

ISSN 0564-3929

Acta Pedologica Sinica 土壤学报

Turang Xuebao



中国土壤学会 主办
科学出版社 出版

2015

第52卷 第6期

Vol.52 No.6



土壤学报

(Turang Xuebao)



第 52 卷 第 6 期 2015 年 11 月

目 次

综述与评论

- 耕地地力评价指标体系构建中的问题与分析逻辑····· 赵彦锋 程道全 陈杰等 (1197)
 蚯蚓对土壤温室气体排放的影响及机制研究进展····· 卢明珠 吕宪国 管强等 (1209)

研究论文

- 高寒山区地形序列土壤有机碳和无机碳垂直分布特征及其影响因素····· 杨帆 黄来明 李德成等 (1226)
 中国中、东部典型县域土壤与地表水体多样性的粒度效应及关联性····· 任圆圆 张学雷 (1237)
 渭北台塬区耕地土壤速效养分时空变异特征····· 于洋 赵业婷 常庆瑞 (1251)
 黄河三角洲土壤含水量状况的高光谱估测与遥感反演····· 李萍 赵庚星 高明秀等 (1262)
 干湿交替对黄土崩解速度的影响····· 王健 马璠 张鹏辉等 (1273)
 晋陕蒙接壤区露天矿层状土壤水分入渗特征与模拟····· 吴奇凡 樊军 杨晓莉等 (1280)
 旱作褐土中氧化铁的厌氧还原与光合型亚铁氧化特征····· 孙丽蓉 王旭刚 徐晓峰等 (1291)
 流动电位法研究高岭石胶体对包铝石英砂zeta电位的影响····· 李忠意 徐仁扣 (1301)
 近10年中国大陆主要粮食作物氮肥利用率分析····· 于飞 施卫明 (1311)
 太行山山麓平原30年间土壤养分与供肥能力变化····· 刘建玲 贾可 廖文华等 (1325)
 亚热带丘陵小流域土壤碳氮磷生态计量特征的空间分异性····· 杨文 周脚根 王美慧等 (1336)
 塔里木盆地北缘绿洲土壤化学计量特征····· 李红林 贡璐 朱美玲等 (1345)
 东北平原土壤硒分布特征及影响因素····· 戴慧敏 宫传东 董北等 (1356)
 浙江南部亚热带森林土壤植硅体碳的研究····· 林维雷 应雨骐 姜培坤等 (1365)
 土壤非多次叠加污染对蚯蚓的毒性效应····· 马静静 钱新春 张伟等 (1374)
 有机肥对黄瓜枯萎病的防治效果及防病机理研究····· 赵丽娅 李文庆 唐龙翔等 (1383)
 滴灌枸杞对龟裂碱土几种酶活性的改良效应····· 张体彬 康跃虎 万书勤等 (1392)
 石羊河流域中下游浅层地温变化及其对气温变化的响应····· 杨晓玲 丁文魁 马中华等 (1401)
 高放废物处置库预选场址包气带土壤渗透性研究····· 李杰彪 苏锐 周志超等 (1412)

研究简报

- 基于TM数据的黑土有机质含量空间格局反演研究····· 宋金红 吴景贵 赵欣宇等 (1422)
 陕西省玉米土壤肥力与施肥效应评估····· 单燕 李水利 李茹等 (1430)
 宇宙射线土壤水分观测方法在黄土高原草地植被的应用····· 赵纯 袁国富 刘晓等 (1438)

信息

- 《土壤学报》入选“2015期刊数字影响力100强”····· (1437)

封面图片：滴灌枸杞改良龟裂碱土重度盐碱荒地（由张体彬提供）

DOI: 10.11766/trxb201503160128

流动电位法研究高岭石胶体对包铝石英砂 zeta 电位的影响*

李忠意^{1, 2} 徐仁扣^{1†}

(1 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京 210008)

(2 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 为探讨采用流动电位法表征带电颗粒间相互作用的可行性, 采用自制的流动电位测量装置测定了高岭石胶体流经包铝石英砂时 zeta 电位的变化 ($\Delta\zeta$), 研究高岭石与包铝石英砂之间的作用程度, 考察了包铝程度、介质离子强度和离子种类对带电颗粒之间相互作用的影响。结果表明, 可采用流动电位法表征不同尺寸的异电荷颗粒间的相互作用。随着石英砂表面包铝程度的增加和介质离子强度的降低, 包铝石英砂的 $\Delta\zeta$ 增加, 说明其与高岭石之间的作用程度增加。含低价态离子的溶液中高岭石胶体与包铝石英砂的作用程度大于其在含有高价离子的溶液中。采用经典的 DLVO 理论计算得到的高岭石胶体与包铝石英砂间的作用能可以很好地解释高岭石对包铝石英砂表面电化学性质的影响, 两种异电荷颗粒间的静电引力大小是决定高岭石与包铝石英砂间作用程度的关键因素。在静电力的作用下, 高岭石通过电荷屏蔽作用和双电层重叠作用改变包铝石英砂的 zeta 电位。高岭石与包铝石英砂间的静电引力越大, 高岭石对包铝石英砂表面电化学性质的影响越大。

关键词 高岭石; 包铝石英砂; 流动电位; zeta 电位; 静电引力

中图分类号 S153.2 **文献标识码** A

土壤具有多孔结构, 土壤溶液在土壤空隙中流动。在土壤溶液中存在大量胶体或纳米级的小颗粒, 这些小颗粒有的是土壤中自然存在的黏土矿物、氧化物或微生物, 有的是人类活动产生的工农业废弃物, 如人工纳米颗粒、病毒^[1-4]。随着土壤溶液的流动, 这些小颗粒会在土壤孔隙中迁移或滞留^[5]。由于土壤和小颗粒表面均带有电荷, 当小颗粒流经土体表面或沉降在土壤表面时带电颗粒间会发生相互作用^[6]。这种相互作用涉及双电层重叠作用和电荷屏蔽作用^[7-9]。所以, 小颗粒在土壤孔隙中的运移会对土壤或植物根系的表面电化学性质产生影响, 如影响离子在土壤表面的分布, 从而影响土体对土壤溶液中离子的吸附、植物对养分离子的吸收以及污染物在土壤中的迁移^[10]。因此, 研究颗粒在迁移过程中对土体表面电化学性质的影

响具有重要科学意义。但是以往的研究往往只关注颗粒自身在迁移过程中的性质变化和移动情况, 而忽略了颗粒迁移对土体性质的影响^[11-12]。所以本研究的目的是探究微小带电颗粒在运移过程中对大尺寸带电物体表面电化学性质的影响。

Zeta 电位 (Zeta potential, ζ) 是指带电物体在电解质溶液中发生动电现象时剪切面处的电位。由于 zeta 电位受带电物体表面电化学性质和溶液环境条件影响, 因此常用 zeta 电位来表征带电物体的表面电化学特征^[13-14]。当小的带电颗粒流经或沉降在大尺寸带电物体表面时, 会对大尺寸带电物体的 zeta 电位产生影响。因此, 可以采用电解质溶液和含微小颗粒的胶体悬液分别流经大尺寸带电物体时 zeta 电位的差值来表征微小颗粒对大尺寸带电物体表面电化学性质的影响^[9]。大尺寸带电物体的

* 国家自然科学基金项目 (41230855) 资助

† 通讯作者, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

作者简介: 李忠意 (1987—), 男, 博士研究生, 主要从事土壤表面电化学研究

收稿日期: 2015-03-16; 收到修改稿日期: 2015-07-24

zeta电位可采用流动电位法测定^[15]。流动电位现象是指电解质溶液在外力作用下流过带电表面产生电位差的现象^[16]。流动电位法是一个动态的测量过程,可以原位测量微小颗粒在运移过程中对大尺寸带电物体zeta的影响。目前的文献中尚未发现有类似的研究报道。本研究中微小带电颗粒选用表面带净负电荷的高岭石胶体,大尺寸带电物体选用包铝石英砂。

1 材料与方 法

1.1 流动电位测量装置

关于流动电位的产生原理和测量方法已有大

量的研究报道^[17-19]。自制的流动电位测量装置如图1所示,包铝石英砂填充在测量室中,储液箱中的电解质溶液或高岭石胶体悬液在泵的驱动下流过样品室。当体系稳定时,采用Ag/AgCl电极测量包铝石英砂两端产生的流动电位,采用Pt电极测量包铝石英砂的总电阻,采用液压计测量包铝石英砂两端的压力差。将所测得的参数代入Helmholtz-Smoluchowski方程便可计算得到包铝石英砂的zeta电位^[20]。

1.2 包铝石英砂和高岭石胶体的制备

石英砂购自国药集团化学试剂有限公司,粒径大小为0.42~0.85 mm。石英砂的前处理为:在0.01 mol L⁻¹ NaOH中超声0.5 h后用去离子水洗

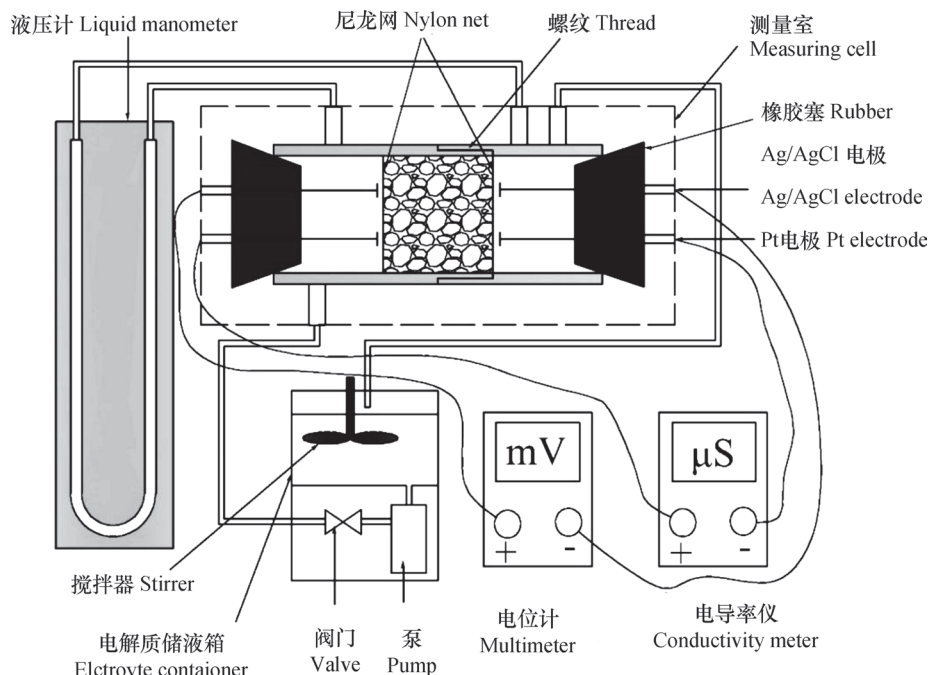


图1 流动电位测量装置示意图

Fig. 1 Schema of the streaming potential measurement

净,再在0.01 mol L⁻¹ HCl中超声0.5 h后用去离子水洗净,最后在105 ℃下烘干^[1]。氢氧化铝包被石英砂的制备方法参见文献[21]:称取500 g石英砂于500 ml结晶皿中,加入100 ml 309.6 g L⁻¹的AlCl₃·6H₂O溶液,再加入100 mL 153.8 g L⁻¹的NaOH溶液,搅拌均匀后在105 ℃下烘干。将烘干后的包被物进行电渗析处理以去除干扰离子。最后将纯化好的包铝石英砂在105 ℃下烘干后备用。包铝石英砂的Al含量采用浓HCl溶解ICP-AES测定,包铝石英砂的Al含量为0.99g kg⁻¹。包被物的表面

形态和元素组成采用SEM-EDX测定(LEO 1530 VP,德国)。用X射线衍射法(XRD)分析包被物的结晶形态(RigakuUltima IV,日本)。包铝石英砂在不同pH电解质溶液中的zeta电位采用流动电位法测定,支持电解质为0.1 mmol L⁻¹的NaCl溶液。

高岭石购自广西北海高岭科技有限公司。采用沉降法提取粒径小于2 μm的高岭石胶体^[22]。将提取得到的高岭石胶体采用电渗析纯化后再采用红外灯烘干并过100目筛备用。高岭石胶体的结晶度

采用XRD测定，高岭石胶体的zeta电位和粒径分别采用电泳法和动态光散射测定（ZetaPlus，布鲁克海文仪器公司，美国）。

1.3 试验设计

高岭石胶体悬液的浓度为 2 mg L^{-1} 。通过将不同质量的包铝石英砂与未包铝石英砂进行混合以获得不同的铝包被程度的石英砂。实验设置三个包铝石英砂处理，包铝石英砂/石英砂的质量比分别为： $4.0 \text{ g}/0.0 \text{ g}$ 、 $3.5 \text{ g}/0.5 \text{ g}$ 和 $3.0 \text{ g}/1.0 \text{ g}$ ，对应铝包被程度的Al含量分别为 0.99 g kg^{-1} 、 0.87 g kg^{-1} 、 0.74 g kg^{-1} ，支持电解质溶液为pH 6.1的 0.1 mmol L^{-1} NaCl。当研究不同离子强度对高岭石与包铝石英砂相互作用的影响时，NaCl浓度分别为： 0.02 、 0.1 、 0.5 和 2.5 mmol L^{-1} 。当研究不同离子种类对高岭石与包铝石英砂相互作用的影响时，所选用的溶液为 0.1 mmol L^{-1} 的NaCl、 Na_2SO_4 、 MgCl_2 、 MgSO_4 和HCl，pH分别为6.1、6.3、5.8、5.7和4.1。同时

$$\Phi_{EDL} = \pi \epsilon r_p \left\{ 2\varphi_1 \varphi_2 \ln \left[\frac{1 + \exp(-\kappa h)}{1 - \exp(-\kappa h)} \right] + (\varphi_1^2 + \varphi_2^2) \ln [1 - \exp(-2\kappa h)] \right\} \quad (2)$$

式中， ϵ 为介电常数， $6.933 \times 10^{-10} \text{ F m}^{-1}$ ； φ_1 和 φ_2 为包铝石英砂和高岭石的表面电位，计算中用zeta电位替代，V； κ 为Debye长度的倒数， m^{-1} ，计算公式为：

$$\kappa = \left(\frac{e^2}{\epsilon k T} \sum n_{i0} z_i^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

表1 不同离子浓度和不同种类电解质溶液中高岭石胶体的水合半径和 κ 值

电解质种类及浓度 Type and concentration of electrolyte (mmol L^{-1})		高岭石半径 Kaolinite radius (nm)		电解质种类及浓度 Type and concentration of electrolyte (mmol L^{-1})		高岭石半径 Kaolinite radius (nm)	
		κ (10^7 m^{-1})				κ (10^7 m^{-1})	
NaCl	0.02	335	1.47	Na_2SO_4	0.1	335	3.29
	0.1	345	3.29	MgCl_2	0.1	358	5.69
	0.5	336	7.35	MgSO_4	0.1	350	6.58
	2.5	341	16.4	HCl	0.1	403	3.29

所有实验设置3次重复，采用SPSS 17.0进行数据处理和统计。

2 结果与讨论

2.1 包铝石英砂和高岭石的基本性质

SEM-EDX结果可以看出石英砂颗粒表面包被

测定包铝石英砂在不含高岭石胶体的纯电解质溶液中的zeta电位作对照。

1.4 数据处理

包铝石英砂在电解质溶液中的zeta电位 (ζ) 减去包铝石英砂在高岭石悬液中的zeta电位 (ζ') 的差值 ($\Delta\zeta$) 来表征高岭石胶体对包铝石英砂zeta电位的改变程度。采用DLVO理论计算高岭石与包铝石英砂之间的总作用能，总作用能为范德华力 (Van der Waals interaction, Φ_{vdW}) 和静电力 (Electrostatic interaction, Φ_{EDL}) 作用能的总和。范德华力的计算公式为^[23]：

$$\Phi_{vdW} = \frac{Ar_p}{6h} \left[1 + \frac{h}{2r_p + h} + \frac{h}{r_p} \ln \left(\frac{h}{2r_p + h} \right) \right] \quad (1)$$

式中， A 为Hamaker常数， $1 \times 10^{-20} \text{ J}$ ； r_p 为高岭石胶体的水合半径，m； h 为高岭石与包铝石英砂间的距离，nm。静电力的计算公式为^[24]：

式中， e 为电子电量 ($1.6 \times 10^{-20} \text{ J}$)； n_{i0} 为离子 i 在本体溶液中的浓度； z_i 为离子 i 的价数； k 为Boltzmann常数 ($1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)； T 为温度。

总作用能计算中所需的不同离子浓度和不同种类电解质溶液中高岭石胶体的水合半径和 κ 数值如表1所示。

了铝氧化物颗粒 (图2)。包铝石英砂的结晶形态通过XRD鉴定为结晶态的假一水软铝石和三羟铝石 (图3)。当在石英砂表面包被铝氧化物后，包铝石英砂在不同pH电解质溶液中的zeta电位均往正值方向移动 (图4)，包铝石英砂的等电点 (Isoelectric point, IEP) 为8.03。当溶液pH小于IEP时，包铝石英砂表面-OH由于质子化作用而带

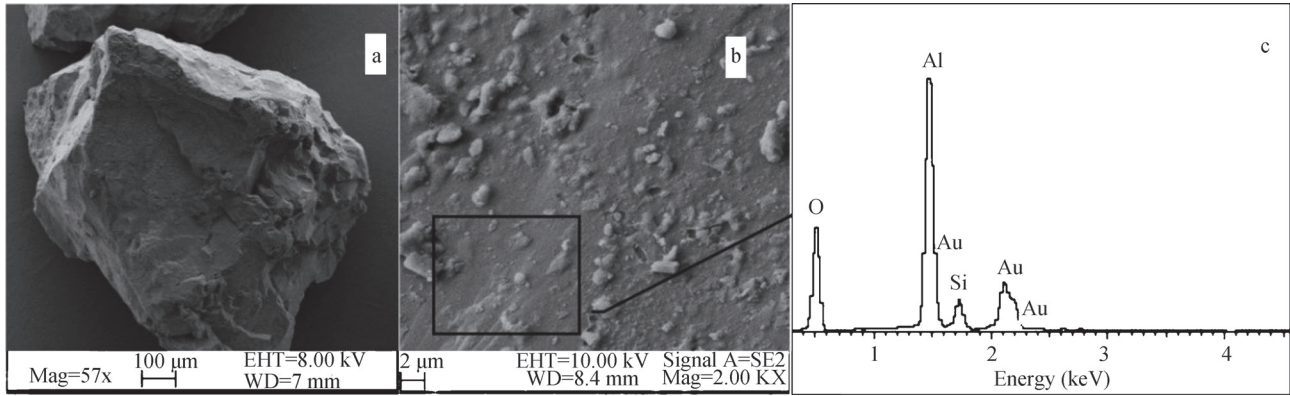


图2 石英砂 (a) 和包铝石英砂 (b) 的扫描电镜图及包铝石英砂的EDX能谱图 (c)

Fig. 2 SEM images of quartz (a) and Al oxide coated quartz (b), and EDX spectrum of Al oxide coated quartz (c)

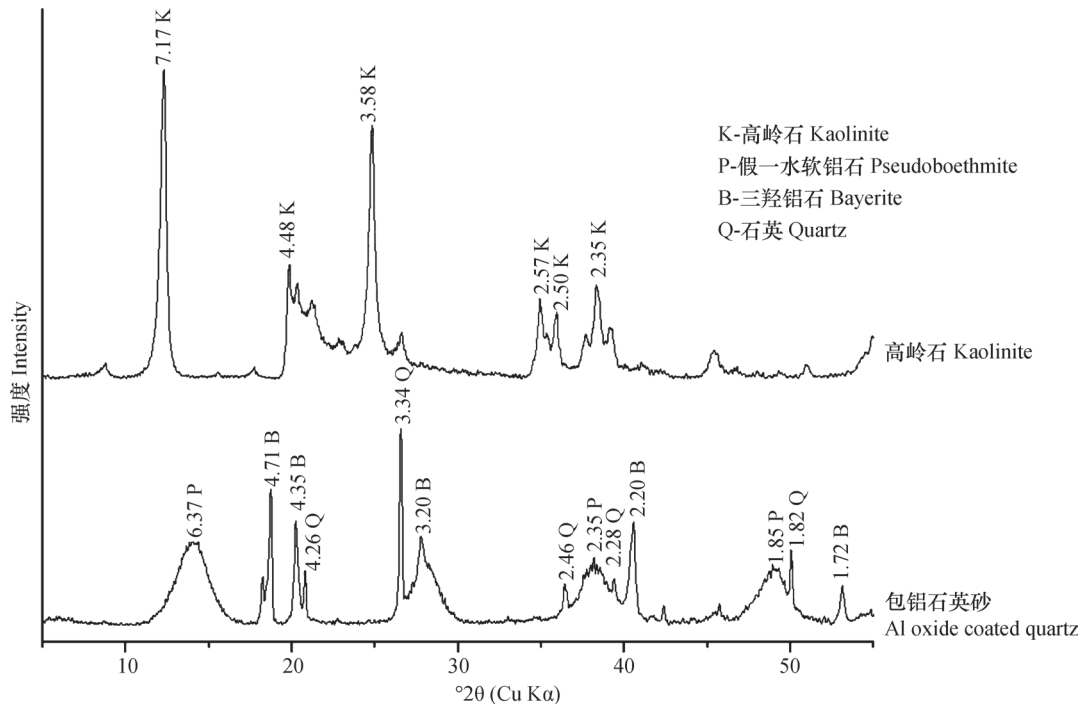


图3 高岭石和包铝石英砂的XRD图谱

Fig. 3 X-ray diffraction spectra of kaolinite and Al oxide coated quartz

正电荷。因此在本研究的溶液条件下，包铝石英砂表面带正电荷。XRD结果表明高岭石结晶良好（图3）。在一般的pH条件下（3.5~9.5），高岭石胶体的zeta电位为负值，表明其表面带负电荷（图5）。

2.2 包铝度对高岭石与包铝石英砂相互作用的影响

NaCl溶液和高岭石胶体悬液分别流经不同铝包被程度的包铝石英砂时的zeta电位如图6所示。在NaCl溶液中，不同包被度的包铝石英砂的zeta电位均为正值，但随着包铝程度的降低，包铝石

英砂的zeta电位数降低。说明通过在包铝石英砂中混入一定比例的石英砂以降低铝包被程度的方法可以减小包铝石英砂的表面正电荷量。高岭石胶体悬液中，各铝包被程度处理中包铝石英砂的zeta电位相对于在纯电解质溶液中均有一定程度的降低（图6），当铝包被程度从0.99 g kg⁻¹降低至0.74 g kg⁻¹时，高岭石使包铝石英砂的zeta电位改变量从8.8 ± 4.0 mV降低至6.8 ± 4.1 mV。这些结果说明，高岭石与包铝石英砂的相互作用使包铝石英砂zeta电位减小，且影响程度随石英砂表面铝包被程

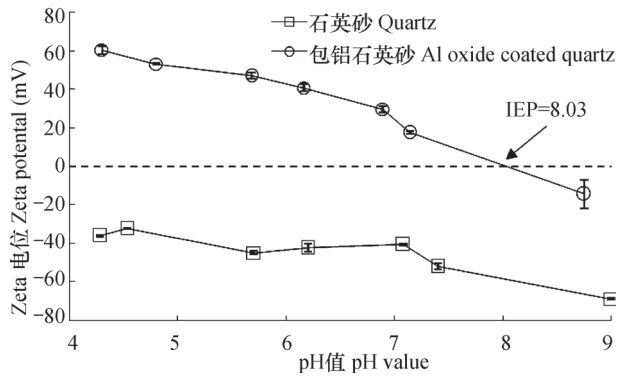


图4 流动电位法测得石英砂和包铝石英砂在不同pH的电解质溶液中的zeta电位

Fig. 4 Zeta potentials of quartz and Al oxide coated quartz in electrolyte different in pH measured with streaming potential method (0.1 mmol L⁻¹ NaCl solution was used as supporting electrolyte)

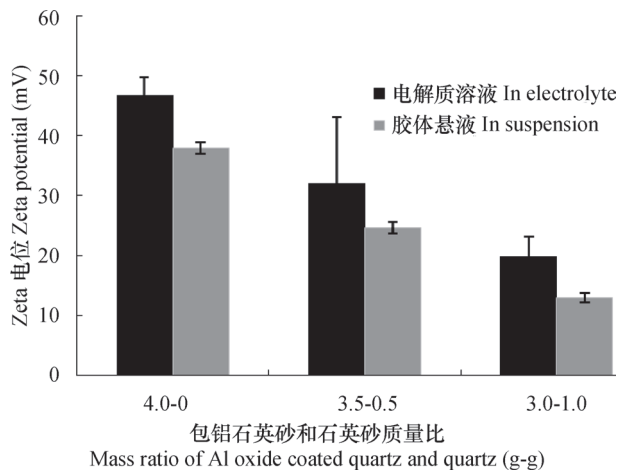


图6 不同铝包被程度的石英砂在电解质溶液和高岭石胶体悬液中的zeta电位

Fig. 6 Zeta potentials of Al oxide coated quartz different in Al coating degree in 0.1 mmol L⁻¹ NaCl with and without kaolinite colloids

度的增加而增加。

依据经典的DLVO理论计算得到不同铝包被程度下包铝石英砂与高岭石胶体间的总作用能为负值，表现出净吸引力。在同一距离下，随着铝包被程度的增加，包铝石英砂与高岭石之间的总作用能绝对值越大（图7）。这是由于包铝石英砂表面带正电荷，高岭石胶体颗粒表面带负电荷，所以高岭石与包铝石英砂之间存在静电引力。一部分高岭石胶体会受静电引力的作用或包铝石英砂表面粗糙度的影响沉降在包铝石英砂表面从而对包铝石英砂的正电荷产生电荷屏蔽作用而降低其表面正电荷量。

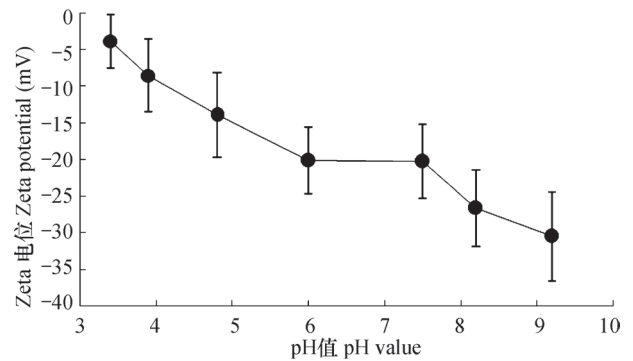


图5 电泳法测得高岭石胶体在不同pH的电解质溶液中的zeta电位

Fig. 5 Zeta potentials of kaolinite in electrolyte different in pH measured with electrophoresis (0.1 mmol L⁻¹ NaCl solution was used as supporting electrolyte)

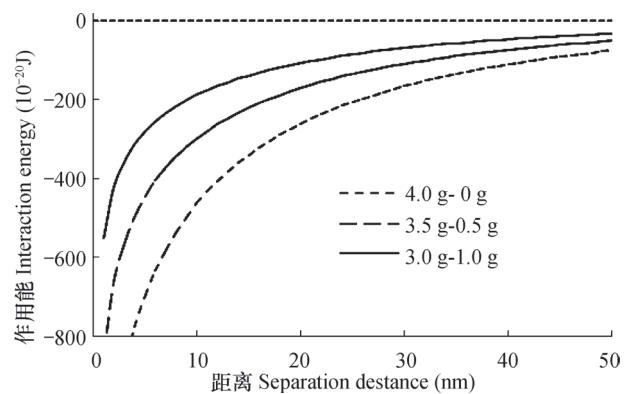


图7 不同铝包被程度的石英砂与高岭石间的作用能随颗粒间距离的变化

Fig. 7 Variation of interaction energy between Al oxide coated quartz different in Al coating degree and kaolinite with distance between the two particles

另一部分高岭石胶体在电解质溶液的驱动下会流经包铝石英砂的表面而不会产生沉降，但会在静电引力作用下靠近包铝石英砂的表面，这样就会产生高岭石与包铝石英砂间的双电层重叠作用。因此，高岭石在迁移过程中可通过电荷屏蔽和双电层重叠两种方式对包铝石英砂的表面电化学性质产生影响。随着铝包被程度的增加，高岭石和包铝石英砂之间的引力增强，更多的高岭石胶体会沉降在包铝石英砂表面或会与包铝石英砂发生双电层的重叠作用，从而降低包铝石英砂的表面正电荷量。

2.3 离子强度对高岭石与包铝石英砂相互作用的影响

从图8可以看出，包铝石英砂和高岭石胶体的zeta电位绝对值均随着离子强度的增加而降低，与理论预期相一致。图9为不同离子强度下高岭石胶体悬液流经包铝石英砂时zeta电位与对照体系的差值。结果表明zeta电位的差值随体系离子强度的增加显著减小，当NaCl溶液的浓度从0.02 mmol L⁻¹升高至2.5 mmol L⁻¹时， $\Delta\zeta$ 从11.1 ± 2.0 mV降低至4.9 ± 2.1 mV。说明高岭石与包铝石英砂之间的作用程度随体系离子强度增加而减小。不同离子强度下高岭石与包铝石英砂之间的总作用能的绝对值也随离子强度增加而减小（图10），与zeta电位的变

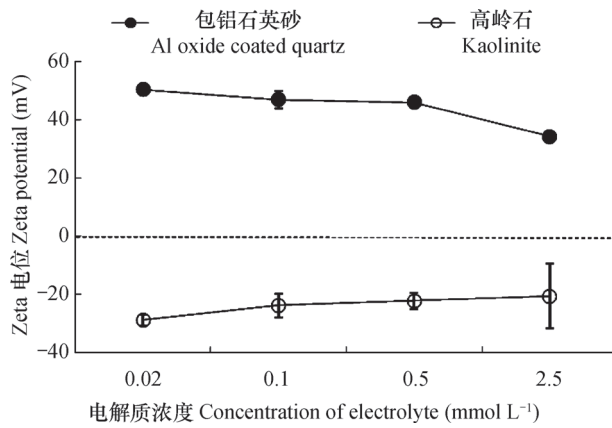


图8 电解质浓度对包铝石英砂和高岭石zeta电位的影响
Fig. 8 Effects of electrolyte concentration on zeta potentials of Al oxide coated quartz and kaolinite

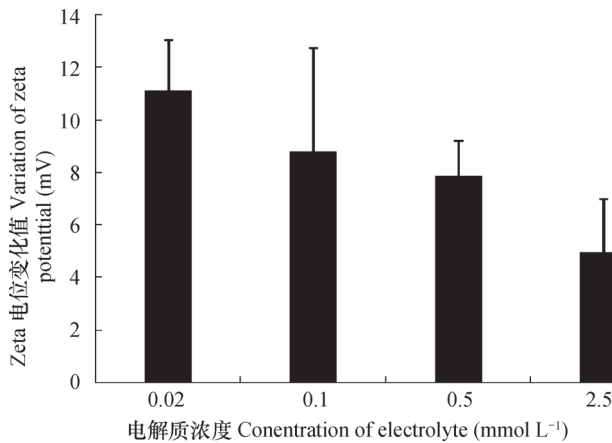


图9 不同离子强度下高岭石胶体与包铝石英砂相互作用导致的zeta电位的改变量
Fig. 9 Change in zeta potentials caused by the interaction between Al oxide coated quartz and kaolinite colloid as affected by ionic strength

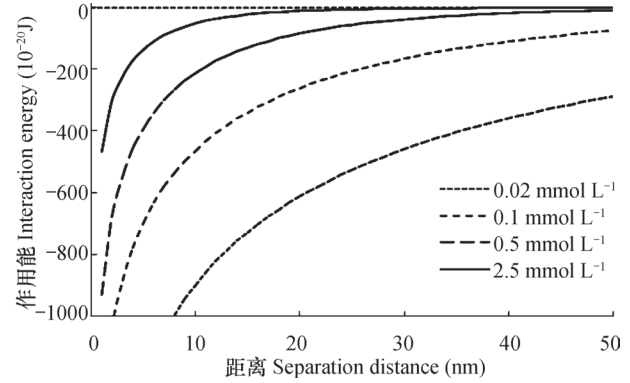


图10 不同浓度NaCl溶液中包铝石英砂与高岭石间的作用能随颗粒间距离的变化
Fig. 10 Variation of interaction energy between Al oxide coated quartz and kaolinite with distance between the two particles at various NaCl concentrations

化一致。随着离子强度的增加，双电层厚度变薄，包铝石英砂所带的正电荷量和高岭石所带的负电荷量均降低，使两种异电荷之间的静电引力降低，高岭石对包铝石英砂表面电荷的屏蔽作用和带电颗粒间的双电层重叠程度均下降。所以，随着离子强度增加，高岭石在迁移过程中对包铝石英砂的影响减小。

2.4 离子种类对高岭石与包铝石英砂相互作用的影响

图11所示的是包铝石英砂和高岭石在4种电解质溶液和HCl中的zeta电位。包铝石英砂zeta电位的大小顺序为：HCl > NaCl ≈ MgCl₂ > Na₂SO₄ ≈ MgSO₄。由于包铝石英砂表面带正电荷，在静电力的作用下，阴离子对包铝石英砂zeta电位的影响要大于阳离子。所以当溶液中阴离子相同时，不同阳离子间包铝石英砂的zeta电位差异不大。而当阳离子相同时，随着溶液中阴离子价数的升高，包铝石英砂的zeta电位降低。由于包铝石英砂的表面电荷源于-OH的质子化和去质子化，所以H⁺是其决定电位离子。在0.1 mmol L⁻¹的HCl溶液中，大量的H⁺使包铝石英砂表面的-OH质子化而带大量正电荷，导致zeta电位最高。高岭石胶体在4种电解质溶液和HCl中zeta电位的绝对值大小顺序为：NaCl ≈ Na₂SO₄ > HCl > MgCl₂ ≈ MgSO₄。由于高岭石表面带负电荷，所以表现出与包铝石英砂相反的规律，阳离子对高岭石zeta电位的影响更大。高岭石的表面电荷部分来自-OH的质子化和去质子化，所以在HCl溶液中质子化作用使高岭石的负电荷量有所降低。

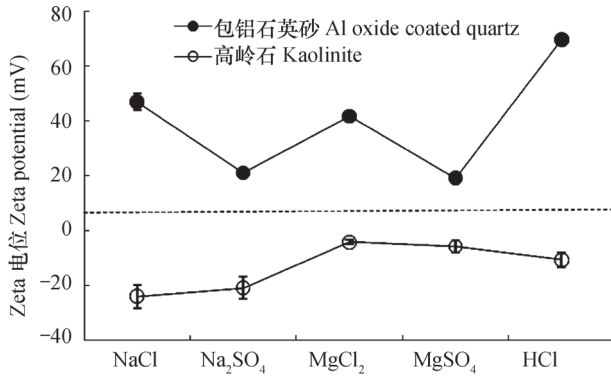


图11 4种不同电解质和HCl中包铝石英砂和高岭石的zeta电位 (溶液浓度为0.1 mmol L⁻¹)

Fig. 11 Zeta potentials of Al oxide coated quartz and kaolinite in 4 different kinds of electrolytes and HCl (concentration of the solutions was 0.1 mmol L⁻¹)

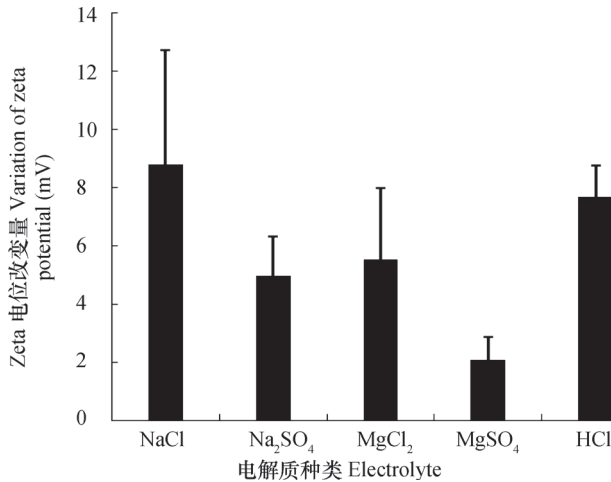


图12 4种电解质溶液和HCl中高岭石胶体对包铝石英砂zeta电位的影响 (高岭石胶体浓度为0.2 mg L⁻¹)

Fig. 12 Effect of kaolinite colloid on zeta potentials of Al oxide coated quartz in 4 different kinds of electrolytes and HCl (The concentration of kaolinite was 0.2 mg L⁻¹)

铝石英砂均具有较高的净负电荷和正电荷量，二者具有更高的静电引力作用。在高引力的作用下，更多的高岭石胶体颗粒会沉降在包铝石英砂表面对其电荷产生屏蔽作用，或者在二者相对移动的过程中，高岭石与包铝石英砂的双电层发生更强烈的重叠作用。无论这两种途径谁占优势，其最终结果均会改变包铝石英砂的表面电化学性质。可以看出，在其他条件一致的情况下，静电力是影响高岭石胶体对包铝石英砂zeta电位改变程度的关键因素。

高岭石胶体流经包铝石英砂表面对包铝石英砂zeta影响的大小顺序为：NaCl ≈ HCl > Na₂SO₄ ≈ MgCl₂ > MgSO₄ (图12)。在含二价离子电解质溶液中包铝石英砂zeta电位的改变量要小于含一价离子的电解质溶液。如在MgSO₄溶液中包铝石英砂的Δζ为2.1 ± 0.8 mV，而在NaCl溶液中包铝石英砂的Δζ为8.8 ± 4.0 mV。基于DLVO理论计算得到的高岭石与包铝石英砂在不同溶液中的作用能可以解释上述结果。图13中，高岭石与包铝石英砂之间的吸引力在NaCl和HCl溶液中最大，其次为Na₂SO₄和MgCl₂溶液，最低的是在MgSO₄溶液中。在含高价离子的电解质溶液中，高岭石表面的净负电荷量和包铝石英砂表面的净正电荷量均较低，所以这两种异电荷颗粒间的静电引力较低，具有较小的作用能。而在含低价离子的电解质溶液中，高岭石和包

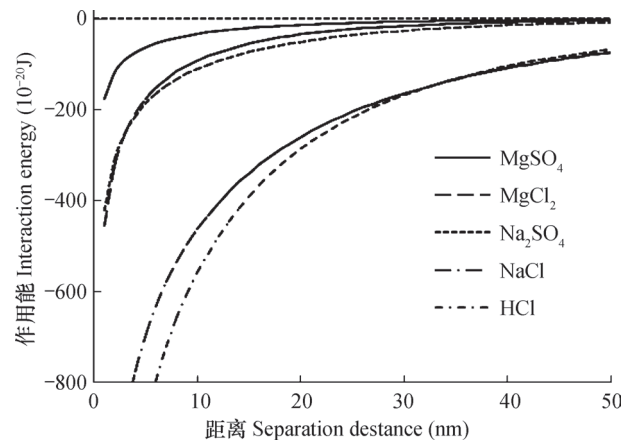


图13 4种电解质和HCl中包铝石英砂与高岭石间的作用能随颗粒间距离的变化

Fig. 13 Variation of interaction energy between Al oxide coated quartz and kaolite with distance between the two particles in 4 different kinds of electrolytes and HCl (The concentration of solutions was 0.1 mmol L⁻¹)

3 结 论

高岭石胶体在包铝石英砂多孔介质中迁移时会通过电荷屏蔽作用和双电层重叠作用对包铝石英砂的表面电化学性质产生影响。通过流动电位法测得包铝石英砂的Δζ可原位表征各种条件下高岭石对包铝石英砂表面电化学性质的影响程度。其他条件一定时，随着铝包被程度增加和支持电解质溶液离子强度的降低，包铝石英砂的Δζ增加，高岭石对包铝石英砂的表面电化学性质影响增强。含高价

态离子的溶液中包铝石英砂的 $\Delta\zeta$ 低于含有低价离子的溶液中,所以高岭石对包铝石英砂表面电化学性质的影响在含低价离子的电解质溶液中更显著。采用经典的DLVO理论计算得到的高岭石胶体与包铝石英砂间的作用能可以很好地解释高岭石对包铝石英砂表面电化学性质的影响,两种异电荷颗粒间的静电引力大小是决定高岭石与包铝石英砂间作用程度的关键因素。流动电位法可用于原位表征微小带电颗粒对大尺寸物体表面电化学性质的影响。为进一步研究胶体或纳米颗粒在土体或多孔介质中的迁移和絮凝,土壤团聚体的稳定性提供了一种新颖的方法。土壤圈是地球生态系统的核心部分,研究土体内部带电颗粒间的相互作用对农业生产和环境保护有重要意义。本研究结果也为进一步研究土壤中带电颗粒间相互作用对养分离子在根土界面的分布、土壤的保肥能力和污染物在土壤中的滞留和共迁移方面具有一定的指导意义。

参考文献

- [1] Zhou D M, Wang D J, Cang L, et al. Transport and re-entrainment of soil colloids in saturated packed column: effects of pH and ionic strength. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11 (3) : 491—503
- [2] Kapetas L, Ngwenya B T, MacDonald A M, et al. Thermodynamic and kinetic controls on cotransport of *pantoea agglomerans* cells and Zn through clean and iron oxide coated sand columns. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46 (24) : 13193—13201
- [3] Klaine S J, Alvarez P J J, Batley G E, et al. Nanomaterials in the environment: Behavior, fate, bioavailability, and effects. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2008, 27 (9) : 1825—1851
- [4] Lin K, Peng Y, Huang X, et al. Transformation of bisphenol A by manganese oxide-coated sand. *Environmental Science and Pollution Research*, 2013, 20 (3) : 1461—1467
- [5] Sagee O, Dror I, Berkowitz B. Transport of silver nanoparticles (AgNPs) in soil. *Chemosphere*, 2012, 88 (5) : 670—675
- [6] Song L, Johnson P R, Elimelech M. Kinetics of colloid deposition onto heterogeneously charged surfaces in porous media. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28 (6) : 1164—1171
- [7] Hou T, Xu R K, Tiwari D, et al. Interaction between electrical double layers of soil colloids and Fe/Al oxides in suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 310 (2) : 670—674
- [8] Hou T, Xu R K, Zhao A Z. Interaction between electric double layers of kaolinite and Fe/Al oxides in suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2007, 297 (1/3) : 91—94
- [9] Li S Z, Xu R K. Electrical double layers' interaction between oppositely charged particles as related to surface charge density and ionic strength. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 326 (3) : 157—161
- [10] Wang Y P, Xu R K, Li J Y. Effect of Fe/Al oxides on desorption of Cd²⁺ from soils and minerals as related to diffuse layer overlapping. *Soil Research*, 2011, 49 (3) : 231—237
- [11] Johnson P R, Sun N, Elimelech M. Colloid transport in geochemically heterogeneous porous media: modeling and measurements. *Environmental Science and Technology*, 1996, 30 (11) : 3284—3293
- [12] Wang D J, Bradford S A, Paradelo M, et al. Facilitated transport of copper with hydroxyapatite nanoparticles in saturated sand. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, 76 (2) : 375—388
- [13] Lanteri Y, Fievet P, Déon S, et al. Electrokinetic characterization of hollow fibers by streaming current, streaming potential and electric conductance. *Journal of Membrane Science*, 2012, 411/412: 193—200
- [14] Déon S, Fievet P, Doubad C O. Tangential streaming potential/current measurements for the characterization of composite membranes. *Journal of Membrane Science*, 2012, 423/424: 413—421
- [15] Mouhoumed E I, Szymczyk A, Schäfer A, et al. Physico-chemical characterization of polyamide NF/RO membranes: Insight from streaming current measurements. *Journal of Membrane Science*, 2014, 461: 130—138
- [16] Li Z Y, Li J Y, Xu R K, et al. Measurements of the streaming potential of clay soils from tropical and subtropical regions using self-made apparatus. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, 21 (17) : 10461—10469
- [17] Hunter R J. *Zeta potential in colloid science: Principles and applications*. London: Academic Press, 1981
- [18] Li Z Y, Liu Y, Xu R K, et al. Zeta potential at the root surfaces of rice characterized by streaming potential measurements. *Plant and Soil*, 2015, 386 (1/) : 237—250
- [19] Elimelech M, Chen W H, Waypa J J. Measuring the zeta (electrokinetic) potential of reverse osmosis membranes by a streaming potential analyzer.

- Desalination, 1994, 95 (3): 269—286
- [20] 李忠意, 徐仁扣. 采用自制流动电位装置测定包铁石英砂的 ζ 电位. 土壤学报, 2014, 51 (3): 513—519. Li Z Y, Xu R K. Measuring ζ potential of Fe hydroxide-coated quartz with a homemade streaming potential device (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2014, 51 (3): 513—519
- [21] Wang D J, Bradford S A, Harvey R W, et al. Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand. Environmental Science and Technology, 2012, 46 (5): 2738—2745
- [22] 熊毅. 土壤胶体: 土壤胶体研究法. 北京: 科学出版社, 1985. Hseung Y. Soil colloids: Research method on soil colloids (In Chinese). Beijing: Science Press, 1985
- [23] Grasso D, Subramaniam K, Butkus M, et al. A review of non-DLVO interactions in environmental colloidal systems. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, 2002, 1 (1): 17—38
- [24] Hogg R, Healy T W, Fuerstenau D W. Mutual coagulation of colloidal dispersions. Transactions of the Faraday Society, 1966, 62: 1638—1651

STUDY ON EFFECT OF KAOLINITE COLLOIDS ON ZETA POTENTIAL OF AL OXIDE COATED QUARTZ WITH STREAMING POTENTIAL METHOD

Li Zhongyi^{1, 2} Xu Renkou^{1*}

(1 State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

(2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract To evaluate feasibility of using streaming potential method to characterize interactions between charged particles, change in zeta potential of Al oxide coated quartz ($\Delta\zeta$) induced by colloidal kaolinite was measured with a self-made streaming potential apparatus in studying extent of the interaction between kaolinite and Al oxide coated quartz. The study also covered effects of Al oxide coating degree of quartz, ionic strength and ionic species of supporting electrolyte on the interaction between Al oxide coated quartz and kaolinite colloids. Results show that it is feasible to use the streaming potential method to characterize interactions between oppositely charged particles different in size. When kaolinite suspension flowed through the porous Al oxide coated quartz package, the interaction between oppositely charged particles led to change of zeta potential, which increased with rising Al oxide coating degree and declining ionic strength of electrolyte. These findings suggest that the increase in interaction between the oppositely charged particles with rising Al oxide coating degree may be attributed to the increase in positive charge on the Al oxide coated quartz and the decrease in ionic strength of the electrolyte as a result of the decrease in diffuse layers on the particles. The interaction between kaolinite and Al oxide coated quartz was stronger in the solution containing monovalent ions than in the solution containing divalent ions, causing greater change in zeta potential of Al oxide coated quartz in the former environment. The interaction energy between kaolinite and Al oxide coated quartz can be calculated with the equation derived from the classic DLVO theory. The obtained data could be used to explain the effect of kaolinite on the electrochemical properties at the interface of kaolinite/Al oxide coated quartz. The electrostatic attraction force between the oppositely charged particles was the key factor influencing the interaction between kaolinite and Al oxide coated quartz. Under the effect of electrostatic attraction force, kaolinite induced change in zeta potential of the Al oxide coated quartz through its effect of physical masking when depositing on Al oxide coated quartz and the overlapping of the diffuse layers of electrical double layers on the oppositely charged particles. The higher electrostatic attraction between kaolinite and Al oxide coated

quartz, the stronger the influence of kaolinite on the electrochemical properties of the interface. Therefore, the streaming potential method can be used to characterize the interaction between charged particles. The findings in this study may be of some fundamental significance to the studies on the effects of micro-particles on surface electrochemical properties of the bulk soil or other large-scale porous materials during the migration process of colloidal particles and on strategies to reduce soil erosion in tropical and subtropical regions.

Key words Kaolinite; Al oxide coated quartz; Streaming potential; Zeta potential; Electrostatic attraction force

(责任编辑: 陈德明)

CONTENTS

Reviews and Comments

- Problems and analytical logic in building cultivated land productivity evaluation index system..... Zhao Yanfeng, Cheng Daoquan, Chen Jie, et al. (1207)
 Advancement in study on effect of earthworm on greenhouse gas emission in soil and its mechanism Lu Mingzhu, Lü Xianguo, Guan Qiang, et al. (1224)

Research Articles

- Vertical distributions of soil organic and inorganic carbon and their controls along toposequences in an alpine region Yang Fan, Huang Laiming, Li Decheng, et al. (1235)
 Effect of grain size on and correlation analysis of pedodiversity and surface water body diversity in counties typical of Central and East China Ren Yuanyuan, Zhang Xuelei (1249)
 Spatial-temporal variability of soil readily available nutrients in cultivated land of Weibei Tableland Area Yu Yang, Zhao Yeting, Chang Qingrui (1260)
 Hyperspectral estimation and remote sensing retrieval of soil water regime in the Yellow River Delta Li Ping, Zhao Gengxing, Gao Mingxiu, et al. (1271)
 Effect of wet-dry alternation on loess disintegration rate Wang Jian, Ma Fan, Zhang Penghui, et al. (1278)
 Experiment and simulation of infiltration from layered soils in open pit mine in Jin-Shaan-Meng adjacent region Wu Qifan, Fan Jun, Yang Xiaoli, et al. (1289)
 Anaerobic redox of iron oxides and photosynthetic oxidation of ferrous iron in upland cinnamon soils Sun Lirong, Wang Xugang, Xu Xiaofeng, et al. (1299)
 Study on effect of kaolinite colloids on zeta potential of Al oxide coated quartz with streaming potential method Li Zhongyi, Xu Renkou (1309)
 Nitrogen use efficiencies of major grain crops in China in recent 10 years Yu Fei, Shi Weiming (1324)
 Changes of soil nutrients and supply capacities in the piedmont plain of Taihang Mountain during the period of 1978–2008 Liu Jianling, Jia Ke, Liao Wenhua, et al. (1334)
 Spatial variation of ecological stoichiometry of soil C, N and P in a small hilly watershed in subtropics of China Yang Wen, Zhou Jiaogen, Wang Meihui, et al. (1343)
 Stoichiometric characteristics of soil in an oasis on northern edge of Tarim Basin, China Li Honglin, Gong Lu, Zhu Meiling, et al. (1354)
 Distribution of soil selenium in the Northeast China Plain and its influencing factors Dai Huimin, Gong Chuandong, Dong Bei, et al. (1364)
 Study on phytolith-occluded organic carbon in soil of subtropical forest of southern Zhejiang Lin Weilei, Ying Yuqi, Jiang Peikun, et al. (1372)
 Toxic effect of multiple-time overlying pollution of Phe in soil on *Eisenia fetida* Ma Jingjing, Qian Xinchun, Zhang Wei, et al. (1381)
 Effect of organic manure on cucumber Fusarium wilt control and its mechanism Zhao Liya, Li Wenqing, Tang Longxiang, et al. (1390)
 Ameliorative effect of cropping *Lycium barbarum* L. with drip irrigation on soil enzymes activities in takyric solonetz Zhang Tibin, Kang Yaohu, Wan Shuqin, et al. (1399)
 Change in shallow soil temperature and its response to change in air temperature in middle and lower reaches of Shiyang River Basin Yang Xiaoling, Ding Wenkui, Ma Zhonghua, et al. (1410)
 Soil permeability of aeration zone in Xinchang-Xiangyangshan - a preselected site for high level radioactive waste disposal Li Jiebiao, Su Rui, Zhou Zhichao, et al. (1420)

Research Notes

- Inversion of spatial pattern of organic matter contents in black soil based on TM data Song Jinhong, Wu Jinggui, Zhao Xinyu, et al. (1429)
 Analysis of soil fertility and fertilizer efficiency of maize field in Shaanxi Shan Yan, Li Shuili, Li Ru, et al. (1437)
 Application of cosmic-ray method to soil moisture measurement of grassland in the Loess Plateau Zhao Chun, Yuan Guofu, Liu Xiao, et al. (1444)

Cover Picture: Reclamation of a highly saline-sodic wasteland of takyric solonetz while cropping *Lycium barbarum* L. with drip irrigation (by Zhang Tibin)

《土壤学报》编辑委员会

主 编: 史学正

执行编委: (按姓氏笔画为序)

丁维新	巨晓棠	王敬国	王朝辉	史 舟	宇万太	朱永官
李永涛	李芳柏	李保国	李 航	吴金水	沈其荣	张玉龙
张甘霖	张福锁	陈德明	邵明安	杨劲松	杨明义	杨林章
林先贵	依艳丽	周东美	周健民	金继运	逢焕成	胡 锋
施卫明	骆永明	赵小敏	贾仲君	徐国华	徐明岗	徐建明
崔中利	常志州	黄巧云	章明奎	蒋 新	彭新华	雷 梅
窦 森	廖宗文	蔡祖聪	蔡崇法	潘根兴	魏朝富	

编辑部主任: 陈德明

责任编辑: 汪枳生 卢 萍 檀满枝

土 壤 学 报

Turang Xuebao

(双月刊, 1948年创刊)

第52卷 第6期 2015年11月

ACTA PEDOLOGICA SINICA

(Bimonthly, Started in 1948)

Vol. 52 No. 6 Nov., 2015

编 辑 《土壤学报》编辑委员会
地址:南京市北京东路71号 邮政编码:210008
电话:025-86881237
E-mail:actapedo@issas.ac.cn

Edited by Editorial Board of Acta Pedologica Sinica
Add: 71 East Beijing Road, Nanjing 210008, China
Tel: 025-86881237
E-mail:actapedo@issas.ac.cn

主 编 史学正
主 管 中国科学院
主 办 中国土壤学会
承 办 中国科学院南京土壤研究所

Editor-in-Chief Shi Xuezheng
Superintended by Chinese Academy of Sciences
Sponsored by Soil Science Society of China
Undertaken by Institute of Soil Science,
Chinese Academy of Sciences

出 版 科 学 出 版 社
地址:北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717

Published by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China

印刷装订 北京中科印刷有限公司
总发行 科 学 出 版 社
地址:北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717
电话:010-64017032
E-mail:journal@mail.sciencep.com

Printed by Beijing Zhongke Printing Limited Company
Distributed by Science Press
Add: 16 Donghuangchenggen North Street,
Beijing 100717, China
Tel: 010-64017032
E-mail:journal@mail.sciencep.com

国外发行 中国国际图书贸易总公司
地址:北京399信箱 邮政编码:100044

Foreign China International Book Trading Corporation
Add: P. O. Box 399, Beijing 100044, China

国内统一刊号:CN 32-1119/P

国内邮发代号:2-560

国外发行代号:BM45

定价:60.00元

国 内 外 公 开 发 行



ISSN 0564-3929



9 770564 392156

