

用悬液 Wien 效应研究阳离子与土壤粘粒间的能量关系*

王 卫^{1,2} 王玉军² 李成保^{2†} 朱浩文^{1,2} 周东美² 徐仁扣² 周立祥¹

(1 南京农业大学资源与环境科学学院, 南京 210095)

(2 土壤和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)

摘 要 从能量关系研究土壤带电粘粒与电解质离子间的相互作用一直是土壤化学家希望解决的课题。本文介绍阳离子与带电粘粒间的平均结合自由能和平均吸附自由能的计算公式, 并用悬液 Wien 效应法研究 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 与黄棕壤、棕壤和黑土粘粒间的能量关系。研究表明: K^+ 和 NH_4^+ 的平均结合自由能范围为 $6.3 \sim 7.1 \text{ kJ mol}^{-1}$, K^+ 的结合能稍大于 NH_4^+ 的; Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 的结合能范围为 $7.2 \sim 9.4 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。同一阳离子与不同土壤的结合能顺序如下: 黄棕壤 < 棕壤 < 黑土。它们在同一高场强(如 150 kV cm^{-1}) 下的平均吸附能 ΔG_{ad} 值: K^+ 和 NH_4^+ 在黄棕壤和棕壤粘粒上的很接近, 分别为 0.9 和 0.8 kJ mol^{-1} , 而在黑土粘粒上, NH_4^+ 的较 K^+ 的大 0.1 kJ mol^{-1} ; Ca^{2+} 在黄棕壤和黑土上的吸附能较 Cd^{2+} 的分别大 0.3 和 0.6 kJ mol^{-1} ; 二价阳离子的平均吸附自由能约为一价阳离子的 $2 \sim 2.5$ 倍。

关键词 悬液 Wien 效应; 阳离子; 土壤粘粒; 平均结合自由能; 平均吸附自由能

中图分类号 S153.2

文献标识码 A

自然界中的各种化学现象, 归根到底是能量各种形式的表现及其相互转化。土壤学从 20 世纪 50 年代起, 开始从能量关系研究土壤化学现象的本质, 即土壤中带电质点间的相互作用^[1~3], 并在随后几年中, 发展成为土壤化学研究中极为活跃的一个领域^[4~7]。由于土壤中的能量关系在解释电化学现象时具有较大的概括性, 因而有人曾预期^[8,9], 其进一步研究在土壤化学研究中将起到推动作用。然而, 由于能量关系研究方法上的问题, 尽管在能量关系的定性概念上有了不少进步^[10~15], 但迄今为止, 实验测定能量数值的报道甚少, 仍无明显进展。

自 20 世纪 70 年代以来, 由于环境问题日益凸现, 对离子, 尤其是重金属离子与土壤的相互作用研究在土壤和环境科学文献中有了大量报道^[16~23]。但阳离子与土粒相互作用研究绝大部分是吸附等温线的推论^[17,18,20~23], 而这些测定费事费时, 非常需要开发一种实验技术, 实际测定离子与土壤颗粒之间的能量关系。

近年来, 李成保等^[24]研制开发了一种强电场直流电导测量装置, 被成功应用于测量土壤一水一电解质体系的直流电导率随电场强度的变化, 即 Wien

效应。从土壤悬液的 Wien 效应曲线, 计算土壤粘粒与离子间的平均结合能和吸附能数据并取得了初步结果^[25~28]。离子的平均结合能是离子在土粒表面上和本体溶液中分配比例的反映, 结合能愈大, 离子被吸附的就愈多, 留在溶液中的就愈少; 而吸附能是表征吸着离子在胶体表面上的结合强度, 其值随所选的参照态而定, 是个相对指标。离子的结合能和吸附能是表征粘粒与离子间能量关系的两个重要指标, 也是离子与带电粘粒间相互作用强度的指标。本文用悬液 Wien 效应法研究阳离子与粘粒间的能量关系, 简要介绍平均结合自由能和平均吸附自由能的计算公式^[28], 测算 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 阳离子与黄棕壤、棕壤和黑土粘粒($< 2 \mu\text{m}$) 间的平均结合自由能和平均吸附自由能。

1 公式导证

1.1 平均结合自由能

阳离子饱和的带负电荷土壤粘粒在用蒸馏水配制成悬液后, 吸附在土粒表面上的阳离子会部分离解到水溶液中, 增加悬液的电导率。土壤悬液中

* 国家自然科学基金项目(40401030)资助

† 通讯作者, E-mail: chbli@issas.ac.cn

作者简介: 王 卫(1981~), 男, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学研究

收稿日期: 2006-06-27; 收到修改稿日期: 2006-09-05

Wien 效应的测量结果表明^[25~ 27],使悬液电导率增加 5 % 所需场强 (称为始显场强) 为 35 ~ 155 kV cm⁻¹,比最小的外加场强(约 15 kV cm⁻¹)大得多,当场强由 0 kV cm⁻¹增加到 15 kV cm⁻¹时悬液电导率基本不变。因此,在最低的外加场强测量的悬液电导率可认作是没有外加电场时的电导率。

土壤粘粒 (< 2 μm) 的电泳淌度 (0.023 × 10⁻⁴ ~ 0.15 × 10⁻⁴ cm²s⁻¹V⁻¹) 较一般阳离子的淌度 (5.2 × 10⁻⁴ ~ 7.6 × 10⁻⁴ cm²s⁻¹V⁻¹) 小得多^[28]。这表明土粒的移动较离子慢得多。此外,在较薄双电层下,即使土粒移动相当快,但由于负电荷土粒带着周围的反号电荷的移动集合体是电中性的,故对悬液电导没有贡献^[29, 30]。因此,可以假定,与电离阳离子相比,在低电场 (15 kV cm⁻¹) 下土粒泳动对悬液电导率的贡献是可以忽略的。根据直流电导机理,悬液电导的另一半必定是由阴离子引起的。这些阴离子由土壤溶液中和电极表面附近的复杂快反应产生。这些快速反应及其所产生的阴离子种类尚不很清楚。但可以假设,阳离子和这些阴离子对悬液总电导的贡献是类似的,也就是说,在低电场下电离阳离子的贡献应为悬液电导率 EC₀ (mS cm⁻¹) 的 1/2。如果土粒表面的饱和阳离子全部解离的话,对应的电导率 EC_u 应为

$$EC_u = 2CEC \times C_p \times \lambda \text{ (mS cm}^{-1}\text{)} \tag{1}$$

式中,CEC 为阳离子交换量 (mol kg⁻¹), C_p 为悬液中粘粒浓度 (g L⁻¹), λ 为解离阳离子的当量电导 (mS cm⁻¹ mol⁻¹ L)。因此,饱和阳离子的离解度或活性分数可按式计算:

$$f_0 = EC_0 / EC_u = EC_0 / (2CEC \times C_p \times \lambda) \tag{2}$$

计算阳离子平均结合自由能的 Marshall 公式^[1,2]为:

$$\Delta G_{bi} = RT \ln(C_i / \alpha_i) = RT \ln(1 / f_0) \tag{3}$$

式中, ΔG_{bi} 为阳离子平均结合自由能 (kJ mol⁻¹), R 为气体常数 (8.314 J mol⁻¹ K⁻¹), T 为热力学温度 (K), α_i 为阳离子的活度 (mol L⁻¹), C_i 为悬液中该阳离子的总浓度 (mol L⁻¹), f₀ 为活性分数,等于活度系数 (α_i / C_i)。为方便起见,式 (3) 右边省去了负号。

如果假定 Marshall 的活性分数等同于吸附阳离子的解离度,则可将式 (2) 代入式 (3), 得到一个公式,可用于计算阳离子对土粒的平均结合自由能:

$$\Delta G_{bi} = RT \ln(2CEC \times C_p \times N / EC_0) \tag{4}$$

1.2 平均吸附自由能

根据 Wien 效应 EC(E) 的测量计算吸附能的方法如下: 根据化学热力学原理, 在恒温恒压下一个土

壤悬液由状态 (1) 变到状态 (2) 时, 悬液中阳离子自由能的变化可用下式表示:

$$\Delta G = RT \ln(\alpha_2 / \alpha_1) \tag{5}$$

式中, α₂ 和 α₁ 分别为悬液中阳离子在状态 (2) 和状态 (1) 时的活度。由于试验条件下解离阳离子的活度和悬液电导率间存在类同性^[28] 而得如下等式:

$$\alpha_2 / \alpha_1 = EC_2 / EC_1 \tag{6}$$

式中, EC₂ 和 EC₁ 分别为悬液在状态 (2) 和状态 (1) 时的电导率。因此阳离子的平均吸附自由能可表示为:

$$\Delta G_{ad} = RT \ln(EC_2 / EC_1) \tag{7}$$

如果将悬液的状态 (1) 和状态 (2) 分别定义为在弱电场和强电场下的状态, 式 (7) 可改写成:

$$\Delta G_{ad} = RT \ln(EC / EC_0) \tag{8}$$

式中, EC 和 EC₀ 分别表示强电场和弱电场下的悬液电导率。当外加电场从 0 增加到 E 时, 能从此式计算从土粒上解离的阳离子的平均吸附自由能; 在将其应用于一系列的 Wien 效应测量值时, 将可给出一个阳离子吸附能谱。悬液中阳离子活度的增加是由外加电场克服阳离子和土壤粘粒间的结合力所做的功引起的。用式 (8) 计算的吸附能明显是正的, 这表明外加电场对悬液体系做功。

2 材料与方法

2.1 供试土壤

供试土壤分别采自南京、威海和哈尔滨的黄棕壤、棕壤和黑土的底层土。其基本性质列于表 1。采集的土样经风干后磨碎过 60 目筛, 用沉降法提取小于 2 μm 粘粒, 并电析成 H、Al 质。三种供试土壤的粘粒所带正电荷和负电荷密度随 pH 的变化绘示于图 1。三种土壤几乎不带正电荷, 可满足本方法的测量要求。

2.2 阳离子饱和粘粒和土壤悬液的制备

将电析好的土壤粘粒制成不同阳离子饱和的样品, 先用 1 mol L⁻¹ 的相应阳离子的氯化物溶液与土样混合, 充分振动平衡后用离心法倾除离心清液 (操作需重复 3 次); 再用去离子水反复清洗, 直至清洗液中不含 Cl⁻, 烘干后磨碎过筛, 供制备土壤悬液用。

称取一定量的阳离子饱和粘粒置于 50 ml 塑料瓶中, 加入一定量的去离子水使其浓度为 10 g L⁻¹ 的悬液; 将瓶口密封后先振荡 30 min, 再超声

表 1 供试土壤的一些基本性质
Table 1 Some basic properties of the soils tested

土壤 Soil	采样深度 Depth (cm)	< 2 μm 粘粒 < 2 μm Clay (%)	有机质 OM (g kg ⁻¹)	阳离子交换量 CEC (cmol kg ⁻¹)	氧化铁 Fe ₂ O ₃ (g kg ⁻¹)	pH (H ₂ O)
黄棕壤 Yellow-brown soil	50~ 100	15.9	5.4	16.61	16.9	6.46
棕壤 Brown soil	40~ 70	23.0	7.0	14.41	24.0	6.40
黑土 Black soil	80~ 100	19.6	13.6	24.97	11.4	6.86

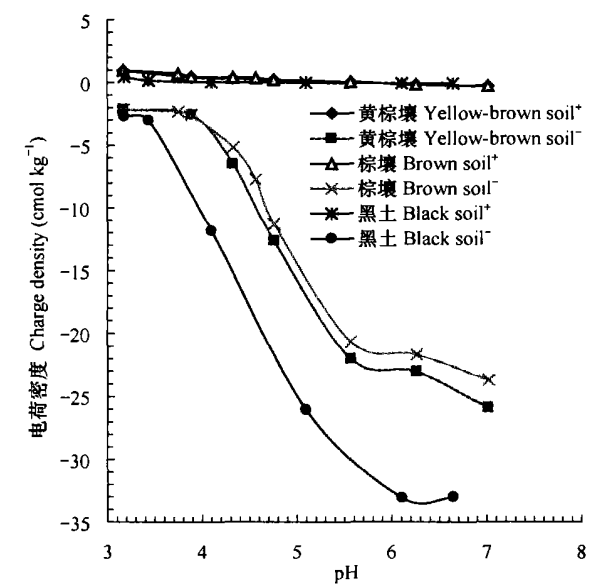


图 1 供试土壤粘粒(< 2 μm)的正、负电荷密度与 pH 的关系
Fig. 1 Negative and positive charge densities of the clay fractions (< 2 μm) of the three soils tested as function of pH

波分散 45 min。然后每天振荡 1 h, 约过 7~ 10 d 使体系达到充分平衡后再进行 Wien 效应测量。供试悬液在低电场下的电导率(EC_0)和 pH 均列于表 2。

2.3 Wien 效应测量

测量土壤悬液中 Wien 效应的高压短脉冲装置^[23], 由一个脉冲式可变高压直流电源和一个专用电池组成, 输出的直流电压高达 30 kV; 脉冲宽度为数 μs 至数十 μs; 电池电阻的测量范围为 500 Ω~ 20 kΩ(SHP-2 型装置)。在恒温(25℃)下, 将平衡的土壤悬液倒入电池内, 先用普通电导仪测量悬液的电导率, 以确定低电场下待测悬液的电阻值是否位于装置的测量范围(500 Ω~ 20 kΩ)内。将电池的两个电极端与装置的电压输出端相连接, 用搅拌搅匀电池内的悬液后, 先在 1.5 kV 下测量

电导池内悬液的电阻, 然后不断提升外加电压, 在不同电压下测量悬液的电阻, 直至电导池内冒火花为止。在每个外加电压下的测量至少重复 3 次, 以使有两次测量值间的误差不大于 1%。当电导池内出现火花时, 就不再作升压测量, 稍等片刻后搅匀悬液, 逐次作由高压到低压的降压测量, 以校验升压测量中热效应等引起的误差是否减至最小。测量土壤悬液 Wien 效应的具体步骤见文献[27, 28]。

3 结果与讨论

3.1 平均结合自由能

计算平均结合自由能所需参数(见式(4))列于表 2。计算结果表明, 由电导测量计算的这三种土壤的平均结合自由能按如下顺序增加: $NH_4^+ \leq K^+ < Cd^{2+} \leq Ca^{2+}$, 二价阳离子的结合能较一价阳离子大 0.5~ 2.4 kJ mol⁻¹; 三种土壤对单价阳离子平均结合自由能的递增顺序为黄棕壤< 棕壤≤黑土, 二价阳离子则为黄棕壤≤棕壤< 黑土。用钾玻璃电极测定黄棕壤悬液(pH 5.33)中的 K⁺ 离子活度, 算得黄棕壤对 K⁺ 离子的结合能为 7.25 kJ mol⁻¹[3]与作者用电导法测定的结果(6.71 kJ mol⁻¹)很接近。

3.2 悬液电导率与电场强度的关系

NH_4^+ 、K⁺、Ca²⁺、Cd²⁺ 饱和的供试土壤粘粒在去离子水中的悬液(10 g L⁻¹)电导率从约 1.5 kV cm⁻¹ 随电场强度的增加而增大(图 2)。在相同电场强度下对于同一土壤悬液电导率随饱和阳离子的变化顺序为 $NH_4^+ \geq K^+ > Cd^{2+} \geq Ca^{2+}$, 与阳离子的平均结合自由能顺序刚好相反; 含单价与二价阳离子悬液的电导之差为黑土的最大, 棕壤最小, 黄棕壤居中。这可能与供试土壤氧化铁含量不同(表 1)有关。

表 2 不同供试土壤悬液(10 g L⁻¹) 的 pH、弱电场下的电导率(EC₀)、测定 pH 下的阳离子交换量(CEC)、当量电导(λ)、弱电场下阳离子的活性分数(f₀)、由电导测量测定的平均结合自由能(ΔG_b)

Table 2 pH, electrical conductivity under a weak electrical field (EC₀), cation exchange capacity(CEC) at a given pH, equivalent ionic conductivity (λ), active fraction of cations under a weak electrical field (f₀), Gibbs mean free binding energy (ΔG_b) in various soil suspensions (10 g L⁻¹)

	黄棕壤 Yellow brown soil				棕壤 Brown soil				黑土 Black soil			
	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺
pH	5.35	5.29	4.97	4.60	6.52	6.58	5.85	5.59	6.44	6.39	5.74	5.38
阳离子交换量 CEC (mol kg ⁻¹)	0.199	0.192	0.156	0.103	0.221	0.223	0.214	0.205	0.333	0.334	0.311	0.288
当量电导 λ(mS cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)	73.52	73.55	59.50	54.00	73.52	73.55	59.50	54.00	73.52	73.55	59.50	54.00
悬液电导率 EC ₀ (×10 ⁻³ mS cm ⁻¹)	1.95	2.26	0.693	0.621	1.87	2.01	0.927	0.715	2.90	2.91	0.828	0.796
活性分数 f ₀ ×10 ⁻²	6.68	8.01	3.73	5.58	5.77	6.13	3.65	3.22	5.92	5.91	2.24	2.55
平均结合自由能 ΔG _b (kJ mol ⁻¹)	6.71	6.26	8.16	7.16	7.07	6.92	8.21	8.52	7.01	7.01	9.42	9.10

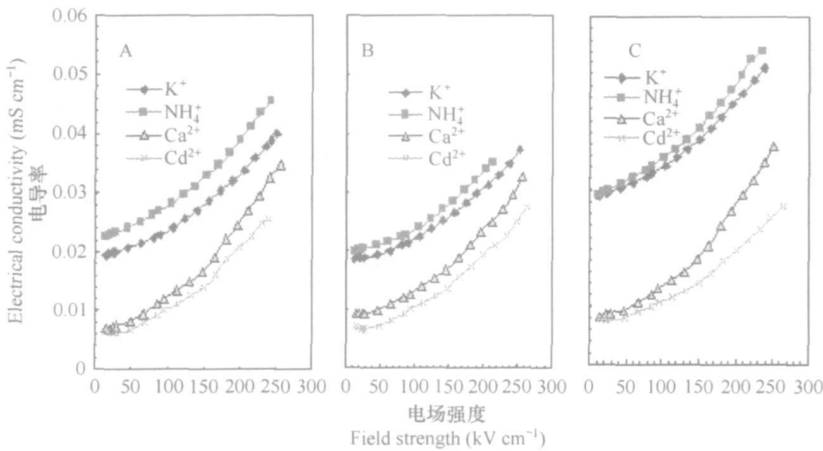


图 2 不同阳离子饱和的黄棕壤(A)、棕壤(B)和黑土(C)水悬液(10 g L⁻¹) 的电导率随电场强度的变化

Fig. 2 Variation with electric field strength of electrical conductivity of suspensions (10 g L⁻¹) of yellow-brown soil (A), brown soil (B), and black soil (C) different in cation saturations in deionized water

3.3 平均吸附自由能

在给定场强下土壤悬液释放阳离子的平均吸附自由能(ΔG_{ad})按式(8)计算的结果绘于图3。由于吸附能是个相对指标,随参照态而定^[8]。在低场强(15~80 kV cm⁻¹)下,不同阳离子的吸附能ΔG_{ad}无差异,在场强100 kV cm⁻¹以上,二价阳离子的ΔG_{ad}明显大于单价阳离子。其差值随着场强的增加而增大,同价离子间的差异以黑土悬液最明显;不同阳离子ΔG_{ad}的顺序为K⁺<NH₄⁺<Cd²⁺<Ca²⁺;黄棕壤和棕壤悬液,K⁺和NH₄⁺离子的吸附能曲线重叠在一起,而Ca²⁺、Cd²⁺离子的曲线位置相反,即在同一场强下,黄棕壤悬液Ca²⁺的吸附能大于Cd²⁺,棕壤悬液则相反。不同土壤中不同阳离子吸附能的这种

差异可能是由氧化铁含量不同所致(表1)。为比较三种土壤中四种阳离子的吸附能,由图3求算的三个场强(100,150和200 kV cm⁻¹)下的吸附能ΔG_{ad}列示于表3。黄棕壤和棕壤粘粒上的K⁺和NH₄⁺吸附能很接近,由100 kV cm⁻¹下的0.4 kJ mol⁻¹变至200 kV cm⁻¹下的1.4 kJ mol⁻¹;黑土粘粒,NH₄⁺的吸附能较K⁺的要大0.1 kJ mol⁻¹。不同土壤Ca²⁺的吸附能顺序为棕壤<黑土<黄棕壤,Cd²⁺为黑土<棕壤<黄棕壤。黑土粘粒Cd²⁺的吸附能较棕壤和黄棕壤者要小,这可能与黑土的有机质含量高有关^[31~33]。很明显,黄棕壤和黑土上Ca²⁺的吸附能较Cd²⁺的要分别大0.3和0.6 kJ mol⁻¹,还可看出,二价阳离子的吸附能约为单价离子的2~2.5倍。

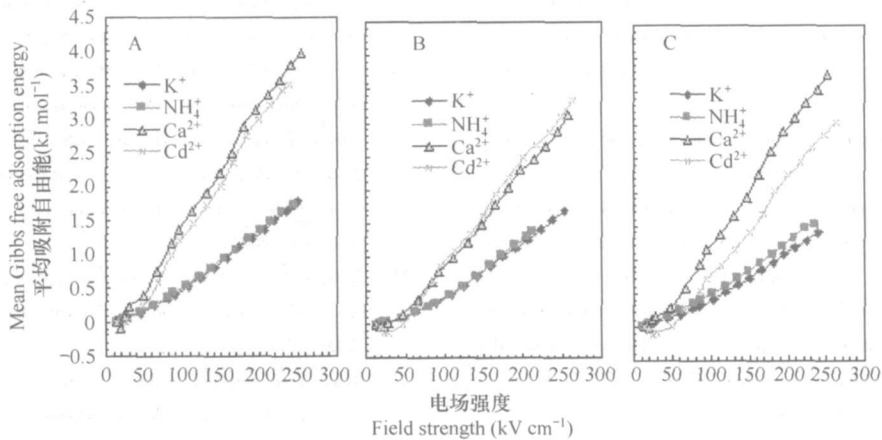


图 3 不同阳离子饱和的黄棕壤(A)、棕壤(B)和黑土(C)粘粒水悬液(10 g L⁻¹)的平均吸附自由能与电场强度的函数关系

Fig. 3 Mean Gibbs free adsorption energy as function of field strength of suspensions (10 g L⁻¹) of yellow-brown soil (A), brown soil (B), and black soil (C) clay particles different in cation saturation

表 3 由图 3 求算的给定场强下不同阳离子在黄棕壤、棕壤和黑土粘粒上的平均吸附自由能 ΔG_{ad}

	黄棕壤 Yellow-brown soil			棕壤 Brown soil			黑土 Black soil		
	100 kVcm ⁻¹	150 kVcm ⁻¹	200 kVcm ⁻¹	100 kVcm ⁻¹	150 kVcm ⁻¹	200 kVcm ⁻¹	100 kVcm ⁻¹	150 kVcm ⁻¹	200 kVcm ⁻¹
K ⁺	0.48	0.88	1.31	0.40	0.79	1.21	0.40	0.73	1.11
NH ₄ ⁺	0.52	0.90	1.36	0.39	0.81	1.26	0.49	0.84	1.26
Ca ²⁺	1.46	2.24	3.20	0.84	1.53	2.32	1.22	1.99	2.98
Cd ²⁺	1.18	1.93	2.92	0.97	1.67	2.53	0.75	1.41	2.26

4 结 论

1) K⁺ 和 NH₄⁺ 与黄棕壤、棕壤和黑土粘粒间的平均结合自由能 ΔG_{bi} 范围为 6.3~ 7.1 kJ mol⁻¹, K⁺ 的稍大于 NH₄⁺ 的; Ca²⁺ 和 Cd²⁺ 的为 7.2~ 9.4 kJ mol⁻¹; 不同土壤间同一阳离子 ΔG_{bi} 的顺序如下: 黄棕壤< 棕壤< 黑土。

2) 为 NH₄⁺、K⁺、Ca²⁺、Cd²⁺ 饱和的黄棕壤、棕壤和黑土粘粒在去离子水中的悬液电导率随电场强度的增强而增大。相同电场强度下同一土壤悬液的电导率随饱和阳离子的变化顺序为 NH₄⁺ ≥ K⁺ > Cd²⁺ ≥ Ca²⁺; 一价与二价阳离子悬液的电导之差黑土的最大, 棕壤最小, 黄棕壤居中。

3) 在场强约 100 kV cm⁻¹ 以上, 二价阳离子的平均吸附自由能 ΔG_{ad} 明显大于一价阳离子, 随着场强的增加二者的差值增大, 且同价离子的差异也显示出来。三种供试土壤对这四种阳离子在三个场强

(100, 150 和 200 kV cm⁻¹) 下的 ΔG_{ad} 值表明: K⁺ 和 NH₄⁺ 在黄棕壤和棕壤粘粒上的吸附能很接近, 由 100 kV cm⁻¹ 下的 0.4 kJ mol⁻¹ 变至 200 kV cm⁻¹ 下的 1.4 kJ mol⁻¹; 黑土粘粒, NH₄⁺ 的吸附能较 K⁺ 的大 0.1 kJ mol⁻¹。不同土壤 Ca²⁺ 的吸附能顺序为棕壤< 黑土< 黄棕壤, Cd²⁺ 则为黑土< 棕壤< 黄棕壤。Ca²⁺ 在黄棕壤和黑土上的吸附能较 Cd²⁺ 的分别大 0.3 和 0.6 kJ mol⁻¹。二价阳离子的吸附能约为单价离子的 2~ 2.5 倍。

参 考 文 献

[1] Marshall C E, Barber S A. The calcium-potassium relationships of clay minerals as revealed by activity measurements. Soil Sci. Soc. Am. Proc., 1949, 14: 86~ 88

[2] Marshall C E. The electrochemistry of the clay minerals in relation to pedology. Trans. 4th Intern. Congr. Soil Sci. Vol. I. Hoiteema Brothers, Groningen. 1950. 71~ 82

[3] 宣家祥, 张晚根, 于天仁. 土壤电化学性质的研究 V. 土壤对阳离子的结合能与土壤电荷的关系. 土壤学报, 1965, 13

- (4): 427~ 436. Xuan J X, Zhang W G, Yu T R. Studies on the electrochemical properties of soils V. Binding energies of cations in relation to the electrical charge of the soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1965, 13(4): 427~ 436
- [4] McLean E O, Baker F E. Cation activities in systems of plant roots. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1953, 17: 100~ 102
- [5] Olsen S R, Watanna F S. A method to determine a phosphorus adsorption maximum of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1957, 21: 144~ 149
- [6] Blanchet R. Energie d'adsorption des ions minéraux par les colloïdes du sol et nutrition minérale des plantes. III. Nutrition minérale des plantes, activités ioniques et énergies d'adsorption (In French). *Ann. Agron.*, 1959, 10: 267~ 307
- [7] Bladel R V, Moreale A. Adsorption of formon and monuron (substituted ureas) by two montmorillonite clays. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 1974, 38: 244~ 249
- [8] 于天仁. 土壤化学现象中的能量关系. *土壤学报*, 1963, 11(1): 99~ 108. Yu T R. Changes of energy in the chemical reactions of soil (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 1963, 11(1): 99~ 108
- [9] 于天仁等编著. 土壤的电化学性质及其研究法 (修订本). 北京: 科学出版社, 1976. 481~ 512. Yu T R, et al. eds. *Electrochemical Properties of Soils and Their Research Methods* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1976. 481~ 512
- [10] John M K. Cadmium adsorption maxima of soils as measured by the Langmuir isotherm. *Can. J. Soil Sci.*, 1972, 52: 343~ 350
- [11] Holford I C R, Mattingly G E G. The high and low energy phosphate adsorbing surfaces in calcareous soils. *J. Soil Sci.*, 1975, 26: 407~ 417
- [12] Saeed M. Phosphate fertilization reduces zinc adsorption by calcareous soils. *Plant Soil*, 1977, 48: 641~ 649
- [13] Ajwa H A, Tabatabai M A. Metal induced sulfate adsorption by soils III. Application of Langmuir equations. *Soil Sci.*, 1997, 162: 169~ 180
- [14] Mandal B, Hazra G C. Zinc adsorption in soils as influenced by different soil management practices. *Soil Sci.*, 1997, 162: 713~ 721
- [15] Critter S A M, Airolidi C. Adsorption-desorption processes of calcium on Brazilian soils. *Geoderma*, 2003, 111: 57~ 74
- [16] Bergseth H, Stuanes A. Selectivity of humus materials for some heavy metal ions. *Acta Agriculturae Scandinavica*, 1976, 26(1): 52~ 58
- [17] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and constituents. *J. Colloid Interface Sci.*, 2004, 277(1): 1~ 18
- [18] Cavallaro N, McBride M B. Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1978, 42: 550~ 556
- [19] Diatta J B, Grzebisz W, Wiatrowska K. Competitivity, selectivity, and heavy metals- induced alkaline cation displacement in soils. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2004, 50: 899~ 908
- [20] Echeverria J C, Morera M T, Mazkarian C, et al. Competitive sorption of heavy metal by soils. Isotherms and fractional factorial experiments. *Environmental Pollution*, 1998, 101: 275~ 284
- [21] Jain C K, Shama M K. Adsorption of cadmium on bed sediments of river Hindon: Adsorption models and kinetics. *Water, Air and Soil Pollution*, 2002, 137: 1~ 19
- [22] Polcaro A M, Mascia M, Palmas S, et al. Competitive sorption of heavy metal ions by soils. *Environmental Engineering Science*, 2003, 20(6): 607~ 616
- [23] Wang Y H, Lin S H, Juang R S. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using low cost adsorbents. *J. Hazardous Materials*, 2003, 102: 291~ 302
- [24] Li C B, Friedman S P. An apparatus for measuring the Wien effect in suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2003, 222: 133~ 140
- [25] Li C B, Friedman S P, Zhao A Z. Wien effect in suspensions of electrodispersed soil particles and its influencing factors. *Pedosphere*, 2002, 12: 235~ 242
- [26] Li C B, Friedman S P, Zhao A Z. Interactions of cations with electrodispersed clay fraction of soils as inferred from Wien effect in soil suspensions. *Pedosphere*, 2003, 13: 59~ 66
- [27] Li C B, Friedman S P, Zhao A Z. Capacities of clay fraction of a Latosol to retain cations and anions as inferred from the Wien effect in soil suspensions. *Pedosphere*, 2003, 13: 165~ 172
- [28] Li C B, Zhao A Z, Friedman S P. A new method to estimate adsorption energies between cations and soil particles via Wien effect measurements in dilute suspensions and an approximate conductivity activity analogy. *Environmental Science and Technology*, 2005, 39: 6757~ 6764
- [29] Grosse C, Pedrosa S, Shilov V N. On the influence of size, ϵ potential, and state of motion of dispersed particles on the conductivity of a colloidal suspension. *J. Colloid Inter. Sci.*, 2002, 251: 304~ 310
- [30] Grosse C, Pedrosa S, Shilov V N. Correction results for the influence of size, potential, and state of motion of dispersed particles on the conductivity of a colloidal suspension. *J. Colloid Inter. Sci.*, 2003, 265: 197~ 201
- [31] Liao M. Effects of organic acids on adsorption of cadmium onto kaolinite, goethite, and bayerite. *Pedosphere*, 2006, 16(2): 185~ 191
- [32] Liao M, Xie X M. Cadmium release in contaminated soils due to organic acids. *Pedosphere*, 2004, 14(2): 223~ 228
- [33] 张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 有机酸对几种土壤胶体吸附-解吸镉离子的影响. *土壤学报*, 2004, 41(4): 558~ 563. Zhang G Y, Dong Y Y, Li X Y, et al. Sorption-desorption of Cd^{2+} ion in several soil colloids in the presence of oxalic acid and citric acid (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41(4): 558~ 563

ENERGY RELATIONSHIP BETWEEN CATIONS AND SOIL CLAY PARTICLES AS
INFERRED FROM THE WIEN EFFECT IN DILUTE SUSPENSIONS

Wang Wei^{1,2} Wang Yujun² Li Chengbao^{2†} Zhu Haowen^{1,2}

Zhou Dongmei² Xu Renkou² Zhou Lixiang¹

(1 College of Resources and Environmental Science, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

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

Abstract Interactions between charged soil clay particles and cations in the field of energy has long been a subject attracting all soil chemists. Efforts are made to introduce equations for calculating mean free binding energy and mean free adsorption energy between cations and charged soil clay particles and the application of Wien effect in dilute suspensions, to the study on energy relationships between cations of K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} , and Cd^{2+} and clay particles of yellow-brown soil, brown soil, and black soil. Results show that 1) mean free binding energies between cations of K^+ , and NH_4^+ and the clay particles are in the range of 6.3~ 7.1 $kJ\ mol^{-1}$, and slightly higher with K^+ than with NH_4^+ ; 2) mean free binding energies between ions of Ca^{2+} , and Cd^{2+} are in the range of 7.2~ 9.4 $kJ\ mol^{-1}$. With the same cation, the soils follow the order of yellow-brown soil< brown soil< black soil in binding energy. The mean free adsorption energies, ΔG_{ad} , of the four cations with the three soils under the same high field strength, e. g., 150 $kV\ cm^{-1}$, show that the values of K^+ and NH_4^+ are quite close in yellow-brown soil and brown soil, being 0.9 and 0.8 $kJ\ mol^{-1}$, respectively; but in black soil, the value of NH_4^+ is higher than that of K^+ by 0.1 $kJ\ mol^{-1}$. The adsorption energies of Ca^{2+} in yellow-brown soil and black soil are 0.3 and 0.6 $kJ\ mol^{-1}$ higher respectively, than that of Cd^{2+} . The adsorption energies of divalent cations are 1~ 1.5 times higher than that of monovalent cations.

Key words Wien effect in suspension; Cation; Soil clay particle; Mean free binding energy; Mean free adsorption energy