

用 Wien 效应研究土壤有机质对阳离子与黄棕壤型水稻土黏粒相互作用的影响^{*}

王令祥^{1,2} 王玉军² 周东美² 司友斌^{1†} 李成保^{2†}

(1 安徽农业大学资源与环境学院, 合肥 230036)

(2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 中国科学院南京土壤研究所, 南京 210008)

摘要 选择富含有机质的黄棕壤型水稻土, 提取小于 2 μm 的黏粒, 将其中 1/2 黏粒去除有机质, 分别制成为不同阳离子(Na⁺、K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺、Cd²⁺和 La³⁺)饱和的土样, 用 Wien 效应法研究土壤有机质对阳离子与土壤黏粒相互作用的影响。研究表明: 原土悬液的起始电导率大于去有机质土者; 除含 Na⁺ 悬液外, 去有机质土悬液的电导率随场强而增加的速率在 50 ~ 100 kV cm⁻¹ 以上, 明显大于原土。有机质会使 Na⁺ 以外的阳离子的平均结合自由能增大, Ca²⁺ 的结合能增加最大(增量为 0.57 kJ mol⁻¹), 而 Cd²⁺ 的结合能增加最小(增量为 0.03 kJ mol⁻¹)。对于供试土壤悬液, 不同阳离子的结合能顺序均为 Na⁺ < K⁺ ≈ NH₄⁺ < Ca²⁺ ≈ Cd²⁺ < La³⁺。有机质会使除 Na⁺ 外阳离子的平均吸附自由能减小, K⁺ 和 NH₄⁺ 分别在 50 和 70 kV cm⁻¹ 以上时, Ca²⁺ 和 Cd²⁺ 在 50 kV cm⁻¹ 以上, La³⁺ 在 70 kV cm⁻¹ 以上时原土的吸附能小于去有机质土, 并随场强增加愈益明显, 有机质会使阳离子难以剥离到溶液中。除 Na⁺ 外去有机质土的阳离子剥离度明显大于原土, 其差值(ΔIs)在不同阳离子间的顺序为: K⁺ < NH₄⁺ < La³⁺ < Ca²⁺ < Cd²⁺, 这表明有机质可使土壤黏粒吸着 Cd²⁺ 最难剥离下来。对于饱和阳离子为 Na⁺ 和 K⁺ 的土壤黏粒, 有机质会使动电位正移 40 mV 左右; 对于含 NH₄⁺、Ca²⁺、Cd²⁺ 和 La³⁺ 的黏粒, 有机质则使 ζ 电位负移 17 ~ 36 mV。

关键词 Wien 效应; 阳离子; 有机质; 自由能; 离子剥离度

中图分类号 S153.2 **文献标识码** A

土壤有机质是土壤的重要组成部分, 并被看做是土壤肥力的物质基础^[1-3]。土壤中的有机质会影响养分离子与矿物黏粒间的相互作用, 于是会影响养分离子的植物有效性, 因而在植物营养方面早已倍受关注^[4]。近十余年来, 由于环境问题日益凸现, 对离子, 尤其是重金属离子与土壤矿物、土壤有机质相互作用的机理研究广泛开展起来, 例如有机酸对土壤黏粒吸附—解吸重金属离子的影响^[5-9], 低分子量有机酸对土壤表面电化学性质的影响^[10-11], 有机修饰剂对土壤表面吸附特性的影响等^[12-14], 在土壤和环境科学文献中已有很多报导。这些研究表明, 土壤体系中的有机质对土壤黏粒表面上吸着离子的化学平衡是有影响的。然而, 离子与土壤黏粒相互作用研究的绝大部分是依赖于吸附等温线的推论^[15-19], 而这些离子吸附等温线

的测定费事又费时, 在土壤学界很需要开发一种实验技术, 以能实际测定离子与土粒间的相互作用及其定量表达。

近年来, 本文作者成功测量了土壤—水—电电解质体系的直流电导率随外加场强的变化, 即 Wien 效应^[20]。从土壤悬液的 Wien 效应曲线, 不仅可以判断离子与土壤黏粒间的相互作用状况, 还可以计算土壤黏粒与离子间的平均结合自由能、平均吸附自由能和离子剥离度等数据, 这方面的工作结果已有相应报导^[21-26]。然而, 这些研究结果是以矿物黏粒为基础来研究土壤黏粒与离子间的相互作用及能量关系, 基本上还没有涉及有机质对离子与矿物黏粒相互作用的影响。为了拓展和提升这方面的研究, 本工作选用富含有机质的黄棕壤型水稻土为供试土样, 将其去除

* 国家自然科学基金项目(40871114)资助

† 通讯作者, E-mail: ybsi2002@yahoo.com.cn; E-mail: chbli@issas.ac.cn

作者简介: 王令祥(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事环境化学研究。E-mail: wanglingxiang18@163.com

收稿日期: 2011-06-07; 收到修改稿日期: 2011-12-29

有机质后作为对照土样,分别制成为6种阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 和 La^{3+})饱和的样品。采用悬液 Wien 效应法与动电测量法来测定悬液的电导率-场强(EC-E)曲线和土壤黏粒的动电电位,以探明土壤有机质对6种阳离子与矿物黏粒相互作用的影响。

1 材料与方法

1.1 供试土壤及其黏粒的提取与有机质的去除

供试土壤为黄棕壤型水稻土,采自安徽合肥。供试土壤的基本性质列于表1。采集的土样经风干后磨碎过60目筛,用沉降法提取小于 $2\ \mu\text{m}$ 的黏粒,在盛满黏粒悬液的塑料桶(9 L)内加入 $2\ \text{ml}\ 0.5\ \text{mol L}^{-1}$ 的硝酸使悬浮黏粒絮凝下沉,同时可使黏粒表面的吸附性阳离子交换下来。取酸洗下沉

的部分土壤黏粒,用 $6\%\ \text{H}_2\text{O}_2$ 使有机质氧化,用文火加热以促使其作用;在 H_2O_2 的发泡作用消失后,再加入一定量的 H_2O_2 ,如此多次处理,直至加 H_2O_2 后不再产生气泡为止,多余的 H_2O_2 用火加热去除。然后用去离子水反复漂洗酸洗后的和去有机质后的土壤黏粒,以除尽游离电解质。

为了区别于去有机质土,可将没有去除有机质的土样称为原土。很显然,原土中的有机质是一种组成极其复杂的自然形成物——腐殖质^[1],它与土壤的矿物部分相互交织在一起。因此,用这种样品来研究有机质对阳离子与矿物黏粒相互作用的影响要比以往用添加有机质法的相关研究更接近实际状况。用改进的 Schofield 法测定了供试土壤黏粒所带正电荷和负电荷密度随pH的变化^[27],结果绘于图1。可以看出,供试土壤几乎不带正电荷,可以满足本研究的测量要求。

表1 供试土壤的基本性质¹⁾
Table 1 The basic properties of tested soils

土壤 Soil	深度 Depth (cm)	pH	电导率 Electrical conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	氧化铁含量 Fe_2O_3 (g kg^{-1})	有机质含量 Content of OM (g kg^{-1})	阳离子交换量 CEC (cmol kg^{-1})
水稻土 Paddy soil	0~10	5.01	140.7	15.81	26.0	19.1

1) pH与电导率为悬液(水土比=2.5:1)测量值,测量温度为 25°C pH and electrical conductivity of the suspension in water:soil = 2.5:1, measured at 25°C

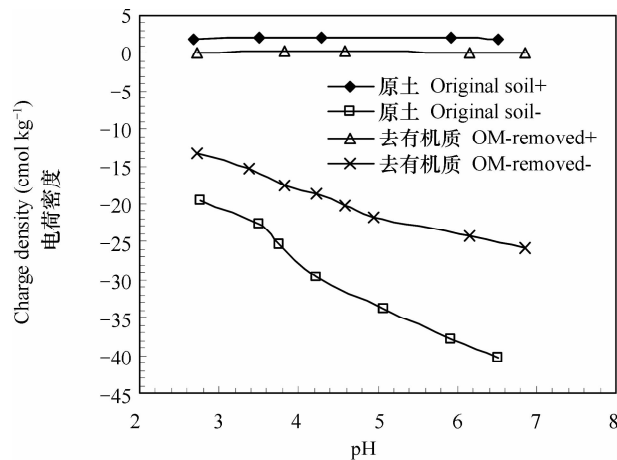


图1 供试土壤黏粒($<2\ \mu\text{m}$)的正、负电荷密度与pH的关系

Fig. 1 Negative and positive charge densities of the clay fractions ($<2\ \mu\text{m}$) of tested soils as a function of pH

1.2 阳离子饱和黏粒与土壤悬液的制备

将原土和去有机质土分别制成为不同阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 、 La^{3+})饱和的样品,先用 $0.5\ \text{mol L}^{-1}$ 的相应阳离子的氯化物溶液与土样混合,振荡1 h后用速率为 $5000\ \text{r/min}$ 离心3 min,倾除离心清液,同样操作重复3次;然后用去离子水反复清洗土样,直至清洗液中刚好不含 Cl^- 离子为止。阳离子饱和的湿土样在 60°C 下烘干后磨碎过筛,以供制备土壤悬液之用。

称取一定量阳离子饱和黏粒,置于 $50\ \text{ml}$ 塑料瓶中,加入一定量去离子水使成浓度为 $10\ \text{g L}^{-1}$ 的悬液;将瓶口密封后先振荡30 min,再超声波分散45 min。以后每天振荡1 h,约过7~10 d使体系达到充分平衡后进行Wien效应测量。同一试验处理重复二次。

1.3 Wien 效应的测量

本研究使用 SHP—2 型高压短脉冲装置来测量土壤悬液的 Wien 效应^[21]。它由一个脉冲式可变电导池组成,输出的直流电压高达 30 kV;脉冲宽度为数 μs 至数十 μs ;电导池电阻的测量范围为 $500 \Omega \sim 14 \text{ k}\Omega$ 。测量装置放在恒温室内,在恒温(25°C)下,将平衡的土壤悬液倒入电导池内,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电阻测量范围内。将电导池的二个电极端与装置的电压输出端相接,将电导池内的悬液用搅棒搅匀后,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三次,以使有二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[20-21]描述。

1.4 动电电位的测量

当供试悬液测过 Wien 效应后,取其一定量悬液用去离子水稀释成黏粒浓度为 0.5 g L^{-1} 的稀悬液。为了测定被不同阳离子饱和的土壤黏粒在低电导率溶液中的动电性质而不使用支持电解质。稀释悬液超声波分散 45 min,然后振荡 1h;平衡 1~2 d,用 JS94H 型微电泳仪(上海中晨数字技术设备有限公司)测量胶粒的动电电位(ζ 电位)。将 0.65 ml 待测悬液注入电泳杯,插入电极置于三维平台上进行测定,从显示屏上直接读取 ζ 电位,同一悬液测读的 ζ 电位值要达 6 个以上。具体测量步骤可参阅 JS94H 型微电泳仪的使用说明书。

1.5 计算公式

1.5.1 平均结合自由能公式 用于计算阳离子对土粒的平均结合自由能公式引自文献[23-24]:

$$\Delta G_{bi} = RT \ln(2CEC \times C_p \times \lambda / EC_0) \quad (1)$$

式中, ΔG_{bi} 为平均结合自由能(kJ mol^{-1}), R 为气体常数($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 为热力学温度(K), CEC 为阳离子交换量(mol kg^{-1}), C_p 为悬液的黏粒浓度(g L^{-1}), λ 为阳离子的当量电导($\text{mS cm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$), EC_0 为低场强下悬液电导率(mS cm^{-1})。方便起见,式(1)右边省去了负号。由式(1)可知,当 EC_0 越小,即土粒表面解离到溶液中的吸附阳离子就越少,表明土粒对阳离子的结合力就越强,由式(1)算

出的 ΔG_{bi} 也越大。

1.5.2 平均吸附自由能公式 用于计算阳离子对土粒的平均吸附自由能公式也见文献[23-24]:

$$\Delta G_{ad} = RT \ln(EC / EC_0) \quad (2)$$

式中, ΔG_{ad} 为平均吸附自由能(kJ mol^{-1}), R 为气体常数($8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T 为热力学温度(K), EC 和 EC_0 分别表示强电场和弱电场下悬液的电导率(mS cm^{-1})。当外加电场从 0 增加到 E 时,由式(2)可计算土粒上解离阳离子的平均吸附自由能;当将这个公式应用于一系列的 Wien 效应测量值时,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电性吸附阳离子和土壤黏粒间的结合力所做的功引起的。用式(2)计算的吸附能是正的,因为悬液由电导率 EC_0 增至 EC 不能自发进行,得由外界对悬液体系做功才能完成。由式(2)还可得知, ΔG_{ad} 取决于 EC 与 EC_0 的比值,即不仅与参照场强下的悬液电导率 EC 有关,还与悬液的初始电导率 EC_0 有关,因而当 EC_0 相同或相近时,离子的平均吸附能越大,表明土粒表面电性吸附离子的解离量就越多,克服这种电性结合力使吸着离子游离下来所做的功就越大。

1.5.3 离子剥离度公式 依据阳离子与负电荷土壤颗粒相互作用的极化机理^[25],在 $EC-E$ 曲线上过了谷底值后,阳离子的剥离过程开始占优势。由 Wien 效应原理可知,这种能在测定场强下剥离下来的是电性吸附阳离子,没有专性吸附离子。这里可引入“剥离度”这一概念,以比较不同吸附离子在单位场强(kV cm^{-1})下的游离量。它可用 $EC-E$ 曲线的上升区段的斜率来表示,即单位场强下悬液电导率的增量来表征离子剥离度(I_s):

$$I_s = \Delta EC / \Delta E \quad (3)$$

式中, I_s 的单位为 mS kV^{-1} , ΔEC 是悬液在谷底场强(E_m)与高场强(E_h)下的电导率增量, $\Delta E = E_h - E_m$,一般地 E_h 较 E_m 大 $30 \sim 100 \text{ kV cm}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 阳离子饱和土壤黏粒悬液的 Wien 效应曲线

对于分别为单价和多价阳离子饱和的原土和去有机质土的悬液,在二次重复之间的 Wien 效应测定结果很接近,现择一组结果绘于图 2。由图 2A 看出,原土悬液的初始电导率要比去有机质土的悬液电导率大 $0.01 \sim 0.02 \text{ mS cm}^{-1}$;除含 Na^+ 悬液外,在 $14 \sim 100 \text{ kV cm}^{-1}$ 范围内原土悬液的电导率没

有明显增大,去有机质土悬液的电导率随场强而增加的速率大于原土悬液,这表明原土中吸着阳离子在电场中不易剥离下来。对于多价阳离子(图2B),原土悬液的初始电导率稍大于去有机质土悬液的电导率($0.003 \sim 0.006 \text{ mS cm}^{-1}$);当场强高于 50 kV cm^{-1} 时,去有机质土的悬液电导率急剧增加,而原土悬液的电导率要在 100 kV cm^{-1} 以上才有所递增。为同一阳离子饱和的二个土样,去有机质土由于除去有机质而致悬液电导率下降,可能因为有机质本身有导电基团,有离子解离下来;此外可能由于阳离子会与有机质形成络合物^[10-11],也可增加悬液的初始电导率。可

以设想,原土中可能通过有机质的配位桥接作用,增强阳离子与矿物黏粒间的相互作用,由于阳离子与土壤有机质可能会形成十分稳定的环状络合物,即使在外加直流电场下也很难电离成中心离子与配位体,因而当外加电场加大时,原土悬液电导率的增加小于去有机质土,导致去有机质土悬液的 Wien 效应比原土悬液更为显著。对于含 Na^+ 体系,由于 Na^+ 的水化半径大, Na^+ 与矿物黏粒和有机质间的相互作用较弱,大多位于黏粒表面双电层的扩散层中^[28],所以去除有机质会降低含 Na^+ 悬液的初始电导率,对矿物黏粒表面 Na^+ 的电场解离作用几乎无影响。

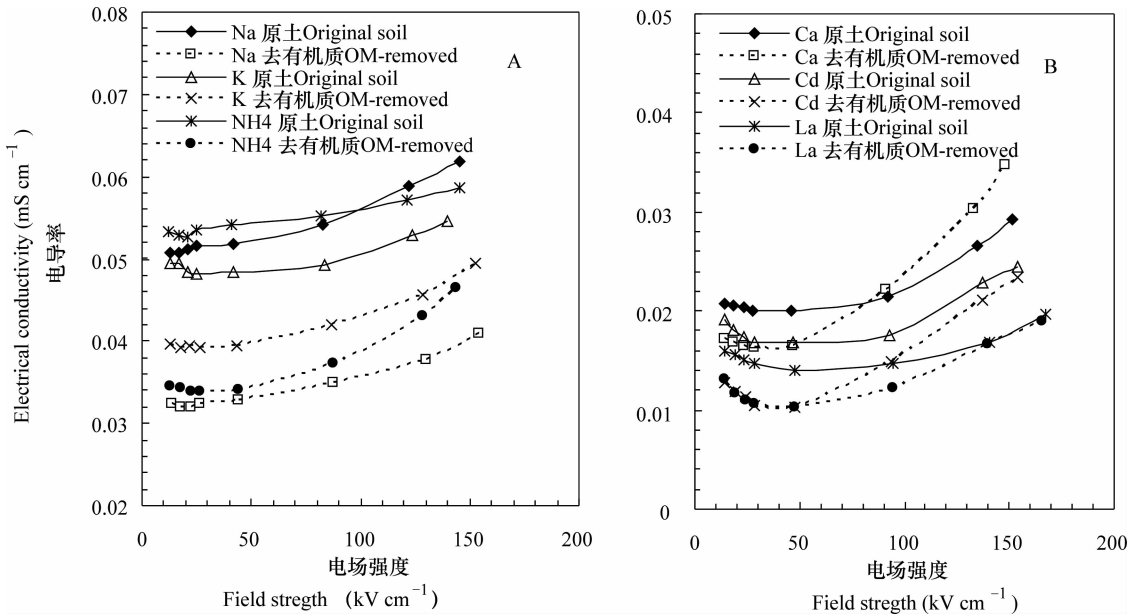


图2 单价(A)和多价阳离子(B)饱和的水稻土和去有机质土的水悬液(10 g L^{-1})电导率随场强的变化

Fig. 2 Field strength-dependent electrical conductivities of the suspensions (10 g L^{-1}) of monovalent (A), and multivalent (B) cations saturated paddy soils, and soils removed OM

2.2 有机质对阳离子与土壤黏粒间结合能的影响

根据供试土壤悬液(10 g L^{-1})的pH,由图1可查得测定pH下黏粒表面的负电荷密度,即阳离子交换量(CEC),再由悬液的初始电导率(EC_0)和阳离子的当量电导(λ),按式(1)求算不同阳离子与黏粒的平均结合自由能(ΔG_{bi}),这些数据列于表2。可以看出,有机质对 Na^+ 的结合能没有影响,对于其他阳离子,正如上节所述,由于原土中可能通过有机质的配位桥接作用,增强阳离子与矿质黏粒间的相互作用,从而使结合能增大, Ca^{2+} 的结合能增加最大(增量为

0.57 kJ mol^{-1}),而 Cd^{2+} 的结合能增加最小(增量为 0.03 kJ mol^{-1})。虽然原土中 Ca^{2+} 与 Cd^{2+} 的结合能很接近,但对于去有机质土,二者间的差异是明显的。按一般推理,原土中 Cd^{2+} 的结合能也应大于原土中 Ca^{2+} 的结合能,但测定结果却相近。这可能是由于有机质促进原土中吸附 Cd^{2+} 的溶出,从而降低黏粒表面 Cd^{2+} 的吸着量所致^[7,9,29]。显然,对于供试土壤悬液,不同阳离子的结合能顺序均为 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ < \text{Ca}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} < \text{La}^{3+}$ 。这与吸附阳离子的化合价顺序是一致的。

表 2 供试悬液(10 g L⁻¹)的 pH、初始电导率(EC₀)、测定 pH 下阳离子交换量(CEC)、当量电导(λ)、阳离子的活性分数(f₀)与平均结合自由能(ΔG_{bi})¹⁾

Table 2 pH, threshold electrical conductivity (EC₀), cation exchange capacity (CEC) at a given pH, equivalent conductivity (λ), active fraction (f₀) and mean free binding energy (ΔG_{bi}) of cations in tested suspensions

		Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Cd ²⁺	La ³⁺
pH	a	6.25	6.00	5.96	5.25	4.97	4.90
	b	6.55	6.17	6.13	5.44	5.06	5.08
阳离子交换量 CEC (mol kg ⁻¹)	a	0.391	0.381	0.379	0.344	0.333	0.329
	b	0.252	0.244	0.241	0.227	0.218	0.219
当量电导 λ (mS cm ⁻¹ mol ⁻¹ L)		50.11	73.52	73.55	59.50	54.00	69.75
初始电导率 EC ₀ (μS cm ⁻¹)	a	50.6	49.4	53.2	20.8	19.2	16.0
	b	32.5	39.6	34.5	17.2	12.7	12.6
阳离子活性分数 f ₀ × 10 ⁻²	a	12.92	8.82	9.54	5.08	5.34	3.49
	b	12.85	11.04	9.73	6.38	5.39	4.14
平均结合自由能 G _{bi} (kJ mol ⁻¹)	a	5.07	6.02	5.82	7.39	7.27	8.32
	b	5.09	5.46	5.78	6.82	7.24	7.90

1) a 与 b 分别表示原土与去有机质土 a and b denote the original and the OM-removed soils, respectively

2.3 有机质对阳离子与土壤黏粒间吸附能的影响

供试原土和去有机质土对单价和多价阳离子的平均吸附自由能随场强的变化绘于图 3。在三个给定场强(70、100 和 140 kV cm⁻¹)下不同阳离子的平均吸附自由能列于表 3。可以看出,原土和去有机质土对 Na⁺ 的吸附能十分接近;K⁺ 和 NH₄⁺ 分别在 50 和 70 kV cm⁻¹ 以上时去有机质土的吸附能大

于原土,随着场强增加愈为明显,如在 140 kV cm⁻¹ 时,去有机质土对 K⁺ 和 NH₄⁺ 的吸附能分别比原土者大 0.19 和 0.53 kJ mol⁻¹。对于多价阳离子, Ca²⁺ 和 Cd²⁺ 在 50 kV cm⁻¹ 以上, La³⁺ 在 70 kV cm⁻¹ 以上时去有机质土的吸附能大于原土,并且差距随着场强增加愈为明显,如在 140 kV cm⁻¹ 时,吸附能的相差高达 0.73 ~ 1.45 kJ mol⁻¹。

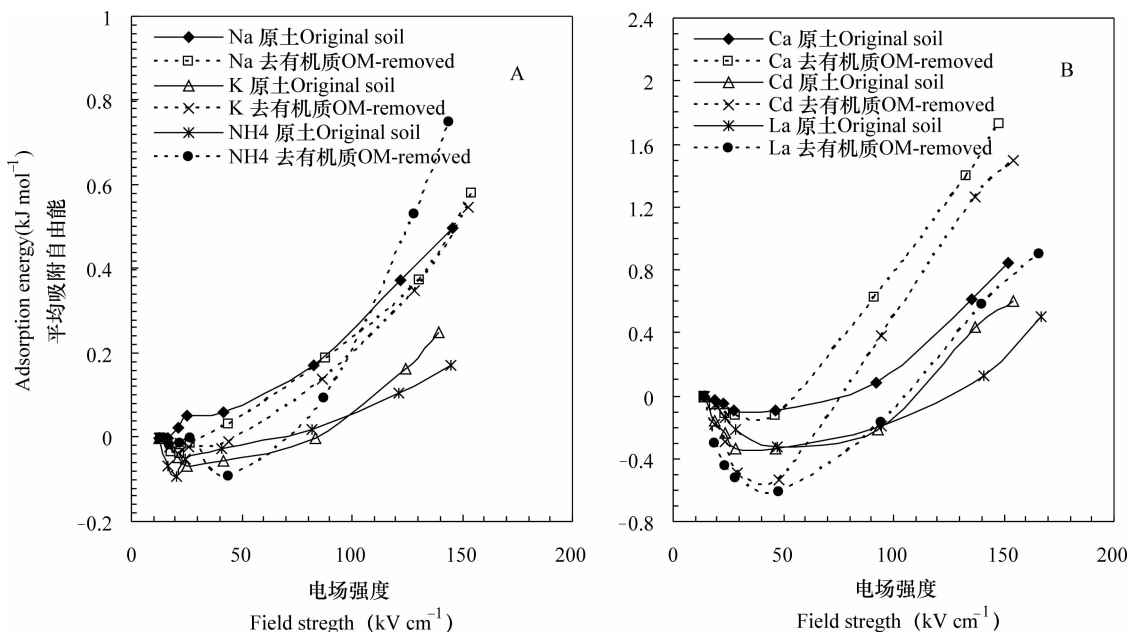


图 3 水稻土和去有机质土水悬液(10 g L⁻¹)中黏粒表面单价(A)和多价阳离子(B)的平均吸附自由能随场强的变化

Fig. 3 Mean free adsorption energies of monovalent(A) and multivalent(B) cations adsorbed on surfaces of the clay particles in the suspensions of paddy soils and the OM-removed soil (10 g L⁻¹) as a function of field strength

由于阳离子吸附能的这种变化与电性吸持阳离子在外加电场中的剥离数量有关,有机质的存在会使吸附阳离子难以剥离到溶液中,如前所述,由于阳离子与有机质形成的络合物相当稳定,即使在外加直流电场中也很难解离成中心离子与配位体,导致原土黏粒表面电性吸持阳离子量减少,所以除 Na^+ 外的其他阳离子在原土上的吸附能均小于去有机质土者。当将 Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 的吸附能谱线(图 3B)作一比较,可以发现,有机质对 Cd^{2+} 吸附能的降低

远大于对 Ca^{2+} 者。这一结果与王卫等^[24]在黑土中的研究发现是完全一致的。这可能是由于原土中有机质所含的配位基团,能与 Cd^{2+} 形成稳定的环状络合物——螯合物,使吸着的 Cd^{2+} 较多地位于胶粒双电层的 Stern 层中而难以剥离,导致黏粒表面电性吸持 Cd^{2+} 量明显减少,而 Ca^{2+} 与有机质的配位基团可能形成稳定性较小的齿状络合物,吸着 Ca^{2+} 较易剥离,从而使原土黏粒表面电性吸持 Cd^{2+} 的数量少于 Ca^{2+} 。

表 3 原土及去有机质土黏粒表面上不同阳离子在给定场强下的平均吸附自由能 (ΔG_{ad} , kJ mol^{-1})

Table 3 Mean free adsorption energies (ΔG_{ad} , kJ mol^{-1}) of different cations adsorbed on surfaces of the clay particles in the original soils and the OM-removed soil at given field strengths

	原土 Original soil			去有机质土 OM-removed soil		
	70 kV cm^{-1}	100 kV cm^{-1}	140 kV cm^{-1}	70 kV cm^{-1}	100 kV cm^{-1}	140 kV cm^{-1}
Na^+	0.14	0.26	0.47	0.12	0.24	0.45
K^+		0.06	0.25	0.08	0.20	0.44
NH_4^+	0.01	0.06	0.16	0.02	0.23	0.69
Ca^{2+}	0	0.18	0.65	0.26	0.78	1.55
Cd^{2+}		0.11	0.46	0.24	0.97	1.91
La^{3+}			0.12		0.17	0.85

2.4 有机质对土壤黏粒表面吸附阳离子剥离度的影响

由图 2 所示的 $E \sim CE$ 曲线,按式(3)算得的原土和去有机质土黏粒表面吸附阳离子的剥离度 (I_s) 列于表 4。可以得知,除 Na^+ 外,其余阳离子的剥离度去有机质土者明显大于原土,二者间的差值 (ΔI_s) 在不同阳离子间的顺序为: $\text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{La}^{3+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cd}^{2+}$ 。对于 K^+ 和 NH_4^+ , ΔI_s 值较小 ($0.015 \sim 0.040 \mu\text{S kV}^{-1}$), 其次是 La^{3+} 和 Ca^{2+} ($0.051 \sim 0.058 \mu\text{S kV}^{-1}$), 而 Cd^{2+} 为最大 ($0.092 \mu\text{S kV}^{-1}$)。原土吸附 Na^+ 的 I_s 值大于去有机质土者,可能由于 Na^+ 的水化半径大,致使原土吸附 Na^+ 在电场中也容易离解所致^[28]。由这些剥离度数据

不难看出,有机质对阳离子剥离度的影响是源于有机质能增强矿物黏粒与阳离子间的相互作用,使矿物黏粒表面吸附离子比率增大,导致平均结合自由能增加;同时会使电性吸附阳离子减少,但这种减少程度因阳离子而异,对于 K^+ 和 NH_4^+ 较小;对于 La^{3+} 和 Ca^{2+} 较明显;对于 Cd^{2+} ,原土表面吸附 Cd^{2+} 在达到解离平衡后^[9,29],有机质可使矿物黏粒表面吸着 Cd^{2+} 在电场中变得比 Ca^{2+} 更难离解,也就是说,电性吸附 Cd^{2+} 量减少最明显,剥离度 I_s 明显变小, ΔI_s 呈现最大。由此可见,有机质对电性吸附阳离子的剥离度和平均吸附自由能的影响是一致的,均与悬液电导率随场强的变化率有关。

表 4 土壤黏粒表面不同吸附阳离子的剥离度 I_s ($\mu\text{S kV}^{-1}$)¹⁾

Table 4 Stripping intensity ($\mu\text{S kV}^{-1}$), I_s , of different cations adsorbed on the surfaces of soil clay particles

	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	La^{3+}
I	0.0764	0.0476	0.0643	0.0742	0.0558	0.0301
II	0.0536	0.0621	0.0864	0.132	0.148	0.0815
ΔI_s	-0.0228	0.0145	0.0401	0.0582	0.0918	0.0514

1) I 和 II 分别表示原土和去有机质土 I and II denote the original and the OM-removed soils, respectively, $\Delta I_s = \text{II} - \text{I}$

2.5 有机质对土壤黏粒动电性质的影响

原土和去有机质土黏粒的动电电位列于表 5。可以看出,对饱和阳离子为 Na^+ 和 K^+ 的土壤黏粒,有机质会使动电电位正移 40 mV 左右;对于 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 和 La^{3+} 阳离子而言,有机质则使 ζ 电位负移 17 至 36 mV。可以设想,由于 Na^+ 和 K^+ 会使原土黏粒表面的有机质趋于溶胶化,溶胶化会活化有机质分子的电性基团,使有机质分子通过电价键与矿物黏粒相结合,减弱矿物黏粒表面负电荷点的电场效应,因而使为 Na^+ 和 K^+ 饱和的原土胶粒呈现较正的 ζ 电位。还可设想,由于 NH_4^+ 和多价阳离子会使原土黏粒表面的有机质趋于凝胶化,凝胶化是溶胶化的逆过程,结果会使黏粒表面负电荷点的电场效应增强,阳离子在原土胶粒扩散层中的分布多于去有机质土,导致原土胶粒的 ζ 电位较负,当有机质去除后,黏粒表面负电荷点的电场效应减弱,扩散层中的阳离子减少,动电电位正移。

表 5 不同阳离子饱和土壤黏粒的动电电位 (mV)¹⁾

Table 5 Electrokinetic potentials (mV) of tested clay particles of soils saturated with different cations

	Na^+	K^+	NH_4^+	Ca^{2+}	Cd^{2+}	La^{3+}
I	-56.1	-70.0	-110.8	-76.6	-54.2	-87.5
II	-98.9	-106.8	-81.9	-40.5	-37.0	-55.8
$\Delta\zeta$	-42.8	-36.8	28.9	36.1	17.2	31.7

1) I 和 II 分别表示原土和去有机质土 I and II denote the original and the OM-removed soils, respectively, $\Delta\zeta = \text{II} - \text{I}$

3 结 论

1) 含单价阳离子原土悬液的初始电导率要比去有机质土者大 $0.01 \sim 0.02 \text{ mS cm}^{-1}$;除含 Na^+ 悬液外,在 $14 \sim 100 \text{ kV cm}^{-1}$ 范围内原土悬液的电导率没有明显增大。对于多价阳离子,原土悬液的初始电导率稍大于去有机质土悬液 ($0.003 \sim 0.006 \text{ mS cm}^{-1}$);当场强高于 50 kV cm^{-1} 时,去有机质土悬液的电导率急剧增加,而原土悬液的电导率要在 100 kV cm^{-1} 以上才有所递增。

2) 有机质对 Na^+ 的结合能几乎无影响,对于其他阳离子,均使结合能增大, Ca^{2+} 的结合能增加最大(增量为 0.57 kJ mol^{-1}),而 Cd^{2+} 的结合能增加最小(增量为 0.03 kJ mol^{-1})。不同阳离子的结合能顺序均为 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ < \text{Ca}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+} < \text{La}^{3+}$,与吸附阳离子的化合价顺序相一致。

将不同阳离子的 ζ 电位值(表 5)比较后看出,去有机质土黏粒的 ζ 电位随阳离子的变化趋势为: $\text{Na}^+ \approx \text{K}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{La}^{3+} < \text{Ca}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$,除 La^{3+} 外,这与阳离子的结合能顺序是一致的。 ζ 电位愈负,滑动面外的反号离子就愈多,对悬液初始电导率 EC_0 的贡献就愈大,由于 EC_0 大,结合能就变小,反之亦然。对于原土黏粒的 ζ 电位与阳离子间没有明析的关系,这可能是由于不同阳离子与有机质之间有着不同的作用机理所致。很明显,两种土壤黏粒的动电位之差($\Delta\zeta$)在不同阳离子间按如下顺序提升: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cd}^{2+} < \text{NH}_4^+ < \text{La}^{3+} < \text{Ca}^{2+}$ 。这一顺序反映了不同阳离子与有机质间的相互作用对土壤黏粒动电性质的影响。有趣的是, Cd^{2+} 的 $\Delta\zeta$ 比 Na^+ 与 K^+ 的大,而小于 NH_4^+ 、 La^{3+} 和 Ca^{2+} 的。这些动电测量结果再一次表明, Cd^{2+} 与有机质间的相互作用确有不同于其他阳离子的特殊性^[7,9,29]。至于三价 La^{3+} 的特殊性目前尚不清楚,有待进一步研究。

3) 原土和去有机质土对 Na^+ 的吸附能相同; K^+ 和 NH_4^+ 分别在场强 50 和 70 kV cm^{-1} 以上时对去有机质土的吸附能大于原土的,随着场强增加愈为明显。对于多价阳离子, Ca^{2+} 和 Cd^{2+} 在 50 kV cm^{-1} 以上, La^{3+} 在 70 kV cm^{-1} 以上去有机质土的吸附能大于原土者,其差值随着场强增加愈为明显。

4) 除 Na^+ 外,其余阳离子的剥离度去有机质土明显大于原土。有机质对阳离子剥离度的影响源于有机质能增强矿物黏粒与阳离子间的相互作用,使电性吸附阳离子减少,但这种减少程度因阳离子而异,对于 K^+ 和 NH_4^+ 较小;对于 La^{3+} 和 Ca^{2+} 较大;对于 Cd^{2+} 为最大。

5) 对于饱和阳离子为 Na^+ 和 K^+ 的土壤黏粒,有机质会使 ζ 电位正移 40 mV 左右;对于 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Cd^{2+} 和 La^{3+} 阳离子而言,有机质则使 ζ 电位负移 $17 \sim 36 \text{ mV}$ 。

参考文献

- [1] 科诺诺娃 M M 著,陈恩健译. 土壤有机质. 北京: 科学出版社, 1959:1—46. Konoova M M. ed. Trans. by Chen E J. Organic matter in soils (In Chinese). Beijing: Science Press, 1959:1—46
- [2] Mortensen J L, Himes F L. Soil organic matter// Bear F E. ed. Chemistry of the soil. New York: Printed Publishing Corporation, 1964:206—236
- [3] 于天仁. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987:115—151. Yu T R. The principles of soil chemistry (In Chinese). Beijing: Science Press, 1987: 115—151
- [4] Wild A. Russell's Soil conditions and plant growth 11th ed. Longman Group UK Limited, Harlow, England, 1988: 564—607
- [5] 孙瑞娟,王德建,林静慧,等. 长期施用有机—无机肥对太湖流域土壤肥力的影响. 土壤, 2009, 41(3):384—388. Sun R J, Wang D J, Lin J H, et al. Effects of long term integrated fertilization with organic manure and chemical fertilizers on soil nutrients in Taihu Lake region (In Chinese). Soils, 2009, 41(3):384—388
- [6] 谷勋刚,王果,方玲. 有机肥非水溶性分解产物对铜、镉吸附及解吸的影响. 植物营养与肥料学报, 2001, 7(1):93—102. Gu X G, Wang G, Fang L. Effects of insoluble decomposition products of manures on adsorption and desorption of copper and cadmium (In Chinese). Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2001, 7(1):93—102
- [7] 魏世强,木志坚,青长乐. 几种有机物对紫色土镉的溶出效应与吸附解吸行为影响的研究. 土壤学报, 2003, 40(1):110—117. Wei S Q, Mu Z J, Qing C L. Effects of several organic substances on the solubility and adsorption-desorption behaviors of cadmium in purplish soil (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2003, 40(1):110—117
- [8] 余贵芬,蒋新,吴泓涛,等. 镉铅在黏土上的吸附及受腐殖酸的影响. 环境科学, 2002, 23(5):109—112. Yu G F, Jiang X, Wu H T, et al. Adsorption of Cd and Pb on clays and the influence of humic acids (In Chinese). Environmental Science, 2002, 23(5):109—112
- [9] 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 Cd²⁺ ion in several soil colloids in the presence of oxalic acid and citric acid (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2004, 41(4):558—563
- [10] Xu R K, Zhao A Z, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on surface charge of variable charge soils. J Colloid Interface Sci, 2003, 264: 322—326
- [11] Xu R K, Li C B, Ji G L. Effect of low-molecular-weight organic anions on electrokinetic properties of variable charge soils. J Colloid Interface Sci, 2004, 277: 243—247
- [12] 孟昭福,张一平. 有机修饰土对镉离子的吸附及温度效应. 土壤学报, 2005, 42(2):238—246. Meng Z F, Zhang Y P. Cd adsorption of organic modified soils and its temperature effect (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2005, 42(2): 238—246
- [13] 孟昭福,张一平,龚宁. 有机修饰土对 CrO₄²⁻ 吸附特征的初步研究. 土壤学报, 2006, 43(1):104—110. Meng Z F, Zhang Y P, Gong N. CrO₄²⁻ adsorption characteristics of loess soils modified with organic substances (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2006, 43(1): 104—110
- [14] 孟昭福,张一平,郭仲义. 有机修饰土表面特性的研究 I. CEC 和比表面. 土壤学报, 2008, 45(2):370—374. Meng Z F, Zhang Y P, Guo Z Y. Surface characteristics of organic modified soil I. CEC and specific surface area (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2008, 45(2):370—374
- [15] 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
- [16] Saeed M. Phosphate fertilization reduces zinc adsorption by calcareous soils. Plant Soil, 1977, 48: 641—649
- [17] Ajwa H A, Tabatabai M A. Metal-induced sulfate adsorption by soils: III. Application of Langmuir equations. Soil Sci, 1997, 162: 169—180
- [18] Mandal B, Hazra G C. Zinc adsorption in soils as influenced by different soil management practices. Soil Sci, 1997, 162: 713—721
- [19] Bergseth H, Stuanes A. Selectivity of humus materials for some heavy metal ions. Acta Agriculturae Scandinavica, 1976, 26(1): 52—58
- [20] Li C B, Friedman S P, Zhao A Z. Wien effect in suspensions of electrodyalized soil particles and its influencing factors. Pedosphere, 2002, 12: 235—242
- [21] 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
- [22] Li C B, Friedman S P, Zhao A Z. Interactions of cations with electrodyalized clay fraction of soils as inferred from Wien effect in soil suspensions. Pedosphere, 2003, 13: 59—66
- [23] 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
- [24] 王卫,王玉军,李成保,等. 用悬液Wien效应研究 K⁺、NH₄⁺、Ca²⁺ 和 Cd²⁺ 阳离子与黄棕壤、棕壤和黑土黏粒间的能量关系. 土壤学报, 2007, 44(3):451—457. Wang W, Wang Y J, Li C B, et al. Energy relationship between cations and soil clay fractions as inferred from the Wien effect in dilute suspensions (In Chinese). Acta Pedologica Sinica, 2007, 44(3):451—457

- [25] Wang Y J, Li C B, Wang W, et al. Negative Wien effect measurements for exploring polarization processes of cations interacting with negatively charged soil particles. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73(2): 569—578
- [26] 周俊, 李成保, 程程, 等. 用离子活度法和悬液 Wien 效应法测定土壤对单价阳离子结合能的比较研究. *土壤学报*, 2010, 47(6): 151—158. Zhou J, Li C B, Cheng C, et al. Comparison between ion activity method and suspension Wien effect method in determining binding energy between soils and monovalent cations (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47(6): 151—158
- [27] 于天仁, 等. 土壤的电化学性质及其研究法 (修订本). 北京: 科学出版社, 1976: 28—41. Yu T R, et al. eds. *Electrochemical properties of soils and their research methods (Revision)* (In Chinese). Beijing: Science Press, 1976: 28—41
- [28] Revil A, Glover P W J. Theory of ionic-surface electrical conduction in porous media. *Physical Review B*, 1997, 55(3): 1757—1773
- [29] Liao M, Xie Z M. Cadmium release in contaminated soils due to organic acids. *Pedosphere*, 2004, 14(2): 223—228

EFFECTS OF ORGANIC MATTER ON INTERACTIONS BETWEEN CATIONS AND CLAY PARTICLES IN PADDY SOIL OF YELLOW-BROWN SOIL BASED ON WIEN EFFECT

Wang Lingxiang^{1,2} Wang Yujun² Zhou Dongmei² Si Youbin^{1†} Li Chengbao^{2†}

(1 College of Resources and Environment, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China)

(2 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China)

Abstract Paddy soil derived from yellow-brown soil, rich in organic matter, was used to extract clay particles < 2 μm, half of which was deprived of organic matter, and then prepared into samples saturated with Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Cd²⁺ and La³⁺ cations, separately. Effects of organic matter (OM) on interactions between cations and soil clay particles were investigated with the aid of the suspension Wien effect. It was found that threshold electrical conductivity was higher in the suspensions of original soil than in the suspensions of OM-removed soils. In all the suspensions, except for Na⁺-saturated one, the rate increasing electrical conductivity of the OM-removed soil suspensions with field strength in the range > 50 ~ 100 kV cm⁻¹ was apparently higher than that of the original soil suspensions. OM increased the mean free binding energies of all the cations other than Na⁺, with the effect being the most significant on Ca²⁺, about 0.57 kJ mol⁻¹, and being the least on Cd²⁺, around 0.03 kJ mol⁻¹. In all the soil suspensions, binding energies of various cations followed the sequence of Na⁺ < K⁺ ≈ NH₄⁺ < Ca²⁺ ≈ Cd²⁺ < La³⁺. OM reduced the mean free adsorption energies of all the cations except Na⁺. The effect was significant for NH₄⁺ at field strengths > 70 kV cm⁻¹, for K⁺, Ca²⁺ and Cd²⁺ at field strengths > 50 kV cm⁻¹ and for La³⁺ at field strengths > 70 kV cm⁻¹, and the difference got more obvious with increasing field strength. OM made it more difficult for cations adsorbed on clay particles to get released into the solution. Stripping intensities of the cations except Na⁺ were distinctly higher in the suspension of OM-removed soil than in the suspension of original soil, with the difference ΔIs following the order of K⁺ < NH₄⁺ < La³⁺ < Ca²⁺ < Cd²⁺, which indicated that OM made Cd²⁺ adsorbed on clay particles most difficultly strip off. In Na⁺ and K⁺ saturated soil clay particles, OM made zeta potential move towards positivity by 40 mV, but in clay particles saturated with NH₄⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, and La³⁺, towards negativity by 17 ~ 36 mV.

Key words Wien effect; Cation; Organic matter; Free energy; Ion stripping intensity