

Study on the Water-Dispersible Colloids in the Saline-Alkali Soils in Zhaodong, Northeast of China

Zhiguo Liu^{1,2}, Yuangang Zu^{1,2*}, Zhonghua Tang^{1,2}

¹Key Laboratory of Forest Plant Ecology, Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang

²State Engineering Laboratory of Bio-Resource Eco-Utilization, Harbin Heilongjiang
Email: [*zuyuangang@163.com](mailto:zuyuangang@163.com)

Received: Apr. 6th, 2015; accepted: Apr. 23rd, 2015; published: Apr. 29th, 2015

Copyright © 2015 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Recent studies indicated that water-dispersible colloids play important roles in transportation of nutrients and contaminants in soils. However, there are few systematic studies on the water-dispersible colloids in soil so far. In this study, the water-dispersible colloids in the saline-alkali soils in Zhaodong, northeast of China, were extracted and further characterized by Atomic force microscopy (AFM), X-ray Diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). AFM observation indicated that the water-dispersible colloids contain some large plates and many small spherical particles with a wide range of size distribution. XRD and XPS measurement revealed that the water-dispersible colloids are composed of kaolinite, illite, calcite, quartz and humic acid. The water-dispersible colloids extracted from the saline-alkali soils pretreated with hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) and an agricultural soil were also investigated and compared. The differences of the water-dispersible colloids in the saline-alkali soils and agricultural soil implied that the saline-alkali condition facilitate the formation of the large colloids. The present study is very useful for enriching the knowledge of the saline-alkali soils and understanding the reclamation mechanism of HPMA for the saline-alkali soils.

Keywords

Water-Dispersible Colloids, Saline-Alkali Soils, Hydrolyzed polymaleic Anhydride (HPMA), Atomic Force Microscopy (AFM)

*通讯作者。

中国东北肇东盐碱土壤中水溶性胶体的研究

刘志国^{1,2}, 祖元刚^{1,2*}, 唐中华^{1,2}

¹东北林业大学森林植物生态学教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨

²生物资源生态利用国家地方联合工程实验室, 黑龙江 哈尔滨

Email: zuyuangang@163.com

收稿日期: 2015年4月6日; 录用日期: 2015年4月23日; 发布日期: 2015年4月29日

摘要

近来的研究结果显示土壤中的水溶性胶体可能对营养物质和各种污染物的迁移和转化起到关键作用。然而, 目前国内外对土壤中水溶性胶体的系统研究和报道比较少。本文对中国东北肇东盐碱土壤中的水溶性胶体进行了提取和研究。使用了原子力显微镜, X射线衍射法和光电子能谱等技术对获得的水溶性胶体进行了表征。原子力显微镜观察结果显示这些水溶性胶体呈现为较大的片状固体以及粒径范围很广的球体。X射线衍射法和光电子能谱测定表明这些水溶性胶体是由高岭石, 伊利石、方解石、石英石所组成。我们同时也对经过水解聚马来酸酐(HPMA)处理后的盐碱土壤中水溶性胶体以及邻近的农业土壤中水溶性胶体进行了测定和比较。测定结果揭示了盐碱环境有利于产生大量不同粒径的胶体而经过水解聚马来酸酐(HPMA)处理的盐碱土壤和农业土壤中则含有较少量的粒径较小的胶体。本研究所得到的结果可加深研究者对盐碱土壤的认识以及水解聚马来酸酐(HPMA)治理盐碱土壤的基本原理。

关键词

水溶性胶体, 盐碱土, 水解聚马来酸酐(HPMA), 原子力显微镜(AFM)

1. 引言

土壤的盐碱化是一个当今世界性的难题[1] [2]。东北地区是中国重要的商品粮基地, 但也存在着大量的盐碱地[3] [4]。目前恢复这些退化的土地仍然是一个巨大的挑战。因此, 针对东北地区盐碱土壤组成、结构特点及治理方面需要开展长期和深入的研究。

土壤中的胶体因其在化学物质、营养成分和污染物的迁移方面的重要作用而逐渐开始受到关注[5] [6]。土壤中的粘土矿物是土壤胶体的重要来源[7], 但是以它们为核心形成胶体的形貌和化学特性以及胶体间的相互作用还没有被深入研究。在胶体研究领域, 各种贵金属的胶体由于在纳米电子器件、生物诊断和催化领域等方面的存在着巨大的潜在用途而得到了大量的研究[8]。而在另一方面, 在自然界中存在着各种胶体, 它们的结构、特点和功能仍不是十分明确。这些胶体在自然界中可能具有非常重要功能, 因此急需进行深入的研究。Wilkinson 等人对水体中的粒径在 1 纳米到 1 微米的水溶性胶体进行了研究[9], 结果表明这些胶体对水体中的污染物的存在状态和迁移起到了关键作用。据我们所知东北地区盐碱土壤中的水溶性胶体还没有系统的研究。盐碱土壤中的水溶性胶体可能在盐碱土形成以及营养物质和污染物的迁移中扮演着重要的角色。在本文中我们对中国东北肇东盐碱土壤中水溶性胶体进行了研究。

2. 实验部分

本实验重点对东北地区典型盐碱土壤中的水溶性胶体的形貌结构和化学组成进行研究。运用原子力显

显微镜观察了水溶性胶体的形貌结构；使用 X 射线衍射法和光电子能谱技术测定水溶性胶体的组成成分和表面元素分布特征。本研究中的土壤样品采自于重度盐碱地改造项目中所选定的实验田，此实验田中的土壤为该地区典型的苏打盐碱土壤。在试验田的治理研究中，我们探索了土壤改良剂水解聚马来酸酐的治理效果。因此，在本研究中我们也调查了水解聚马来酸酐对盐碱土壤中的水溶性胶体产生的作用和影响。

2.1. 材料和样品

水解聚马来酸酐(HPMA)，相对分子量 400~800，购买于山东省泰和水处理有限公司。试验所用纯水，经过 Milli-Q 系统纯化，电阻率 $> 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ 。试验所用云母片购买于江苏省观进云母制品厂。

本试验中所用的土壤样品采集于中国东北黑龙江省肇东市重度盐碱地改造项目中的实验田(N46°02'15.74", E125°53'53.48")，采集深度为 0~20 cm。土壤样品的 pH 测定值为 10.2~10.9，测定的电导率为 2300~2900 $\mu\text{s}/\text{cm}$ ，表明采集的土壤是典型的盐碱土土壤。本试验中所用的水溶性土壤胶体提取方法如下：称取 1 g 干燥土壤，将上述土壤置于 250 ml 烧杯中，加入 100 ml 超纯水，为使样品达到平衡，将该混悬液放置超过 48 小时，土壤中的沙土和泥浆逐渐沉淀于烧杯底部，而水溶性胶体保留在上层混悬液中，将该混悬液倾倒入离心管内，离心(10,000 转，10 分钟)。离心所得的沉淀即为盐碱土壤中的水溶性胶体。该胶体使用超纯水稀释到合适的浓度，然后用于原子力显微镜(AFM)，X 射线光电子能谱(XPS)、X 射线衍射(XRD)的样品制备。另外，我们还采集了附近的农田土壤作为对照，并且采用跟盐碱土同样的试验处理方法。此外，本试验中我们还采用水解聚马来酸酐(HPMA)处理盐碱土壤。在盐碱土混悬液中加入适量水解聚马来酸酐(HPMA)调节混悬液至 pH 值为 7 左右。水解聚马来酸酐的加入量通过滴定实验来确定。在盐碱土的水溶液中缓慢滴加 10%水解聚马来酸酐溶液，在此过程中同时记录溶液的 pH 值。根据得到的数据得出溶液达到中性时需加入的水解聚马来酸酐的量。在本实验中大约加入 0.35mL 10%水解聚马来酸酐可使盐碱土胶体溶液由碱性变为中性。处理过的混悬液放置 48 小时，使混悬液达到平衡，然后采用与盐碱土同样的试验处理方法制得水溶性胶体。

2.2. 试验仪器与样品制备

2.2.1. 原子力显微镜(AFM)

本试验采用 Molecular Imaging Picoplus II 型原子力显微镜系统(Molecular Imaging, USA)对土壤胶体进行扫描成像。50 μl 土壤胶体水溶液滴到新解理的云母片表面，自然晾干用于 AFM 成像。扫描使用 Mikromasch 生产的 NSC15/AIBS 探针(针尖的曲率半径小于 10 nm)，该探针针尖力常数为 40 N/m，扫描速度为 1 lines/s，成像共振频率为 325 KHz，采用室温下轻敲模式成像。本试验中图像及胶体颗粒尺寸测量均由仪器自带 Picoscan 5.3.3 软件处理，AFM 图片均为原始数据，图像像素均为 512 \times 512。

2.2.2. X 射线衍射(X-ray Diffraction)

本试验采用 D/MAX 2200VPC (40 kV/40 mA)X 射线衍射仪，XRD 所用样品为提取出的土壤胶体水溶液，将该溶液滴加到干净的玻璃样品台表面，室温下自然晾干。

2.2.3. X 射线光电子能谱

本试验采用赛默飞世尔科技 K-Alpha X 射线光电子能谱仪(XPS)，试验所用样品为提取出的土壤胶体水溶液，将该溶液滴加到干净高定向热解石墨表面(HOPG)，室温下自然晾干。

3. 结果与分析

通过原子力显微镜(AFM)可在纳米尺度上观察土壤中水溶性胶体颗粒的形貌和尺寸。图 1(a)为盐碱土中提取的水溶性胶体的 AFM 形貌图。由图可见，土壤胶体颗粒在云母片表面形成了团簇结构。在图像中，

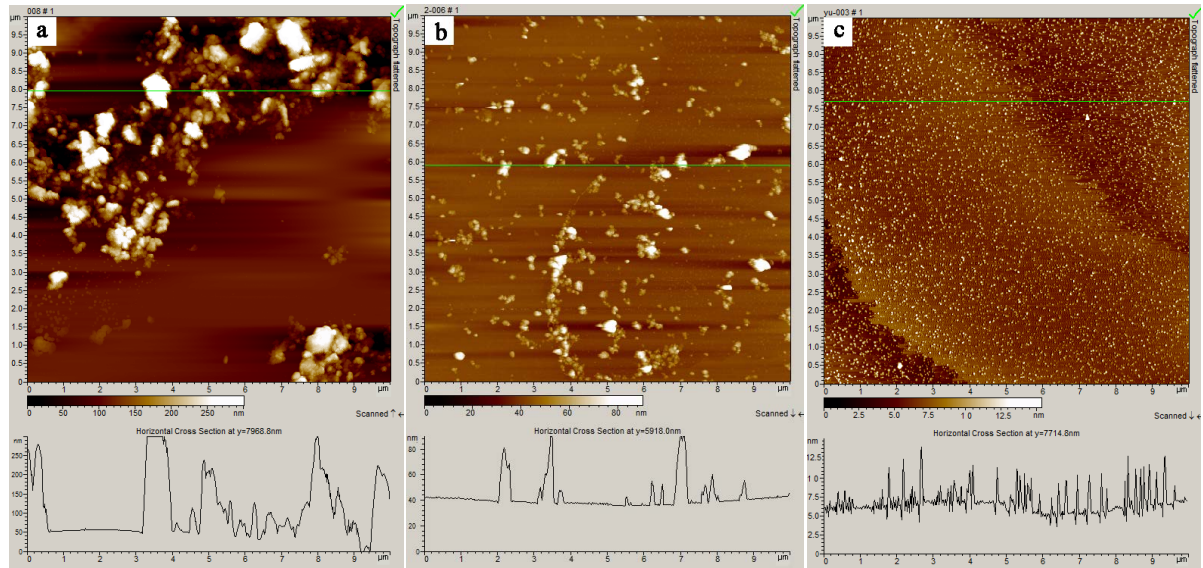


Figure 1. Shows the typical AFM topographic images of the water-dispersible colloids on mica surface. (a) water-dispersible colloid sample of saline-alkali soils; (b) water-dispersible colloid sample of saline-alkali soils after HPMA treatment. (c) water-dispersible colloid sample of the agricultural soil

图 1. 为土壤中提取出的水溶性胶体在云母表面的原子力显微镜形貌图。图(a)为盐碱土水溶性胶体样品；图(b)为HPMA 处理后盐碱土壤的水溶性胶体样品；图(c)为农业耕地土壤水溶性胶体样品

可以观察到土壤中水溶性胶体主要存在的两种结构。其中一种为不规则的片状，如图 1(a)所示。这些片状胶体的尺寸在 1 微米左右，平均高度为 220 nm 左右。另外一种胶体结构为球形的颗粒。这些球形颗粒的高度为 10~180 nm。由于土壤中的有机质和无机矿物颗粒没有进行预先分离，据以前的研究报道得知有机质可以结合到无机矿物颗粒表面，据此推测原子力显微镜观察到的这些胶体可能为有机质和无机颗粒的复合物。为了治理盐碱土壤，研究者尝试用水解聚马来酸酐(HPMA)来处理盐碱土，并取得了良好的成效。本研究中，我们也试验了水解聚马来酸酐(HPMA)来对盐碱土中的水溶性胶体颗粒的影响。图 1(b)为 HPMA 处理过的盐碱土胶体的 AFM 形貌图。观察到的颗粒高度一般都小于 80 nm，大多数颗粒的高度大约在 20 nm 左右。比较 HPMA 处理前和处理后的胶体颗粒得知，经 HPMA 处理过的盐碱土土壤胶体颗粒明显变小。这说明在使用 HPMA 处理盐碱土时，盐碱土胶体中的一些成分可被 HPMA 溶解。HPMA 在工业上可以作为水垢处理剂，它能够溶解水垢中的碳酸钙。因此，盐碱土土壤胶体中的碳酸钙可被 HPMA 溶解。另外，我们还采用称重法进一步证实了这一结果。首先对提取得到的水溶性胶体进行干燥，然后对最终得到的产物称量质量，计算其质量相对于初始盐碱土质量的百分比。在试验中盐碱土中提取出的水溶性胶体约占干燥盐碱土壤的 1.6%，而 HPMA 处理过的盐碱土提取出的胶体百分比减小到了 0.37%。AFM 试验结果和称重法证实了 HPMA 可以溶解肇东盐碱土壤的水溶性胶体部分成分，使胶体簇变小。作为对照，我们对邻近农业耕地土壤也做了同样的测定。图 1(c)显示了耕地土壤中水溶性胶体的 AFM 形貌图。由图中可见很多扁平的小颗粒，大多数颗粒的高度为 10 nm 左右。耕地土壤胶体颗粒与经 HPMA 处理的盐碱土土壤胶体颗粒粒径大小很相似。这两种土壤样品的主要区别是耕地土壤胶体颗粒很少存在大的片状结构。近来的研究报道腐殖质中主要成份胡敏酸在云母片表面干燥后也可观察到类似的扁平颗粒[10]。腐殖质是土壤中的重要有机组成成分，并且在土壤的物理化学性质方面起着很重要的作用。腐殖质是由土壤中有有机质经微生物和化学降解、转化后形成的由脂肪族化合物、芳香族化合物和羧基集团组成的有机物。因此，试验观察到的胶体颗粒可能是由土壤中的胡敏酸和富里酸组成。由于耕地土壤的胶体含量较小，质量很小，很难准确的计算胶体颗粒的百分比。

为了进一步证实 AFM 的测定结果, 我们使用 X 射线衍射法(XRD)对提取出的土壤胶体进行了表征。图 2 为 HPMA 处理前后盐碱土水溶性胶体的 XRD 谱。由图可见, 在未经 HPMA 处理的盐碱土土壤胶体在 $2\theta = 29.40^\circ$ 处可见一个比较宽的峰, 此峰可归属于方解石(104)的衍射峰[11]。由图 2 可见, 经 HPMA 处理过的盐碱土土壤胶体可以明显观察到衍射峰变得很尖锐。通过和相关文献的测定结果进行比对, 这些峰可归属于高岭石、伊利石和石英[12]-[15]。同时由图可见, 对应的方解石(104)面的吸收峰消失。高岭石和伊利石是常见的粘土矿物, 根据以前的多种显微研究结果, 我们得知它们通常为层状结构[16]。根据上述测定结果, 我们推测 AFM 观察到的片状结构为高岭石和伊利石, 而观察到的小颗粒为石英和方解石。

为了进一步明确土壤水溶性胶体的表面元素组成, 我们使用了 X 射线光电子能谱法(XPS)对水溶性胶体进行了检测。测定结果显示盐碱土胶体表面存在 C、O、Si、Al 和 Ca 元素。图 3(a)为盐碱土中水溶性胶体测到的 Ca 元素的能谱图。这一结果和 XRD 所得的测定结果相一致。经 HPMA 处理后盐碱土水溶性胶体的 XPS 测定结果与未经 HPMA 处理的样品有两处明显的区别。第一, 经 HPMA 处理后的盐碱土

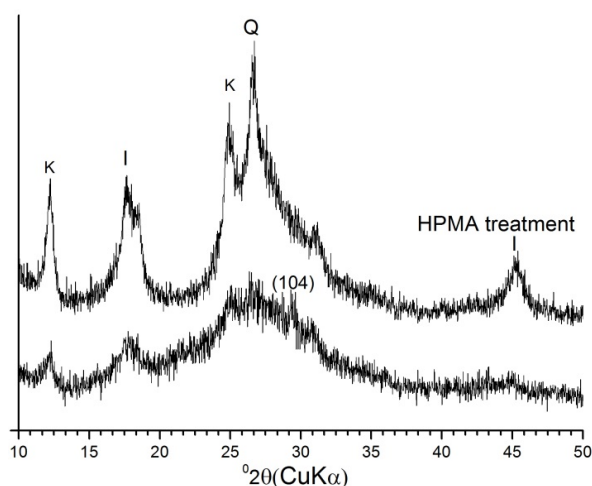


Figure 2. XRD spectra of the water-dispersible colloids extracted from saline-alkali soils before and after HPMA treatment. K-kaolinite, I-illite, Q-quartz

图 2. 盐碱土中经 HPMA 处理前后提取出水溶性胶体的 XRD 谱

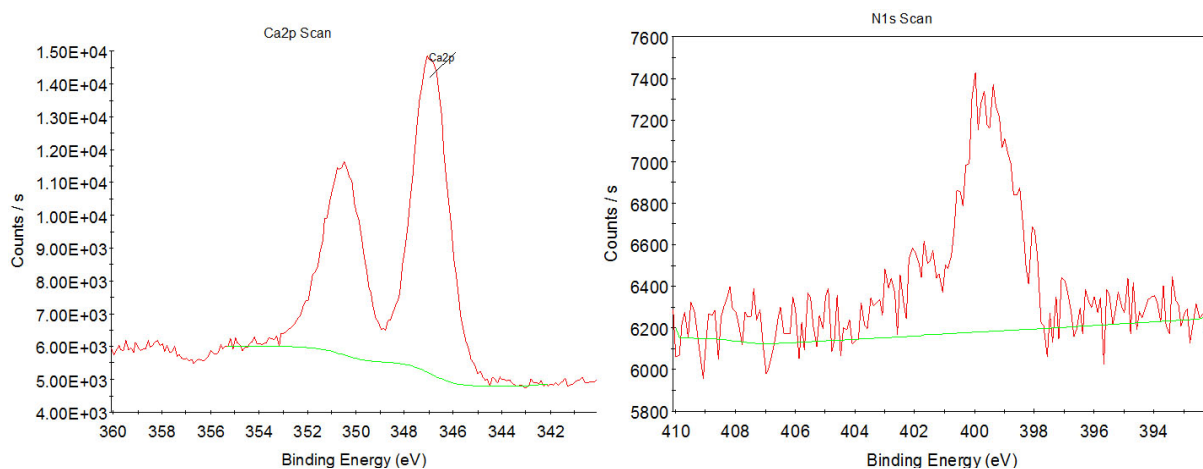


Figure 3. (a) XPS of Ca2p of the water-dispersible colloids from the saline-alkali soils before HPMA treatment. (b) XPS of N1s of the water-dispersible colloids from the saline-alkali soils after HPMA treatment

图 3. (a) 盐碱土中水溶性胶体的 Ca 元素的 XPS 能谱图(未经 HPMA 处理); (b) 为 HPMA 处理后的盐碱土胶体中的 N 元素的 XPS 图谱

土壤胶体的 Ca 元素能谱峰完全消失,这说明在 HPMA 跟盐碱土作用时,盐碱土中的钙盐可被 HPMA 溶解,这一结果已被上述 XRD 测定所证实。第二,经 HPMA 处理后有 N 元素的出现而未经 HPMA 处理样品则没有观察到 N 元素信号。图 3(b)为 HPMA 处理后的盐碱土胶体中的 N 元素的 XPS 高分辨图谱。图中显示,在 N 元素位置有多重峰出现,说明在该土壤胶体表面存在多种化学形态的 N 元素。将该试验结果与 AFM 扫描结果相结合可推测这些 N 元素可能在形成胶体过程中具有很重要的作用。在土壤结构组成和植物营养供给中, Ca 元素和 N 元素起着非常重要的作用。在盐碱土水溶性胶体中, Ca 元素主要以方解石的形态存在(这一结果可参见图 2 的 XRD 谱线),未检测到 N 元素的存在。这一结果主要由高盐和高碱性的土壤环境所决定。在农业耕地土壤水溶性胶体中也分别检测到了 Ca 元素和 N 元素。此结果结合 AFM 实验结果,以及耕地土壤溶液的 pH 值(pH 值接近 8.4),我们推测农业土壤水溶性胶体中钙元素可能主要是以钙离子形态存在。在对土壤结构和土壤碱性的影响中,钙离子的浓度起着很重要的作用。已有研究报道,硫酸钙可以作为盐碱土改良的有效试剂[17]。硫酸钙在改良盐碱土中主要是因为增加了土壤中的钙离子,这些钙离子最终可以与土壤中的碳酸盐反应形成方解石同时释放的质子,来降低土壤的碱性,并通过 Ca 离子和 Na 离子交换增加土壤的空隙度[17]。盐碱土经 HPMA 处理后,并没有增加土壤中的钙元素的总含量,但可将方解石中的钙离子释放出来。由此可见,HPMA 和硫酸钙在改良盐碱土时的方式是不同的。

Kohut 等人曾系统地研究过盐碱土中的粘土矿物,结果显示其中的粘土矿物和非盐碱土中的矿物质很相似[18]。本研究中盐碱土壤中测出的粘土矿物在其它种类的土壤中也是普遍存在的[15]。盐碱土中提取出的水溶性胶体中除了含有粘土矿物外,还含有方解石、石英和胡敏酸。与农业耕地土壤中明显不同的是,盐碱土中提取出的这些种类的胶体有很广的粒径范围,它们可能填充在土壤结构的疏松空隙中,用来构成更为致密的土壤结构。因此,这些胶体除了对盐碱土的物理化学性质有影响外,也可能有助于盐碱土形成非常致密的结构。

曾有研究者将水溶性胶体分为三种类型:① 结构紧密型的无机胶体;② 结构紧实的生物大分子聚合物;③ 大分子有机化合物[9] [19]。在本试验中,盐碱土中的粘土矿物、方解石以及我们通过 AFM 扫描观察到的耕地土壤中的颗粒物可分别归属于上述类型。这些土壤胶体有着较大的比表面积,可能在营养物质和污染物的输送中起到关键作用,并且这些水溶性胶体在盐碱土的结构和物理化学性质方面具有重要作用,因而进一步深入研究这些水溶性胶体的结构和其物理化学性质是很有必要的。

4. 结论

本研究观察测定了东北地区典型盐碱土中的水溶性胶体。通过 AFM 扫描可以得知,盐碱土中的水溶性胶体呈现为大的片状结构和小的球形颗粒,并且这些球形颗粒具有很广的粒径范围。通过 XRD 和测定得知土壤胶体中的水溶性胶体由高岭石、伊利石、方解石、石英和胡敏酸等组成。与农业耕地土壤水溶性胶体比较,盐碱土中的水溶性胶体可能在形成盐碱土的致密结构方面起到重要作用。经过 HPMA 处理后,盐碱土水溶性胶体中的方解石可被 HPMA 溶解,并释放出钙离子,用来间接改变盐碱土的 pH 值,从而可改变盐碱土的结构和物理化学性质。

基金项目

林业公益性行业科研专项经费项目 201104002-3。

参考文献 (References)

- [1] Rengasamy, P. (2006) World salinization with emphasis on Australia. *Journal of Experimental Botany*, **57**, 1017-1023.
- [2] Kotb, T.H.S., Watanabe, T., Ogino, Y. and Tanji, K.K. (2000) Soil salinization in the Nile Delta and related policy is-

- sues in Egypt. *Agricultural Water Management*, **43**, 239-261.
- [3] Xu, P., He, Z. and Tian, G. (1992) Heilongjiang Province's soils. 1st edition, Agriculture Press, Beijing.
- [4] Zhang, G., Deng, W., Yang, Y.S. and Salama, R.B. (2007) Evolution study of a regional groundwater system using hydrochemistry and stable isotopes in Songnen Plain, northeast China. *Hydrological Processes*, **21**, 1055-1065.
- [5] Jonge, L.W.D., Kjaergaard, C. and Moldrup, P. (2004) Colloids and colloid-facilitated transport of contaminants in soils: An introduction. *Vadose Zone Journal*, **3**, 321-325.
- [6] McCarthy, J.F. and McKay, L.D. (2004) Colloid transport in the subsurface: Past, present, and future challenges. *Vadose Zone Journal*, **3**, 326-337.
- [7] Citeau, L., Gaboriaud, F., Elsass, F., Thomas, F. and Lamya, I. (2006) Investigation of physico-chemical features of soil colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **287**, 94-105.
- [8] Daniel, M.C. and Astruc, D. (2004) Gold nanoparticles: Assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical Reviews*, **104**, 293-346.
- [9] Lead, J.R. and Wilkinson, K.J. (2006) Aquatic colloids and nanoparticles: Current knowledge and future trends. *Environmental Chemistry*, **3**, 159-171.
- [10] Liu, A., Wu, R., Eschenazi, E. and Papadopoulos, K. (2000) AFM on humic acid adsorption on mica. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **174**, 245-252.
- [11] Nilsen, O., Fjellvag, H. and Kjekshus, A. (2004) Growth of calcium carbonate by the atomic layer chemical vapour deposition technique. *Thin Solid Films*, **450**, 240-247.
- [12] Sanguesa, F.J., Arostegui, J. and Suarez-Ruiz, I. (2000) Distribution and origin of clay minerals in the lower cretaceous of the Alava Block (Basque-Cantabrian Basin, Spain). *Clay Minerals*, **35**, 393-410.
- [13] Duzgoren-Aydin, N.S., Aydin, A. and Malpas, J. (2002) Distribution of clay minerals along a weathered pyroclastic profile, Hong Kong. *Catena*, **50**, 17-41.
- [14] Manhaes, R.S.T., Auler, L.T., Sthel, M.S., Alexandre, J., Massunaga, M.S.O., Carrió, J.G., dos Santos, D.R., da Silva, E.C., Garcia-Quiroz, A. and Vargas, H. (2002) Soil characterisation using X-ray diffraction, photoacoustic spectroscopy and electron paramagnetic resonance. *Applied Clay Science*, **21**, 303-311.
- [15] Claret, F., Sakharov, B.A., Drits, V.A., Velde, B., Meunier, A., Griffault, L. and Lanson, B. (2004) Clay minerals in the Meuse-Haute Marne Underground Laboratory (France): Possible influence of organic matter on clay mineral evolution. *Clays and Clay Minerals*, **52**, 515-532.
- [16] Sachan, A. (2008) Use of atomic force microscopy (AFM) for microfabric study of cohesive soils. *Journal of Microscopy*, **232**, 422-431.
- [17] Suhayda, C.G., Yin, L., Redmann, R.E. and Li, J. (1997) Gypsum amendment improves native grass establishment on saline-alkali soils in northeast China. *Soil Use and Management*, **13**, 43-47.
- [18] Kohut, C.K. and Dudas, M.J. (1994) Characteristics of clay minerals in saline alkaline soils in Alberta, Canada. *Soil Science Society of America Journal*, **58**, 1260-1269.
- [19] Buffle, J., Wilkinson, K.J., Stoll, S., Filella, M. and Zhang, J. (1998) A generalized description of aquatic colloidal interactions: The three-colloidal component approach. *Environmental Science Technology*, **32**, 2887-2899.