

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2016.04.004

# 不同阴离子对负电荷胶体(蒙脱石)凝聚的影响<sup>①</sup>

傅 强, 郭 霞, 田 锐, 李 航

西南大学 资源环境学院/土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室, 重庆 400716

**摘要:** 离子特异性效应在固/液界面反应中普遍存在. 土壤溶液中包含众多阴离子和阳离子, 由于土壤带净负电荷, 其中阴离子对土壤颗粒凝聚的影响被认为很微弱甚至在很多情况下被忽略. 以蒙脱石胶体悬液为研究对象, 基于动态光散射技术测定了几种不同的一价阴离子( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ )对蒙脱石胶体凝聚的影响. 研究表明,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  体系下的凝聚速率显著不同, 临界聚沉浓度分别为 79.29, 13.91, 17.07 mmol/L, 活化能表征的离子特异性效应序列由大到小为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , 这意味着阴离子特异性效应会显著影响带负电荷胶体的凝聚. 上述差异主要是由几种阴离子核外电子云结构的差异带来的极化效应不同引发的.

**关键词:** 光散射; 阴离子; 凝聚; 离子特异性效应

**中图分类号:** S153.3

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-9868(2016)04-0028-07

离子特异性效应又称 Hofmeister 效应<sup>[1]</sup>, 发现于一百多年前的蛋白质凝聚实验, 该效应表明同价离子表现出不同的物理、化学和生物学效应. 大量的研究表明<sup>[2]</sup>离子特异性普遍存在, 并深刻地影响着溶液性质、界面性质、酶活性、微生物生长速率、超分子聚合、pH 测定等<sup>[3-4]</sup>. 离子特异性效应近十年来迅速引起物理、化学和生物学家的广泛关注<sup>[5]</sup>.

最近研究发现, 离子特异性效应普遍存在于土壤胶体体系中. 田锐等<sup>[6]</sup>的研究发现离子特异性效应存在于粘土矿物颗粒的相互作用中, 并用活化能定量表征了颗粒相互作用中的离子特异性效应的强度. 刘新敏等人<sup>[7]</sup>从离子交换实验中证实了颗粒界面附近普遍存在的强电场和离子核外电子量子涨落效应之间的耦合作用, 这种作用导致离子发生强烈的非经典极化, 它所产生的非经典诱导力强度可以高达经典诱导力的  $10^4$  倍, 与库仑力相当.

阴离子普遍存在于各系统中, 由于阴离子的半径一般大于阳离子<sup>[7]</sup>, 这会使阴离子具有较强烈的核外电子量子涨落效应<sup>[8]</sup>; 但是由于土壤胶体一般带净负电荷, 因而对阴离子产生排斥作用, 所以阴离子在负电荷体系中的离子特异性效应研究没有得到足够的重视. 土壤溶液中包含众多阴离子和阳离子, 由于土壤颗粒表面带净的负电荷, 阴离子对土壤颗粒凝聚的影响被认为很微弱甚至在很多情况下被忽略<sup>[9]</sup>. 近几年随着离子特异性效应研究的进展, 阴离子对表面带负电荷土壤颗粒相互作用的影响成为土壤学领域中一个亟待解决的问题.

蒙脱石为 2:1 型恒电荷矿物表面<sup>[10]</sup>, 氢键和化学键作用不易发生; 对于 1~1 000 nm 的介观尺度范围内的蒙脱石胶体是一个带有大量负电荷并能在该尺度上形成强烈负电场的体系<sup>[11-12]</sup>. 李航, 刘新敏等人<sup>[13-14]</sup>的研究表明, 蒙脱石颗粒的表面电荷在颗粒表面附近区域产生的电场强度可高达  $10^8$  V/m, 在如此强大的电场体系中阴离子必将受到静电排斥作用而无法靠近颗粒表面, 排除了阴离子在蒙脱石表面发生静

① 收稿日期: 2015-11-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371249); 重庆市基础科学与前沿技术研究专项资助(cstc2015jcyjA00036); 中央高校基本业务费专项基金项目(XDJK2015C174).

作者简介: 傅 强(1991-), 男, 新疆塔城人, 硕士研究生, 主要从事土壤胶体化学的研究.

通信作者: 李 航, 教授, 博士研究生导师; 田 锐, 博士, 师资博士后.

电吸附的可能. 因此, 带负电荷的蒙脱石胶体是否存在阴离子的离子特异性效应呢? 本研究以蒙脱石胶体为研究对象, 利用光散射技术, 测定和分析不同阴离子组成条件下蒙脱石胶体颗粒的凝聚速率、临界聚沉浓度、凝聚活化能等参数, 定量表征蒙脱石胶体凝聚中的阴离子特异性效应, 进而为不同阴离子对负电荷土壤胶体凝聚的影响提供新依据.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验仪器

JA/FA 系列电子天平, 上海衡平仪器仪表厂; JB200-D 型强力电动搅拌机, 上海标本模型厂; pH5-3C 酸度计, 上海雷磁仪器厂; 电热恒温培养箱, 上海琅玕实验设备有限公司; TDL-5-A 型低速台式离心机, 金坛梅香仪器有限公司; 恒温培养振荡器, 上海精宏实验设备有限公司; TGL-16G 系列高速离心机, 上海隆拓仪器设备有限公司; FS-300 超声波处理器, 上海生析超声波仪器有限公司; BI-200SM 广角度动态/静态激光散射仪, 美国 Brookhaven 公司.

### 1.2 蒙脱石饱和样的制备及提取

取 100 g 蒙脱石于 1 000 ml 三角瓶, 向其中加入 0.1 mol/L KCl 至刻度, 恒温 298 K 振荡 5 h, 4 000 r/min 离心 5 min, 去上清液, 继续加等量 KCl 溶液并全部从离心管转移至三角瓶中, 重复前面操作 5 次, 再用纯水清洗 5 次备用, 烘干至恒质量, 过 0.25 mm 筛, 混合装袋备用.

### 1.3 <300 nm 蒙脱石胶体的制备

胶体悬液的制备采用超声分散后静水沉降虹吸法. 具体为: 称取蒙脱石样品 50 g 于 500 mL 烧杯中, 加入 0.5 mol/L 的 KOH 溶液 10 mL, 然后用超纯水定容至 500 mL, 用探针型超声波处理器在 20 kHz 下分散 15 min, 转移至 5 000 mL 烧杯并用超纯水定容至刻度. 悬液用多孔圆盘搅拌均匀后, 在恒温 298 K 条件下静置. 根据 Stokes 沉降公式, 计算出 <300 nm 颗粒沉降 10 cm 所需的时间, 在计算时间内用虹吸管反复提取 <300 nm 的胶体颗粒, 直到悬液清亮.

### 1.4 蒙脱石胶体凝聚过程的测定

本试验采用动态光散射法进行试验研究. 实验所用仪器为美国 Brookhaven 公司生产的 BI-200SM 广角度动态/静态激光散射仪, 数字相关器为 BI-9000AT, 设定激光器功率为 15 mW, 恒温循环器控制温度为 298 K. 设置入射光波长为 532 nm, 狭缝为 100  $\mu\text{m}$ , 散射角度为 90°.

光散射的测定内容包括: 无电解质溶液加入时的凝聚动力学(即样品稳定性及粒径分布)及加入不同浓度的电解质溶液后蒙脱石胶体的凝聚动力学特征、总体平均凝聚速率及临界聚沉浓度. 操作上, 胶体悬液在加入电解质前先超声分散 5 min, 实验选用电解质为一系列浓度的 KCl, KNO<sub>3</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 溶液. 各电解质体系的浓度设置具体分别为 KCl 体系: 1, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 500 mmol/L; KNO<sub>3</sub> 体系: 1, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 500 mmol/L; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 体系: 1, 10, 30, 50, 70, 100, 150, 200, 300, 500 mmol/L. 将电解质溶液加入胶体悬液中混合均匀.

测定时, 先打开激光器预热 25 min, 样品池、蒙脱石胶体悬液、超纯水、电解质均平衡至 298 K. 在加入电解质前, 胶体悬液被超声分散 5 min, 后用移液枪取分散后的胶体悬液 5 mL 于样品池中, 然后再取不同浓度的电解质溶液, 通过加超纯水控制体系总体积(10 mL), 并保证蒙脱石胶体颗粒密度恒定. 加入电解质后, 上下颠倒使散射瓶内悬液混匀后放入散射池, 90° 散射角下用动态光散射测定凝聚过程中有效粒径随凝聚时间的变化, 每隔 30 s 收集 1 次数据, 测定时控制恒温 298 $\pm$ 0.5 K.

进一步地, 我们根据凝聚过程中有效粒径随时间的变化, 通过公式(1)计算总体平均凝聚速率(TAA)<sup>[15]</sup>:

$$\tilde{v}_T(f_0) = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \tilde{v}(t, f_0) dt = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \frac{D(t) - D_0}{t} dt \quad (1)$$

其中  $\tilde{v}_T(f_0)$  (nm/min) 为从  $t=0$  到任意时刻  $t=t_0$  时间段内的 TAA,  $f_0$  (mmol/L) 为电解质的浓度,  $D(t)$  (nm) 是  $t$  时刻的凝聚体的有效粒径,  $D_0$  (nm) 为颗粒的初始粒径.  $D(t)$  和  $D_0$  可以通过动态光散射测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始蒙脱石胶体颗粒的粒径分布

图1是298 K下 $K^+$ 蒙脱石饱和样胶体悬液中初始蒙脱石胶体颗粒的粒径分布.胶体颗粒的水力直径在50~600 nm的范围内,并集中分布在220 nm左右.提取的平均有效水力直径 $<300$  nm的蒙脱石胶体悬液用于蒙脱石胶体凝聚动力学测定.

### 2.2 不同阴离子凝聚过程中凝聚速率及临界聚沉浓度的离子特异性效应

从图2可以看出,随着 $KH_2PO_4$ , $KCl$ , $KNO_3$ 溶液的加入,蒙脱石胶体发生了凝聚,体系的有效粒径随着凝聚时间的增加而增加.同时 $KH_2PO_4$ , $KCl$ , $KNO_3$ 凝聚体粒径增长图明显不同,当体系中电解质浓度为10 mmol/L时, $KH_2PO_4$ 体系中没有凝聚的发生,而 $KCl$ 体系中凝聚体的平均有效水力直径随时间呈线性增长, $KNO_3$ 体系中凝聚体的平均有效水力直径随时间呈幂函数增长.当体系中电解质浓度为20 mmol/L,时间为10 min时, $KH_2PO_4$ 体系中凝聚体的平均有效水力直径为480 nm, $KCl$ 体系中为1 500 nm, $KNO_3$ 体系中为2 250 nm, $KCl$ 体系中和 $KNO_3$ 体系中的平均有效水力直径分别是 $KH_2PO_4$ 体系的3.12倍和4.68倍,可见阴离子特异性的存在.

按照临界聚沉浓度(Critical Coagulation Concentration,简称CCC)的定义,CCC为发生慢速凝聚向快速凝聚转折的最低电解质浓度<sup>[16]</sup>.根据贾明云等<sup>[17-18]</sup>建立的方法获得各体系的总体平均凝聚速率TAA和临界聚沉浓度CCC,即TAA曲线上的转折点即为该体系条件下的CCC.

从图3中可以看出, $Cl^-$ , $NO_3^-$ 和 $H_2PO_4^-$ 的CCC分别为13.91,17.07,79.29 mmol/L.其中CCC( $Cl^-$ )和CCC( $NO_3^-$ )相近,CCC( $H_2PO_4^-$ )却是CCC( $Cl^-$ )和CCC( $NO_3^-$ )的5~6倍,由于几种电解质中阳离子均为 $K^+$ ,蒙脱石表面带净的负电荷,阴离子是被排斥在外的.蒙脱石胶体颗粒表面为恒电荷矿物表面,不仅阴离子静电吸附难以发生,而且化学吸附也难以存在,但是不同阴离子却在蒙脱石颗粒凝聚的过程中引起很大的差异,这样的差异必然是由离子的特异性效应所引起的.蒙脱石凝聚的发生是由于颗粒间作用力、特别是排斥力的变化引起的.活化能被认为是表征离子与胶体颗粒作用引发胶体悬液稳定性改变的重要参数<sup>[19]</sup>,因此可以用活化能定量表征蒙脱石颗粒相互作用中的离子特异性效应的强度.

### 2.3 不同离子颗粒间相互作用活化能的离子特异性效应

基于麦克斯韦速度分布方程,贾明云和田锐等<sup>[6,15]</sup>提出凝聚速率 $\tilde{v}_T(f_0)$ 和颗粒间相互作用的活化能 $\Delta E(f_0)$ 之间的关系式,可表示为

$$\tilde{v}_T(f_0) = K \cdot e^{-\frac{\Delta E(f_0)}{kT}} \quad (2)$$

其中 $\Delta E(f_0)$ (J/mol)为活化能, $k$ (J/K)为玻尔兹曼常数, $T$ (K)是绝对温度, $K$ 为常数.

由于 $f_0$ 为CCC时,活化能 $\Delta E(f_0)=0$ ,于是有:

$$\tilde{v}_T(CCC) = K \quad (3)$$

其中 $\tilde{v}_T(CCC)$ 是 $f_0$ 为CCC时的凝聚速率TAA.将此带入方程式(2)和(3)可得:

$$\Delta E(f_0) = -kT \ln \frac{\tilde{v}_T(f_0)}{\tilde{v}_T(CCC)} \quad (4)$$

式中 $\tilde{v}_T(f_0)$ 和 $\tilde{v}_T(CCC)$ 可通过光散射检测得到,因此可通过方程式(4)获得活化能.

根据图3中所示,平均凝聚速率TAA与电解质的浓度 $f_0$ 可以表示为

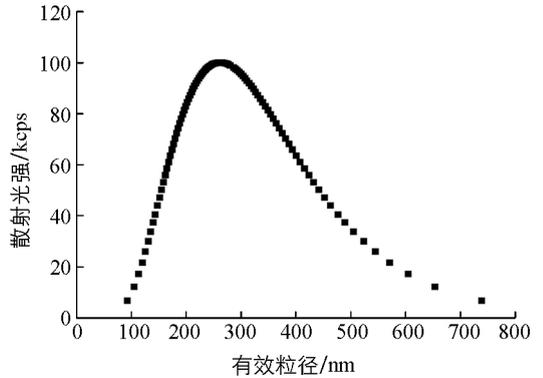


图1  $K^+$ 蒙脱石饱和样胶体悬液中初始蒙脱石胶体颗粒的粒径分布

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ : 当  $f_0$  小于 CCC 时,  $\tilde{v}_T(f_0) = 2.29 f_0 - 10.08$ , 当  $f_0$  为 CCC 时,  $\tilde{v}_T(f_0) = 171 \text{ nm/min}$ ;

$\text{Cl}^-$ : 当  $f_0$  小于 CCC 时,  $\tilde{v}_T(f_0) = 19.33 f_0 - 145.40$ , 当  $f_0$  为 CCC 时,  $\tilde{v}_T(f_0) = 124 \text{ nm/min}$ ;

$\text{NO}_3^-$ : 当  $f_0$  小于 CCC 时,  $\tilde{v}_T(f_0) = 35.49 f_0 - 260.21$ , 当  $f_0$  为 CCC 时,  $\tilde{v}_T(f_0) = 345 \text{ nm/min}$ ;

将上述各表达式代入方程式(4), 可计算各体系中蒙脱石颗粒间相互作用所反应的平均活化能  $\Delta E(f_0)$ , 具体计算式如下:

$\text{H}_2\text{PO}_4^-$ :  $\Delta E(f_0) = -kT \ln(0.013 f_0 - 0.065)$ ;

$\text{Cl}^-$ :  $\Delta E(f_0) = -kT \ln(0.156 f_0 - 1.18)$ ;

$\text{NO}_3^-$ :  $\Delta E(f_0) = -kT \ln(0.103 f_0 - 0.754)$ .

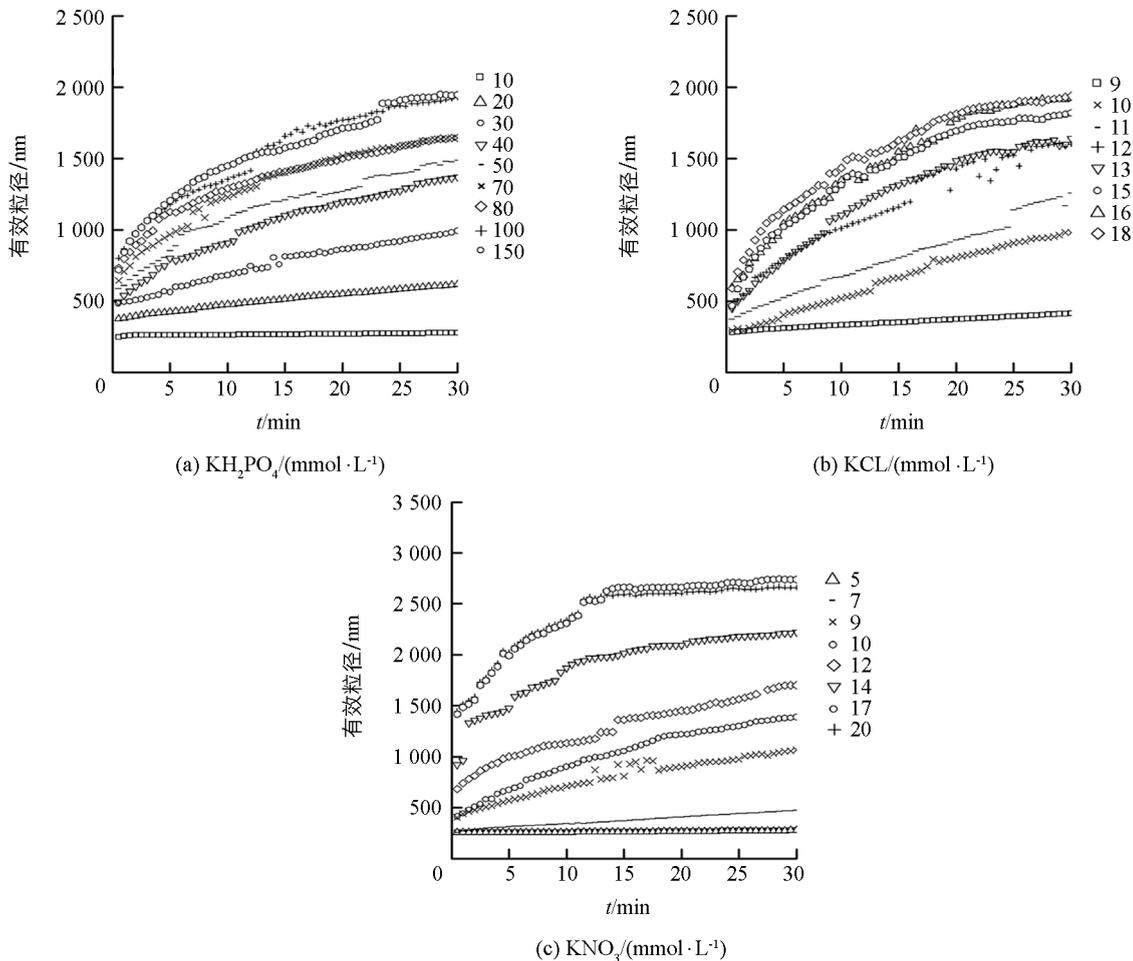


图 2  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  体系中不同离子强度条件下凝聚体有效水力直径随时间变化图

代入不同的浓度值后, 可以进一步得到活化能的数值, 并将活化能随电解质浓度的变化作图, 可得到图 4. 从图中可以看出, 3 种体系中颗粒间相互作用活化能都随电解质浓度的降低而迅速增加. 在相同电解质浓度下,  $\text{Cl}^-$  体系中  $\Delta E$  最低, 因此凝聚现象最强烈, 对应的 CCC 值最小, 其次是  $\text{NO}_3^-$  体系,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  体系活化能值最高, 因此 CCC 值最大. 当离子强度为  $8 \text{ mmol/L}$  时, 颗粒间活化能在  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$  溶液中分别为  $2.65 \text{ kT}$  和  $2.68 \text{ kT}$ , 而这一离子强度条件下, 蒙脱石在  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  体系中活化能高达  $3.23 \text{ kT}$ . 当选取相同的活化能  $0.5 \text{ kT}$  时, 达到此活化能所需的 3 种电解质体系的离子强度分别为  $f_0(\text{Cl}^-) = 11.3 \text{ mmol/L}$ ,  $f_0(\text{NO}_3^-) = 13.1 \text{ mmol/L}$  和  $f_0(\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 51.5 \text{ mmol/L}$ , 即  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  的浓度要达到  $\text{Cl}^-$  浓度的 4.56 倍,  $\text{NO}_3^-$  的 3.93 倍时, 才会和  $\text{Cl}^-$  及  $\text{NO}_3^-$  作用的情况产生相等的活化能.

可见伴随阴离子的离子特异性效应会对颗粒相互作用活化能产生巨大影响. 可以得到蒙脱石胶体颗粒凝聚过程中不同体系中颗粒间活化能由大到小的顺序为  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , 与前面讨论中提及的离子特异性效应对总体平均凝聚速率和临界聚沉浓度 CCC 的影响保持一致.

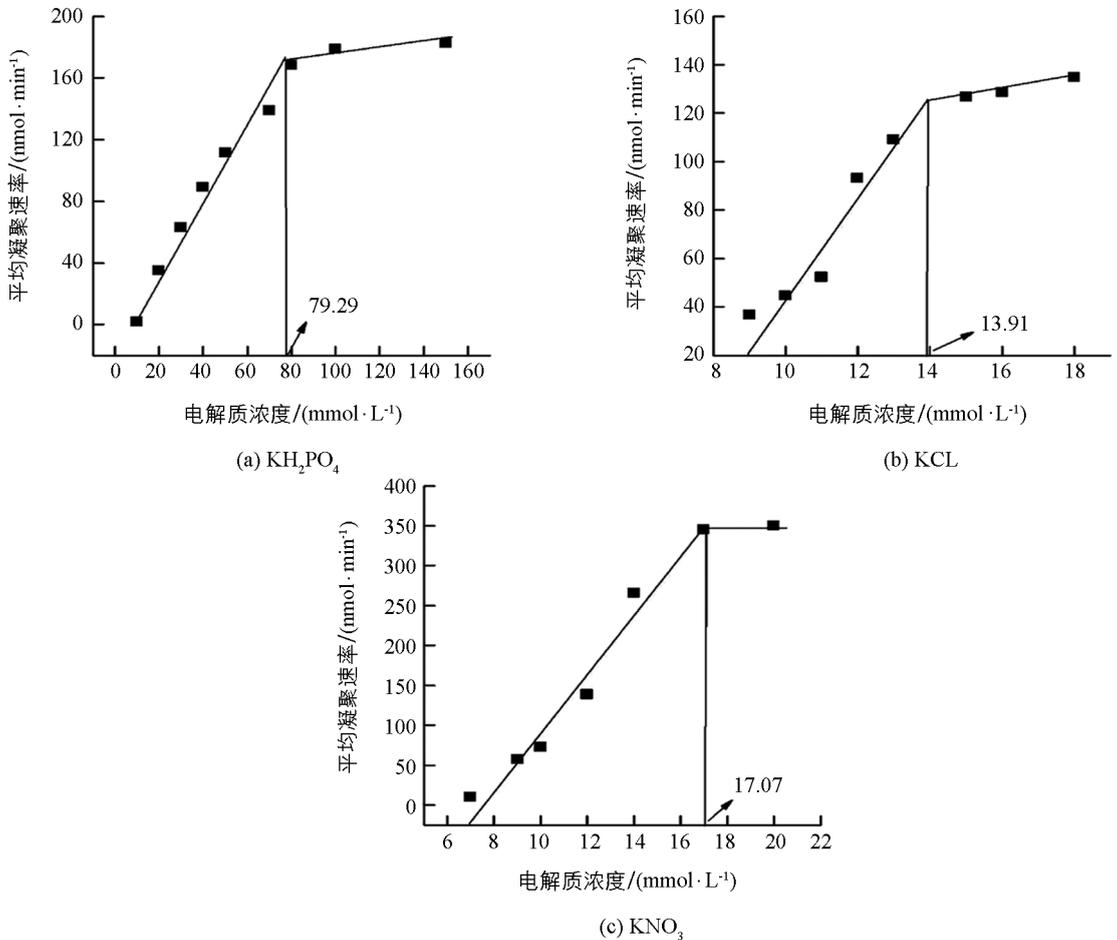


图3 蒙脱石凝聚体形成过程中总平均凝聚速率随电解质浓度的变化

在恒电荷矿物蒙脱石表面很难形成化学键或氢键,且溶液中的阴离子很难依靠静电力靠近颗粒表面。色散力通常在较高电解质条件下起到比较显著的作用<sup>[20-22]</sup>,但从图4可知3种体系中颗粒间相互作用的活化能都随电解质浓度的降低而迅速增加,即低电解质浓度下,阴离子特异性效应反而更强,说明不是色散力的作用。而刘新敏等人<sup>[13]</sup>的研究已经证明,较低电解质浓度条件下,吸附的离子会在表面附近电场中发生强烈的极化作用,并且这一极化效应强度是经典极化作用的10 000倍。由于蒙脱石颗粒的表面电荷在颗粒表面附近区域所产生的电场强度可高达 $10^8 \text{ V/m}$ <sup>[14]</sup>,当阴离子由于热运动穿过颗粒表面双电层到达颗粒表面后,阴离子的电子云在强电场的诱导作用下发生强烈的极化作用,不同阴离子产生的形变不同,造成了蒙脱石凝聚过程的差异。

### 3 结论

在蒙脱石颗粒的凝聚过程中,我们对分析不同阴离子( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  和  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ )凝聚动力学过程以及颗粒间相互作用活化能的差异,我们可以得出以下结论:

1) 随着  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KNO}_3$  溶液的加入,蒙脱石胶体发生了凝聚,3种体系中凝聚体粒径增长及凝聚速率明显不同,说明不同阴离子对蒙脱石胶体颗粒的凝聚过程有显著的影响。

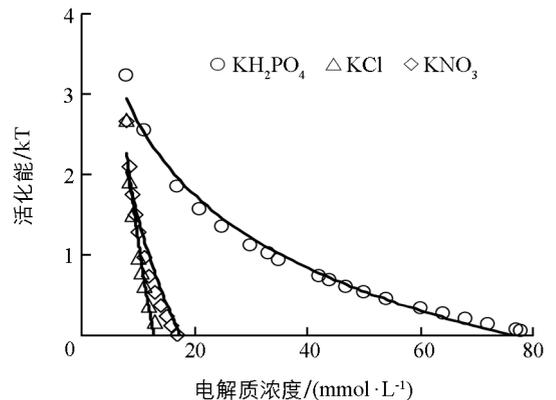


图4 蒙脱石胶体颗粒间相互作用活化能随电解质浓度的变化

2) 不同阴离子( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ )体系中蒙脱石颗粒在凝聚过程中具有不同的临界聚沉浓度(简称 CCC), 分别为 79.29, 13.91, 17.07 mmol/L, 不同阴离子在蒙脱石颗粒凝聚的过程中引起很大的差异。

3) 在不同的阴离子( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  和  $\text{NO}_3^-$ )体系中, 活化能表征的离子特异性效应由大到小表现出  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  的序列。阴离子核外电子云的结构差异, 在强电场的诱导作用下发生形变, 而产生极化效应的不同, 造成了活化能的差异。

4) 在蒙脱石胶体悬液凝聚过程中, 我们发现不同阴离子对蒙脱石凝聚的影响很大, 不能被忽略, 并通过计算定量表征了不同阴离子吸附下蒙脱石的活化能, 为阴离子特异性及阴离子吸附对负电荷胶体凝聚的影响提供新依据。

### 参考文献:

- [1] LO NOSTRO P, NINHAM B W. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology [J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(4): 2286–2322.
- [2] KUNZ W, LO NOSTRO P, NINHAM B W. The Present State of Affairs with Hofmeister Effects [J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2004, 9(1): 1–18.
- [3] NINHAM B W. Physical Chemistry: The Loss of Certainty [J]. *Progress in Colloid and Polymer Science*, 2002, 120: 1–2.
- [4] TOBIAS D J, HEMMINGER J C. Getting Specific About Specific ion Effects [J]. *Science*, 2008, 319(5867): 1197–1198.
- [5] LO NOSTRO P, NINHAM B W. Hofmeister Phenomena: An Update on Ion Specificity in Biology [J]. *Chem Rev*, 2012, 112: 2286–2322.
- [6] TIAN R, YANG G, LI H, et al. Activation Energies of Colloidal Particle Aggregation: Towards a Quantitative Characterization of Specific ion Effects [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(19): 8828–8836.
- [7] LIU X M, LI H, DU W, et al. Hofmeister Effects on Cation Exchange Equilibrium: Quantification of Ion Exchange Selectivity [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(12): 6245–6251.
- [8] PARSONS D F, BOSTROEM M, LO NOSTRO P, et al. Hofmeister Effects: Interplay of Hydration, Nonelectrostatic Potentials, and Ion Size [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352–12367.
- [9] GOKARN Y R, FESINMEYER MATTHEW R, SALUJA A, et al. Effective Charge Measurements Reveal Selective and Preferential Accumulation of Anions, But Not Cations, at the Protein Surface in Dilute Salt Solutions [J]. *Protein Science*, 2011, 20(3): 580–587.
- [10] ZHANG S Q, HOU W G. Adsorption Behavior of Pb (II) on Montmorillonite [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2008, 320(1): 92–97.
- [11] FLETCHER P, SPOSITO G. Chemical Modeling of Clay/Electrolyte Interactions of Montmorillonite [J]. *Clay Minerals*, 1989, 24(2): 375–391.
- [12] PARFITT R L, GREENLAND D J. Adsorption of Polysaccharides by Montmorillonite [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1970, 34(6): 862–866.
- [13] LIU X M, LI H, LI R, et al. Strong Non-Classical Induction Forces in Ion-Surface Interactions: General Origin of Hofmeister Effects [J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5047.
- [14] LI H, HOU J, LIU X M, et al. Combined Determination of Specific Surface Area and Surface Charge Properties of Charged Particles from a Single Experiment [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2011, 75(6): 2128–2135.
- [15] JIA M, LI H, ZHU H, et al. An Approach for the Critical Coagulation Concentration Estimation of Polydisperse Colloidal Suspensions of Soil and Humus [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2013(13): 325–335.
- [16] ZHANG J, BUFFLE J. Multi-Method Determination of the Fractal Dimension of Hematite Aggregates [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 107: 175–187.
- [17] GARCÍA-GARCÍA S, WOLD S, JONSSON M. Kinetic Determination of Critical Coagulation Concentrations for Sodium- and Calcium-Montmorillonite Colloids in NaCl and  $\text{CaCl}_2$  Aqueous Solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 315(2): 512–519.
- [18] CHEN K L, ELIMELECH M. Influence of Humic Acid on the Aggregation Kinetics of Fullerene (C60) Nanoparticles in Monovalent and Divalent Electrolyte Solutions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 309(1): 126–134.

- [19] ROWE A J. Probing Hydration and the Stability of Protein Solutions—a Colloid Science Approach [J]. *Biophysical Chemistry*, 2001(93): 93–101.
- [20] BORUKHOV I, ANDELMAN D, ORLAND H. Steric Effects in Electrolytes: A Modified Poisson-Boltzmann Equation [J]. *Physical Review Letters*, 1997, 79(3): 435.
- [21] MOREIRA L A, BOSTROM M, NINHAM B W, et al. Hofmeister Effects: Why Protein Charge, pH Titration and Protein Precipitation Depend on the Choice of Background Salt Solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 282: 457–463.
- [22] RUIZ-AGUDO E, UROSEVIC M, PUTNIS C V, et al. Ion-Specific Effects on the Kinetics of Mineral Dissolution [J]. *Chemical Geology*, 2011, 281(3): 364–371.

## Effects of Different Anions on Negatively Charged Colloidal Aggregation of Montmorillonite

FU Qiang, GUO Xia, TIAN Rui, LI Hang

*School of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-Scale Interfacial Process, Chongqing 400716, China*

**Abstract:** Hofmeister effects, or specific ion effects, are prevalent in the solid/liquid interface reaction. Various kinds of anions and cations are present in the soil solution, and because the soil carries a net negative charge, the effects of anions are believed to be so weak that they can be neglected. In the present study, the effects of the interfacial reactions of three mono-valent anions ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$ ) on the aggregation of montmorillonite particles were studied, based on the dynamic light scattering technique. The main results of this study were as follows. The montmorillonite aggregation rate in the three anions systems differed significantly. The CCC values obtained for  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$  and  $\text{NO}_3^-$  were 79.29, 13.91, and 17.07 mmol/L, respectively. The activation energies reflecting specific ion effects in natural soil aggregation process ranked as  $\text{H}_2\text{PO}_4^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ , indicating that the anion-specific effects can significantly affect negatively charged colloidal aggregates. The above-mentioned differences can be interpreted by the polarization effects of the three anions resulting from their extranuclear cloud structure.

**Key words:** light scattering; anion; aggregation; Hofmeister effects

责任编辑 周仁惠

