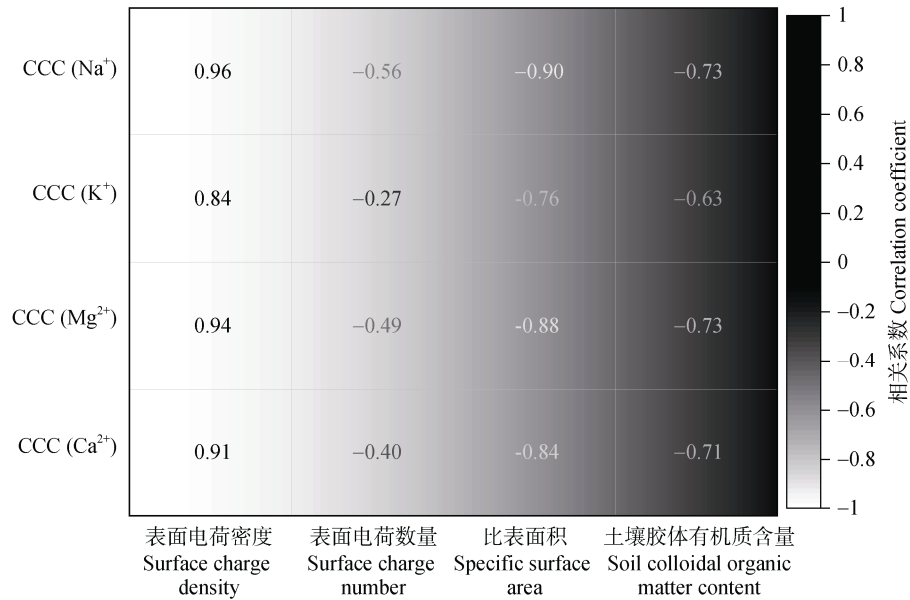


图 4 不同施肥处理紫色土胶体的总体平均凝聚速率随 Na^+ (a)、 K^+ (b)、 Mg^{2+} (c)、 Ca^{2+} (d) 电解质浓度的变化
 Fig. 4 Changes in the total average aggregation rate (TAAR) of purple soil colloids from different fertilization treatments with Na^+ (a), K^+ (b), Mg^{2+} (c), Ca^{2+} (d) electrolyte concentrations

关,意味着紫色土胶体凝聚 CCC 值受表面电荷数量直接影响较弱;不同施肥处理紫色土胶体凝聚 CCC 值与胶体比表面积、有机质含量的相关系数介于 $-0.6\sim-0.9$,紫色土胶体凝聚 CCC 值与胶体比表面积及有机质含量总体上呈较强负相关,紫色土胶体比表面积和有机质含量增大时,CCC 值随之减小。

综上,不同施肥处理紫色土胶体的 CCC 值与表面化学性质、有机质含量存在较强相关关系,说明施

肥处理通过影响紫色土胶体表面性质影响其凝聚过程。本研究中 N 处理显著提高紫色土胶体表面电荷密度和电场强度,导致胶体颗粒屏蔽电场能力减弱,胶体颗粒间静电斥力增强,抑制了胶体凝聚;LM 和 HM 处理紫色土胶体表面电荷密度和电场强度均低于 CK 处理和 N 处理,使得胶体屏蔽电场能力增强,颗粒间静电斥力减弱,从而促进了胶体颗粒碰撞凝聚,且其促进效果随有机替代比例升高而显著。



注: CCC (Na⁺): 紫色土胶体在 Na⁺体系中的 CCC 值; CCC (K⁺): 紫色土胶体在 K⁺体系中的 CCC 值; CCC (Mg²⁺): 紫色土胶体在 Mg²⁺体系中的 CCC 值; CCC (Ca²⁺): 紫色土胶体在 Ca²⁺体系中的 CCC 值。Note: CCC (Na⁺): CCC value of purple soil colloid in Na⁺ system; CCC (K⁺): CCC value of purple soil colloid in K⁺ system; CCC (Mg²⁺): CCC value of purple soil colloid in Mg²⁺ system; CCC (Ca²⁺): CCC value of purple soil colloid in Ca²⁺ system.

图 5 不同施肥处理紫色土胶体的临界聚沉浓度与表面化学性质及有机质含量的相关性

Fig. 5 Correlation analysis of critical coagulation concentration of purple soil colloids with surface chemical properties and organic matter content from different fertilization treatments

2.4 不同施肥处理紫色土胶体凝聚活化能

胶体凝聚活化能代表胶体颗粒间相互作用所需能量阈值^[23], 凝聚活化能越小, 胶体越容易凝聚。给定电解质条件下, 不同施肥处理紫色土胶体凝聚活化能变化如图 6 所示。对于 Na⁺和 K⁺, 不同施肥处理对紫色土胶体凝聚活化能影响顺序与 CCC 值一致, 由大到小依次为: N 处理紫色土胶体、CK 处理紫色土胶体、LM 处理紫色土胶体、HM 处理紫色土胶体。例如, CK、N、LM、HM 处理胶体在 100 mmol·L⁻¹Na⁺作用下凝聚活化能分别为 3.99×10³、6.68×10³、1.61×10³、0.78×10³ kJ·mol⁻¹。对于 Mg²⁺和 Ca²⁺, 不同施肥处理胶体凝聚活化能大小顺序仅在一定电解质浓度范围内与 CCC 值一致。例如, 在 Ca²⁺体系中, 当电解质浓度大于 1.6 mmol·L⁻¹时, 才会呈现出上述规律。

相同施肥处理紫色土胶体在不同电解质体系中凝聚活化能具有离子特异性效应。例如, LM 处理紫色土胶体在 50 mmol·L⁻¹Na⁺、K⁺体系中凝聚活化能分别为 7.75×10³、0.42×10³ kJ·mol⁻¹, 在 1.0 mmol·L⁻¹Mg²⁺、Ca²⁺体系中凝聚活化能分别为

4.43×10³、4.06×10³ kJ·mol⁻¹, 凝聚活化能离子特异性序列由高到低依次为: Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺, 与胶体 CCC 值序列一致。此外, 当电解质在低浓度范围时, 活化能呈现出明显下降趋势; 当电解质浓度逐渐升高时, 活化能下降趋势变得越来越平缓。

3 讨论

3.1 不同施肥处理对紫色土胶体性质及凝聚的影响

长期施肥可以通过改变土壤溶液化学性质, 促进土壤矿物中某些离子的释放或固定, 从而改变土壤矿物学性质^[24]。本研究的 XRD 结果表明, 不同施肥处理对紫色土胶体矿物类型及含量均没有明显影响, 其主要矿物类型包括水云母、绿泥石、蒙脱石、蛭石和高岭石, 含量由大到小依次为: 水云母、高岭石、绿泥石、蒙脱石、蛭石。施肥并未改变土壤胶体矿物类型及含量, 主要由于本研究培养时间短(60 d), 培养温度、湿度等环境条件温和且稳定, 尚未构成使土壤胶体黏土矿物发生转变的条件。不

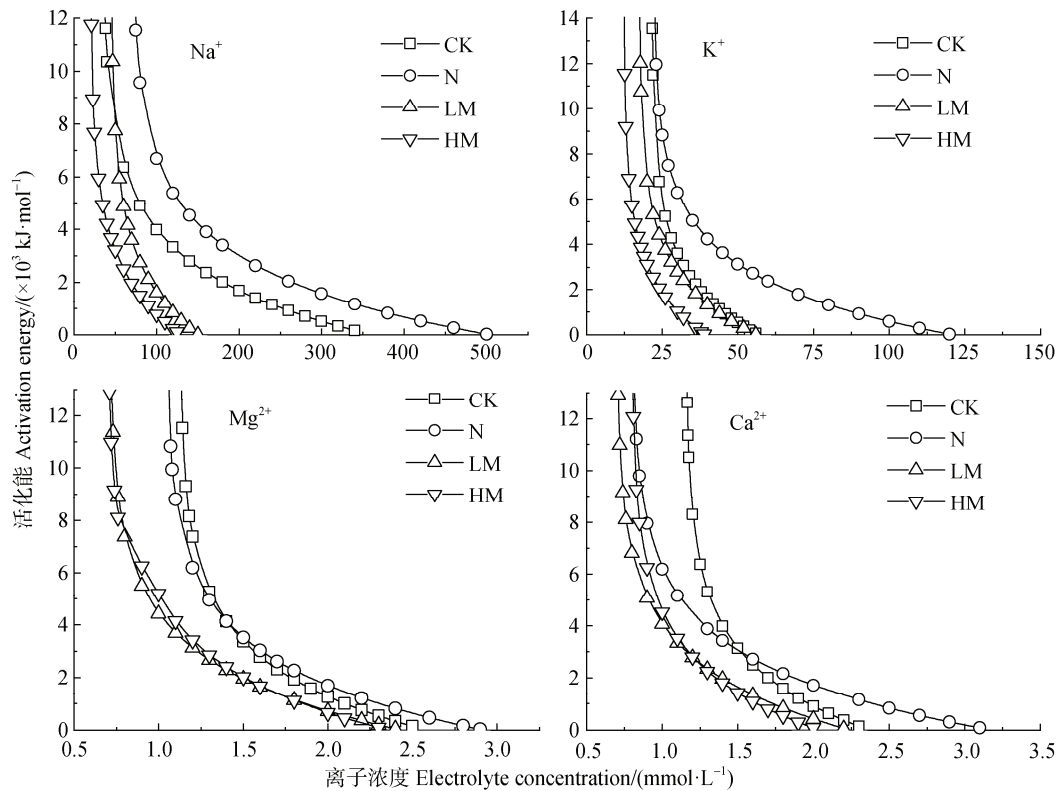


图 6 不同施肥处理紫色土胶体的凝聚活化能随电解质浓度的变化

Fig. 6 Variation of coagulation activation energy of purple soil colloids from different fertilization treatments with electrolyte concentration

同施肥处理紫色土胶体表面性质表现出一定的差异。LM 和 HM 处理较 N 处理更有利于增加紫色土胶体表面电荷数量，这是因为施用有机肥后土壤有机质含量上升，而土壤有机质通常带负电荷，有机质含量每提高 1%，负电荷量随之增加 $1 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ^[25]。N 处理显著提高胶体表面电荷密度和电场强度；LM 和 HM 处理主要通过增大胶体比表面积降低表面电荷密度和电场强度，其效果随着有机肥替代比例的提高而增强。有研究报道，腐殖质是土壤有机质的重要组成部分，其比表面积为 $800 \sim 900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ，是黏土矿物比表面积的 10 倍左右^[26]，因此施用有机肥能够增大土壤胶体比表面积。综上，不同施肥处理紫色土胶体表面性质的变化将对后续胶体凝聚动力学产生强烈影响。

综合分析不同施肥处理紫色土胶体凝聚体粒径随时间增长、总体平均凝聚速率 (TAAR) 和凝聚活化能随电解质浓度变化可以得出，N 处理一定程度上抑制紫色土胶体凝聚，LM、HM 处理对紫色土胶体的凝聚具有促进作用。根据 DLVO 理论^[6-7]，胶体颗粒间静电斥力和范德华引力共同决定着胶体凝聚

和分散，由于范德华引力只与颗粒间距离有关，因此不同施肥处理紫色土胶体在相同距离下净作用力大小主要与颗粒间静电斥力有关。静电斥力可以由胶体表面电化学性质表征，因此，不同施肥处理紫色土胶体凝聚动力学的差异是由紫色土胶体表面电化学性质变化引起的，尤其是表面电荷密度。表面电荷密度越高，颗粒间静电斥力越大，颗粒间净引力越小，阻碍了颗粒间碰撞，从而减弱胶体聚沉能力，否则反之。相关性分析表明，紫色土胶体的 CCC 值与表面电荷密度存在较强正相关，与比表面积、有机质含量存在较强负相关，进一步证明施肥可以通过改变土壤胶体性质影响其凝聚动力学。黄利玲^[27]研究指出，相比于对照，尿素以 $0.1 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 水平施入紫色土后，紫色土胶体表面电荷密度和电场强度显著提高。本研究中 N 处理也显著提高紫色土胶体表面电荷密度和电场强度，从而抑制胶体颗粒间碰撞凝聚。LM 和 HM 处理显著降低紫色土胶体表面电荷密度和电场强度，且有机肥比例越高，效果越明显。这使得紫色土胶体屏蔽电场能力增强，胶体颗粒间静电斥力减弱，促进胶体颗粒碰撞凝聚。胶体凝

聚能力的提高,有利于土壤团聚体稳定性提升,进而减轻水土流失^[28]。因此,单施尿素不利于紫色土壤团聚体结构稳定性,而适当比例有机肥替代部分尿素氮不仅可以提供充足的养分,还可以一定程度上保护土壤结构,是一种有利于土壤健康的施肥手段。

3.2 紫色土胶体凝聚的离子特异性效应

离子特异性效应影响土壤胶粒间的相互作用、土壤胶体稳定性、土壤水分运移、土壤颗粒以及污染物的迁移^[29]等。因此,研究土壤胶体凝聚的离子特异性效应具有重要的生态环境意义。相同施肥处理紫色土胶体在四种电解质溶液中的凝聚表现出离子特异性效应,四种电解质对凝聚体粒径增长的影响力由大到小依次为:Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺;凝聚活化能对四种电解质浓度变化的响应度由高到低依次为:Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺;胶体 CCC 值在四种电解质中由高到低依次为:Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺,这与已有研究结果相似^[8, 30]。Liu 等^[31]发现,胶体凝聚的离子特异性效应的重要原因是:胶体颗粒表面吸附阳离子的电子云构型在胶体表面强电场作用下发生改变,引发强烈的非经典极化效应,从而促使离子进一步靠近胶粒表面,使得离子屏蔽电场的能力高于其化合价。而不同离子产生的极化率不同,因此不同离子屏蔽电场、降低胶粒间静电斥力的能力存在差异,从而引发胶体凝聚中的离子特异性效应。通常情况下,同价态离子半径越大,中心原子对电子云束缚越小,离子越容易发生电子云构型的改变,越容易产生非经典极化作用。Na⁺、K⁺、Mg²⁺、Ca²⁺的离子半径分别为 0.098、0.133、0.094、0.056 nm^[32],因此,在一价阳离子体系中,胶体凝聚 CCC 值的离子特异性效应由高到低依次为:Na⁺、K⁺;在二价阳离子体系中,胶体凝聚 CCC 值的离子特异性效应由高到低依次为:Mg²⁺、Ca²⁺。紫色土胶体在二价阳离子体系中的 CCC 值远小于一价阳离子体系,这是因为二价阳离子会与胶体中含氧官能团形成特异性桥接,生成共价键^[33],从而更有利于胶体颗粒凝聚。此外,离子浓度在低水平范围内时,胶体有效粒径随时间增长更快,TAAR、活化能对离子浓度更敏感,说明离子浓度越低,离子极化率越高,离子与胶粒表面越容易发生相互作用,离子特异性效应越显著^[34-35]。

4 结 论

短期施肥对紫色土胶体矿物组成类型及含量无明显影响。不同施肥处理对紫色土胶体表面电化学性质存在影响:N 处理显著提高紫色土胶体表面电荷密度和电场强度;LM、HM 处理主要通过增大紫色土胶体比表面积降低表面电荷密度和电场强度。不同施肥处理紫色土胶体凝聚动力学存在差异:N 处理抑制紫色土胶体凝聚,LM、HM 处理促进紫色土胶体凝聚,促进效果与有机替代量成正比。相同施肥处理紫色土胶体的凝聚表现出离子特异性效应。不同施肥处理通过改变紫色土胶体性质影响土粒间相互作用力,进而影响胶体的凝聚与分散行为。N 处理紫色土 pH 下降最多,土壤有机质也略有降低,紫色土胶体凝聚被抑制,不利于土壤团聚体形成和稳定、增加了土壤随水流失风险;LM、HM 处理可同时提高紫色土肥力及紫色土胶体凝聚能力,有利于土壤团聚体形成与稳定、降低土壤水土流失风险,且 HM 处理效果更明显。研究结果为紫色土区域化肥减施、有机肥替代提供了重要理论依据。

参考文献 (References)

- [1] Hseung Y. Soil colloid[M]. Beijing: Science Press, 1983. [熊毅. 土壤胶体[M]. 北京: 科学出版社, 1983.]
- [2] Huang C Y. Soil science[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [3] Liu Z Y, Zhou M, Liao W F, et al. Fertilizer-holding performance of graphene on soil colloids based on double electric layer theory[J]. Materials, 2023, 16 (7): 2578.
- [4] Liu L M, Chen X W, Liang A Z, et al. Research progress on the mechanisms and influence factors of colloids and microplastic particles migration in agricultural soils[J]. Journal of Plant Nutrition and Fertilizers, 2023, 29 (9): 1713—1724. [刘立名, 陈学文, 梁爱珍, 等. 农田土壤胶体对微塑料颗粒迁移的影响及机制研究进展[J]. 植物营养与肥料学报, 2023, 29 (9): 1713—1724.]
- [5] 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.]
- [6] Verwey E J W. Theory of the stability of lyophobic colloids[J]. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1947, 51 (3): 631—636.

- [7] Smith A M, Borkovec M, Trefalt G. Forces between solid surfaces in aqueous electrolyte solutions[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, 275: 102078.
- [8] Zhang Y K, He A Z, Tian R, et al. Co-aggregation of mixture components of montmorillonite, kaolinite and humus[J]. *European Journal of Soil Science*, 2022, 73 (1): e13158.
- [9] Li Q Y, Tian R, Yang Q Y. Insight into mechanisms of heavy metal-induced natural clay aggregation[J]. *Applied Clay Science*, 2023, 231: 106746.
- [10] Wei X Y, Pan D Q, Xu Z, et al. Colloidal stability and correlated migration of illite in the aquatic environment: The roles of pH, temperature, multiple cations and humic acid[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 768: 144174.
- [11] Zhang Y K. Hofmeister Effects in different single/multi-components soil colloids aggregation[D]. Chongqing: Southwest University, 2022. [张烨坤. 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.]
- [12] Tao L, Wen X C, Li H, et al. Influence of manure fertilization on soil phosphorous retention and clay mineral transformation: Evidence from a 16-year long-term fertilization experiment[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 204: 106021.
- [13] Ren K L, Zuo Y, Kou Q, et al. Comparative study on colloidal aggregation kinetics of brown earth under long-term fertilization[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2024, 61 (2): 484—494. [任凯璐, 左研, 寇琪, 等. 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.]
- [14] Xu Y, Li Y S, Liu X B, et al. Long-term fertilizer application alters acidification rate and acid-neutralizing capacity in corn and soybean rotational/continuous cropping systems of mollisol field[J]. *Soils*, 2024, 56 (4): 750—759. [徐影, 李彦生, 刘晓冰, 等. 长期施肥改变玉米大豆轮作/连作黑土农田酸化速率和酸中和容量[J]. *土壤*, 2024, 56 (4): 750—759.]
- [15] 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.
- [16] Zhang H L, Zhang Y, Wang D, et al. Heavy metal accumulation and assessment of potential ecological risk caused by soil pH changes in different types of purple soils in southwest China[J]. *Environmental Science*, 2024, 45 (4): 2440—2449. [张海琳, 张雨, 王顶, 等. 西南不同类型紫色土 pH 变化、重金属累积与潜在生态风险评估[J]. *环境科学*, 2024, 45 (4): 2440—2449.]
- [17] Xie J, Wang D, Chen Y X, et al. Neutral purple soil acidification and mineralogical property changes due to long-term urea application in southwest China[J]. *Soil and Tillage Research*, 2024, 244: 106227.
- [18] Li C P, Li X, Wang X, et al. Effect of the nitrogen fertilization on cation release of the purple mudstone and acid buffering capacity of its weathering products[J]. *Journal of Southwest University: Natural Science*, 2024, 46 (11): 138—152. [李春培, 李雪, 汪璇, 等. 氮肥对紫色泥岩风化产物酸缓冲容量的影响[J]. *西南大学学报: 自然科学版*, 2024, 46 (11): 138—152.]
- [19] Agriculture and Rural Affairs Commission of Tongliang District, Chongqing Municipality. Notice of Chongqing Tongliang district agricultural and rural affairs commission on forwarding the guiding opinions on scientific fertilization of major crops in Chongqing municipality (2023 edition) [EB/OL]. https://www.cqstl.gov.cn/bm/qnyncw_71113/zwgk_70831/zcwj/qtgw_70838/202304/t20230419_11893170.html (2023-04-14) [2024-9-29]. [重庆市铜梁区农业农村委员会. 重庆市铜梁区农业农村委员会关于转发重庆市主要农作物科学施肥指导意见 (2023 版) 的通知 [EB/OL]. https://www.cqstl.gov.cn/bm/qnyncw_71113/zwgk_70831/zcwj/qtgw_70838/202304/t20230419_11893170.html (2023-04-14) [2024-9-29].]
- [20] Zhang G L, Gong Z T. Soil survey laboratory methods[M]. Beijing: Science Press, 2012. [张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.]
- [21] Li H, Hou J, Liu X M, et al. Combined determination of specific surface area and surface charge properties of charged particles from a single experiment[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75 (6): 2128—2135.
- [22] Lu J G. Soil geology[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1977. [陆景冈. 土壤地质学[M]. 北京: 地质出版社, 1977.]
- [23] Tang J, Zhu X, Liu X T, et al. Hofmeister effects of 2: 1 and 1: 1 clay minerals in agglomeration: A comparative study[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (2): 381—391. [唐嘉, 朱曦, 刘秀婷, 等. 2: 1 和 1: 1 型黏土矿物胶体凝聚中 Hofmeister 效应的比较研究[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (2): 381—391.]
- [24] Huang C, Meng S, Tan W, et al. Regional differences in mineral weathering characteristics of zonal soils under intensive agriculture[J]. *Applied Clay Science*, 2021, 215: 106336.
- [25] Zu Y G, Li R, Wang W J, et al. Soil organic and inorganic carbon contents in relation to soil physicochemical properties in northeastern China[J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2011, 31 (18): 5207—5216. [祖元刚, 李冉, 王文杰, 等. 我国东北土壤有机碳、无机碳含量与土壤理化性质的相关性[J]. *生态学报*, 2011, 31 (18): 5207—5216.]
- [26] Ding W Q, He J H, Liu X M, et al. Effect of organic

- matter on aggregation of soil colloidal particles in water bodies of Three Gorge Reservoir region[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31 (4): 166—171. [丁武泉, 何家洪, 刘新敏, 等. 有机质对三峡库区水体中土壤胶体颗粒凝聚影响机制研究[J]. *水土保持学报*, 2017, 31 (4): 166—171.]
- [27] Huang L L. Study on the influence of nitrogen fertilization on purpli soil acidification and surface electrochemical properties[D]. Chongqing: Southwest University, 2012. [黄利玲. 氮肥施用对紫色土酸化及表面电化学性质的影响研究[D]. 重庆: 西南大学, 2012.]
- [28] Qiu M, Pei X J, Zhang R J, et al. Vegetation restoration affects soil erosion processes by altering the soil net force[J]. *Catena*, 2025, 251: 108823.
- [29] 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.
- [30] Tian R, Liu X M, Gao X D, et al. Observation of specific ion effects in humus aggregation process[J]. *Pedosphere*, 2021, 31 (5): 736—745.
- [31] Liu X M, Li H, Li R, et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions: General origin of Hofmeister effects[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5047.
- [32] 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.
- [33] Liu Y J, Hu Y B, Yang C, et al. Aggregation kinetics of UV irradiated nanoplastics in aquatic environments[J]. *Water Research*, 2019, 163: 114870.
- [34] Das M R, Borah J M, Kunz W, et al. Ion specificity of the zeta potential of α -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the α -alumina-water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 344 (2): 482—491.
- [35] Yu W Y, Du N, Gu Y T, et al. Specific ion effects on the colloidal stability of layered double hydroxide single-layer nanosheets[J]. *Langmuir*, 2020, 36 (23): 6557—6568.

(责任编辑: 卢 萍)