

胡敏酸对土壤和矿物粘粒分散的影响

兰叶青 胡琼英 薛家骅

(南京农业大学应用化学系, 南京 210095)

摘 要 研究了土壤胡敏酸 (Humic acid) 对红壤和黄棕壤以及高岭矿和蒙脱矿粘粒分散的影响。研究表明: 土壤 HA 对 Na^+ 饱和的土壤及矿物粘粒分散作用很大。用 H_2O_2 除去土壤有机质后, 粘粒分散明显下降。然而, 添加少量 HA 后, 又能显著地提高粘粒的分散性。这种现象在两种土壤中, 红壤表现更为突出。 Na^+ 饱和的高岭矿粘粒分散性很差, 而蒙脱矿粘粒分散性很强, 这与它们所带电荷量有关。但是, 添加少量 HA 后, 高岭矿粘粒分散性急剧提高, 而蒙脱矿的变化却很小。试验结果进一步表明: 有机质 HA 对土壤和矿物粘粒分散作用受矿物类型的影响。

关键词 胡敏酸, 土壤, 矿物, 分散, 聚集

从环境和土壤观点看, 土壤中的粘粒分散和聚集的过程是相当重要的。土壤粘粒的分散会导致土壤物理性状和结构的恶化。土壤粘粒的分散亦会携带有毒物质进入水体, 污染水源。因此, 引起土壤粘粒的分散和聚集的因素是人们一直关心和研究的课题。多年来, 人们普遍认为土壤有机质能改良土壤结构, 防止土壤粘粒的分散。Cheshire 等^[1,2], Chaney 和 Swift^[3,4], Piccolo 和 Mbagwu^[5], Fortun 等^[6]都认为有机质能有效地提高土壤聚集。然而, Viser 和 Caillier^[7]报道土壤腐殖酸 (Humic acids) 根本不是土壤的聚集剂, 而是分散剂。他们发现: $40\text{g}/\text{m}^3$ 的腐殖酸相当于 $5\text{kg}/\text{m}^3$ 六偏磷酸钠 (Sodium hexametaphosphate) 引起的土壤分散。Gupta 等^[8]发现, 随着有机质的增加, 土壤粘粒分散性增加。Gu 和 Doner^[9]也发现, 用 H_2O_2 去除土壤胶体有机质后, 粘粒分散性降低。很明显, 有必要进行更多地研究来阐明土壤有机质对土壤粘粒的分散和聚集所起的作用。本试验选用我国南方的两种典型土壤 (红壤和黄棕壤) 以及高岭矿和蒙脱矿, 研究土壤胡敏酸对土壤和矿物粘粒分散的作用。

1 材料与方 法

1.1 主要仪器

(1) ZD-02 型自动电位滴定仪 (上海); (2) UV-120-02 紫外可见分光光度计 (岛津); (3) SCR7B 离心机 (日立); (4) 电子分析天平 (西德); (5) LG-3 型多用冰冻干燥器 (宁波); (6) CSF-1B 超声波发生器 (上海)

1.2 粘粒样品与主要试剂的制备

1.2.1 粘粒样品的制备 (1)土壤粘粒的制备。将过 0.3mm 筛孔的红壤(采自江西鹰潭)和黄棕壤(采自南京孝陵卫),按液土比为 10:1 的比例制成悬浮液,红壤先用 0.1mol/L 的 NaOH 调至 pH7.1—7.4,并用超声波分散悬液 30min,再将悬浮液稀释至含量 $\leq 3\%$ 。静止,用沉降虹吸分离法收集 $< 2\mu\text{m}$ 的土壤粘粒^[10]。收集的粘粒用 1mol/L NaCl 处理 3 次,然后,用去离子水洗涤 6—7 次,除去过量的 NaCl(用 AgNO₃ 溶液检验)。最后,将 Na⁺ 饱和粘粒置于红外灯下于 50℃ 干燥,冷藏保存,备用。(2)矿物粘粒的制备。将过 0.3mm 筛孔的高岭矿和蒙脱矿按固液比为 10:1 的比例制成悬浮液,高岭矿先用 0.1mol/L 的 NaOH 调节悬浮液至 pH9.6^[11]。余下步骤同上。

1.2.2 土壤胡敏酸(HA)的制备 土壤 HA 的提取主要参照文献^[10],取池塘淤泥于室内风干,过 1mm 筛孔,用 0.1mol/L NaOH 浸提,间歇搅拌,24h 后,加结晶 Na₂SO₄ · 10H₂O,搅匀溶解,静止过夜。然后取上层悬液于 3000rpm 离心分离,倾出上清液。上清液加 6mol/L HCl 至 pH1.5 左右,于 3000rpm 再次离心分离,得胡敏酸粗产品。粗产品用 0.1mol/L NaOH 溶解后,续用 6mol/L HCl 酸化至 pH1.5,离心分离,收集沉淀物 HA。沉淀物用去离子水洗涤、离心、分离数次,得较纯产品。最后将胡敏酸冷冻干燥,并冷藏保存,备用。

1.2.3 粘粒悬浮液的制备 取 Na⁺ 饱和的粘粒,研磨分散,配制成一定浓度的粘粒悬浮液。

1.2.4 Na⁺ 型 HA 溶液的制备 将 1.2.2 中得到的 HA 用适量的 0.1mol/L 的 NaOH 溶解,并将溶液置于胶棉液制得的半透膜袋中,渗析,除去过量的 Na⁺。然后定容,配成一定浓度的 Na⁺ 型 HA 溶液。

1.2.5 pH6 的 NaCl 溶液的制备 按实验设计,配成系列浓度的 NaCl 溶液,均用 0.1mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节溶液至 pH6。

1.3 粘粒悬浮液临界絮凝浓度的测定

临界絮凝浓度(Critical flocculation concentration,简称 CFC^[1])定义为:在一定时间内使一定量的分散胶体粘粒产生聚沉所需最小的电解质浓度,一般用 mmol/L 为单位。本文主要参照文献^[9,10]定义当相对分散浓度 $(A_i/A_0)^{2/3}$ 为 0.20 处所对应的电解质的浓度为 CFC。

粘粒悬浮液 CFC 的测定,主要参照 Gu 和 Doner^[9]的方法,并作适当改动。

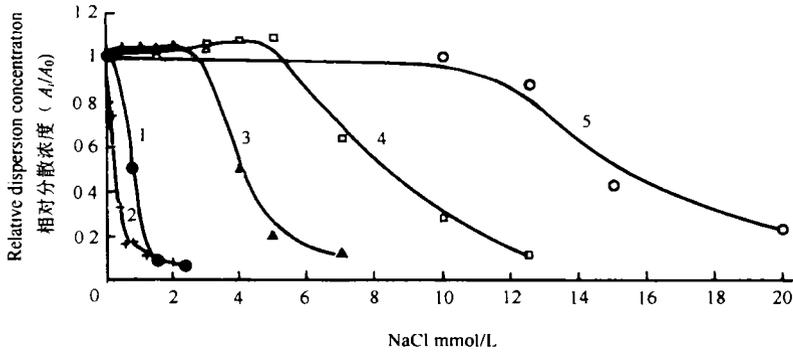
将 1.2.3 和 1.2.4 中所得的溶液,按实验设计混合,用 0.1mol/L 的 NaOH 和 HCl 调节混合液至 pH6,再用 pH6 的去离子水定容,得一定浓度的粘粒悬浮液。然后将此悬浮液与不同量 pH6 的 NaCl 溶液于比色管中混合,用调至 pH6 的去离子水定容。最终使混合悬浮液中粘粒含量为 1g/L。并上下倒置 10 次,开始计时。静置 3h,然后取上层约 3ml 的悬浮液,于 600nm 处测定其消光值 A ,取不同量的 Na⁺ 型 HA 溶液作参比液。以粘粒相对分散浓度为纵坐标,悬浮液中 NaCl 浓度为横坐标作图。

2 结果与讨论

图 1 显示了 Na⁺ 饱和和红壤粘粒悬浮液在 pH6 时未用或用 H₂O₂ 处理以及用 H₂O₂ 处理

1) 有的文献中采用临界聚沉浓度(Critical coagulation concentration,简称 CCC),有的采用絮凝值(Flocculation Value,简称 FV)。CFC,CCC 和 FV 所表达的意义相近,在目前的胶体化学和土壤学中,对三者尚无统一明确的叫法。本文为了统一起见,均采用 CFC 表示。

2) 考虑到悬浮液中粘粒本身的沉降,引起消光值的下降,采用粘粒相对分散浓度 (A_i/A_0) 。A_i 为加入电解质后粘粒悬浮液的消光值, A₀ 为相同时间下未加电解质时的悬浮液消光值。

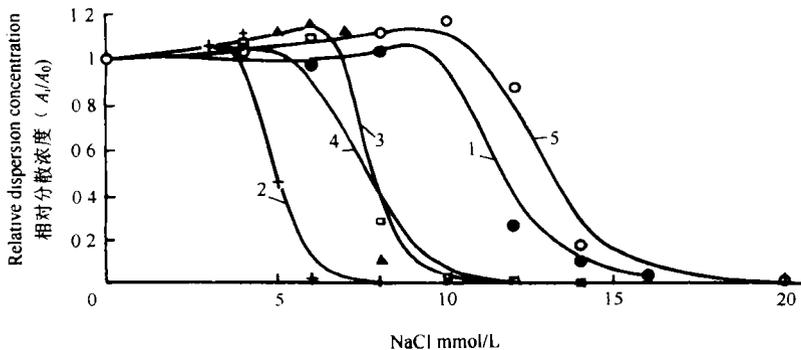


1 红壤粘粒(未经 H_2O_2 处理); 2 红壤粘粒(经 H_2O_2 处理); 3 红壤粘粒(经 H_2O_2 处理) +10mg HA/L;
4 红壤粘粒(经 H_2O_2 处理) +20mg HA/L; 5 红壤粘粒(经 H_2O_2 处理) +40mg HA/L.

图 1 红壤粘粒在不同 HA 含量下的相对分散浓度与 NaCl 浓度的关系

Fig.1 Relationship between the relative dispersion concentration of red soil clay and the concentration of sodium chloride under different humic acid concentrations

后添加胡敏酸后粘粒相对分散浓度与 NaCl 浓度的关系。从图 1 可以看出: 土壤粘粒未经 H_2O_2 处理的 CFC 约为 1.2mmol / L, 而经 H_2O_2 处理后的土壤粘粒的 CFC 几乎降低了一倍, 约为 0.6mmol / L。经 H_2O_2 处理后的土壤粘粒添加 HA 后, CFC 值急剧增大。HA 在悬浮液中含量分别为 10, 20, 40mg / L 时, CFC 依次增大到 4.7, 11, 20mmol / L 如图 1 中的曲线 3, 4, 5。这些现象与 Viser^[7], Gupta^[8] 和 Gu^[9] 等人获得的相一致。表明土壤有机酸起到分散土壤粘粒的作用。



1 黄棕壤粘粒(未经 H_2O_2 处理); 2 黄棕壤粘粒(经 H_2O_2 处理); 3 黄棕壤粘粒(经 H_2O_2 处理)+10mg HA/L;
4 黄棕壤粘粒(经 H_2O_2 处理) +20mg HA/L; 5 黄棕壤粘粒(经 H_2O_2 处理)+40mg HA/L.

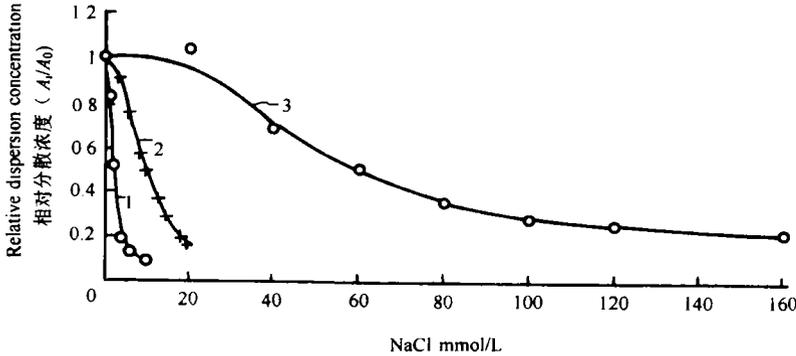
图 2 黄棕壤粘粒在不同 HA 含量下的相对分散浓度与 NaCl 浓度的关系

Fig.2 Relationship between the relative dispersion concentration of yellow brown soil clay and the concentration of sodium chloride under different humic acid concentrations

图 2 为黄棕壤粘粒悬浮液在 pH6 时, 粘粒未经 H_2O_2 处理和经 H_2O_2 处理除有机质以及除去有机质后添加 HA 后的粘粒相对分散浓度与 NaCl 浓度含量关系。从图中可看见, 用

H₂O₂ 处理除有机质的与未除有机质的悬浮液 CFC 相差较大,前者 CFC 值约为 5.1mmol/L, 后者约为 13mmol/L。添加 HA 后,CFC 值随之增大,但添加 HA 量为 10, 20mg/L 时,CFC 值仍小于未经 H₂O₂ 处理的,只有 HA 量达 40mg/L 时,其 CFC 值(15mmol/L)大于原土壤粘粒的。

从图 1,2 还可看出,添加 HA 对土壤粘粒的分散的影响程度,红壤大于黄棕壤。

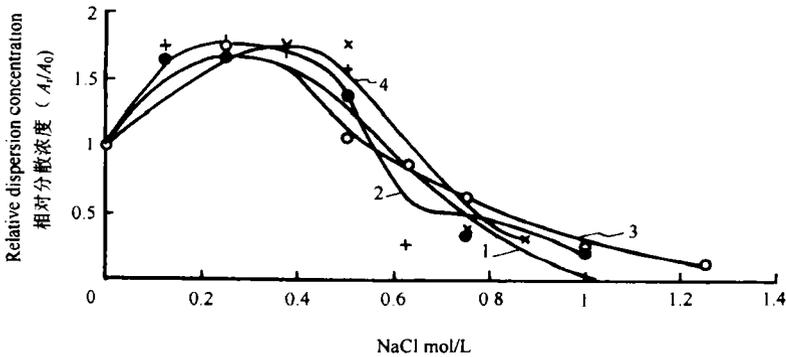


1 高岭矿粘粒 +10mg HA/L; 2 高岭矿粘粒 +20mg HA/L; 3 高岭矿粘粒 +40mg HA/L

图 3 高岭矿粘粒在不同 HA 含量下的相对分散浓度与 NaCl 浓度的关系

Fig.3 Relationship between the relative dispersion concentration of kaolinite clay and the concentration of sodium chloride under different humic acid concentrations

高岭矿粘粒在 pH6 时,添加 HA 后,粘粒悬浮液的相对分散浓度与 NaCl 浓度间的关系示于图 3。Na 饱和的高岭矿粘粒的分散性很差,因此本试验中未能测出未添加 HA 时粘粒相对分散浓度与 NaCl 浓度间的关系。然而,添加有机质后,CFC 迅速提高,HA 添加量为 10, 20, 40mg/L 时,CFC 分别为 5, 18, 120mmol/L。



1 蒙脱矿粘粒; 2 蒙脱矿粘粒 +10mg HA/L; 3 蒙脱矿粘粒 +20mg HA/L; 4 蒙脱矿粘粒 +40mg HA/L

图 4 蒙脱矿粘粒在不同 HA 含量下的相对分散浓度与 NaCl 浓度的关系

Fig.4 Relationship between the relative dispersion concentration of montmorillonite clay and the concentration of sodium chloride under different humic acid concentrations

蒙脱矿粘粒悬浮液在 pH6 时添加不同量有机质后的相对分散浓度与 NaCl 浓度关系示于图 4。图 4 明显特征是所有的曲线,可分成三部分。(1)NaCl 浓度 <0.2mol/L,粘粒相

对分散浓度逐渐提高; (2) NaCl 浓度在 0.2—0.5mol / L 之间, 出现平台; (3) NaCl 浓度 > 0.5mol / L 时, 相对分散浓度降低较快。这些现象产生的原因, 可能是由于随着 NaCl 浓度的递增, 悬浮液中蒙脱矿颗粒表面双电层厚度被压缩, 范德华引力增强, 颗粒间开始形成具有一定网状的结构, 在一定时间内阻止了粘粒的下沉; 同时由于粒子间的结构发生改变, 导致对光吸收发生变化, 从而使相对分散浓度有所提高(网状结构的形成, 使悬浮液消光值 A_1 升高)。当 NaCl 浓度为 0.2—0.5mol / L 时, 网状结构形成较为完整, 粒粘下沉进一步受到阻碍, 相对分散浓度保持恒定。当 NaCl 浓度 > 0.5mol / L 时, 颗粒表面的双电层厚度进一步被压缩, 颗粒间吸引力急剧增加, 从而发生聚集, 网状结构遭到破坏, 相对分散浓度下降较快。尽管添加了不同量的 HA, 但四种曲线几乎重叠, CFC 值均落在 900—1000mmol / L 之间。这表明, HA 对蒙脱矿粘粒的分散影响不大。作者认为, 产生这一现象的原因是由于蒙脱矿悬浮液中 NaCl 浓度较大, 离子强度较高, 影响到 HA 的分子在悬浮液中的构形。电解质浓度大, 导致有机大分子 HA 分子内、外的电荷排斥力减小, HA 分子产生卷曲, 溶解度减小, 进而产生沉降, 难于被蒙脱矿粘粒吸附。Ong 和 Bisque^[12] 发现在 pH7 时, Na 型腐殖质胶体的 CFC 为 598mmol NaCl / L。考虑到本试验 pH6, Na 型腐殖质胶体的 CFC 值会降低。由此可见, 他们的试验结果为本研究所得的现象提供有力的佐证。

由图 1—4 还可发现, HA 对粘粒分散的作用受粘粒矿物类型的影响。腐殖酸对 1:1 型粘粒矿物或以 1:1 型粘粒矿物为主的红壤的分散作用大于 2:1 型矿物或以 2:1 型矿物为主的黄棕壤。这些结果与 Frenkel^[13] 等人所取得的颇为一致。Frenkel^[13] 等人发现, 添加 HA 使高岭矿粘粒引起的 CFC 升高比由皂土 (Bentonite) 引起的大 10 倍, 并把高岭矿粘粒对 HA 具有更强的敏感性归结到高岭矿粘粒表面单位面积上具有更大的配体吸附 (Ligand adsorption) 能力。这是因为, 一方面高岭矿外表面比例高; 另一方面由基面的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 更容易产生配体吸附的性质所致。

3 结 论

1. 腐殖酸 (HA) 对土壤和纯矿物粘粒的分散作用影响很大。
2. HA 对 1:1 型矿物或以 1:1 型矿物为主的土壤的粘粒分散作用大于 2:1 型矿物或以 2:1 型矿物为主的土壤的粘粒分散作用。
3. HA 对蒙脱矿粘粒的分散作用不大, 主要原因是悬浮液中离子强度过大, 导致 HA 溶解度下降, 难于被粘粒矿物吸附。
4. 有机质进入土壤, 会导致土壤粒子的分散, 流动性增加, 从而使水环境污染程度加深。

参 考 文 献

1. Cheshire M V, Sparling G P, Mundie C M. Effect of periodate treatment of soil on carbohydrate constituents and soil aggregation. *J. Soil Sci.*, 1983, 34:105—112
2. Cheshire M V, Sparling G P, Mundie C M. Influence of soil type, crop and air drying on the residual carbohydrate content and aggregate stability after treatment with periodate and tetraborate. *Plant Soil*, 1984,

76:339—347

3. Chaney K, Swift R S. The influence of organic matter on aggregate stability in some British soils. *J. Soil, Sci.*, 1984, 35:223—230
4. Chaney K, Swift R S. Studies on aggregate stability: 2. The effect of humic substances on the stability of reformed soil aggregates. *J. Soil Sci.*, 1986, 37:337—343
5. Piccolo A, Mbagwu J S C. Effects of humic substances and surfactants on the stability of soil aggregates. *Soil Sci.*, 1989, 147:47—54
6. Fortun A, Fortun C, Ortega C. Effect of farmyard manure and its humic fractions on the aggregate stability of a sandy-loam soil. *J. Soil Sci.*, 1989a, 40:293—298
7. Visser S A, Caillier M. Observations on the dispersion and aggregation of clays by humic substances. I. Dispersive effects of humic acids. *Geoderma*, 1988, 42: 331—337
8. Gupta R K, Bhumbra D K, Abrol I P. Effect of sodicity, pH, organic matter, and calcium carbonate on the dispersion behavior of soils. *Soil Sci.*, 1984, 137:245—251
9. Gu B, Doner H E. Dispersion and aggregation of soils as influenced by organic and inorganic polymers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1993, 57:709—716
10. 熊毅等. 土壤胶体(第二册). 北京: 科技出版社, 1985. 1—15
11. Goldberg S, Forrster H S. Flocculation of reference clays and arid-zone soil clays. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1990, 54:714—718
12. Ong H L, Bisque R E. Coagulation of humic colloids by metal ions. *Soil Sci.*, 1968, 106:220—224
13. Frenkel H, Feg M V, Levy G J. Organic and inorganic anion effects on reference and soil clay critical flocculation concentration. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1992, 56:1762—1766

HUMIC ACID EFFECT ON DISPERSION OF SOIL AND MINERAL CLAY

Lan Ye-qing Hu Qiong-ying Xue Jia-hua

(Applied Chemistry Department of Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095)

Summary

In this study, effects of humic acid(HA) on the dispersion of soil (red soil and yellow-brown soil) and clay minerals (kaolinite and montmorillonite) were investigated. The results showed that HA played an important role in dispersion of soil and clay minerals. The removal of soil organic matter with H_2O_2 obviously decreased the clay dispersion, whereas the addition of HA led to a great increase in the clay dispersion. The dispersion of Na-kaolinite clay was very weak, but that of Na-montmorillonite clay was very strong, which were related to the resources and amounts of the charges. On the other hand, with the addition of HA, the dispersion of Na-kaolinite clay was improved abruptly, but that of Na-montmorillonite clay changed little. The results further indicated that HA effect on clay dispersion was affected by the mineral types.

Key words Dispersion, Flocculation, Humic acid, Mineral, Soil