

不同 pH 条件下黄壤胶体凝聚的动态光散射研究*

李 兵 李 航[†] 朱华玲 田 锐 高晓丹

(西南大学资源环境学院土壤有机无机生物界面交互作用实验室, 重庆 400716)

摘 要 土壤胶体的凝聚或分散紧密地联系着许多环境问题, 并受胶体表面电荷性质的调控。以黄壤为实验材料, 利用动态光散射技术研究 pH 作用下该可变电荷胶体颗粒的凝聚动力学。结果发现: 土壤胶体的凝聚与否强烈依赖于 pH。不同浓度 HNO₃ 和 KOH 诱发的土壤胶体凝聚均表现出慢速和快速凝聚特征, 在快速凝聚中, HNO₃ 作用较 KOH 作用的黄壤胶体平均凝聚速率更高、变化更快, 表明表面电荷中和诱发的凝聚远大于压缩双电层诱发的凝聚。通过快速平均凝聚速率变化的反转点对应的 pH, 估计电荷零点 (Zero point of charge, ZPC), 提供了一个实验测定 ZPC 的新方法。

关键词 黄壤胶体; 动态光散射; 可变电荷表面; 土壤 pH

中图分类号 S153.3 **文献标识码** A

在自然界中, 土壤胶体的凝聚或分散随着环境条件的改变频繁地、自发地进行着^[1]。已有研究表明^[2], 土壤中的营养元素及污染物的迁移绝大多数都是随着土壤胶体颗粒的运动而发生的, 因此土壤胶体的凝聚或分散紧密地联系着许多环境问题, 并受胶体表面电荷性质的调控^[3]。

土壤胶体是一个既有恒电荷表面又有可变电荷表面的多相分散体系^[4]。土壤可变电荷表面, 通常表现为水合氧化物型表面 (M-OH)。由于水合氧化物表面的 H⁺ 的缔合和解离而产生裸露的表面电荷, 因而该表面随着 pH 的变化而变化。pH 对可变电荷土壤胶体界面反应的影响表现在两个方面^[5]: (1) pH 变化使 H⁺ 作为一种阳离子同时也改变体系中其他阳离子的浓度, 在静电吸附作用下使胶体双电层厚度发生变化; (2) pH 变化使 H⁺ 进入 Stern 层, 与表面发生配位吸附作用, 改变胶体表面的电荷密度和性质, 从而改变了土壤胶体表面电位。由于上述微观的界面反应促使土壤胶体颗粒间的相互作用力 (双电层之间的静电排斥力) 发生改变, 因而, 在 pH 作用下, H⁺ 能降低颗粒之间的排斥势垒而使土壤胶体发生凝聚。许多研究表明^[6-10], pH 作用下, 可变电荷胶体的凝聚更为复杂。

光散射技术是胶体及纳米颗粒相互作用研究的重要手段。Derrendinger^[11]、Adachi^[10]、朱华玲^[12]、贾明云^[13] 等已经将该技术应用到多分散胶体体系中。随着光散射技术的引入, 胶体的凝聚已有了大量研究^[14-19], 主要从动力学过程和形成的聚合体结构特征进行描述。凝聚速率是动力学研究的重要指标。它不仅反映动力学特征, 也能够反映不同热力学因素诱发凝聚的效果, 使我们能将宏观外部条件的改变及胶体内部微观界面的反应过程联系起来。本文利用动态光散射技术, 从动力学过程来研究不同 pH 作用下可变电荷土壤胶体产生的凝聚特征, 阐明 H⁺ 作用下胶体界面反应微观过程与胶体颗粒相互作用间的关系, 为土壤表面化学及环境化学提供新的研究手段。

1 材料与方法

1.1 供试材料和样品处理

样品采自重庆市北碚区鸡公山, 是三叠纪石灰岩母质发育的黄壤, 其基本理化性质列于表 1。土样经风干、磨细, 过 60 目筛备用。由于所采土样为底层土壤, 因此未考虑有机质的影响。

* 国家自然科学基金项目 (40971196)、973 前期 (2010CB134511)、重庆市自然科学基金项目 (CSTC, 2011BA7001)、西南大学基本科研业务费科研项目 (XDJK2009C058) 资助

[†] 通讯作者, E-mail: h li22002@ yahoo. com. cn

作者简介: 李 兵 (1972—), 男, 四川人, 讲师, 博士研究生, 主要从事土壤生态研究。E-mail: lib0001@ 126. com

收稿日期: 2011-12-27; 收到修改稿日期: 2012-05-10

表 1 供试土样基本理化性质

Table 1 Basic physical and chemical properties of soil samples

土壤类型 Soil type	采样深度 Sampling depth (cm)	黏粒 (<2 μ m) Clay (<2 μ m) (%)	黏粒的 CEC Clay CEC (cmol kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)	游离氧化铁 Free Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	土壤矿物组成 Soil mineral composition
黄壤 Yellow earth	50 ~ 70	44.57	21.66	5.12	65.43	高岭石、针铁矿、石英

黄壤胶体的制备见文献[12-13]。样品经提取、表面纯化后,制备成 K⁺ 饱和的分散悬液,此时,本体溶液中 K⁺ 离子浓度小于 10⁻⁵ mol L⁻¹, pH 为 8.0,样品颗粒浓度为 0.12 g L⁻¹备用,实验中所用试剂均为分析纯。

1.2 研究方法

采用美国 Blookhaven 公司生产的多角度动态/静态激光光散射仪,型号 BI-200SM,其相关器为 BI-9000AT。激光器为 15 mW,入射光波长 532 nm。在 90°角检测 1 h 光强不变来确定光源的稳定性。

1.2.1 不同 pH 作用下黄壤胶体凝聚动力学测定

打开激光器预热 20 min,温度控制为 25℃。取待测样品 5 ml 入散射瓶,测定样品的水力直径为 175 ± 10 nm 左右。预先配制好不同浓度的 HNO₃ 和 KOH。根据设定的 pH,用移液枪先加入不同量的超纯水后加入酸或碱,使体系体积控制在 10 ml,最终体系颗粒浓度为 0.06 g L⁻¹。加入 HNO₃ 或 KOH 后摇匀,放入散射池中后 30s 开始记录散射光强、有效粒径随时间的变化。“在线”跟踪 30 min 后,“离线”

测定凝聚不同时间后的有效粒径,每次测定 5 min。

1.2.2 ζ -电位的测定 采用美国 Blookhaven 公司生产的 ZetaPlus 电位分析仪测定不同 pH 作用下的黄壤胶体的 ζ -电位,来反映在 pH 作用下胶体表面电化学性质的变化。

2 结果与讨论

2.1 不同 pH 作用下黄壤胶体稳定性

在体系低浓度背景电解质($c(K^+) < 10^{-5}$ mmol L⁻¹)下,不同 pH 作用的黄壤胶体凝聚或分散体系的有效粒径见表 2,可以看出,在 30 min 内凝聚动力学测定中,pH 在 4.0 ~ pH 11.0 之间,黄壤胶体有效水力直径在 175 ~ 189 nm,表明悬液处于稳定状态。在 pH < 4 和 pH > 12 时,黄壤胶体均有不同程度的凝聚,尤其 pH 4.0 以下,在 30 min 内布朗运动作用下的凝聚基本上均已经完成(见图 1)。因此在低离子强度下,0.06 g L⁻¹黄壤胶体在 pH 4.0 ~ pH 12.0 短期内可以保持稳定。

表 2 不同 pH 下黄壤胶体有效粒径 (nm) 随时间的变化

Table 2 Temporal variation of effective diameter (nm) of yellow earth colloids as affected by soil pH

pH	时间 Time (h)					
	0	0.5	24	48	360	960
2.0	175	2 566				
2.3	175	3 207				
3.0	175	2 749				
3.3	175	1 756				
3.5	175	539				
4.0	175	189	568			
5.0	175	178	239			
7.0	175	176	178	181	188	189
9.0	175	178	176	178	177	179
11.0	175	175	174	180	189	192
12.0	175	179	346			
12.7	175	541				
13.0	175	1 390				

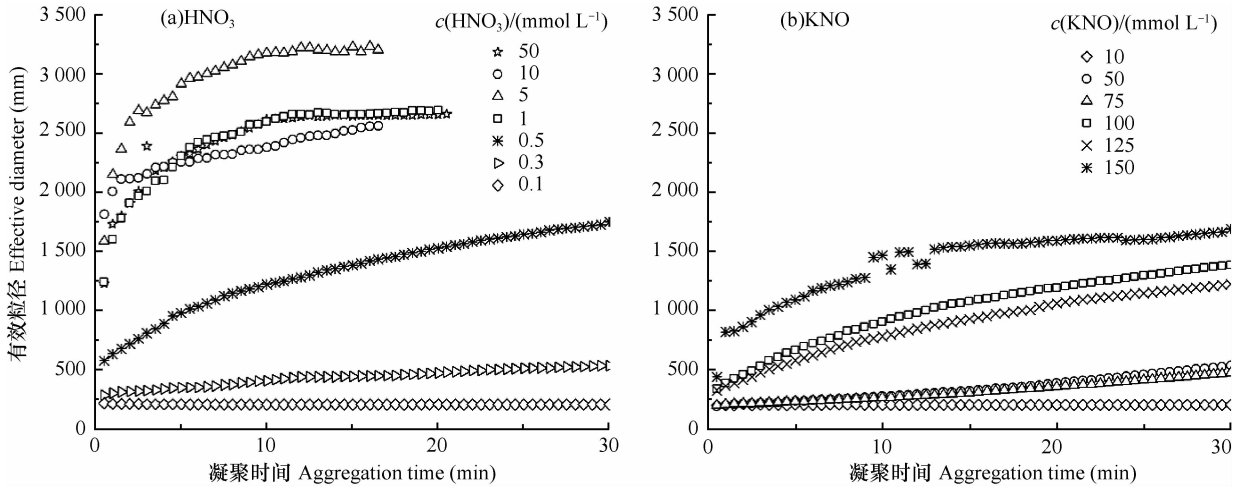


图 1 不同 pH 下黄壤胶体凝聚体的有效粒径增长

Fig. 1 Growth of effective diameter of yellow earth colloid aggregates as affected by soil pH

跟踪测不同 pH 体系下黄壤胶体的有效粒径可以看出,24 小时后 pH 4.0、pH 5.0、pH 12.0 各黄壤胶体体系的有效粒径均增大,表明 pH 4.0、pH 5.0、pH 12.0 作用下黄壤胶体发生慢速凝聚,在 30 min “在线”监测时只能保持短暂的相对稳定。在放置 960 h 后,pH 7.0、pH 9.0 和 pH 11.0 下的黄壤胶体均发生了肉眼可见的聚沉,然而在摇匀后再次测定发现,三种体系黄壤胶体有效粒径大小分别为 189 nm、179 nm、192 nm,依然保持稳定,说明 pH 7.0 ~ pH 11.0 作用下的黄壤胶体分散体系可以稳定 40 天左右。虽然黄壤胶体分散体系的颗粒较小(175 nm),但是颗粒密度较大(2.65 g cm^{-3}),比较容易受到重力作用的影响,即使是单粒也会因为时间的延长而产生重力聚沉。

2.2 不同 pH 下黄壤胶体凝聚的动力学特征

在 90° 角,基于平均散射光强稳定且自相关函数能平滑衰减到基线^[12-13],动态光散射测定得出不同 pH 下黄壤胶体凝聚体有效粒径随时间的变化如图 1 所示。可以看出,在调节 pH 后,即加 HNO_3 或者 KOH 达到一定浓度 ($c(\text{HNO}_3) > 0.1 \text{ mmol L}^{-1}$ 、 $c(\text{KOH}) > 10 \text{ mmol L}^{-1}$) 后,在 30 min 内,随着凝聚时间增加,酸、碱两种体系下的黄壤胶体凝聚体的有效粒径均有不同程度的增加,形成不同大小的凝聚体。随着 HNO_3 或者 KOH 浓度增加,黄壤胶体的凝聚完成时间逐渐缩短,凝聚体有效粒径从不变、缓慢增长(30 min 内并未完成凝聚过程),到最后快速增长(30 min 内已完成凝聚)。显然,酸、碱两种体系的黄壤胶体产生的凝聚涵盖了快速的扩散控

制簇团凝聚(DLCA)和慢速的反应控制簇团凝聚(RLCA)过程^[8-10]。在 KOH 作用下,随着 pH 上升,黄壤胶体凝聚体不断增大,增长规律从慢速的指数函数增长到快速的幂函数增长(见表 3),这与 Lin 等^[14-15]提出的凝聚体普适性增长规律一致。而在 HNO_3 作用下,随着 pH 下降,黄壤胶体的凝聚颇为复杂。凝聚体增大迅速,增长规律从慢速的线性增长到快速的幂函数增长以及速度更快的对数函数增长(见表 3)。尤其是在对数函数增长规律中,凝聚体大小出现了增长平台,并且迅速完成了凝聚,这与朱华玲等^[12]用高浓度电解质诱发高颗粒浓度黄壤胶体凝聚时出现的凝聚体增长规律相同,但是与凝聚体普适性增长规律并不相符。究其原因,可能是 Lin 等的研究体系是单分散体系,体积分数较低,而土壤胶体是多分散体系,所用颗粒浓度相对较大。因此在多分散体系中,快速的 DLCA 凝聚体动力学特征除了凝聚体大小幂函数增长外还包括对数函数增长。

当黄壤胶体开始慢速凝聚时所需 KOH 浓度为 50 mmol L^{-1} ,而所需 HNO_3 浓度仅为 0.3 mmol L^{-1} ,低于 KOH 浓度的 100 倍以上。达到快速凝聚时,所需 HNO_3 浓度仅仅微升至 0.5 mmol L^{-1} ,而 KOH 浓度需要 100 mmol L^{-1} 。进入快速凝聚后, KOH 浓度提高并未使黄壤胶体的凝聚过程发生很大改变,凝聚体增大也不明显,这与电解质作用下产生的快速凝聚较为相似,即快速凝聚不受电解质浓度影响^[12];而 HNO_3 浓度升高却使黄壤胶体凝聚体发生了更快速、更猛烈的增长,形成的凝聚体远大于 KOH

表 3 不同 pH 下黄壤胶体凝聚体的有效粒径变化方程拟合

Table 3 Equation fitting variation of effective diameter (y , nm) of yellow earth colloids as affected by soil pH

酸/碱 Acid/base	浓度 Concentration (mmol L ⁻¹)	拟合公式 Fitting function	R ²	凝聚机制 Aggregation regime
HNO ₃	50	$y = 429.31 \ln t + 1280.7$	0.956 0	DLCA ¹⁾
	10	$y = 197.75 \ln t + 1961.2$	0.965 0	DLCA
	5	$y = 411.07 \ln t + 2186.2$	0.944 8	DLCA
	1	$y = 311.64 \ln t + 1720.1$	0.925 9	DLCA
	0.5	$y = 612.62t^{0.3042}$	0.990 1	DLCA
	0.3	$y = 7.95t + 319.7$	0.965 8	RLCA ²⁾
	50	$y = 204.4e^{0.0328t}$	0.999 3	RLCA
	75	$y = 206.63e^{0.0282t}$	0.999 3	RLCA
KOH	100	$y = 376.07t^{0.3846}$	0.991 7	DLCA
	125	$y = 339.55t^{0.374}$	0.983 8	DLCA
	150	$y = 722.67t^{0.2638}$	0.941 0	DLCA

1) DLCA: 扩散控制簇团凝聚 Diffusion limited cluster aggregation; 2) RLCA: 反应控制簇团凝聚 Reaction limited cluster aggregation

体系,二者差异正是 H⁺ 与 K⁺ 参与的胶体表面反应不同,从而使胶体颗粒间排斥势垒的降低或消失所致(见 2.3 增长速率)。

2.3 黄壤胶体凝聚的平均速率与 pH 间的关系

根据朱华玲等^[12]的方法,计算得出不同 pH 作用下黄壤胶体的平均凝聚速率(见图 2),可以看出, pH 作用下黄壤胶体平均凝聚速率可以分为三段:第一段, pH 4.0 ~ pH 12.0,在少量酸碱作用下黄壤胶体的不凝聚;第二段(碱作用段),当 pH 大于 12.0 时,黄壤胶体平均凝聚速率随着 KOH 浓度提高而增大;第三段(酸作用段)当 pH 小于 4.0 时,随着 HNO₃ 浓度提高,黄壤胶体平均凝聚速率先快速升高,然后又降低。与 KOH 作用相比, HNO₃ 诱发的黄壤胶体平均凝聚速率变化快,达到快速凝聚时,平均凝聚速率高达 400 nm min⁻¹ 以上,而 KOH 诱发的平均凝聚速率仅 200 nm min⁻¹ 左右。可见,黄壤胶体的凝聚对酸反应更敏感、更剧烈。

pH 作用下黄壤胶体平均凝聚速率出现如此大的差异,使我们对 pH 作用下黄壤胶体凝聚的机理进行了深入地思考:黄壤胶体表面为可变电荷表面,其表面有裸露的正电荷(M-OH₂⁺)和负电荷(M-O⁻)。由于其电荷零点(ZPC)低(见 2.4 ζ-电位),在制备胶体时调节 pH = 8.0,此时黄壤胶体表面净电荷为负。在低 K⁺ 浓度下饱和(实际上胶体表面必然存在 H⁺ 吸附点位)时,胶体颗粒之间的双电层较厚,表面电位较高,因而颗粒之间有无法逾越的

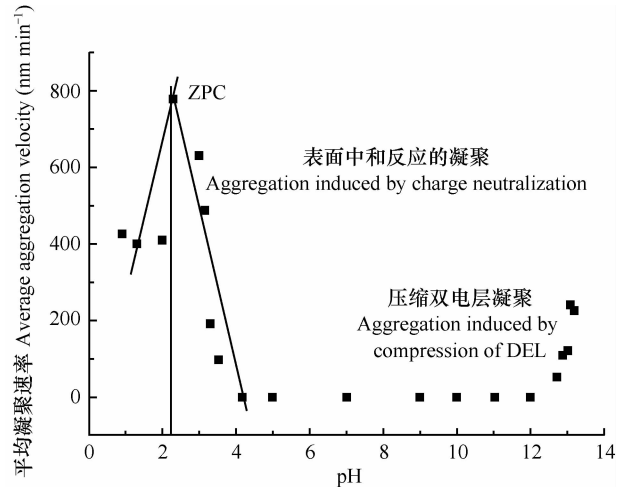


图 2 不同 pH 的黄壤胶体平均凝聚速率
Fig. 2 Average aggregation velocity of yellow earth colloids as affected by soil pH

静电排斥势垒。

加 KOH 时,首先起作用的是 OH⁻。OH⁻ 与可变电荷胶体表面的 M-OH 发生中和反应并生成 M-O⁻ 和 H₂O,使胶体表面释放出更多的负电位点(反映为表面负电位升高),与此同时,进入体系中的 K⁺ 因静电吸附而靠近胶体表面呈扩散分布状态。由于 K⁺ 是一价离子,低浓度 K⁺ (pH < 12.0) 所起的作用仅仅是使胶体分散。随着加入的 KOH 浓度增大,胶体表面负电位点的释放达到饱和(反映为表面负电位达到稳定),而进入体系的 K⁺ 数量已经升

高, K^+ 如同其他盐基离子一样, 因浓度不断升高而不同程度地压缩双电层, 降低颗粒间的排斥势垒, 最终使黄壤胶体发生慢速到快速的凝聚。

加 HNO_3 后, H^+ 的作用表现在两个方面: 一是到达胶体表面的 H^+ 与表面裸露的 $M-O^-K^+$ 迅速发生配位吸附, 释放出静电吸附的 K^+ 并生成 $M-OH$, 使可变电荷表面的负电位点消失 (反映为表面负电位降低), 二是在本体溶液中的 H^+ 也如一价盐基离子一样, 因浓度不同而构建不同的双电层构型 (表现为双电层厚薄不同)。在两个方面的共同作用下, 黄壤胶体表现出复杂的凝聚过程。在 HNO_3 浓度低时, H^+ 主要表现为盐基离子压缩双电层的作用, 诱发黄壤胶体慢速凝聚。随着 HNO_3 浓度上升, H^+ 的作用逐渐转化为以表面配位吸附为主, 通过表面中和作用迅速降低表面电位, 因而诱发黄壤快速凝聚。当 H^+ 的配位吸附消除负电荷点位最终使可变电荷表面正、负电荷相等, 即达到电荷零点时, 表面电位为零。此时, 双电层完全消除, 胶体颗粒之间没有任何排斥势垒。根据 DLVO 理论, 黄壤胶体颗粒之间在范德华引力的作用下没有任何阻碍地产生凝聚, 因而凝聚速率最大。由此我们得出, 表面电荷中和反应诱发的凝聚快于压缩双电层诱发的凝聚, 这与 Adachi 等^[10] 的结论一致。当 HNO_3 浓度继续提高, 黄壤胶体表面电荷反转, 胶体表面形成新的双电层排斥力而使凝聚变得稍慢, 因此平均凝聚速率随 pH 变化时出现了反转点。

为了进一步分析黄壤胶体凝聚的上述特性, 我们测定了不同 pH 条件下该黄壤胶体的 zeta 电位 (ζ -电位)。当 ζ -电位为零时体系的 pH 称为等电点 (IEP), 而表面电位为零时体系的 pH 为电荷零点 (ZPC)。在不存在专性吸附时, IEP 与 ZPC 相等^[4]。在本研究中, 黄壤胶体样品是一个 K^+ 饱和的分散体系, 体系的 ζ -电位较表面电位小 4 倍 ~ 5 倍^[20-21]。由于该体系不存在专性吸附, 我们可以利用 ζ -电位随 pH 的变化反映表面电荷的变化和电荷反转, 即测定 ZPC。 ζ -电位随 pH 的变化如图 3 所示, 可见在 KOH 作用下黄壤胶体产生凝聚时, ζ 负电位有一定程度的降低, 而 HNO_3 作用下, ζ 负电位迅速下降, 下降程度远大于 KOH 的作用, 最后从负电位反转成为正电位。由此得出黄壤胶体的 ZPC 为 2.3 左右。

许多研究表明^[17], pH 只有在达到或接近 ZPC 时胶体的凝聚速率最快, 而理论上的分析也是如此, 那么, 我们可以根据不同 pH 作用下可变电荷表

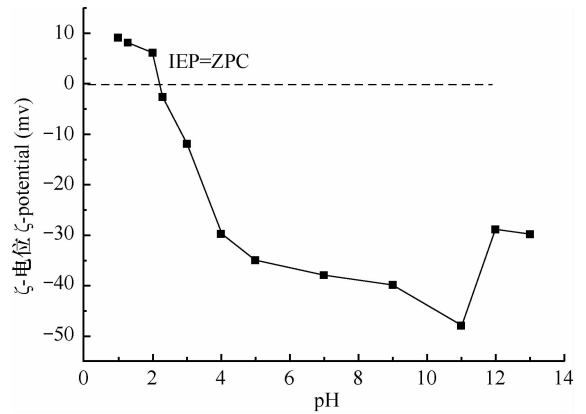


图 3 不同 pH 下黄壤胶体的 ζ -电位

Fig. 3 ζ -potential of yellow earth colloids as affected by soil pH

面胶体快速凝聚平均速率的反转点对应的 pH 估计胶体的电荷零点 ZPC。因此, 用动态光散射法测定的黄壤胶体 ZPC 在 pH 2.2 左右 (图 2), 与 ζ -电位仪测定结果相符。

有研究表明, 土壤中铁、铝的溶解量随酸度的增加而增加, 在低 pH 下, pH 对铁、铝的溶出量影响较大^[22], 因此溶出的铁、铝离子可能会对土壤胶体的凝聚速率产生影响。然而本实验表明, 凝聚的最高速率出现在 pH = 2.2 处, 而不是 pH 更小的区域, 这说明低 pH 下, H^+ 仍然控制了凝聚, 而不是其他可能溶出的离子作用。理由是: (1) 如果在低 pH 下, 凝聚速率是氧化铁铝的溶解释放出来的铁铝离子控制而不是氢离子控制, 则在 pH 更小的区域, 因铁铝离子浓度较 pH = 2.2 时高, 理论上凝聚速率也应较 pH = 2.2 时快; (2) 由于 zeta 电位测定结果发现, 等电点正好是 pH = 2.3, 这与 H^+ 作用下等电点处出现最高凝聚速率的理论推断相符, 所以在 pH 低于 2.2 时, 凝聚仍然表现的是 H^+ 控制下的凝聚。

综上所述, 无论哪种凝聚, 都是外加电解质后, 通过胶体与离子发生相互作用 (静电吸附、配位吸附), 进而对胶体颗粒之间相互作用力的改变所发生的一种表现现象。对黄壤胶体这种介观尺度颗粒的相互作用进行研究, 从胶体凝聚速率的变化可以反映出胶体微观界面区域上的物理化学过程。

3 结 论

在很宽的一个 pH 范围内, 对低浓度背景电解质 (KNO_3) 体系下的黄壤胶体进行了凝聚动力学过程研究, 我们得出了以下重要结论:

1) 黄壤胶体的稳定与否强烈地依赖于 pH 的大小, 在 30 min 内, pH 4.0 ~ pH 12.0 范围内稳定, 而到 1 h 后 pH 稳定范围变窄为 pH 7.0 ~ pH 11.0, 稳定时间可达 40 天。

2) 在不同浓度的 HNO₃、KOH 作用下, 黄壤胶体凝聚涵盖了慢速 RLCA 和快速的 DLCA 过程。在 HNO₃ 体系中凝聚体大小出现了更为快速的对数函数增长规律。与 KOH 作用相比, HNO₃ 诱发的黄壤胶体凝聚速率变化更快, 进入快速凝聚后, 凝聚速率远高于 KOH 体系, 反映了胶体表面电荷中和诱发的凝聚远大于压缩双电层诱发的凝聚。

3) pH 在电荷零点 (ZPC) 时, 黄壤胶体凝聚速率最快, 因此在凝聚速率随 pH 变化上出现反转点。根据该反转点对应的 pH 估测得到黄壤胶体的 ZPC 为 2.2 左右, 与 ζ -电位仪测定结果相符。因此, 本文提供了一个测定可变电荷胶体 ZPC 的新方法。

本研究表明, 光散射技术不仅可用于土壤胶体颗粒凝聚特征研究, 还可作为土壤界面反应特征和界面电学性质研究的工具。

参 考 文 献

- [1] Tombácz E, Libor Z, Illéas E, et al. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles. *Organic Geochemistry*, 2004, 35:257—267
- [2] Sumner M E. *Handbook of soil science*. CRC Press, LLC, 2000: 195—240
- [3] Itami K, Fujitani H. Charge characteristics and related dispersion/flocculation behavior of soil colloids as the cause of turbidity. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 265:55—63
- [4] 熊毅, 陈家坊. 土壤胶体 (第三册). 北京: 科学出版社, 1990:19—48. Hseung Y, Chen J F. Soil colloid (III) (In Chinese). Beijing: Science Press, 1990:19—48
- [5] 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, 1997:309—311. Hu J H, Yang Z X, Zheng Z. *Colloid and interface chemistry* (In Chinese). Guangzhou: South China University of Technology Press, 1997:309—311
- [6] Ghosh S, Mashayekhi H, Pan B, et al. Colloidal behavior of aluminum oxide nanoparticles as affected by pH and natural organic matter. *Langmuir*, 2008, 24:12 385—12 391
- [7] Marras S I, Tsimliaraki A, Zuburtikudis I, et al. Thermal and colloidal behavior of amine-treated clays: The role of amphiphilic organic cation concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315:520—527
- [8] Hui D, Nawaz M, Morris D P, et al. Study of pH-triggered heteroaggregation and gel formation within mixed dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 324:110—117
- [9] Tombácz Z, Szekeres M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: The specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*, 2004, 27:75—94
- [10] Adachi Y, Kogaa S, Kobayashi M, et al. Study of colloidal stability of allophone dispersion by dynamic light scattering. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2005, 265:149—154
- [11] Derrendinger L, Sposito G. Flocculation kinetics and cluster morphology in illite/NaCl suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 222:1—11
- [12] 朱华玲, 李兵, 熊海灵, 等. 不同电解质体系下土壤胶体凝聚动力学的动态光散射研究. *物理化学学报*, 2009, 25(6): 1 225—1 232. Zhu H L, Li B, Xiong H L, et al. Dynamic light scattering study on the aggregation kinetics of soil colloidal particles in different electrolyte systems (In Chinese). *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2009, 25(6): 1 225—1 232
- [13] 贾明云, 朱华玲, 李航. 光散射技术在土壤胶体颗粒相互作用研究中的应用. *土壤学报*, 2010, 47(2):253—261. Jia M Y, Zhu H L, Li H. Application of light scattering technology in study on interactions between soil colloidal particles in suspension (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(2):253—261
- [14] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universality in colloid aggregation. *Nature*, 1989, 339:360—362
- [15] Lin M Y, Lindsay H M, Weitz D A, et al. Universality of fractal aggregates as probed by light scattering. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, 1989, 423:71—87
- [16] Burns J L, Jameson G J, Biggs S, et al. A light scattering study of the fractal aggregation behavior of a model colloidal system. *Langmuir*, 1997, 13:6 413—6 420
- [17] Kyriakidis S A, Yiantaios S G, Karabelas J A. A study of colloidal particle Brownian aggregation by light scattering techniques. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 195:299—306
- [18] Gilbert B, Lu G P, Kim S C. Stable cluster formation in aqueous suspensions of iron oxyhydroxide nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 313:152—159
- [19] Tiraferri A, Chen K L, Sethi R, et al. Reduced aggregation and sedimentation of zero-valent iron nanoparticles in the presence of guar gum. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2008, 324: 71—79
- [20] Hou J, Li H, Wu L S, et al. Determination of clay surface potential: A more reliable approach. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73:1 658—1 663
- [21] Li H, Peng X L, Wu L S, et al. Surface potential dependence of the Hamaker constant. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113:4 419—4 425
- [22] 徐仁扣, 季国亮. pH 对酸性土壤中铝的溶出和铝离子形态分布的影响. *土壤学报*, 1998, 35(2):162—171. Xu R K, Ji G L. Influence of pH on dissolution of aluminum in acid soils and the distribution of aluminum ion species (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1998, 35(2):162—171

DYNAMIC LIGHT SCATTERING OF AGGREGATION OF COLLOIDS IN YELLOW EARTH DIFFERENT IN pH

Li BingLi Hang[†] Zhu Hualing Tian Rui Gao Xiaodan

(*Laboratory of Soil Mineral-Organic-Biological Interfacial Interaction, College of Resource and Environment, Southwest University, Chongqing 400716, China*)

Abstract Aggregation/Dispersion behavior of soil colloids is closely related to numerous environmental factors and regulated by surface charges of the colloids. Dynamics of the aggregation of variable charge colloids in yellow earths different in pH was studied with the dynamic light scattering technique. Results show that stability of the aggregation of soil colloids was strongly dependent upon pH. The aggregation of colloids induced by HNO₃ or KOH, different in concentration would exhibit the characteristics of fast diffusion limited cluster aggregation (DLCA) or slow reaction limited cluster aggregation (RLCA). In the former, the aggregation induced by HNO₃ was faster in average velocity and in variation than that by KOH, which suggests that the aggregation induced by neutralization of surface charge was faster than that by compression of double electron layers. The use of the pH corresponding to the turning point where average aggregation velocity changes pH in DLCA to estimate zero point of charge (ZPC) provides a new method for measuring ZPC in experiment.

Key words Yellow earth colloids; Dynamic light scattering; Variable charge surface; Soil pH

(责任编辑:陈德明)