

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2024.12.016

马倩, 陈梓歆, 李睿. 蒙脱石/紫色土表面电化学性质对离子吸附行为的影响 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2024, 46(12): 169-179.

# 蒙脱石/紫色土表面电化学性质对 离子吸附行为的影响

马倩, 陈梓歆, 李睿

土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室/西南大学 资源环境学院 400715

**摘要:** 表面电化学性质对于土壤溶液中离子的扩散迁移起重要作用, 通过  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  3 种离子在蒙脱石/紫色土颗粒表面的吸附动力学实验, 讨论离子在蒙脱石/紫色土表面的吸附与电化学行为之间的关系. 结果表明: 在低电解质浓度条件下 ( $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  mol/L),  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在紫色土颗粒表面的平衡吸附量与紫色土 CEC 的比值, 均大于 3 种离子在蒙脱石颗粒表面的平衡吸附量与蒙脱石 CEC 的比值 (即亚稳吸附程度). 在此基础上, 分析不同电解质条件下两种不同表面的电化学性质. 得出以下结论: 在相同电解质浓度条件下,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在紫色土颗粒表面电位  $\varphi_0$  的绝对值、电荷密度  $\sigma_d$  和电场强度  $E_d$  均大于在蒙脱石颗粒表面电位  $\varphi_0$  的绝对值、电荷密度  $\sigma_d$  和电场强度  $E_d$ ; 在相同电解质类型条件下,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  达到吸附平衡时, 阳离子距离土壤/矿物表面  $d$  处的电荷密度  $\sigma_d$  和电场强度  $E_d$  均随着电解质溶液浓度的升高而增大. 表明吸附材料表面电化学性质的不同会对阳离子的吸附行为起决定性作用.

**关键词:** 恒电荷; 蒙脱石; 紫色土; 表面电化学性质; 离子吸附

中图分类号: X53; S153

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2024)12-0169-11

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Influence of Electrochemical Properties of Montmorillonite/ Purple Soil Surface on Ion Adsorption Behavior

MA Qian, CHEN Zixin, LI Rui

Chongqing Key Laboratory of Multiscale Interfacial Processes and Regulation of Soils/

College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China

**Abstract:** Surface electrochemical properties play an important role in the diffusion and migration of ions in soil solution. In this study, the adsorption kinetics experiments of  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  on the surface of montmorillonite/purple soil particles were conducted to discuss the relationship between the adsorption and electrochemical behavior of ions on the surface of Montmorillonite/purple soil particles. The experimental results show that: under the condition of low electrolyte concentration ( $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  mol/L),

收稿日期: 2024-04-22

基金项目: 国家重点研发计划项目(2023YFD1900300).

作者简介: 马倩, 硕士研究生, 主要从事土壤化学研究.

the equilibrium adsorption capacity of  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  on the surface of purple soil particles and the ratio of CEC of purple soil are all greater than the equilibrium adsorption capacity of the three ions on the surface of montmorillonite particles and the ratio of montmorillonite CEC (i. e., metastable adsorption degree). On this basis, the electrochemical properties of two different surfaces under different electrolyte conditions were analyzed. The following conclusions are drawn; under the same electrolyte concentration, the absolute value of surface potential  $\varphi_0$ , charge density  $\sigma_d$  and electric field intensity  $E_d$  of  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  in purple soil particles are greater than the absolute value of surface potential  $\varphi_0$ , charge density  $\sigma_d$  and electric field intensity  $E_d$  of montmorillonite particles. Under the same electrolyte type, when  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  reached adsorption equilibrium, the charge density  $\sigma_d$  and the electric field intensity  $E_d$  at the cation distance  $d$  from the soil/mineral surface increased with the increase of electrolyte solution concentration. It is shown that the difference in the surface electrochemical properties of adsorbed materials indeed plays a decisive role in the adsorption behavior of cations.

**Key words:** constant charge; montmorillonite; purple soil; surface electrochemical properties; ion adsorption

离子界面反应作为土壤环境中影响广泛的物理化学过程<sup>[1-2]</sup>, 其理论机制一直是研究者们关注的重点<sup>[3-5]</sup>. 研究者认为土壤/矿物颗粒表面大量的电荷在其表面形成数量级达  $10^8 \sim 10^9$  V/m 的强电场<sup>[6-7]</sup>, 是其具有各种理化性质的根本原因<sup>[8]</sup>, 因而土壤溶液中离子的扩散迁移从根本上是受土壤/矿物颗粒表面性质的影响<sup>[9]</sup>. Li 等<sup>[10]</sup>通过离子吸附动力学实验研究  $Cu^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  在蒙脱石颗粒表面的吸附, 平衡吸附量表现出  $Cu^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$  的离子特异性效应, 同时通过红外光谱和凝聚实验验证得出, 具有  $nsnp$  轨道 ( $n$  值指原子轨道波函数中的主量子数) 的阳离子,  $n$  值越大, 离子特异性效应越强烈. 目前的研究多集中于具有不同轨道离子的吸附动力学研究<sup>[11]</sup>, 鲜有从吸附材料自身电化学性质的角度去比较其差异对离子吸附行为的影响. 蒙脱石和紫色土为两种典型的恒电荷表面材料, 可以忽略边缘处电荷对总电荷的影响, 因而就可以忽略二价离子与矿物边缘面的化学键作用, 表面电荷数量可以近似为常数, 对金属离子的吸附量也较大<sup>[12-13]</sup>.  $Mg^{2+}$  在土壤/矿物带电表面以静电吸附和非经典极化增大的偶极子作用为主,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  作为常见的重金属, 在土壤/矿物表面的吸附作用则更为复杂. 本研究以蒙脱石/紫色土为吸附材料, 通过  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  3 种二价离子在两种材料表面的吸附动力学结果, 分析不同吸附材料表面电化学性质对离子吸附行为的影响, 以期明确带电表面对吸附离子的作用机制提供理论基础.

## 1 材料与方法

### 1.1 实验材料与样品的制备

KCl, LiCl,  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ,  $CdCl_2 \cdot 2.5H_2O$  和  $PbCl_2$  均为分析纯(成都市科龙化工试剂厂); 本实验中采用蒙脱石(内蒙古物华天宝矿物资源有限责任公司)和紫色土(采自重庆北碚)作为研究材料. 用 0.1 mol/L KCl 溶液对蒙脱石和紫色土样品进行前处理, 制得  $K^+$ -蒙脱石饱和样和  $K^+$ -紫色土饱和样<sup>[14]</sup>. 根据联合测定法得出蒙脱石的表面电荷数为 1 150.0 mmol/kg(-), 比表面积为 725.0  $m^2/g$ ; 紫色土样品表面电荷数为 276.3 mmol/kg(-), 比表面积为 90.6  $m^2/g$ .

### 1.2 实验方法

采用恒流置换法进行离子交换吸附实验<sup>[15]</sup>. 室温条件下, 浓度为  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 的交换液  $MgCl_2$ ,  $CdCl_2$ ,  $PbCl_2$  持续以恒定流速(1 mL/min)通过平铺在交换柱上的样品, 并用自动收集器收集流出液. 值得注意的是, 由于离子在不同吸附材料表面、不同浓度条件下吸附速率不同, 因此各条件下流出液的收集时间是不同的. 在本研究中, 浓度为  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 的交换液通过  $K^+$ -蒙脱石饱和样所对应的时间间隔为 20, 20, 10, 5 min; 而通过  $K^+$ -紫色土饱和样所对应的时间间隔为 20, 20, 10, 3 min. 称取试管收集液体前后质量可得

到交换液体积, 然后用原子吸收分光光度计(Z-5000 型, 上海傲谱分析仪器有限公司)分别测定交换液和原液中  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  的浓度, 从而计算出不同条件下的离子吸附量。

### 1.3 理论计算

Li 等<sup>[16-17]</sup>建立了考虑离子特异性效应的离子吸附动力学模型, 当土壤颗粒表面对离子存在快速的强吸附作用时, 可能存在零级动力学过程。然而, 当表面由于强静电力吸附作用吸附至饱和后, 离子将在弱静电力作用下继续扩散, 动力学吸附过程表现为一级动力学特征。

假定实验样品比表面积为  $S$ ,  $i$  离子的吸附量  $N_i(t)$  可表示为<sup>[18]</sup>:

$$N_i(t) = S f_{i0} \int_0^l e^{-\frac{Z_i F \varphi(x, \infty)}{RT}} \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} e^{-\frac{\pi^2 D_{pi} t}{4l^2}} \sin \left[ \frac{(l-x)\pi}{l} \right] \right\} dx \quad (1)$$

由方程(1)可得离子的单位时间吸附量:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = \left( \frac{\pi^2 D_{pi}}{4l^2} \right) \left[ S f_{i0} \int_0^l e^{-\frac{Z_i F \varphi(x)}{RT}} dx \right] - \frac{\pi^2 D_{pi}}{4l^2} N_i(t) \quad (2)$$

式中:  $f_{i0}$  为  $i$  离子在主体溶液中的浓度 (mol/L);  $l$  为固定液膜的平均厚度 (dm);  $D_{pi}$  为离子  $i$  在土壤中的扩散系数;  $Z_i$  为离子价态;  $F$  为法拉第常数 (C/mol);  $\varphi(x)$  为  $x$  处的电位值 (mV)。

当离子—界面间存在强吸附力作用, 靠近带电界面的离子几乎被完全吸附, 此时为快速吸附过程, 吸附过程表现出零级动力学特征, 其动力学方程为<sup>[16, 19]</sup>:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = k_{i(0)} N_i(t) \quad (3)$$

$$k_{i(0)} = \frac{\pi^2 D_{i0}}{4l^2} S f_{i0} \int_0^l e^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} dx \quad (4)$$

式中:  $k_{i(0)}$  为离子的零级吸附速率。

当离子—界面间存在弱吸附力作用, 靠近带电界面的离子只有部分被吸附, 此时为慢速吸附过程, 吸附过程表现出一级动力学特征, 其动力学方程为<sup>[16, 19]</sup>:

$$\frac{dN_i(t)}{dt} = k_{i(1)} \left[ 1 - \frac{N_i(t)}{N_{i(eq)}} \right] \quad (5)$$

$$N_{i(eq)} = S f_{i0} \int_0^l e^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} dx \quad (6)$$

$$k_{i(1)} = \frac{\pi^2 D_{i0}}{4l^2} S f_{i0} \int_0^l \exp^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} dx \quad (7)$$

式中:  $k_{i(1)}$  为离子的一级吸附速率。

为了更好地运用实验数据及作图, 将方程(3)和(5)改写为差分形式:

$$\frac{N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)}{t_{m+1} - t_m} = k_{i(0)} \quad (8)$$

$$\frac{N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)}{t_{m+1} - t_m} = k_{i(1)} \left[ 1 - \frac{N_i(t_{m+\frac{1}{2}})}{N_{i(eq)}} \right] \quad (9)$$

式中:  $m=1, 2, 3, \dots$ ;  $N_i(t_{m+\frac{1}{2}}) = N_i(t_m) + \frac{1}{2} [N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)]$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同浓度二价金属离子在 $K^+$ -蒙脱石/ $K^+$ -紫色土表面的吸附量

根据恒流实验中不同电解质浓度条件下的  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  3 种离子在  $K^+$ -蒙脱石颗粒表面与  $K^+$ -紫色土颗粒表面的吸附动力学数据, 用  $N_i(t)$  对  $t$  作图, 所得结果如图 1、图 2 所示。

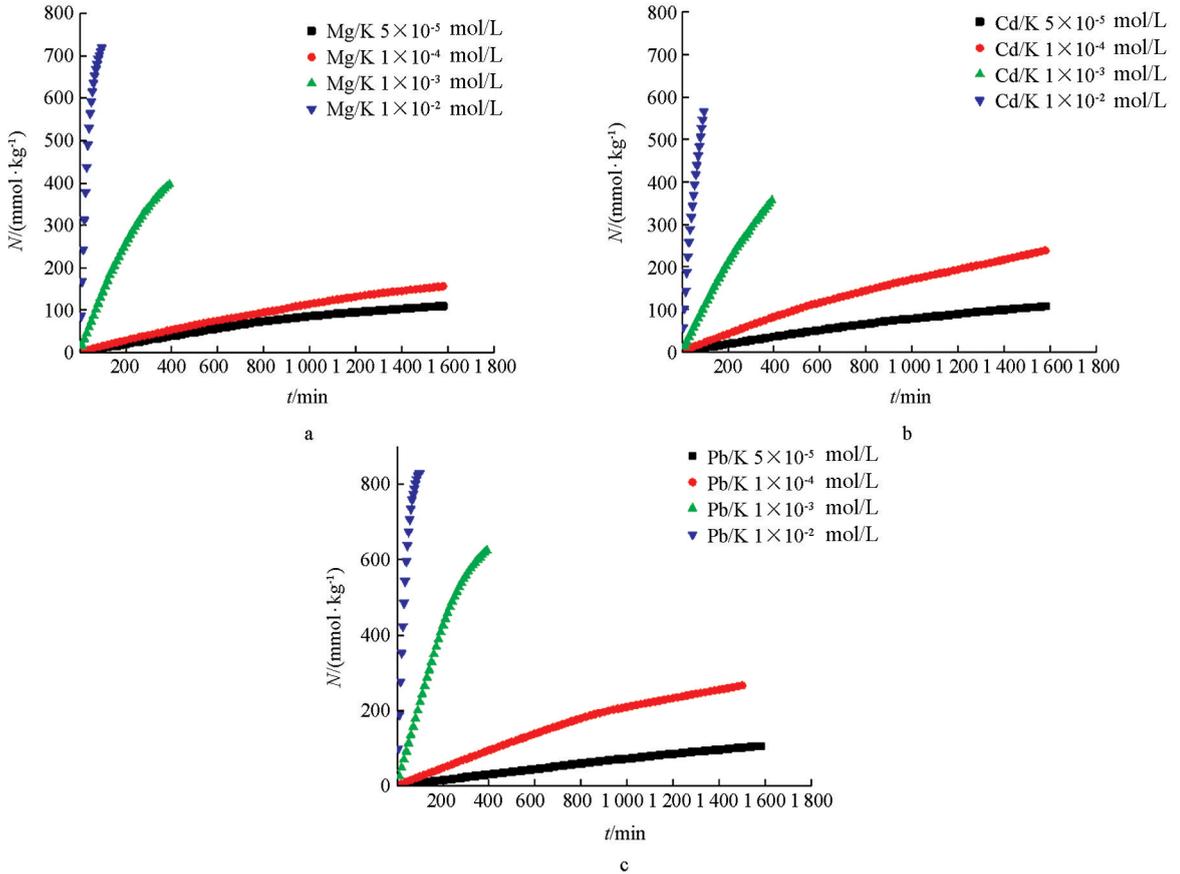


图 1  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  在  $\text{K}^{+}$ -蒙脱石颗粒表面的吸附量随时间的变化

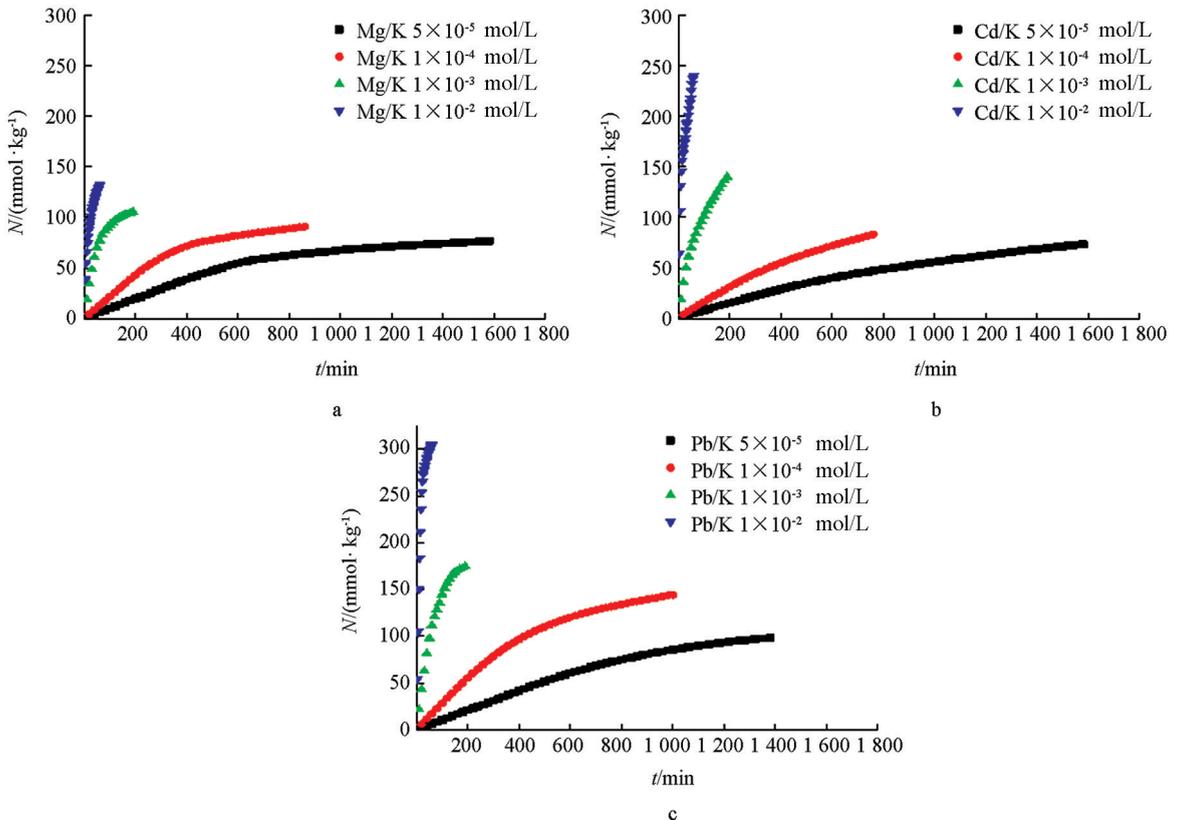


图 2  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  在  $\text{K}^{+}$ -紫色土颗粒表面的吸附量随时间的变化

由图 1、图 2 可以得出, 相同电解质类型条件下,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  3 种离子在  $K^+$ -蒙脱石颗粒表面与  $K^+$ -紫色土颗粒表面的吸附量均随电解质浓度的升高而增大. 比如以  $K^+$ -蒙脱石饱和样为吸附材料时, 随着电解质浓度由  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 依次升高至  $1 \times 10^{-2}$  mol/L, 在吸附时间达 100 min 时,  $Mg^{2+}$  的吸附量依次增大为 9.65, 14.69, 142.35, 737.44 mmol/kg;  $Cd^{2+}$  的吸附量依次增大为 8.91, 21.76, 110.38, 584.51 mmol/kg; 同样地,  $Pb^{2+}$  的吸附量也依次增大为 7.33, 23.61, 221.41, 839.26 mmol/kg. 当吸附材料为  $K^+$ -紫色土饱和样时, 仍然满足以上规律. 当电解质浓度由  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 依次升高至  $1 \times 10^{-2}$  mol/L, 在吸附时间达 60 min 时,  $Mg^{2+}$  的吸附量依次增大为 5.97, 13.10, 77.37, 132.01 mmol/kg;  $Cd^{2+}$  的吸附量依次增大为 5.05, 10.54, 78.04, 189.08 mmol/kg; 同样地,  $Pb^{2+}$  的吸附量也依次增大为 6.25, 17.12, 111.54, 304.57 mmol/kg.

将离子吸附动力学实验数据(图 1、图 2)用  $\{[N_i(t_{m+1}) - N_i(t_m)] / (t_{m+1} - t_m)\}$  对  $N_i(t_{m+\frac{1}{2}})$  作图, 所得结果分别如图 3、图 4 所示. 同时将根据图 3、图 4 所获得的 3 种离子吸附平衡量列于表 1 中.

由图 3、图 4 及表 1 可以看出, 相同电解质浓度条件下, 在不同吸附材料表面 3 种金属离子的平衡吸附量均遵循  $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Mg^{2+}$  的顺序, 存在显著的离子特异性效应. 由于本实验采用的恒流置换法, 其吸附平衡不会受到平衡常数的制约, 所以从理论上讲, 各种电解质浓度下的  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  均能将  $K^+$ -蒙脱石饱和样与  $K^+$ -紫色土饱和样中的  $K^+$  完全交换下来, 并且其吸附量均等于其自身的 CEC 值. 但在实际的实验中, 不同的离子类型、不同的电解质浓度条件下所得到的平衡吸附量是不同的. 原因是不同交换体系中反应的活化能不同, 交换速率也是不同的. 这表明在离子交换吸附动力学实验中所得到的吸附平衡并不是真正的平衡, 而是一种亚稳平衡, 结果显示的平衡吸附量实际是亚稳平衡吸附量. 亚稳平衡吸附量的差异就代表了离子在带电颗粒表面吸附能力的差异, 亚稳平衡吸附量越高, 表明在吸附过程中的活化能越低, 离子的吸附能力越强.

表 1 不同体系中阳离子的平衡吸附量

| 电解质溶液浓度<br>$f_0 / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ | 在 $K^+$ -蒙脱石饱和样表面的  |                     |                     | 在 $K^+$ -紫色土饱和样表面的  |                     |                     |
|---|---|---------------------|---------------------|---|---------------------|---------------------|
|   | 平衡吸附量 $N(\text{eq}) / (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$ |                     |                     | 平衡吸附量 $N(\text{eq}) / (\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1})$ |                     |                     |
|   | $N_{Mg}(\text{eq})$                                       | $N_{Cd}(\text{eq})$ | $N_{Pb}(\text{eq})$ | $N_{Mg}(\text{eq})$                                       | $N_{Cd}(\text{eq})$ | $N_{Pb}(\text{eq})$ |
| $5 \times 10^{-5}$                                  | 138.42  | 182.88              | 236.58              | 78.61   | 99.52               | 114.95              |
| $1 \times 10^{-4}$                                  | 269.14  | 332.85              | 358.45              | 93.72   | 127.30              | 157.73              |
| $1 \times 10^{-3}$                                  | 556.02  | 683.78              | 728.45              | 107.29  | 156.60              | 186.37              |
| $1 \times 10^{-2}$                                  | 781.55  | 874.46              | 918.39              | 136.71  | 189.08              | 306.06              |

通过  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在紫色土及蒙脱石表面的平衡吸附量与其相对应表面 CEC 的比值发现(图 5), 在低电解质浓度条件下( $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$  mol/L),  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在紫色土颗粒表面的平衡吸附量与紫色土 CEC 的比值, 均大于 3 种离子在蒙脱石颗粒表面的平衡吸附量与蒙脱石 CEC 的比值(即亚稳吸附程度). 而当浓度继续增大时, 3 种离子在蒙脱石与紫色土表面的平衡吸附量与其相对应表面 CEC 的比值的差异则不明显, 其原因可能为在不同条件下  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  所处环境的电场强度存在差异. 随着电解质浓度的升高, 电场强度减弱, 导致非对称杂化效应强度减弱, 才使得  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在蒙脱石/紫色土颗粒表面吸附能力的差别缩小.

## 2.2 不同交换体系下 $K^+$ -蒙脱石/ $K^+$ -紫色土的表面电化学性质

根据离子吸附动力学的的数据对蒙脱石/紫色土表面电化学参数进行计算<sup>[22]</sup>.

$$\varphi_d = \frac{4RT}{\gamma_i ZF} \tanh^{-1}(\lambda e^{-kd}) \quad (10)$$

式中:  $\varphi_d$  为距离矿物表面  $d$  位置处的电位值;  $\gamma_i$  为  $i$  离子的表观电荷系数;  $R$  为标准气体常数 [ $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ];  $T$  为温度 (K); 张焯坤<sup>[20]</sup> 经过胶体凝聚实验得到  $\gamma_{Mg}/\gamma_{Na} = 1.47$ ;  $\gamma_{Cd}/\gamma_{Na} = 1.67$ ;  $\gamma_{Pb}/\gamma_{Na} = 1.92$ . 而

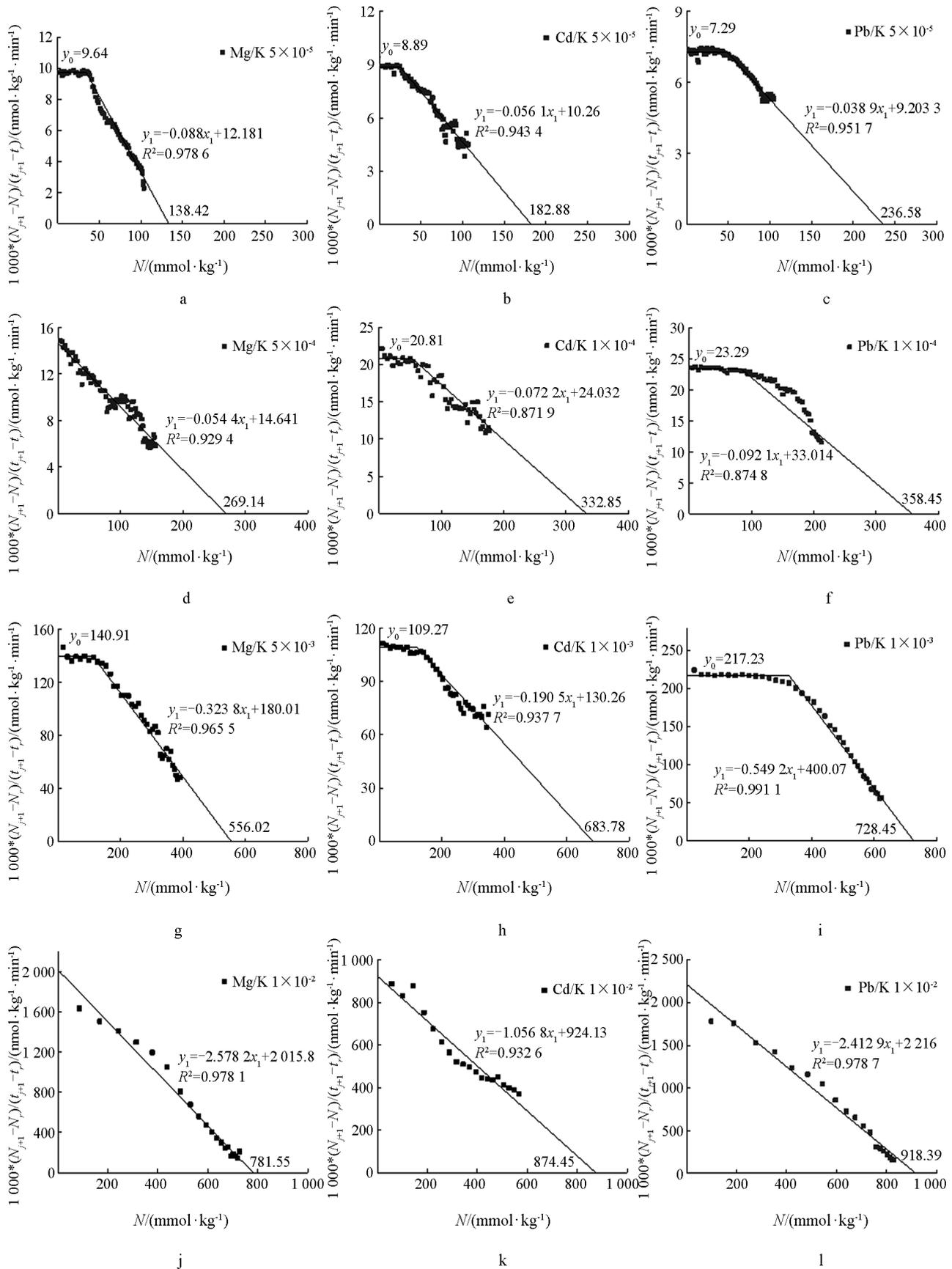


图 3 不同浓度  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在  $K^+$ -蒙脱石颗粒表面的吸附动力学过程

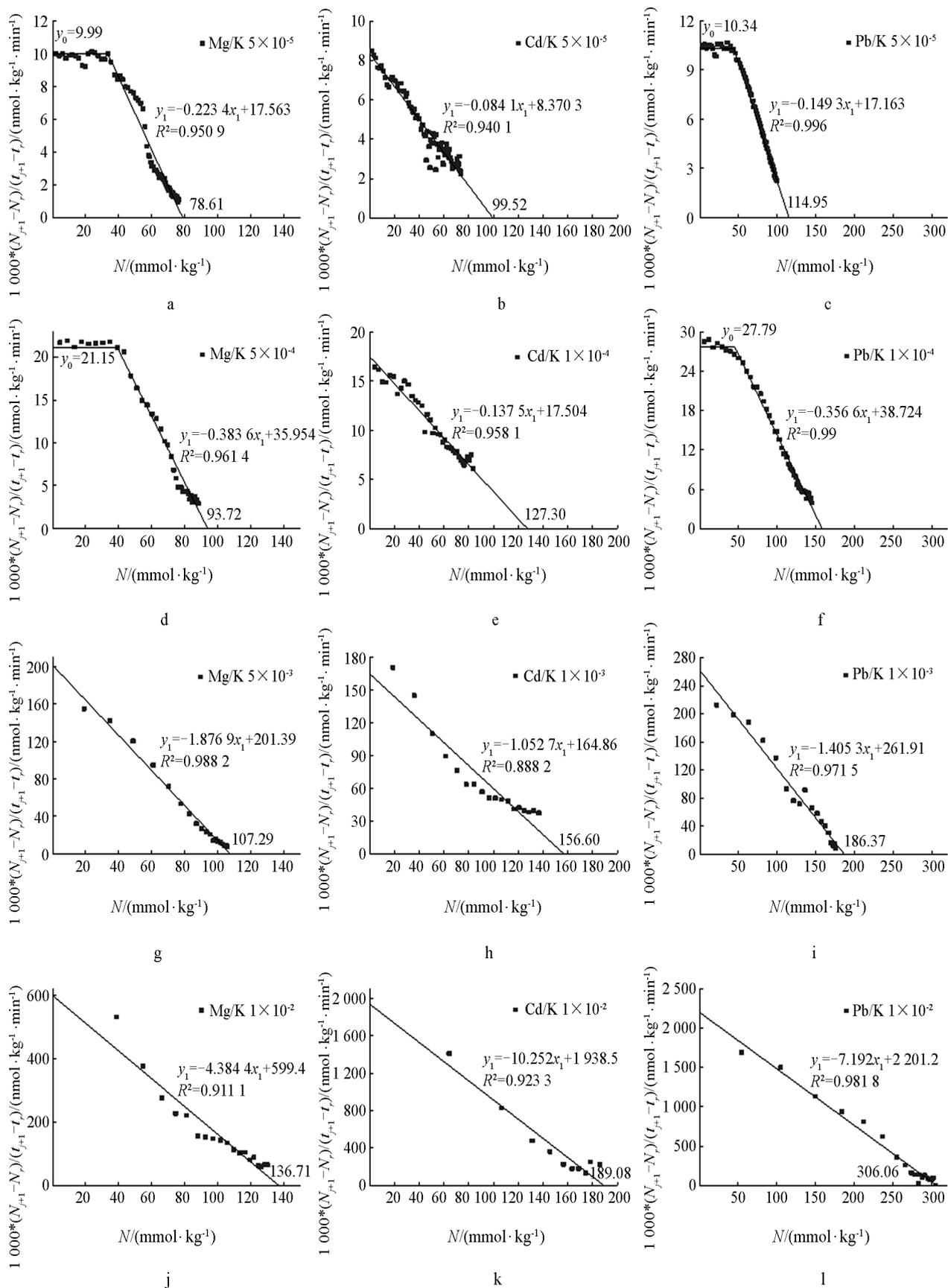


图 4 不同浓度  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在  $K^+$ -紫色土颗粒表面的吸附动力学过程

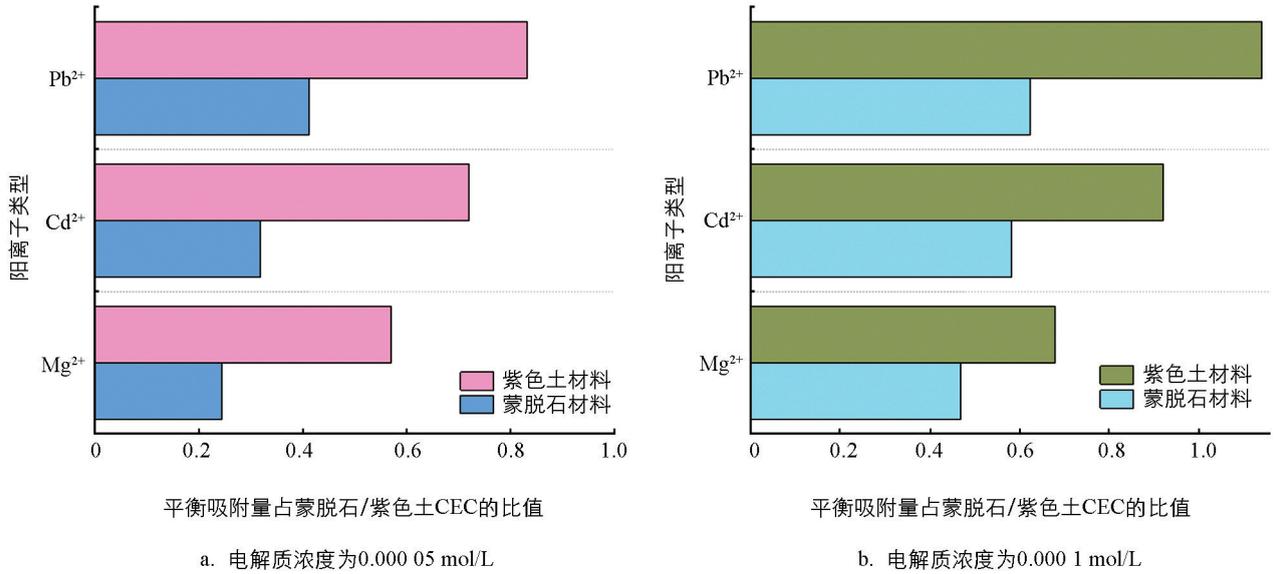


图 5 不同浓度下  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  平衡吸附量占蒙脱石/紫色土 CEC 的比

Li 等<sup>[21]</sup>利用激光散射实验研究蒙脱石胶体活化能,估算出  $Na^+$  在颗粒表面的表观电荷系数  $\gamma$  值为 1.18. 本研究得到  $\gamma_{Mg} = 1.47 \times 1.18 = 1.73$ ;  $\gamma_{Cd} = 1.67 \times 1.18 = 1.97$ ;  $\gamma_{Pb} = 1.18 \times 1.92 = 2.27$ , 并代入下式中进行计算.

$$\sigma_d = \frac{N_i F}{S} \quad (11)$$

式中:  $\sigma_d$  为距离矿物表面  $d$  处的电荷密度 ( $C/m^2$ );  $N_i$  为  $i$  离子的平衡吸附量 ( $mmol/kg$ );  $S$  为比表面积 ( $m^2/g$ ).

$$E_d = \frac{4\pi\sigma_d}{\epsilon} \quad (12)$$

式中:  $E_d$  为距离矿物表面  $d$  处的电场强度 ( $mV/m$ );  $\epsilon$  为水的介电常数, 为  $8.9 \times 10^{-10} C^2/J \cdot dm$ . 当  $d=0$  时, 即为矿物的表面电位 ( $\varphi_0$ ):

$$\varphi_0 = \frac{4RT}{\gamma_i ZF} \tanh^{-1}(\lambda) \quad (13)$$

将计算所得不同交换体系中蒙脱石/紫色土表面电化学参数的计算结果列于表 2, 为了便于对计算数据进行分析作图 6.

根据表 2 及图 6 可以得到, 在相同电解质类型条件下, 土壤/矿物表面电位的绝对值均随电解质溶液浓度的升高而减小, 表明土壤/矿物表面电场也随着电解质溶液浓度的升高而减小, 说明了高浓度电解质溶液对土壤/矿物表面电场的屏蔽作用更强; 在相同电解质浓度条件下,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在紫色土颗粒的表面电位  $\varphi_0$  的绝对值均大于在蒙脱石颗粒的表面电位  $\varphi_0$  的绝对值. 以  $Mg^{2+}$  为例, 当电解质溶液浓度为  $5 \times 10^{-5} mol/L$  时, 紫色土颗粒的表面电位  $\varphi_0$  的绝对值为 204.30 mV, 而在蒙脱石颗粒的表面电位  $\varphi_0$  的绝对值为 199.13 mV; 当电解质溶液浓度升高至  $1 \times 10^{-2} mol/L$  时, 紫色土颗粒的表面电位  $\varphi_0$  的绝对值为 169.70 mV, 而在蒙脱石颗粒的表面电位  $\varphi_0$  的绝对值为 164.52 mV. 皮小平<sup>[23]</sup>研究  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cs^+$  在高岭石表面吸附实验中发现, 碱金属离子极化作用(非对称杂化效应)对高岭石颗粒表面电位产生影响. 本研究发现, 土壤/矿物颗粒表面电位对离子的非对称杂化效应也存在巨大影响, 表现为: 土壤/矿物颗粒表面电位绝对值越大, 阳离子受到的非对称杂化效应就越强, 阳离子的吸附能力就越强; 在相同电解质类型条件下,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  达到吸附平衡时, 阳离子距离土壤/矿物表面  $d$  处的电荷密度  $\sigma_d$  和电场强度  $E_d$  均随着电解质溶液浓度的升高而增大. 这是因为当电解质溶液浓度升高

时, 双电层厚度会被压缩, 此时阳离子达到吸附平衡时距离土壤/矿物表面的  $d$  值( $d$  为阳离子达到吸附平衡时距表面的距离)更小, 即距土壤/矿物表面更近, 导致对应位置的电荷密度和电场强度增大; 在相同电解质浓度条件下,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  达到吸附平衡时, 在紫色土颗粒表面的电荷密度  $\sigma_d$  和电场强度  $E_d$  均大于蒙脱石颗粒表面, 此处不能忽视表面电场的数量级可达  $10^{-7} \sim 10^{-8}$  V/m. 以  $Pb^{2+}$  为例, 当电解质溶液浓度为  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 时,  $Pb^{2+}$  达到吸附平衡时在紫色土颗粒表面的电荷密度  $\sigma_d$  为  $0.1224$  C/m<sup>2</sup>, 电场强度  $E_d$  为  $1.7281 \times 10^8$  V/m, 而在蒙脱石颗粒表面的电荷密度  $\sigma_d$  为  $0.0315$  C/m<sup>2</sup>, 电场强度  $E_d$  为  $4.4450 \times 10^7$  V/m. 当电解质溶液浓度升高至  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 时,  $Pb^{2+}$  达到吸附平衡时在紫色土颗粒表面的电荷密度  $\sigma_d$  为  $0.3259$  C/m<sup>2</sup>, 电场强度  $E_d$  为  $4.6011 \times 10^8$  V/m; 在蒙脱石颗粒表面的电荷密度  $\sigma_d$  为  $0.1222$  C/m<sup>2</sup>, 电场强度  $E_d$  为  $1.7257 \times 10^8$  V/m; 在相同电解质类型条件下, 各体系下  $\varphi_d$  的绝对值均小于该体系下的表面电位  $\varphi_0$  的绝对值, 并且  $\varphi_0$  与  $\varphi_d$  差值的绝对值均随着浓度的增大而减小. 例如, 在  $Mg^{2+}$  交换  $K^+$ -蒙脱石体系中, 当浓度从  $5 \times 10^{-5}$  mol/L 依次增大至  $1 \times 10^{-2}$  mol/L 时,  $\varphi_0$  与  $\varphi_d$  差值的绝对值分别为 128.45, 117.94, 107.02, 101.55 mV.

表 2 蒙脱石/紫色土颗粒表面吸附实验中各交换体系的表面电学参数

| 饱和样<br>类型           | 电解质<br>类型        | $f_0/$<br>(mol · L <sup>-1</sup> ) | $\varphi_0/$<br>mV | $\varphi_d/$<br>mV | $\sigma_d/$<br>(C · m <sup>-2</sup> ) | $E_d/$<br>(10 <sup>8</sup> V · m <sup>-1</sup> ) |
|---------------------|------------------|------------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|--|
| K <sup>+</sup> -蒙脱石 | Mg <sup>2+</sup> | 0.000 05                           | -199.13            | -70.68             | 0.018 6                               | 0.262 4  |
|                     |                  | 0.000 1                            | -194.16            | -76.21             | 0.036 2                               | 0.510 8  |
|                     |                  | 0.001                              | -178.28            | -71.26             | 0.074 0                               | 1.044 8  |
|                     |                  | 0.01                               | -164.52            | -62.97             | 0.104 0                               | 1.468 6  |
|                     | Cd <sup>2+</sup> | 0.000 05                           | -177.21            | -67.10             | 0.024 3                               | 0.343 6  |
|                     |                  | 0.000 1                            | -172.85            | -70.53             | 0.044 6                               | 0.629 4  |
|                     |                  | 0.001                              | -158.91            | -66.01             | 0.091 0                               | 1.284 9  |
|                     |                  | 0.01                               | -146.82            | -57.48             | 0.116 4                               | 1.643 1  |
|                     | Pb <sup>2+</sup> | 0.000 05                           | -155.16            | -61.87             | 0.031 5                               | 0.444 5  |
|                     |                  | 0.000 1                            | -151.37            | -62.76             | 0.047 7                               | 0.673 4  |
|                     |                  | 0.001                              | -139.27            | -58.77             | 0.097 0                               | 1.368 8  |
|                     |                  | 0.01                               | -128.79            | -51.17             | 0.122 2                               | 1.725 7  |
| K <sup>+</sup> -紫色土 | Mg <sup>2+</sup> | 0.000 05                           | -204.30            | -93.52             | 0.083 7                               | 1.181 8  |
|                     |                  | 0.000 1                            | -199.33            | -91.18             | 0.099 8                               | 1.408 9  |
|                     |                  | 0.001                              | -183.45            | -77.52             | 0.114 2                               | 1.612 9  |
|                     |                  | 0.01                               | -169.70            | -67.70             | 0.145 6                               | 2.055 2  |
|                     | Cd <sup>2+</sup> | 0.000 05                           | -184.35            | -86.02             | 0.106 0                               | 1.496 1  |
|                     |                  | 0.000 1                            | -179.98            | -84.87             | 0.135 5                               | 1.913 8  |
|                     |                  | 0.001                              | -166.04            | -73.74             | 0.166 7                               | 2.354 2  |
|                     |                  | 0.01                               | -153.96            | -64.33             | 0.201 3                               | 2.842 5  |
|                     | Pb <sup>2+</sup> | 0.000 05                           | -166.23            | -77.07             | 0.122 4                               | 1.728 1  |
|                     |                  | 0.000 1                            | -162.45            | -76.86             | 0.168 0                               | 2.371 2  |
|                     |                  | 0.001                              | -150.35            | -66.73             | 0.198 4                               | 2.801 7  |
|                     |                  | 0.01                               | -139.86            | -61.93             | 0.325 9                               | 4.601 1  |

注:  $f_0$  为电解质浓度,  $\varphi_0$  为表面电位,  $\varphi_d$ ,  $\sigma_d$ ,  $E_d$  分别为吸附平衡时离子实际到达处位置的电位、电荷密度和电场强度.

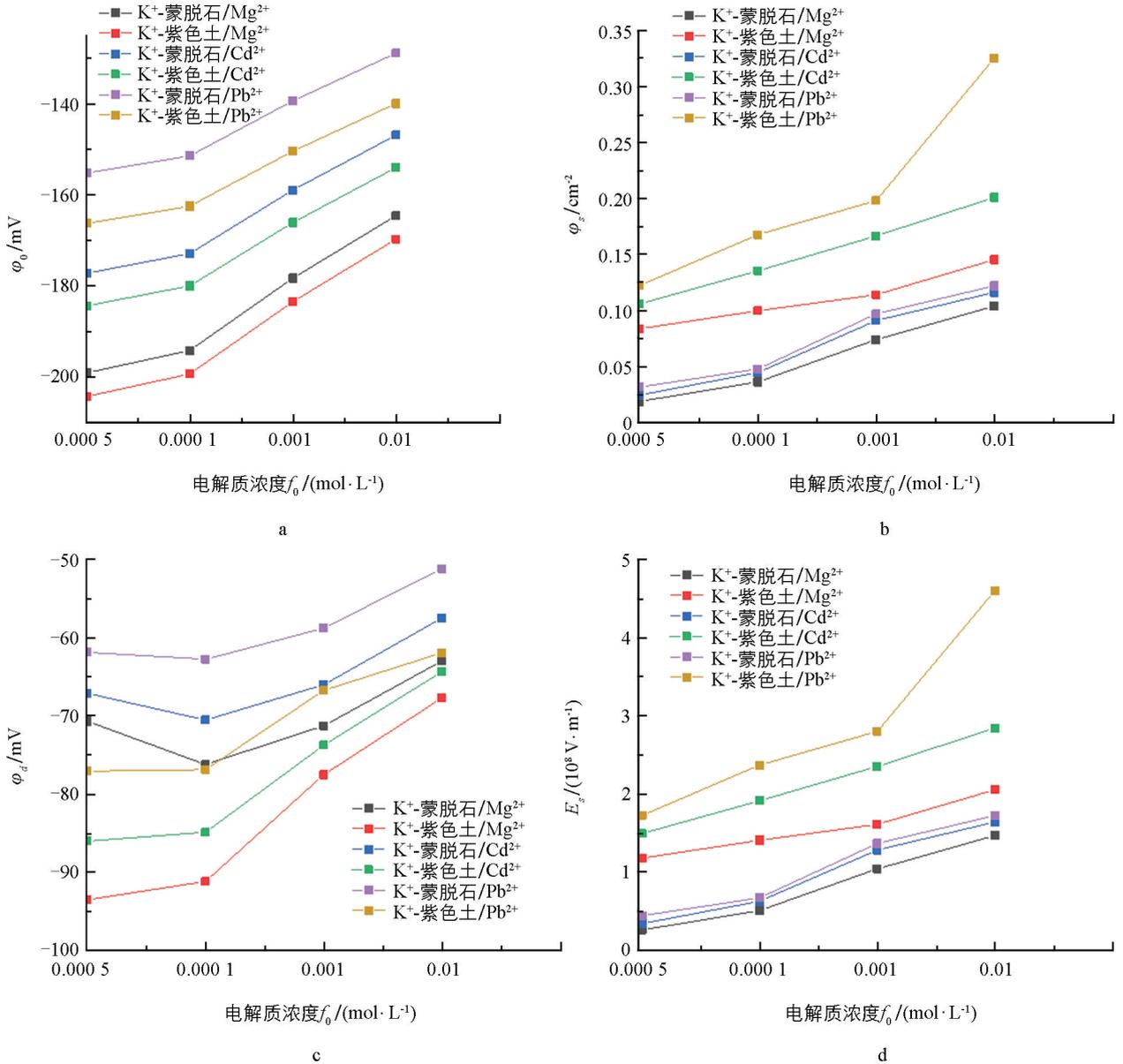


图 6 不同浓度蒙脱石/紫色土颗粒表面吸附实验中各交换体系的  $\phi_0$ ,  $\phi_d$ ,  $\sigma_d$ ,  $E_d$

### 3 结论

通过  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  3 种离子在蒙脱石/紫色土颗粒表面的吸附动力学数据, 比较  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在蒙脱石/紫色土颗粒表面平衡吸附量与其 CEC 的比值, 发现  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在紫色土颗粒表面的吸附能力较在蒙脱石表面更强. 提出吸附材料电化学性质对离子吸附能力的影响问题. 通过吸附动力学实验数据和理论计算得出结论: 在相同电解质浓度条件下,  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在紫色土颗粒的表面电位  $\phi_0$  的绝对值均大于在蒙脱石颗粒的表面电位  $\phi_0$  的绝对值;  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  达到吸附平衡时, 在紫色土颗粒表面的电荷密度  $\sigma_d$  和电场强度  $E_d$  均大于蒙脱石颗粒表面. 正是由于这些电化学性质的差异, 才会出现  $Mg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$  在紫色土颗粒表面的吸附能力比在蒙脱石颗粒表面更强的结果.

### 参考文献:

- [1] ALBADARIN A B, MANGWANDI C, AL-MUHTASEB A H, et al. Kinetic and Thermodynamics of Chromium Ions Adsorption Onto Low-Cost Dolomite Adsorbent [J]. Chemical Engineering Journal, 2012, 179: 193-202.

- [2] XU T W. Ion Exchange Membranes: State of Their Development and Perspective [J]. *Journal of Membrane Science*, 2005, 263(1/2): 1-29.
- [3] LI Q Y, YANG S, TANG Y, et al. Asymmetric Hybridization Orbitals at the Charged Interface Initiates New Surface Reactions: A Quantum Mechanics Exploration [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(41): 25278-25285.
- [4] DU W, LI R, LIU X M, et al. Specific Ion Effects on Ion Exchange Kinetics in Charged Clay [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 509: 427-432.
- [5] LI Q Y, LI R, SHI W Y. Cation Adsorption at Permanently (Montmorillonite) and Variably (Quartz) Charged Mineral Surfaces: Mechanisms and Forces from Subatomic Scale [J]. *Applied Clay Science*, 2021, 213: 106245.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 于天仁. 我国农业持续发展和生态环境中重大土壤问题的化学机理研究建议 [J]. *土壤*, 2001, 33(3): 119-122.
- [9] 杜伟. 土壤电场作用下碱金属离子吸附动力学的离子特异性效应 [D]. 重庆: 西南大学, 2014.
- [10] LI Q Y, LIU X M, SHI W Y. Orbital Asymmetric Hybridization Enhances Surface Lewis Acid-Base Reactions of Charged Clay Catalysts [J]. *Applied Surface Science*, 2022, 575: 151731.
- [11] DU W, LI R, LIU X M, et al. Estimating Hofmeister Energy in Ion-Clay Mineral Interactions from the Gouy-Chapman Theory [J]. *Applied Clay Science*, 2017, 146: 122-130.
- [12] 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究 [J]. *土壤学报*, 1995, 32(2): 167-178.
- [13] 虞锁富. 土壤对重金属离子的竞争吸附 [J]. *土壤学报*, 1991, 28(1): 50-57.
- [14] 吴英博, 刘新敏, 李睿, 等. 黄壤颗粒表面离子吸附动力学中的离子特异性效应 [J]. *土壤学报*, 2018, 55(6): 1450-1459.
- [15] LI H, WU L S, ZHU H L, et al. Ion Diffusion in the Time-Dependent Potential of the Dynamic Electric Double Layer [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113(30): 13241-13248.
- [16] LI R, LI H, ZHU H L, et al. Kinetics of Cation Adsorption on Charged Soil Mineral as Strong Electrostatic Force Presence or Absence [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2011, 11(1): 53-61.
- [17] 李睿. 土壤电场对土壤中离子扩散/吸附动力学的影响 [D]. 重庆: 西南大学, 2010.
- [18] 李嫣婷, 刘新敏, 田锐, 等. 一种评估阳离子交换吸附活化能的方法 [J]. *物理化学学报*, 2017, 33(10): 1998-2003.
- [19] LI R, LI H, XU C Y, et al. Analytical Models for Describing Cation Adsorption/Desorption Kinetics as Considering the Electrostatic Field from Surface Charges of Particles [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 392(1): 55-66.
- [20] 张焯坤. 单一与混合组分土壤胶体凝聚中的 Hofmeister 效应 [D]. 重庆: 西南大学, 2022.
- [21] LI S, LI H, HU F N, et al. Effects of Strong Ionic Polarization in the Soil Electric Field on Soil Particle Transport during Rainfall [J]. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66(5): 921-929.
- [22] 余正洪, 刘新敏, 李航. 红壤黄壤及紫色土表面电荷性质的研究 [J]. *西南师范大学学报(自然科学版)*, 2013, 38(3): 62-66.
- [23] 皮小平. 可变电荷矿物表面碱金属离子吸附动力学研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2022.

责任编辑 包颖

崔玉洁