

DOI: 10.11766/trxb201905300188

王春丽, 许晨阳, 赵世伟, 胡斐南, 李琪瑞. 有机质去除对黄土纳米颗粒悬浮液稳定性的影响[J]. 土壤学报, 2020, 57 (1): 119–129.

WANG Chunli, XU Chenyang, ZHAO Shiwei, HU Feinan, LI Qirui. Effect of Organic Matter Removal on Stability of Suspension of Loess Nanoparticles[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57 (1): 119–129.

有机质去除对黄土纳米颗粒悬浮液稳定性的影响*

王春丽^{1, 2}, 许晨阳^{1, 2†}, 赵世伟^{2, 3†}, 胡斐南^{2, 3}, 李琪瑞¹

(1. 西北农林科技大学资源环境学院, 陕西杨凌 712100; 2. 西北农林科技大学黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室, 陕西杨凌 712100; 3. 中国科学院水利部水土保持研究所, 陕西杨凌 712100)

摘要: 土壤纳米颗粒是有机无机复合物, 研究有机质对土壤纳米颗粒体系稳定性的影响具有重要意义。以壤土和褐土纳米颗粒以及去除有机质壤土和去除有机质褐土纳米颗粒为研究对象, 分别测定颗粒的粒径分布、zeta 电位、临界聚沉浓度 (Critical coagulation concentration, CCC) 等指标, 利用德查金-朗道-维韦-奥弗比克 (Derjauin-Landau-Verwey-Overbeek, DLVO) 理论计算颗粒的哈默克 (Hamaker) 常数和相互作用能。结果表明: 壤土和褐土纳米颗粒的平均直径分别为 94.00 nm 和 88.20 nm, 去有机质黄土纳米颗粒的平均直径则略高于 100 nm; 相较于黄土纳米颗粒, 去有机质黄土纳米颗粒的 zeta 电位绝对值降低, 颗粒间静电排斥势能降低; DLVO 模型拟合得到壤土和褐土纳米颗粒在真空中的哈默克常数分别为 6.86×10^{-20} J 和 9.73×10^{-20} J, 去有机质处理后相应数值为 3.14×10^{-20} J 和 3.40×10^{-20} J, 后者范德华引力势能降低; 去有机质黄土纳米颗粒间总势能高于黄土纳米颗粒, 其 CCC 更大, 稳定分散能力更强。土壤有机质含量越高, 有机无机复合程度越高, 颗粒越趋向于凝聚, 这可能是有机质增强团聚体稳定性的原因之一。

关键词: 临界聚沉浓度; zeta 电位; 哈默克常数; 有机无机复合作用

中图分类号: S153.3 **文献标志码:** A

Effect of Organic Matter Removal on Stability of Suspension of Loess Nanoparticles

WANG Chunli^{1, 2}, XU Chenyang^{1, 2†}, ZHAO Shiwei^{2, 3†}, HU Feinan^{2, 3}, LI Qirui¹

(1. College of Natural Resources and Environment, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 2. State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on Loess Plateau, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China; 3. Institute of Soil and Water Conservation, Chinese Academy of Sciences & Ministry of Water Resources, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: [Objective] Soil nanoparticles are organic-mineral complexes. It is of great practical significance to study stability of the suspension of natural soil nanoparticles. However, so far little attention has been paid to effect of organic-mineral complexes on stability of soil nanoparticles, and let alone its mechanism. [Method] In this study soil nanoparticles were extracted,

* 国家自然科学基金项目 (41701261, 41601236) 和黄土高原土壤侵蚀与旱地农业国家重点实验室开放基金项目 (A314021402-1909) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41701261 and 41601236) and the Open Fund of State Key Laboratory of Soil Erosion and Dryland Farming on the Loess Plateau (No. A314021402-1909)

† 通讯作者 Corresponding authors, E-mail: xuchenyang@nwfufu.edu.cn; swzhao@nwfufu.edu.cn

作者简介: 王春丽 (1995—), 女, 河南三门峡人, 硕士研究生, 主要从事土壤化学研究。E-mail: 1076749602@qq.com

收稿日期: 2019-05-30; 收到修改稿日期: 2019-07-16; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2019-08-28

separately, from soil samples of Lou soil and cinnamon soil before and after soil organic matter was removed with the aid of the ultrasonic dispersion method and the Stokes' law based high-speed centrifugation method for analysis of particle size distribution, zeta potential, critical coagulation concentration(CCC) in NaCl and CaCl₂ solutions and characterized with the dynamic light scattering technique. Furthermore, Hamaker constants of and interaction energies between the soil nanoparticles were calculated in line with the DLVO(Derjainin-Landau-Verwey-Overbeek) theory, mechanism of organic matter removal affecting stability of soil nanoparticle suspensions explored and role of organic-mineral complexation in stabilizing soil aggregates explained. 【Result】 Results show that the Lou and cinnamon soil nanoparticles were 94.00 nm and 88.20 nm, respectively, in average diameter and the OMR(organic matter removed) loess nanoparticles slightly higher than 100 nm; the obtained loess nanoparticles were all of the polydisperse system and quite approximate to each other in ploydispersity. The nanoparticles in the all the four types of loess soil samples carried negative charge on the surface and their zeta potential increased with rising pH of the solution in absolute value due to deprotonation of the functional groups on the surface of the organic matter. Compared with the nanoparticles in the Lou and cinnamon soils, those in the OMR Lou and cinnamon were lower in absolute value of the zeta potential as they were lower in organic organic matter. The nanoparticles in the Lou and cinamon soils were 1.70 mmol·L⁻¹ and 1.51 mmol·L⁻¹, respectively, in CCC while those in the OMR Lou and cinnamon soils were 10.58 mmol·L⁻¹ and 11.69 mmol·L⁻¹; Obviously, removal of organic matter enhanced stability of the nanoparticle suspension. Based on DLVO-based simulation, the nanoparticles in the Lou and cinnamon soils in vacuum were 6.86×10^{-20} J and 9.73×10^{-20} J, in Hamaker constant and those in the OMR Lou and cinnamon soils were only 3.14×10^{-20} J and 3.40×10^{-20} J. Apparently, the Hamaker constants of the latters were lower than the formers and so were their van der Waals attractive potential energies. Lower absolute values of the zeta potentials of the nanoparticles in the OMR loess soils resulted in reduced electrostatic repulsive potential energies. Therefore, the removal of organic matter reduced both the van der Waals attractive potential energies and electrostatic repulsive potential energies of the nanoparticles in the loess soils. But the decrements in van der Waals attractive potential energy were higher in magnitue than those in electrostatic repulsive potential energy. Further calculations demonstrate that the nanoparticles in the OMR loess soils were higher in total potential energy than those in the Lou and cinnamon soils, which resulted in higher CCCs and higher dispersion stability of the suspensions. 【Conclusion】 The presence of organic matter affects stability of the nanoparticles in loess soils through adjusting both attractive and repulsive potential energies. The complexation of organic-mineral alters soil nanoparticle composition, which in turn determined their Hamaker constant. Removal of organic matter reduces Hamaker constants of the nanoparticles in loess, leading to low attractive potential energy between nanoparticles in OMR Lou and cinnamon soil. Therefore, it is concluded that organic-mineral complexation may enhance stability of soil aggregates through increasing Hamaker constant.

Key words: Critical coagulation concentration; Zeta potential; Hamaker constant; Organic-mineral complexation

土壤包含了从纳米到毫米一系列连续尺度大小的固体颗粒, 其中纳米颗粒作为土壤中最活跃的组成部分, 是影响土壤物理和化学性质的重要因素^[1-2]。土壤中大部分营养元素及重金属的迁移均发生在纳米尺度; 天然纳米颗粒的高反应活性和强吸附能力使其能够携带磷素和污染物发生协同迁移^[3-4], 这将直接导致土壤肥力下降以及下游水体的富营养化和水体污染等农业及生态环境问题。因此, 对土壤纳米颗粒稳定性的研究具有重要的理论和实践意义。

土壤纳米颗粒的稳定性主要包括凝聚和分散两

个方面, 一般用德查金-朗道-维韦-奥弗比克(Derjainin-Landau-Verwey-Overbeek, DLVO)理论^[5-6]来解释悬液中颗粒的存在状态。该理论认为: 带电颗粒的稳定性受颗粒间静电力和范德华引力的共同支配, 静电力主要取决于颗粒的带电特性, 如电荷量高低; 而范德华引力则与物质的本性(结构和组成)有关, 通过哈默克(Hamaker)常数的大小来体现^[7]。对于同种颗粒组成的悬液而言, 颗粒间静电力为斥力; 因此静电斥力和范德华引力的合力, 即 DLVO 合力的大小决定了纳米颗粒发生凝聚还是保持分散。当悬液体系的背景电解质溶液浓度较低

时，颗粒呈稳定的分散状态；随着电解质浓度逐渐升高，静电斥力逐渐减小，此时体系开始产生慢速凝聚过程(Reaction-limited aggregation, RLA 阶段)，形成粒径较小的凝聚体；而当电解质浓度大于临界聚沉浓度(Critical coagulation concentration, CCC)时，悬液中的颗粒一经碰撞就发生凝聚，体系进入快速凝聚过程(Diffusion-limited aggregation, DLA 阶段)^[8-9]。CCC 的高低反映了体系抵御外界环境条件变化的能力高低，体系的 CCC 越高，则悬液保持稳定分散的能力越强。

有机质是土壤的重要组成部分，也是影响土壤纳米颗粒凝聚的重要因素。目前已有的研究多采用向纳米颗粒悬液体系中添加外源有机质的方法来讨论有机质对各类纳米颗粒稳定性的影响^[10-13]。有机质表面带有大量负电荷，它可以通过增加体系的负电荷数量而增强纳米颗粒体系的分散性^[14]。除此之外，高分子量的有机质还可以通过增加体系的位阻斥力来增大带电颗粒悬液的稳定程度^[15-16]。在上述有机质和纳米粒子共存体系中，有机质分子和纳米颗粒间的距离较远，因此主要是范德华力和静电斥力等长程力起作用。而在实际土壤中，有机质和矿物颗粒呈紧密复合态，二者间的主要相互作用为氢键、共价键或离子键等短程力的作用^[15]。具体而言，短程力的存在调节了土壤中有机质与矿质颗粒之间联结力的强弱，即有机无机复合强度。有机质和矿质颗粒的复合程度决定了土壤颗粒的物质构成；在 DLVO 模型中，颗粒的哈默克常数主要取决于物质组成^[13]，因此有机无机复合程度的变化可以通过带电颗粒的哈默克常数高低来体现。然而目前从有机无机复合强度来分析土壤纳米颗粒稳定性的研究较少，对其中存在的机理尚不完全清楚，需要进一步研究。

黄土是黄土高原最主要的成土母质，有机质是黄土发育土壤的重要胶结物质，它对土壤的形成、肥力及其结构稳定性起着至关重要的作用^[17-18]。黄土纳米颗粒的凝聚和迁移行为密切影响着吸附态营养元素及污染物的运移，研究黄土纳米颗粒的凝聚动力学行为对黄土高原地区人为培育良好土壤结构体、降低土壤侵蚀和提高土壤保水保肥能力具有重要实践意义^[19]。因此，本文以黄土母质发育而成的塬土和褐土为研究对象，通过研究有机质去除前后所提取黄土纳米颗粒的电化学性质及凝聚过程，结

合理论分析来阐明有机无机复合作用对土壤中纳米颗粒稳定特性的影响机制。

1 材料与方法

1.1 土壤样品采集和处理

本研究采集塬土表层土(0~28 cm)和褐土表层土(0~20 cm)作为供试土壤。塬土采自陕西省杨凌区，为当地典型耕作土壤；褐土采自陕西省周至县，为当地代表性自然土壤。采集的供试土壤去杂风干后过 1 mm 筛，保存备用。采用常规分析方法测定土壤的基本理化性质^[20]：土壤 pH 采用电极法(水土比 2.5:1)测定；阳离子交换量(CEC)采用乙酸钠浸提—火焰光度法测定；碳酸钙含量采用气量法测定；土壤机械组成使用激光粒度仪(MS 2000 激光粒度仪，马尔文，英国)测定；黏土矿物种类使用 X 射线衍射仪(ZX 2012, Ultima IV, 日本)测定。采用双氧水氧化法去除土壤中的有机质，同时利用重铬酸钾外加热法分别测定去除有机质前后土壤的有机质含量。

1.2 土壤纳米颗粒的提取

本研究采用超声分散和高速离心法提取黄土纳米颗粒^[21]。称取 50 g 土样于 500 mL 烧杯内，加超纯水至最大刻度，用配有 $\Phi 15$ 变幅杆的细胞破碎仪(XO-900 D, 南京先欧仪器制造有限公司)在 50%功率(450W)条件下超声分散 1 h，过程中保持悬液温度在 30℃以下。将悬液转移至 5 L 烧杯内并加超纯水至最大量程，用自动搅拌机(JB-200 型，上海南汇慧明仪器厂)搅拌 1 h 使得悬液充分分散。将搅拌后的悬液缓慢通过 300 目筛，以筛子表面聚集水膜不超过 2 mm 为宜。根据斯托克斯(Stokes)定律^[22]计算提取土壤纳米颗粒(1~100 nm)所需的离心速度为 9 500 r·min⁻¹，时间为 9'25"。提取到的塬土和褐土纳米颗粒以及去有机质塬土和去有机质褐土纳米颗粒悬液在 4℃条件下保存备用。

1.3 不同溶液条件下土壤纳米颗粒的 zeta 电位测定

本研究使用 Omni 电位仪(NanoBrook Omni, Brookhaven 公司，美国)附带的 BI-ZTU 自动滴定装置对不同 pH 条件下纳米颗粒的 zeta 电位进行测定。配制 100 mg·L⁻¹的纳米颗粒悬液，选用 10⁻³ mol·L⁻¹的 NaCl 溶液作为背景电解质，工作温

度为 25 °C, 设置测试条件为 pH 3~11, 仪器自动滴加 0.1 mol·L⁻¹ 或 0.001 mol·L⁻¹ 的 HCl 和 NaOH 溶液调节悬液 pH 并测定相应 pH 条件下的 zeta 电位, 重复测定 3 次, 最终获得土壤纳米颗粒的 zeta 电位随溶液 pH 的变化曲线。同时使用 zeta 电位分析仪 (ZetaPALS, Brookhaven 公司, 美国) 测定了 pH 8 的土壤纳米颗粒在不同浓度 CaCl₂ 溶液中的 zeta 电位值 (横坐标采用对数形式表示)。

1.4 土壤纳米颗粒的稳定性表征

本研究使用动态光散射仪 (NanoBrook Omni, Brookhaven 公司, 美国) 测定黄土纳米颗粒直径大小以及监测体系的凝聚动力学过程^[23], 入射波长为 635 nm, 散射角为 90° 条件。设置悬液 pH 为 8, 颗粒浓度为 100 mg·L⁻¹, 测定土壤纳米颗粒在不同浓度 NaCl 和 CaCl₂ 电解质溶液中的凝聚动力学曲线。仪器每隔 2 min 自动记录一次有效直径, 测试时间为 30 min。所有溶液使用前均通过 0.22 μm 滤膜过滤。在测试时长内, 监测土壤纳米颗粒在 NaCl 和 CaCl₂ 电解质溶液中的 RLA 阶段和 DLA 阶段, 并计算每个电解质浓度下的黏结系数 α ^[24], 将两个阶段中黏结系数 α 随电解质浓度的变化分别拟合成两条直线, 直线交点的横坐标值即为 CCC (横纵坐标均采用对数形式表示)。

1.5 土壤纳米颗粒的哈默克常数拟合及颗粒间相互作用能计算

根据 DLVO 理论, 带电纳米颗粒的相互作用主要受 DLVO 合力控制, 纳米颗粒间的总势能 V_T 为范德华引力势能 V_A 和静电排斥势能 V_R 之和, 在哈默克常数已知的前提下可计算理论黏结系数 α_0 , 将哈默克常数作为可调参数, 用 MATLAB 2014 b 软件拟合可分别得到黄土纳米颗粒在真空和水中的哈默克常数值^[13, 25]。

2 结果与讨论

2.1 壤土和褐土的基本理化性质

供试土样壤土和褐土的基本理化性质如表 1 所示。壤土黏粒、粉粒和砂粒含量分别为 25.40% (体积分, 下同)、40.55% 和 34.05%, 褐土相应含量分别是 27.96%、44.86% 和 27.18%。壤土和褐土的 pH 均接近于 8, CEC 相近; 褐土的 CaCO₃ 含量高于壤土; 壤土的主要黏土矿物类型为伊利石, 褐土以高岭石为主; 壤土和褐土的初始有机质含量分别为 12.53 g·kg⁻¹ 和 15.86 g·kg⁻¹, 去有机质处理后, 相应含量分别是 7.01 g·kg⁻¹ 和 9.27 g·kg⁻¹, 各自减少了 44% 和 42%。

表 1 壤土和褐土的基本理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of Lou and cinnamon soils

土壤类型 ^①	pH	阳离子交换量 ^② /cmol·kg ⁻¹	CaCO ₃ 含量 ^③ /g·kg ⁻¹	初始有机质 ^④ /g·kg ⁻¹	处理后有机质 ^⑤ /g·kg ⁻¹	伊利石 ^⑥	高岭石 ^⑦	绿泥石 ^⑧
						/g·kg ⁻¹ < 2 μm	/g·kg ⁻¹ < 2 μm	/g·kg ⁻¹ < 2 μm
壤土 ^⑨	8.34	25.93	51.67	12.53	7.01	440	190	210
褐土 ^⑩	8.32	22.16	82.5	15.86	9.27	270	300	270

①Soil type, ②Cation exchange capacity, ③CaCO₃, ④Initial organic matter content, ⑤Final organic matter content, ⑥Illite, ⑦Kaolinite, ⑧Chlorite, ⑨Lou soil, ⑩Cinnamon soil

需要指出的是, 碳酸钙是黄土母质发育土壤的重要组成部分, 故对碳酸钙影响土壤纳米颗粒凝聚 CCC 值的可能性进行简要分析。本文中纳米颗粒悬浮储备液的浓度为 200 mg·L⁻¹, 在假设土壤纳米颗粒中碳酸钙的数量与土壤碳酸钙含量 (表 1) 接近的情况下, 以碳酸钙含量较多的褐土进行概算可以得到悬液中碳酸钙总含量为 0.16 mmol·L⁻¹, 即褐土

纳米颗粒的碳酸钙全部溶解释放钙离子的浓度仅为 0.16 mmol·L⁻¹; 碳酸钙属于难溶物, 因此, 实际释放的钙离子数量则更少。本文中 Ca 体系凝聚的电解质浓度测试范围: 全土纳米颗粒为 0.8~10 mmol·L⁻¹, 去有机质纳米颗粒为 2~100 mmol·L⁻¹, 因此, 土壤纳米颗粒所含有的碳酸钙可能释放的钙离子数量对本文涉及的凝聚过程影响很小, 且对四种纳米颗粒的

微弱影响程度一致，因此不做考虑。

2.2 黄土纳米颗粒的粒径分布

本研究共提取得到四种纳米颗粒，其直径大小和分布范围如表 2 所示。壤土和褐土纳米颗粒的平均直径分别为 94.00 nm 和 88.20 nm，去有机质壤土和去有机质褐土纳米颗粒的平均直径则分别为 116.1 nm 和 135.5 nm，后者的直径略大于前者。四种纳米颗粒均属于多分散体系，其多分散度为 0.264~0.282，分散程度较为一致。

表 2 黄土纳米颗粒的直径大小与分布

样品名称 ^①	颗粒直径 ^②	直径分布 ^③	多分散度 ^④
	/nm	/nm	
壤土纳米颗粒 ^⑤	94.00	25.54~360.9	0.282
去有机质壤土纳米颗粒 ^⑥	116.1	33.57~418.0	0.264
褐土纳米颗粒 ^⑦	88.20	23.69~315.2	0.279
去有机质褐土纳米颗粒 ^⑧	135.5	39.19~507.8	0.279

① Soil sample, ② Particle size, ③ Size distribution, ④ Polydispersity, ⑤ Nanoparticles in Lou soil, ⑥ Nanoparticles in organic matter-removed Lou soil, ⑦ Nanoparticles in cinnamon soil, ⑧ Nanoparticles in organic matter-removed cinnamon soil.

2.3 黄土纳米颗粒的 zeta 电位

四种纳米颗粒在不同 pH 条件下的 zeta 电位值如图 1 所示。在 pH 3~10 的范围内，四种纳米颗粒的 zeta 电位均为负值，表明纳米颗粒表面带负电荷，且去有机质土壤纳米颗粒 zeta 电位绝对值小于相同 pH 条件下的全土土壤纳米颗粒。Zeta 电位随 pH 的变化主要分为两个阶段：当 pH < 6 时，zeta 电位绝对值随 pH 的增大而明显增大；当 pH ≥ 6 时，zeta 电位绝对值随 pH 的增加趋势减弱。在 pH 3~10 范围内，壤土纳米颗粒的 zeta 电位绝对值始终保持在 24 mV 以上，而去除有机质以后，zeta 电位绝对值的变化范围是 17~23 mV，pH < 4.32 时，该值小于 20 mV，去除有机质前后 zeta 电位绝对值的差异始终保持在 5 mV 以上。褐土纳米颗粒的整体变化与壤土表现出相似的趋势。褐土去除有机质以后，zeta 电位绝对值的变化范围是 19~26 mV，且 zeta 电位绝对值与全土的差异始终保持在 2~5 mV 之间（图 1 b）。褐土纳米颗粒和去有机质褐土纳米颗粒在高 pH 条件下的 zeta 电位绝对值均大于相应条件下的壤土纳米颗粒。

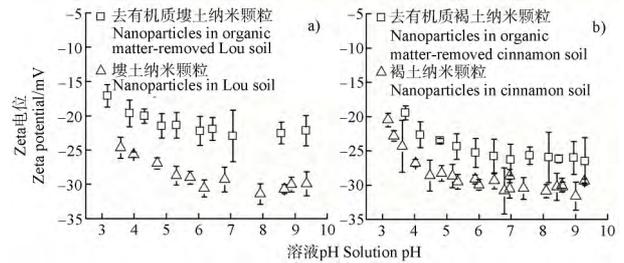


图 1 有机质去除对壤土 (a) 和褐土 (b) 纳米颗粒在不同 pH 条件下 zeta 电位的影响

Fig. 1 Effect of organic matter on zeta potentials of the nanoparticles in Lou (a) and cinnamon (b) soils relative to soil pH

伴随溶液 pH 的升高，黄土纳米颗粒表面的官能团逐渐发生去质子化，因此其表面电位绝对值逐渐增大。有机质表面含有酚羟基、醇羟基和羧基等官能团，是土壤颗粒负电荷的重要来源之一^[15, 26]。壤土和褐土去除有机质后负电荷减少，使得去有机质土壤纳米颗粒的 zeta 电位绝对值小于同等 pH 条件下的全土纳米颗粒。壤土的主要黏土矿物类型为伊利石，褐土则以高岭石为主（表 1）。由于伊利石属于恒电荷矿物，而高岭石属于可变电荷矿物，随着溶液 pH 的升高，高岭石表面羟基的去质子化使得纳米颗粒表面负电荷数量增加^[27]。褐土的高岭石含量高于壤土，因此，褐土纳米颗粒的表面电荷可变程度高，具体表现为伴随溶液 pH 的升高，褐土纳米颗粒和去有机质褐土纳米颗粒的 zeta 电位变幅大于同等条件下的壤土。

四种黄土纳米颗粒在不同浓度 CaCl₂ 溶液中的电位如图 2 所示。可以看到，黄土纳米颗粒的 zeta 电位绝对值随着 CaCl₂ 溶液浓度的升高而降低，这是因为 Ca²⁺具有屏蔽土壤纳米颗粒表面负电荷的能力，阳离子浓度越大，这种屏蔽作用越强。在相近的电解

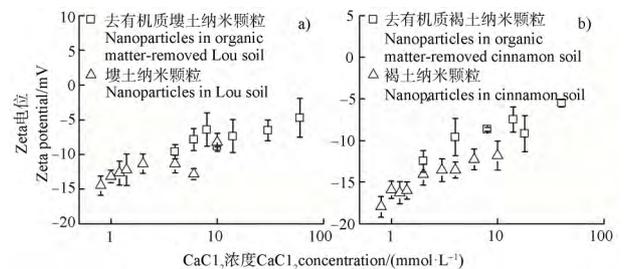


图 2 有机质去除对壤土 (a) 和褐土 (b) 纳米颗粒在 CaCl₂ 溶液中 zeta 电位的影响

Fig. 2 Effect of organic matter on zeta potentials of the nanoparticles in Lou (a) and cinnamon (b) soils in CaCl₂ solutions

质浓度条件下,去有机质土壤纳米颗粒的电位绝对值略小于全土纳米颗粒,这种差异较在相同 pH 条件下二者的差值小,这是因为在二价阳离子背景电解质 CaCl_2 存在条件下,颗粒的电位值整体降低的缘故。

2.4 有机质去除前后壤土和褐土纳米颗粒的凝聚动力学过程对比

四种纳米颗粒在不同浓度 NaCl 溶液中的凝聚曲线如图 3 所示。壤土和褐土纳米颗粒的凝聚过程明显分为两个阶段,包括凝聚较为缓慢的 RLA 阶段(反应控制)和凝聚较为迅速的 DLA 阶段(扩散控制)。在 RLA 阶段,凝聚速率随电解质浓度的升高而增大;在 DLA 阶段,凝聚速率与电解质浓度无关^[8]。壤土和褐土纳米颗粒分别在 40、80、140 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 100、150、200 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低浓度 Na^+ 电解质溶液中,纳米颗粒有效粒径随时间变化均趋近于线性增长且斜率不断增大,即凝聚速率逐渐上升。此时纳米颗粒体系处于慢速凝聚阶段,凝聚主要受体系所添加的电解质溶液浓度影响;而在 400、600、1 000 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高浓度 Na^+ 电解质溶液中,两种纳米颗粒有效粒径随时间变化在前 20 min 内表现为线性增长,而 20 min 以后颗粒有效粒径逐渐稳定,此

时纳米颗粒体系处于快速凝聚阶段。此时颗粒的碰撞和联结不再受电解质浓度影响,而主要由布朗力控制。最终凝聚体的粒径分别达到 2 000 nm 和 2 300 nm 左右。而去有机质壤土和褐土纳米颗粒在 1 000 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Na^+ 溶液中直径仍未发生明显增长,可以保持稳定的分散状态。

四种纳米颗粒在不同浓度 CaCl_2 溶液中的凝聚曲线如图 4 所示。在四种纳米颗粒体系中均可以明显地观察到 RLA 阶段和 DLA 阶段。壤土和褐土纳米颗粒在 Ca^{2+} 电解质溶液中的凝聚趋势与在 Na^+ 电解质溶液中一致。去有机质壤土和去有机质褐土纳米颗粒分别在 4、6、8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 2、4、8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的低浓度 Ca^{2+} 电解质溶液中趋近于线性增长;随着电解质浓度继续增大,凝聚速率逐渐稳定,30 min 时颗粒粒径增长至 700 nm 左右。

将图 3 和图 4 进行对比可知,壤土和褐土纳米颗粒在 Na^+ 和 Ca^{2+} 溶液中所形成的最大凝聚体直径接近,均大于 2 000 nm,而去有机质壤土和去有机质褐土在 Ca^{2+} 溶液中快速凝聚所形成的最大凝聚体直径则小得多,约为全土纳米颗粒凝聚体的三分之一。与壤土和褐土纳米颗粒相比较,去有机质土壤

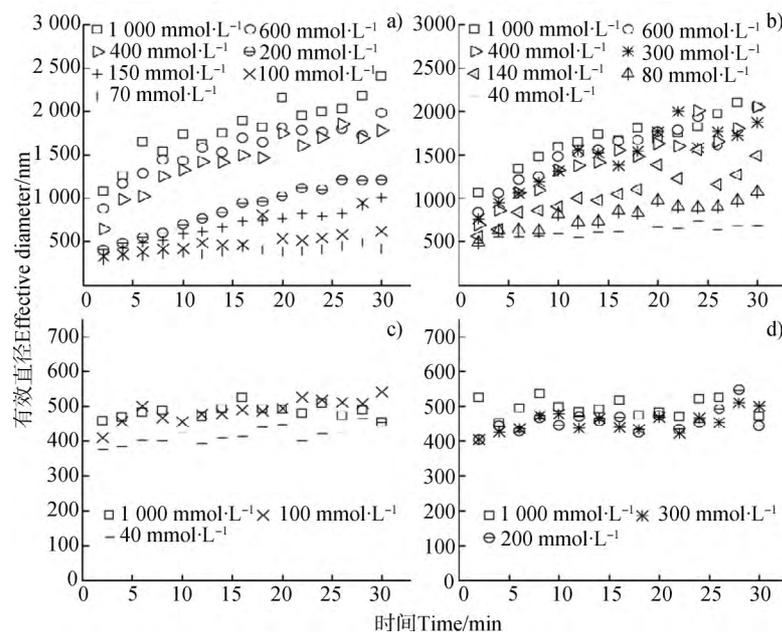


图 3 壤土 (a)) 和褐土 (b)) 纳米颗粒以及去有机质壤土 (c)) 和去有机质褐土 (d)) 纳米颗粒在 NaCl 溶液中的凝聚动力学曲线

Fig. 3 Aggregation curves of the nanoparticles in Lou (a)), cinnamon (b)) soils, organic matter-removed Lou soil (c)) and organic matter-removed cinnamon soil (d)) in NaCl solutions

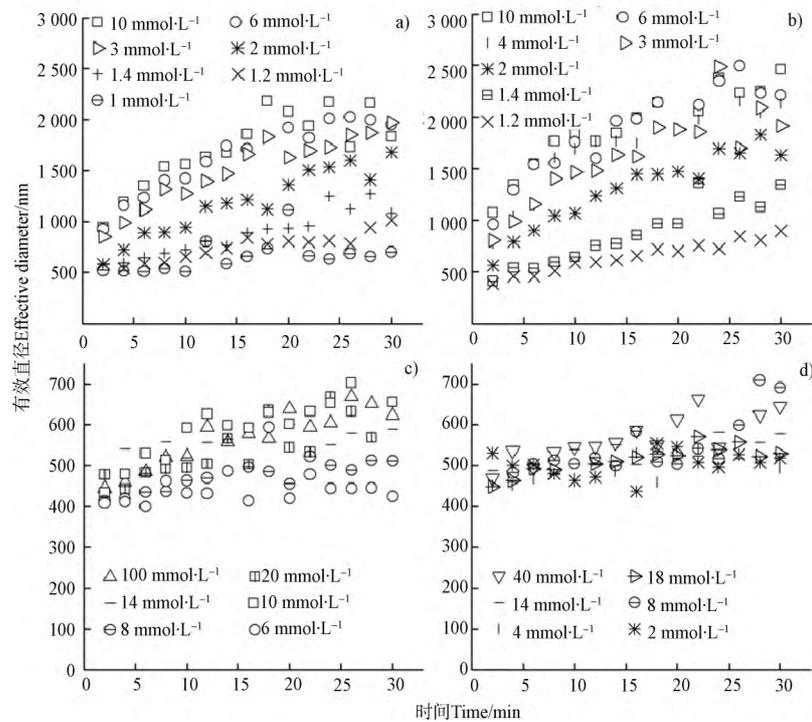


图4 壤土(a)和褐土(b)纳米颗粒以及去有机质壤土(c)和去有机质褐土(d)纳米颗粒在CaCl₂溶液中的凝聚动力学曲线

Fig. 4 Aggregation curves of the nanoparticle in Lou soil (a), cinnamon soil (b), organic matter-removed Lou soil (c) and organic matter-removed cinnamon soil (d) in CaCl₂ solutions

纳米颗粒凝聚过程更为缓慢，速率更低，达到快速凝聚所需电解质的浓度更高，表现出更强的稳定性。同时，在纳米颗粒的凝聚动力学过程中，Ca²⁺较Na⁺表现出更强的凝聚效应。例如：壤土纳米颗粒在20 min时，颗粒粒径为1 000 nm，所需Na⁺电解质浓度为140 mmol·L⁻¹，而此时对应的Ca²⁺电解质浓度则为1.4 mmol·L⁻¹。

2.5 有机质去除对壤土和褐土纳米颗粒悬液CCC的影响

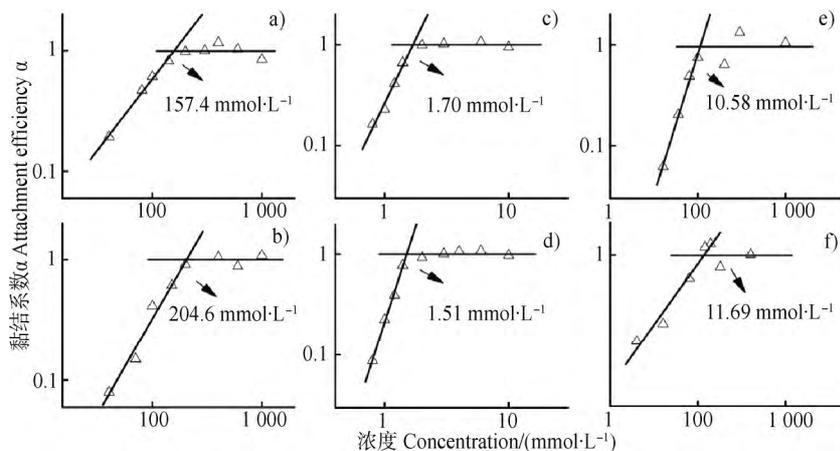
计算得到黄土纳米颗粒在NaCl和CaCl₂溶液中的CCC值示于图5。因去有机质壤土和去有机质褐土纳米颗粒在NaCl溶液中未产生明显凝聚过程，故不计算CCC值。壤土和褐土纳米颗粒在Na⁺溶液中的CCC分别为157.4 mmol·L⁻¹和204.6 mmol·L⁻¹，在Ca²⁺溶液中的CCC分别为1.70 mmol·L⁻¹和1.51 mmol·L⁻¹。Ca²⁺较Na⁺表现出更强的聚沉能力，在壤土和褐土纳米颗粒体系中二者的CCC比值分别是2^{6.53}和2^{7.08}，与舒尔策-哈迪(Schulze-Hardy)规则的预测结果接近^[28-29]。去有机质壤土和去有机质褐土纳米颗粒在

Ca²⁺溶液中的CCC分别为10.58 mmol·L⁻¹和11.69 mmol·L⁻¹，较壤土和褐土纳米颗粒在Ca²⁺溶液中的CCC各增加了5.22倍和6.74倍，表明去有机质壤土和去有机质褐土纳米颗粒不容易产生凝聚，其保持稳定分散的能力更强。

2.6 有机质去除对壤土和褐土纳米颗粒间相互作用的影响

计算得壤土和褐土纳米颗粒在水中的哈默克常数分别为1.12 × 10⁻²⁰ J和2.44 × 10⁻²⁰ J，去有机质壤土和去有机质褐土纳米颗粒在水中的哈默克常数分别为4.50 × 10⁻²² J和8.10 × 10⁻²² J。根据这些数值可以进一步分析纳米颗粒间的相互作用。

壤土和去有机质壤土纳米颗粒间的相互作用势能大小如图6a)所示。随着颗粒表面距离的增大，壤土和去有机质壤土纳米颗粒间的范德华引力势能、静电排斥势能、DLVO总势能均逐渐减小。在颗粒表面距离为5 nm时，壤土纳米颗粒间范德华引力势能、静电排斥势能、DLVO总势能分别为：-5.08 × 10⁻²¹ J、4.08 × 10⁻²¹ J、-1 × 10⁻²¹ J；去有机质壤



注: a) 壤土纳米颗粒在 NaCl 溶液中, b) 褐土纳米颗粒在 NaCl 溶液中, c) 壤土纳米颗粒在 CaCl₂ 溶液中, d) 褐土纳米颗粒在 CaCl₂ 溶液中, e) 去有机质壤土纳米颗粒在 CaCl₂ 溶液中, f) 去有机质褐土纳米颗粒在 CaCl₂ 溶液中。Note: a) Nanoparticles in Lou soil in NaCl, b) Nanoparticles in cinnamon soil in NaCl, c) Nanoparticles in Lou soil in CaCl₂, d) Nanoparticles in cinnamon soil in CaCl₂, e) Nanoparticles in organic matter-removed Lou soil in CaCl₂, f) Nanoparticles in organic matter-removed cinnamon soil in CaCl₂.

图 5 四种黄土纳米颗粒在 NaCl 和 CaCl₂ 溶液中的临界聚沉浓度 (CCC)

Fig. 5 Critical coagulation concentrations (CCCs) of the nanoparticles in the four loess soils in NaCl or CaCl₂ solution

土纳米颗粒间范德华引力势能、静电斥力势能、DLVO 总势能分别为: -2.72×10^{-22} J、 3.59×10^{-21} J、 3.32×10^{-21} J。相比之下, 去有机质壤土纳米颗粒的范德华引力势能和静电排斥势能均小于壤土纳米颗粒, 而 DLVO 总势能大于壤土纳米颗粒。褐土纳米颗粒和去有机质褐土纳米颗粒的相互作用能曲线 (图 6b)) 表现出与壤土体系相似的趋势。

通过对比图 6a) 和 6b) 中去除有机质前后黄土纳米颗粒的相互作用能曲线可以发现: 全土纳米颗粒相互作用的总势能, 即排斥势垒小于去有机质黄土纳米颗粒, 因此去有机质黄土纳米颗粒体系的 CCC 值高于全土纳米颗粒 (图 5)。与全土纳米颗粒相比, 去有机质黄土纳米颗粒的负电荷减少 (图 1 和图 2), 因此其排斥势能降低; 同时去有机质黄土纳米颗粒的哈默克常数降低而范德华引力势能也降低。显然, 排斥势能和引力势能的降低幅度不同, 前者小于后者, 因此去有机质黄土纳米颗粒的总势能大于全土纳米颗粒, 其在相同溶液条件下排斥势垒更高, 体系 CCC 更大。

本文中所对比的黄土纳米颗粒组成差异主要在于有机质的复合程度。目前已有的其他报道则主要关注各种类型的外源添加有机质对天然土壤纳米颗粒^[10]

和工程纳米颗粒悬液稳定性的影响^[11, 16, 23, 28, 30-33]。土壤中有有机质类型丰富, 包括胡敏酸、富里酸、可溶性有机物、碳水化合物、有机氮、有机磷和胞外聚合物等^[30, 34-35]。研究表明, 胡敏酸的加入可以增加酸性条件下氧化铝纳米颗粒体系的负电荷数量, 中和氧化铝表面的正电荷, 降低悬液稳定性^[33]; 肌醇六磷酸的存在则可以直接改变赤铁矿纳米颗粒表面的带电属性, 使其由正电荷表面变为负电荷表面, 因此随着肌醇六磷酸添加量的增大, 赤铁矿悬液的 CCC 升高, 稳定性增强^[23]; 对于表面带负电荷的土壤纳米颗粒, 天然有机质的加入会显著增强其悬液稳定性, 且这种增强效应在一价阳离子溶液中更明显^[10]; 此外, 胞外聚合物还可以通过增加位阻斥力来增大二氧化钛纳米颗粒在 Na⁺溶液中的 CCC, 而由于胞外聚合物的桥键作用, 其有促进二氧化钛纳米颗粒在 Ca²⁺溶液中凝聚的特性^[30]。由此可见, 外源添加有机质对纳米颗粒稳定性的影响取决于有机质的类型、添加量、溶液条件以及纳米颗粒本身的带电特性。但目前此类研究多从有机质改变静电作用能的角度展开讨论, 而很少对混合体系平均哈默克常数或者范德华引力势能进行分析。

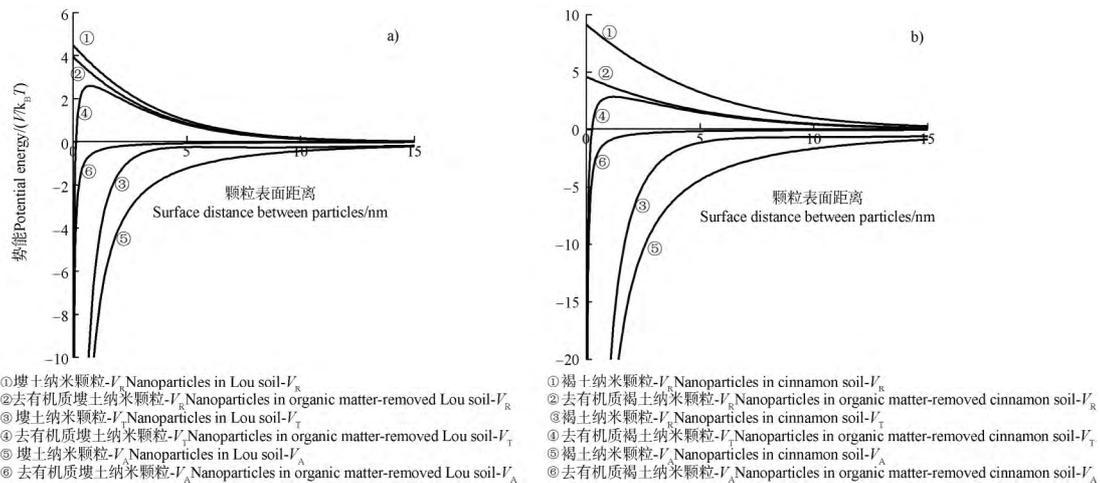


图 6 四种黄土纳米颗粒相互作用的范德华引力势能 (V_A)、静电排斥势能 (V_R) 和总势能 (V_T) 曲线 (以 $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ 条件进行计算) (a) 壤土纳米颗粒和去有机质壤土纳米颗粒, b) 褐土纳米颗粒和去有机质褐土纳米颗粒)

Fig. 6 Van der Waals potential energy (V_A), electrostatic repulsive potential energy (V_R) and total potential energy (V_T) between nanoparticles in the four types of loess soils in $4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CaCl}_2$ solution (a) Nanoparticles in Lou soil and organic matter-removed Lou soil; b) Nanoparticles in cinnamon soil and organic matter-removed cinnamon soil)

壤土和褐土纳米颗粒在真空中的哈默克常数分别为 $6.86 \times 10^{-20} \text{ J}$ 和 $9.73 \times 10^{-20} \text{ J}$, 去有机质壤土和去有机质褐土纳米颗粒在真空中的哈默克常数分别为 $3.14 \times 10^{-20} \text{ J}$ 和 $3.40 \times 10^{-20} \text{ J}$, 这与文献所报道的常见材料哈默克常数值范围一致^[28-29]。物质的哈默克常数取决于其组成和结构等本质属性^[7], 其数值越大, 表示颗粒间相互作用的引力越大。全土纳米颗粒的有机质含量高于去有机质黄土纳米颗粒 (表 1), 其有机无机复合程度较高; 计算结果同时表明全土纳米颗粒的哈默克常数大于相应的去有机质黄土纳米颗粒。因此, 有机无机复合作用可通过增大颗粒的哈默克常数而增加颗粒间的引力势能来增强团聚体稳定性, 这可能是有机质增强黄土土壤团聚体稳定性的主要原因之一。同时, 去有机质黄土纳米颗粒悬浮液的 CCC 较高, 且最大凝聚体直径较小, 表明其稳定分散的本领较强。而在实际条件下则意味着在相同离子强度的土壤溶液中, 去有机质黄土纳米颗粒易于分散, 其随水迁移的趋势将大幅增加。而土壤中有机质的存在, 可通过有机无机复合作用增强土壤细颗粒的原地保存, 这有助于黄土高原地区土壤碳的固定和封存。

3 结 论

黄土纳米颗粒是包含一系列连续大小粒径分布

的多分散体系。去有机质处理降低了土壤的有机无机复合程度, 得到的纳米颗粒直径增大, 颗粒表面负电荷数量降低。全土纳米颗粒在 NaCl 和 CaCl_2 溶液中的凝聚动力学特征相似, 均可以观察到 RLA 阶段和 DLA 阶段; 而去有机质黄土纳米颗粒的凝聚动力学过程较为缓慢, 仅在 CaCl_2 溶液中产生明显的凝聚过程。相同时间条件下, 全土纳米颗粒所形成的最大凝聚体直径 (2000 nm 左右) 大于相应的去有机质黄土纳米颗粒 (700 nm 左右) 体系, 去有机质黄土纳米颗粒 CCC 值则高于相应条件下的全土纳米颗粒。通过 DLVO 理论定量分析表明, 有机质去除处理同时降低了去有机质黄土纳米颗粒间的引力势能和排斥势能, 且引力势能降低的程度大于排斥势能, 因此, 其 DLVO 总势能即排斥势垒大于全土纳米颗粒而稳定分散能力增强。有机无机复合作用可通过增大颗粒的哈默克常数而增加颗粒间的引力势能来增强团聚体稳定性, 这是有机质增强土壤团聚体稳定性的主要原因之一。

参考文献 (References)

- [1] Chen T H, Chen J, Ji J F, et al. Nanometer-scale investigation on the loess of luochuan: Nano-rod calcite. *Geological Review*, 2006, 51 (6): 713-718. [陈天虎, 陈骏, 季俊峰, 等. 洛川黄土纳米尺度观察: 纳米棒状方解石. *地质评论*, 2006, 51 (6): 713-718.]
- [2] Wilson M A, Tran N H, Milev A S, et al. *Nanomaterials*

- in soils. *Geoderma*, 2008, 146 (1): 291—302.
- [3] Gao B, Cao X, Dong Y, et al. Colloid deposition and release in soils and their association with heavy metals. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2011, 41 (4): 336—372.
- [4] Gottselig N, Amelung W, Kirchner J W, et al. Elemental composition of natural nanoparticles and fine colloids in European forest stream waters and their role as phosphorus carriers. *Global Biogeochemical Cycles*, 2017, 31 (10): 1592—1607.
- [5] Derjaguin B V, Landau L D. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science*, 1993, 43 (1/4): 30—59.
- [6] Verwey E J. Theory of the stability of lyophobic colloids. *Journal of Physical & Colloid Chemistry*, 1955, 10 (2): 224—225.
- [7] Guo X. Dynamic light scattering technology determination the Hamaker constant of soil colloids. Chongqing: Southwest University, 2016: 17—20. [郭霞. 动态光散射技术测定土壤胶体 Hamaker 常数的研究. 重庆: 西南大学, 2016: 17—20.]
- [8] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universality in colloid aggregation. *Nature*, 1989, 339 (6223): 360—362.
- [9] Baalousha M, Kammer F V, Motelicaheino M, et al. Size fractionation and characterization of natural colloids by flow-field flow fractionation coupled to multi-angle laser light scattering. *Journal of Chromatography A*, 2016, 1104 (1/2): 272—281.
- [10] Zhu X, Chen H, Li W, et al. Evaluation of the stability of soil nanoparticles: the effect of natural organic matter in electrolyte solutions. *European Journal of Soil Science*, 2017, 68 (1): 105—114.
- [11] Fang H, Shen B B, Jing J, et al. Stability of C₆₀ nanoparticles in aquatic system. *Environmental Science*, 2014, 35 (4): 1337—1342. [方华, 沈冰冰, 荆洁, 等. 水中 C₆₀ 纳米颗粒的稳定性研究. *环境科学*, 2014, 35(4): 1337—1342.]
- [12] Zhu H L, Li H, Jia M Y, et al. Light scattering studies of aggregation of organic/inorganic colloids in soil. *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. *土壤学报*, 2012, 49 (3): 409—416.]
- [13] Xu C Y. Mechanisms for homo-and heteroaggregation of hematite and goethite nanoparticles and organic/inorganic colloids. Nanjing: Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, 2016: 11—20. [许晨阳. 赤铁矿和针铁矿纳米颗粒与有机/无机胶体的同质和异质凝聚机制. 南京: 中国科学院南京土壤研究所, 2016: 12—20.]
- [14] Uygunerdemirel C S, Bekbolet M. Significance of analytical parameters for the understanding of natural organic matter in relation to photocatalytic oxidation. *Chemosphere*, 2011, 84 (8): 1009—1031.
- [15] Gao X D. Specific ion effects on mineral and humus aggregation. Chongqing: Southwest University, 2014: 8—11. [高晓丹. 矿物/腐殖质凝聚的离子特异性效应. 重庆: 西南大学, 2014: 8—11.]
- [16] Fang H, Jing J, Yu J H, et al. Effect of natural organic matter and electrolytes on the aggregation of C₆₀ nanoparticles in aquatic systems. *Environmental Science*, 2015, 36 (10): 3715—3719. [方华, 荆洁, 于江华, 等. 天然有机物和电解质对水中 C₆₀ 凝聚行为的影响. *环境科学*, 2015, 36 (10): 3715—3719.]
- [17] Zhu H F, Nan F, Xu Z J, et al. Multi-scale spatial relationships between soil organic matter and influencing factors in basins of the Chinese Loess Plateau. *Acta Ecologica Sinica*, 2017, 37 (24): 8348—8360. [朱洪芬, 南锋, 徐占军, 等. 黄土高原盆地土壤有机质与影响因子的空间多尺度关系. *生态学报*, 2017, 37 (24): 8348—8360.]
- [18] Ma R P, An S S, Dang T H, et al. Soil organic carbon and enzymatic activity in aggregates of soils under different plant communities in hilly-gully regions of Loess Plateau. *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (1): 104—113. [马瑞萍, 安韶山, 党廷辉, 等. 黄土高原不同植物群落土壤团聚体中有机碳和酶活性研究. *土壤学报*, 2014, 51(1): 104—113.]
- [19] Zhang Y F, Zhao S W, Wang Z L, et al. Distribution and function of cementing materials of soil aggregates on the Loess Plateau. *Science of Soil and Water Conservation*, 2015, 13 (5): 145—150. [张耀方, 赵世伟, 王子龙, 等. 黄土高原土壤团聚体胶结物质的分布及作用综述. *中国水土保持科学*, 2015, 13 (5): 145—150.]
- [20] Bao S D. Soil agrochemical analysis. Beijing: China Agriculture Press, 2000: 14—241. [鲍士旦. 土壤农化分析. 北京: 中国农业出版社, 2000: 14—241.]
- [21] Hseung Y. Soil colloid. Beijing: Science Press, 1985: 1—31. [熊毅. 土壤胶体. 北京: 科学出版社, 1985: 1—31.]
- [22] Li W, He Y, Wu J, et al. Extraction and characterization of natural soil nanoparticles from chinese soils. *European Journal of Soil Science*, 2012, 63 (5): 754—761.
- [23] Xu C Y, Xu R K, Li J Y, et al. Phosphate-induced aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 17 (2): 352—363.
- [24] Xu C Y, Deng K Y, Li J Y, et al. Impact of environmental conditions on aggregation kinetics of hematite and goethite nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 2015, 17 (10): 1—13.
- [25] Zhu X, Chen H, Li W, et al. Aggregation kinetics of natural soil nanoparticles in different electrolytes. *European Journal of Soil Science*, 2014, 65 (2): 206—217.

- [26] Yi C, Yan Y P, Wang X M, et al. Co-sorption of natural organic matter and metal ions on minerals. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37 (8): 1574—1583. [易层, 严玉鹏, 王小明, 等. 天然有机质和金属离子在矿物表面的共吸附. *农业环境科学学报*, 2018, 37 (8): 1574—1583.]
- [27] Zuo J C, Hu H Q, Liu Y H, et al. Effects of phosphorus and citric acid on Pb^{2+} adsorption by kaolinite and goethite. *Acta Pedologica Sinica*, 2017, 54 (1): 265—272. [左继超, 胡红青, 刘永红, 等. 磷和柠檬酸共存对高岭石和针铁矿吸附铅的影响. *土壤学报*, 2017, 54 (1): 265—272.]
- [28] Petosa A R, Jaisi D P, Quevedo I R, et al. Aggregation and deposition of engineered nanomaterials in aquatic environments: Role of physicochemical interactions. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44 (17): 6532—6549.
- [29] Hu J H, Yang Z X, Zheng Z. *Colloid and interface chemistry*. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1997: 271. [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: 271.]
- [30] Lin D, Story S D, Walker S L, et al. Influence of extracellular polymeric substances on the aggregation kinetics of TiO_2 nanoparticles. *Water Research*, 2016, 104: 381—388.
- [31] Dultz S, Steinke H, Mikutta R, et al. Impact of organic matter types on surface charge and aggregation of goethite. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 554: 156—168.
- [32] Hu J D, Zevi Y, Kou X M, et al. Effect of dissolved organic matter on the stability of magnetite nanoparticles under different pH and ionic strength conditions. *Science of the Total Environment*, 2010, 408 (16): 3477—3489.
- [33] Ghosh S, Mashayekhi H, Pan B, et al. Colloidal behavior of aluminum oxide nanoparticles as affected by pH and natural organic matter. *Langmuir*, 2008, 24 (21): 12385—12391.
- [34] Dou S. *Soil organic matter*. Beijing: Science Press, 2010: 2—4. [窦森. *土壤有机质*. 北京: 科学出版社, 2010: 2—4.]
- [35] Zhao J S, Zhang X D, Yuan X, et al. Characteristics and environmental significance of soil dissolved organic matter. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2003, 14 (1): 126—130. [赵劲松, 张旭东, 袁星, 等. 土壤溶解性有机质的特性与环境意义. *应用生态学报*, 2003, 14 (1): 126—130.]

(责任编辑: 陈荣府)