

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2026.03.016

陈梓歆, 皮小平, 马倩, 等. 轨道的非对称杂化对 Mg^{2+} 在不同蒙脱石表面吸附的动力学研究 [J]. 西南大学学报(自然科学版), 2026, 48(2): 183-196.

轨道的非对称杂化对 Mg^{2+} 在不同蒙脱石表面吸附的动力学研究

陈梓歆, 皮小平, 马倩, 李睿, 刘新敏

西南大学 资源环境学院, 重庆 400715

摘要: 离子交换吸附的微观机制研究对洞悉土壤中各种重要过程的发生机制具有重要意义。本研究基于非对称杂化轨道理论, 采用静态恒流法, 从亚原子尺度揭示 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石颗粒表面的吸附力类型和强度, 阐明轨道的非对称杂化对黏土矿物表面离子交换吸附的影响机制。研究表明: ① Mg^{2+} 在 K^+ -蒙脱石和 Cs^+ -蒙脱石表面吸附时均存在零级动力学; 而在 H^+ -蒙脱石和 Ca^{2+} -蒙脱石表面吸附仅存在一级动力学过程。 Mg^{2+} 在 4 种蒙脱石饱和样表面的平衡吸附量 N_{eq} 存在明显差异, 从多到少依次为 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -、 H^+ -蒙脱石, 这种差异源于 4 种离子在蒙脱石颗粒表面的吸附作用力不同。② 4 种蒙脱石饱和样的红外光谱分析结果表明, 在强电场中, 蒙脱石的 Si—O 键伸缩频率从大到小依次为 K^+ 、 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ , 这 4 种阳离子与蒙脱石表面 O 原子的作用力从强到弱依次为 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 H^+ 、 K^+ 。③ 蒙脱石颗粒表面饱和阳离子类型深刻影响着蒙脱石表面的电学性质, 从而影响离子在蒙脱石表面的吸附行为。对于蒙脱石的吸附性而言, 蒙脱石颗粒表面吸附的阳离子类型以及带电黏土表面的轨道非对称杂化效应是相互耦合的。

关键词: 蒙脱石; 吸附动力学; 轨道非对称杂化; 离子极化; 吸附作用力

中图分类号: X144; S151.9⁺

文献标识码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



文章编号: 1673-9868(2026)03-0183-14

Study on the Adsorption Kinetics of Mg^{2+} on Different Montmorillonite Surfaces Influenced by Asymmetric Hybridization of Orbitals

CHEN Zixin, PI Xiaoping, MA Qian, LI Rui, LIU Xinmin

College of Resources and Environmental Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China

Abstract: The study of the microscopic mechanism of ion exchange adsorption is of great significance for

收稿日期: 2025-05-22

基金项目: 重庆市自然科学基金创新发展联合基金项目(CSTB2025NSCQ-LZX0021)。

作者简介: 陈梓歆, 硕士, 主要从事土壤化学研究。

通信作者: 李睿, 副教授, 硕士研究生导师。

understanding the occurrence mechanism of various important processes in soil. Based on the theory of asymmetric orbital hybridization, this study employed the static constant current method to reveal the types and strengths of the adsorption force for Mg^{2+} on the surface of H^+ -, K^+ -, Ca^{2+} -, Cs^+ -montmorillonite particles at subatomic scale. It further elucidated the mechanism of the asymmetric orbital hybridization in influencing ion exchange adsorption on clay mineral surfaces. The results showed that: ① Zero-order kinetics of Mg^{2+} adsorption was observed on both K^+ - and Cs^+ -montmorillonite surfaces, whereas on the surfaces of H^+ -montmorillonite and Ca^{2+} -montmorillonite, only first-order kinetics was observed. The equilibrium adsorption amount (N_{eq}) of Mg^{2+} on the surface of four saturated montmorillonite samples showed obvious differences, which were in the order of K^+ -, Ca^{2+} -, Cs^+ -, H^+ -montmorillonite from more to less, and this difference was due to the different ads forces of the four ions on the surface of montmorillonite particles. ② The infrared spectroscopy analysis results of four saturated samples of montmorillonite showed that in a strong electric field, the stretching frequency of Si—O bond in montmorillonite decreased from large to small in turn as K^+ , H^+ , Ca^{2+} , Cs^+ , and the interaction force between the four cations and O atom on the surface of montmorillonite decreased from strong to weak in turn as Cs^+ , Ca^{2+} , H^+ , K^+ . ③ The type of saturated cation on the surface of montmorillonite particles deeply influenced the electrochemical properties of the montmorillonite surface, thereby affecting the adsorption behavior of ions. For the adsorption of montmorillonite, the type of adsorbed cation and the asymmetric orbital hybridization effect on the charged clay surface were mutually coupled.

Key words: montmorillonite; adsorption kinetics; orbital non-symmetric hybridization; ionic polarization; adsorption forces

黏土矿物是地球浅表沉积物中最丰富、分布最广的矿物,蒙脱石是典型的 2:1 型层状硅酸盐黏土矿物,因其强大的吸附性,蒙脱石在各个领域都有着广泛的应用(例如污水处理^[1]、医药^[2]以及土壤污染修复^[3-4]等)。蒙脱石的表面因同晶替代作用而带有大量的负电荷,为保持电荷平衡,蒙脱石层间往往会补偿一价或二价阳离子,层间阳离子的类型对蒙脱石的表面电场产生很大的影响。离子交换吸附是蒙脱石应用的基础,阳离子与蒙脱石的作用力类型和强弱深刻影响蒙脱石的性质和应用。一般认为金属离子主要通过静电作用吸附在蒙脱石表面^[5-6]。然而,20 世纪 30 年代, Jenny^[7-8] 就发现碱金属离子在带电黏土矿物上的吸附强度从强到弱依次为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ ; Du 等^[9] 通过低电解质浓度条件下 ($0.0001 \sim 0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 紫色土表面吸附动力学试验重现了这一结果,并发现土壤表面电场导致离子产生了强烈的非经典极化效应,其产生额外势能(Hofmeister 能)可能是离子在交换/吸附过程中离子特异性效应的重要原因^[10]。国际著名土壤化学家 Sposito^[11] 曾经指出土壤(矿物和有机物表面)电场的存在,对其中的离子/原子的电子云构象将产生很大改变,导致离子/原子极化,进而引发“极化诱导共价键”的形成。最新的研究发现,在强电场作用下,带电黏土矿物表面的离子/原子轨道通过非对称杂化可以引发离子极化诱导共价作用,并提出了非对称杂化轨道理论^[12]。在此基础上, Li 等^[12] 和 Liu 等^[13] 研究了 Li^+ 、 Na^+ 和 Cs^+ 在蒙脱石表面的吸附行为,发现静电相互作用能、非经典极化作用能、色散能和极化诱导共价相互作用能共同决定了离子在蒙脱石表面的吸附作用能。

蒙脱石表面的非对称电场会影响矿物表面 O 原子外层电子分布和能量,从而提高表面 O 原子孤对电子的活性;同时,该电场也会对吸附在表面的金属离子轨道产生不同程度的影响,从而改变离子与表面 O 原子的吸附作用力类型。当电解质浓度较低时,矿物表面电场强度较高,离子的极化率增大,与表面 O 原子之间的极化诱导共价作用成为可能;电解质浓度越高,屏蔽电场的能力越强,产生的新的作用力可能会逐渐减弱甚至消失。同时,蒙脱石颗粒表面离子吸附力越强,与表面 O 原子的作用力越强,对电场的屏蔽能力越强。蒙脱石表面 O 原子与表面的离子存在显著的电场依赖特性,因此,蒙脱石表面离子吸附力和能量的差异可能会导致不同电场强度下阳离子的不同动力学机制。

H^+ 无核外电子,与其他阳离子相比,半径最小,因而能在土壤颗粒表面产生最强的静电吸附能;一价阳离子 K^+ 和二价阳离子 Ca^{2+} 外层轨道均为 $3s3p$;而 Cs^+ 外层轨道为 $5s5p$,具有最大的离子半径,且极化率最高。化合价、离子半径以及离子的非对称杂化作用会导致离子交换过程中表面电场以及吸附能差异,而电场强度和表面 O 原子与不同离子的吸附力强弱的差异会引起吸附量以及蒙脱石表面的 O—H 键和 Si—O 键的振动频率的变化。本研究是从亚原子尺度揭示 Mg^{2+} 在 H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石颗粒表面的吸附力类型和强度,阐明极化效应对黏土矿物表面离子交换吸附的影响机制,并用 SEM/EDS、FTIR 等方法表征蒙脱石样品从而对试验结果进行验证,为进一步明确离子-带电表面相互作用机制提供可参考的理论依据。

1 材料与方 法

1.1 试验材料制备

本研究使用蒙脱石(购自物华天宝矿产资源有限公司,蒙脱石的表面电荷密度为 $0.153\ 1\ C/m^2$)为试验材料,制备 H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石饱和样。以 K^+ -蒙脱石饱和样为例,具体操作如下:取 50 g 蒙脱石颗粒置于三角瓶中,再加入 1 L 的 $0.1\ mol \cdot L^{-1}$ KCl 溶液,摇匀使其分散后放入摇床振荡 24 h ($25\ ^\circ C$),离心后去除上清液;重复上述步骤,反复 3 次,使蒙脱石颗粒表面被 K^+ 完全吸附饱和;然后用超纯水洗去土壤溶液中多余的游离 K^+ 离子;将离心后得到的样品放入 $70\ ^\circ C$ 烘箱中,烘干后磨细过筛 ($0.25\ mm$),最后密封储存。 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石饱和样以同样的方法制备。

1.2 离子吸附动力学试验

采用静态恒流法进行 Mg^{2+} 在 H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石饱和样表面的吸附动力学试验,称取蒙脱石饱和样 0.4 g 左右,均匀地平铺在铺有滤纸的交换柱上。为了消除纵向浓度梯度引起的离子扩散的影响,样品应尽可能薄(约 $0.05\ cm$)。然后在 $298\ K$ 的恒温条件下,将浓度分别为 $0.000\ 1\ mol/L$ 、 $0.001\ mol/L$ 、和 $0.01\ mol/L$ 的 $MgCl_2$ 以 $1\ mL/min$ 的恒定流速通过交换柱上的待交换样品,用自动部分收集器按一定时间间隔收集从试验装置中流出的流动液。利用原子吸收分光光度计测定原液和流出液中 Mg^{2+} 的浓度。

1.3 数据处理

土壤/黏土矿物颗粒表面带有大量电荷,这些电荷可在颗粒表面形成 $10^8 \sim 10^9\ V/m$ 的强电场,已有研究发展并建立了基于静电场的离子吸附动力学模型^[14-16]。如果土壤/离子间存在强吸附力作用的快速吸附,则吸附过程存在零级动力学特征,其动力学方程为:

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_{(0)} N(t)_0 \quad (1)$$

$$k_{(0)} = \frac{\pi^2 D_0}{4l^2} S f_0 \int_0^l e^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} dx \quad (2)$$

其中 $N(t)$ 为阳离子吸附量(单位: $mmol \cdot kg^{-1}$); $k_{(0)}$ 为离子的零级吸附速率常数, D_0 为离子在溶液中的扩散系数(单位: $mmol \cdot min^{-1}$); l 为固定液膜的平均厚度(单位: m); S 为样品的比表面积(单位: $m^2 \cdot kg^{-1}$); f_0 是本体溶液中的离子浓度(单位: $mol \cdot L^{-1}$); R 和 T 分别为气体常数和绝对温度(单位: $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ 、 K); F 为法拉第常数(单位: $C \cdot mol^{-1}$); Z 是阳离子的价态; $\varphi(x)$ 是在双电层中位置 x 处的电势(单位: mV)。

如果离子/表面间为弱吸附力相互作用,则离子吸附表现为慢速吸附,吸附过程存在一级动力学特征,其动力学方程为:

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_{(1)} \left[1 - \frac{N(t)}{N_{eq}} \right] \quad (3)$$

$$k_{(1)} = \frac{\pi^2 D_0}{4l^2} S f_0 \int_0^l \exp^{-\frac{ZF\varphi(x)}{RT}} dx = \frac{\pi^2 D_0}{4l^2} N_{eq} \quad (4)$$

其中 $k_{(1)}$ 为离子的一级吸附速率常数; N_{eq} 为 t 接近 $\infty (t \rightarrow \infty)$ 时的阳离子吸附量或平衡吸附量。

根据界面反应理论可知, 离子在界面反应总吸附能主要由静电作用、非经典极化作用、色散能等组成^[10-11], 即:

$$W_T(0) = W_e(0) + W_p(0) + W_d(0) \quad (5)$$

其中 $W_T(0)$ 是离子吸附于矿物颗粒表面的总能量; $W_e(0)$ 是离子吸附于矿物颗粒表面的静电能; $W_p(0)$ 是在离子吸附于矿物颗粒表面由阳离子非经典极化引起的作用能; $W_d(0)$ 源于阳离子和表面氧原子之间的色散能。

Mg^{2+} 在蒙脱石表面的交换吸附量可以近似为^[17]:

$$N_{\text{eq}} \approx Sa_0 \int_d^{\kappa^{-1}} e^{-W_T(x)/RT} dx \quad (6)$$

其中 a_0 为本体溶液中阳离子的活度, 在 x 处的总吸附能 $W_T(x)$ 可表示为:

$$W_T(x) = 4RT \tanh^{-1}(\lambda e^{-\kappa x}) \quad (7)$$

κ 是 Debye-Hückel 常数, $1/\kappa$ 是德拜长度, $1/\kappa = \sqrt{\epsilon_w RT / (8\pi F^2 I)}$, ϵ_w 是水的介电常数, $\epsilon_w = 8.9 \times 10^{-10}$, I 是离子强度, 其中:

$$\lambda = \tanh^{-1}[W_T(0)/4RT] \quad (8)$$

将方程(7)代入方程(6)可得:

$$N_{\text{eq}} = Sa_0 \kappa^{-1} \left[1 - 4\kappa d \left(\frac{1}{1 + \lambda e^{-1}} - \frac{1}{1 + \lambda e^{-\kappa d}} \right) \right] \quad (9)$$

当 $d=0$ 时, 表明离子已扩散至矿物表面, 此时的平衡吸附量 N_{eq} 按最大值 CEC(蒙脱石 CEC 值为 $1\ 150 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 计算。方程(9)改写为:

$$\text{CEC} = Sa_0 \kappa^{-1} \left[1 - 4 \left(\frac{1}{1 + \lambda e^{-1}} - \frac{1}{1 + \lambda} \right) \right] \quad (10)$$

由方程(10)可求解出 λ 值, 再代入(9)即可求解出 d 值。所以可以求出 $W_T(d)$ 为:

$$W_T(d) = 4RT \tanh^{-1}(\lambda e^{-\kappa d}) \quad (11)$$

根据 Du 等所运用的方法, $W_T(x)$ 可表示为^[9,18]:

$$W_T(x) = \gamma ZF\phi_0 \quad (12)$$

其中 $W_e = ZF\phi_0$ 为平均静电能; γ 是离子的表观电荷系数, Zhang 经过胶体凝聚试验得到 $\gamma_{\text{Mg}^{2+}}/\gamma_{\text{Na}^{+}} = 1.47$ ^[19]; 而 Li 等估算了 Na^{+} 在颗粒表面的 γ 值为 1.18 ^[20]。因此, 通过计算得到 $\gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 1.47 \times 1.18 = 1.73$ 。

所以阳离子在矿物表面的静电吸附能可表示为:

$$W_e(d) = \frac{W_T(d)}{\gamma_{\text{Mg}}} \quad (13)$$

当 Mg^{2+} 在蒙脱石表面吸附时, $N_{\text{eq}} < \text{CEC}$ ($\text{CEC}_{\text{蒙脱石}} = 1\ 150 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 时, 此时 $W_d(0) = 0$ 。所以 $W_p(0)$ 可通过 $W_T(0) - W_e(0)$ 计算得到。

1.4 吸附前后样品表征

1.4.1 红外光谱

使用 Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱分析仪测定 H^{+} 、 K^{+} 、 Ca^{2+} 、 Cs^{+} -蒙脱石在强电场和零电场下的红外光谱图。零电场的样品表面具有单层水分子, 在 378 K 的烘箱中干燥 48 h 得到; 强电场样品为含填充蒙脱石间隙的游离水的润湿样品。每次测量光谱波数在 $4\ 000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 的范围内, 分辨率为 4 cm^{-1} , 信号累积量为 32 次。

1.4.2 扫描电镜 SEM/能量色谱 EDS

采用 JSM-6510LV10800 的钨灯丝扫描电子显微镜能谱仪对饱和的蒙脱石样品和 Mg^{2+} 交换后的蒙脱石进行定量微量分析, 通过 SEM-EDS 面扫描分析得到相应的形貌图、能谱分析图及元素分布图。在样品

的不同区域中进行至少3次测量以确定蒙脱石吸附前后不同元素的含量变化及分布情况。

2 结果与分析

2.1 蒙脱石表面的吸附动力学

Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面吸附的 $dN(t)/dt \approx [N(t_{m+1}) - N(t_m)] / (t_{m+1} - t_m)$ 与 $N(t) \approx N(t_{m+1/2})$ 的动力学曲线与动力学参数如图1、表1所示。

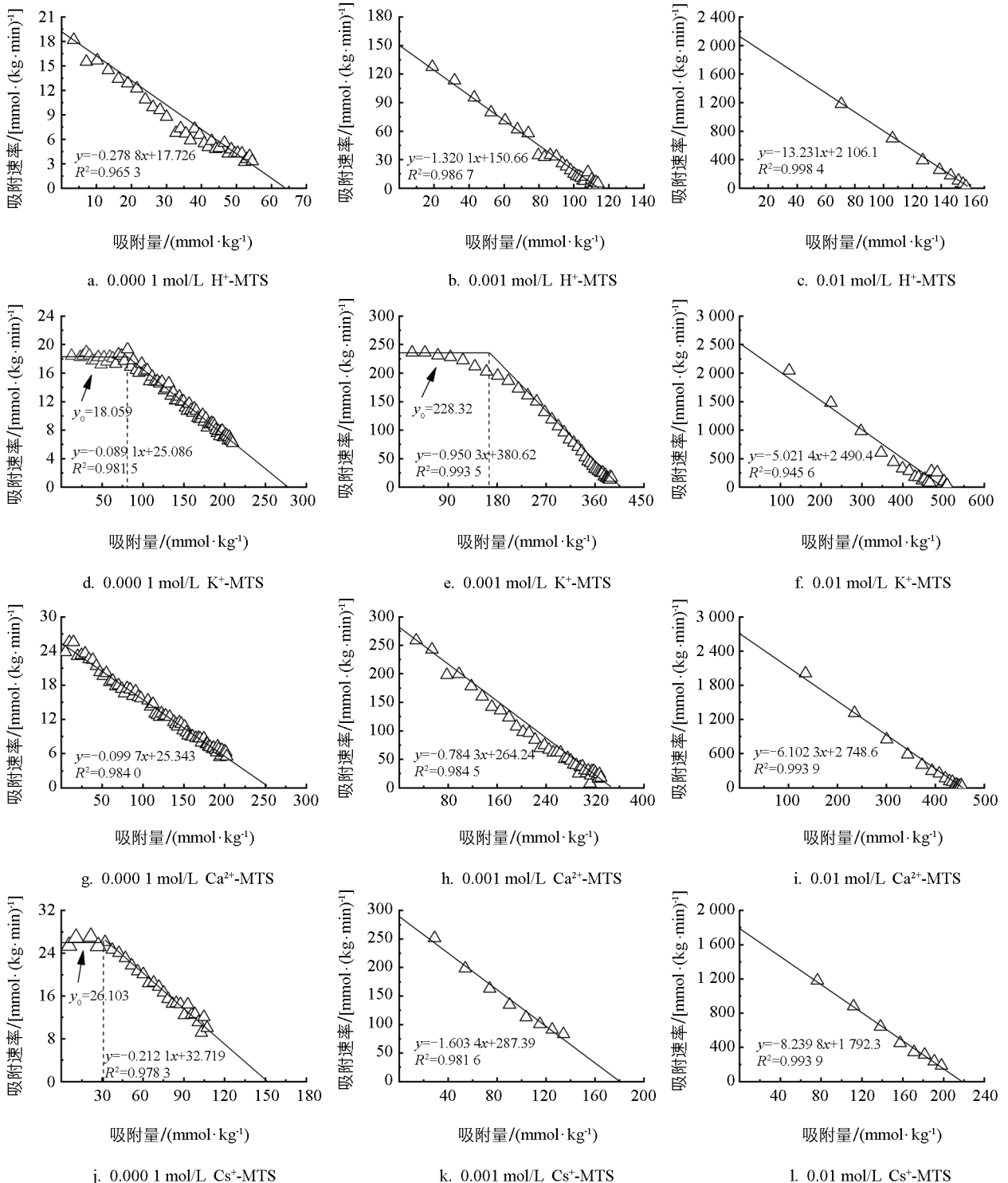


图1 不同电解质浓度的 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的吸附动力学曲线

表 1 不同电解质浓度的 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的吸附动力学参数

蒙脱石饱和样	$c/$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$10^3 k_0/$ ($mmol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$)	$10^3 k_1/$ ($mmol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$)	$\pi^2 D_0/4l^2/$ ($mmol \cdot min^{-1} \cdot m^{-2}$)	$N_{eq}/$ ($mmol \cdot kg^{-1}$)
H^+	0.000 1	—	17.726	-0.278 8	63.58
	0.001	—	150.66	-1.320 1	114.12
	0.01	—	2 106.1	-13.230 9	159.18
Cs^+	0.000 1	26.103	32.719	-0.212 1	154.26
	0.001	—	287.39	-1.603 4	179.24
	0.01	—	1 792.3	-8.239 7	217.52
Ca^{2+}	0.000 1	—	25.343	-0.099 7	254.19
	0.001	—	267.24	-0.784 3	340.74
	0.01	—	2 748.6	-6.102 3	450.42
K^+	0.000 1	18.059	25.086	-0.089 1	281.55
	0.001	228.32	380.62	-0.950 3	400.53
	0.01	—	2 490.4	-5.021 4	495.96

由图 1 可以看出,在电解质浓度较低时(浓度为 0.000 1 mol/L 和 0.001 mol/L), Mg^{2+} 在 K^+ -蒙脱石吸附的初始阶段均表现为零级动力学,之后转为一级动力学; Mg^{2+} 在 Cs^+ -蒙脱石表面吸附时,仅在浓度为 0.000 1 mol/L 时的初始阶段出现零级强力吸附;而在所有电解质浓度下, Mg^{2+} 在 H^+ 、 Ca^{2+} -蒙脱石表面仅表现出一级动力学过程。 Mg^{2+} 仅在交换 K^+ 和 Cs^+ 时出现了强吸附过程,这可能是因为 K^+ 和 Cs^+ 为一价阳离子,而一价阳离子屏蔽土壤表面电场的能力比高价阳离子弱,所以用一价离子制备的蒙脱石饱和样品才易于在土壤颗粒表面形成更强的负位能区,零级吸附过程易于表现出来^[19]。

此外,随着电解质浓度的不断增大, Mg^{2+} 在不同离子饱和的蒙脱石表面的平衡吸附量、吸附速率常数也随之增大。离子吸附速率可以直接用相应的速率系数 k 值表征,例如当离子浓度分别为 0.000 1 mol/L、0.001 mol/L 和 0.01 mol/L 且 Mg^{2+} 在 H^+ -蒙脱石表面吸附时,吸附速率常数分别为 17.7 $mmol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$ 、150.7 $mmol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$ 、2 106.1 $mmol \cdot kg^{-1} \cdot min^{-1}$ 。

图 1 中一级速率方程中的截距与负斜率之比为 N_{eq} ,所有电解质浓度下, N_{eq} 从大到小的顺序依次为 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 、 H^+ -蒙脱石。值得注意的是,在所有交换试验过程中, Mg^{2+} 的浓度保持不变,理论上各种电解质浓度下的 Mg^{2+} 均能将 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的饱和离子完全交换下来,并且其吸附量均等于蒙脱石的 CEC 值(1 150 $mmol \cdot kg^{-1}$),但 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的 N_{eq} 均小于 1 150 $mmol \cdot kg^{-1}$,这表明在动力学试验中的吸附平衡并不是真正的平衡,而是一种亚稳平衡。亚稳平衡吸附量的差异与饱和离子在蒙脱石表面吸附能力大小有关,亚稳平衡吸附量越低,饱和离子与蒙脱石之间的吸附能力越强。因此不同离子在蒙脱石表面的吸附力从强到弱的顺序可能为 H^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 。

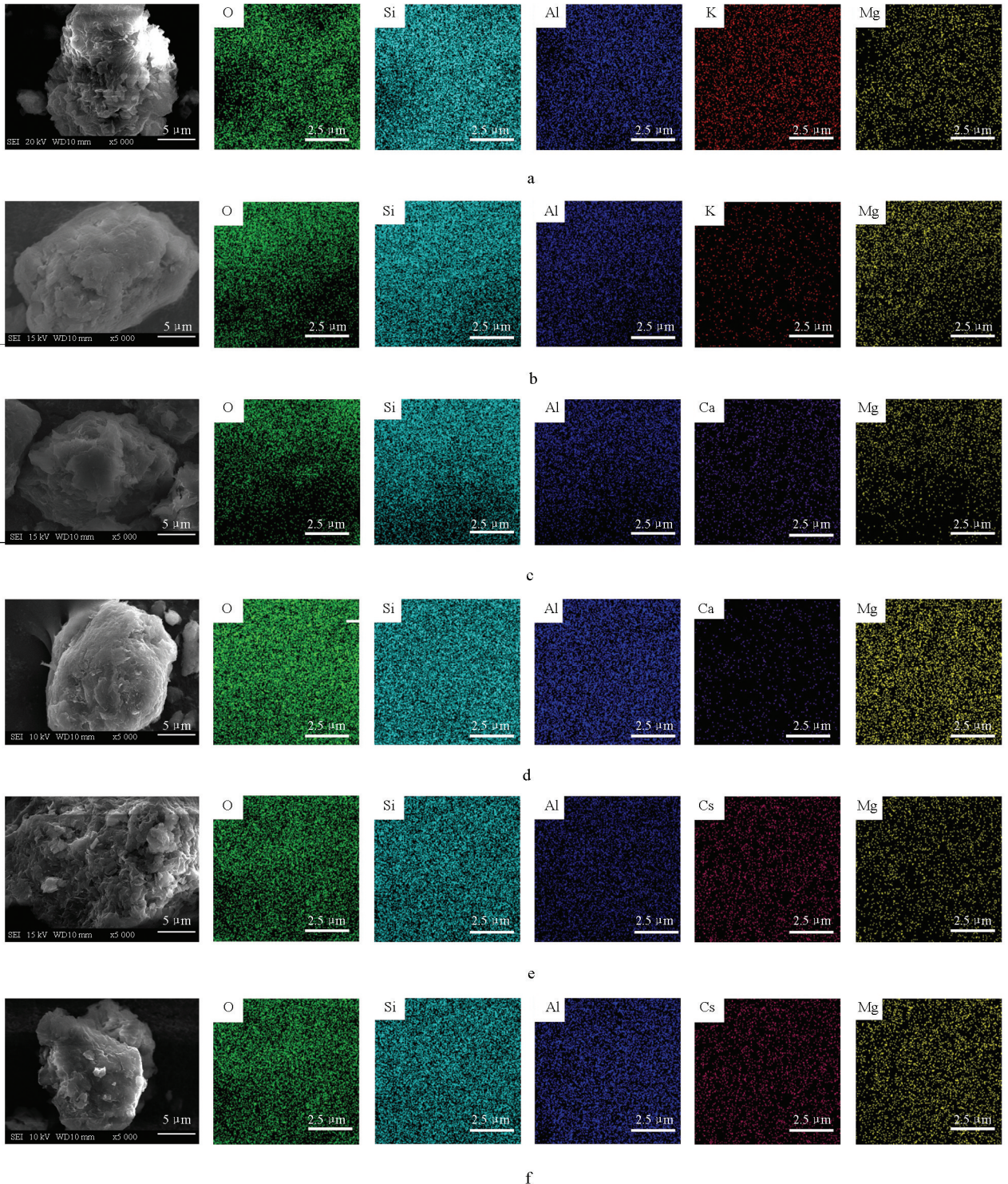
$\pi^2 D_0/4l^2$ 可由式(3)、(4)来计算得到,其中 D_0 是离子在土壤中的扩散系数,是由离子特性决定的,计算的浓度为 0.000 1 mol/L 时, Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的 $\pi^2 D_0/4l^2$ 值分别为 -0.278 8、-0.089 1、-0.099 7、-0.212 1,而 Mg^{2+} 在土壤中的扩散系数相同,因此 $\pi^2 D_0/4l^2$ 绝对值越大,扩散距离 l 越短。 Mg^{2+} 在 4 种不同表面的 $\pi^2 D_0/4l^2$ 绝对值从大到小依次为 H^+ -、 Cs^+ -、 Ca^{2+} -、 K^+ -蒙脱石,因此蒙脱石表面的扩散距离从大到小依次为 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -、 H^+ -蒙脱石,扩散距离越长,蒙脱石颗粒表面吸附位点越深,吸附时所突破的能量势垒越大,这一趋势表明 Mg^{2+} 在不同蒙脱石表面的吸附能可能表现出从小到大依次为 H^+ -、 Cs^+ -、 Ca^{2+} -、 K^+ -蒙脱石的顺序。

以上试验结果均说明 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面吸附过程存在很大的差距,可能是由于 H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 与蒙脱石表面的结合情况影响了蒙脱石表面的表面电场,导致蒙脱石对离子的吸附能力

改变, 因而需要分析 H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石饱和样表面电化学性质对吸附过程的影响。

2.2 蒙脱石吸附前后 SEM-EDS 面扫描分析

Mg^{2+} 浓度为 0.001 mol/L 时 N_{eq} 较大, 且此时电场对吸附过程的影响也较大。对浓度为 0.001 mol/L 的 Mg^{2+} 在 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石表面吸附前后的样品进行 SEM/EDS 扫描, 部分结果如图 2 所示。



a、b 分别为 K^+ -蒙脱石吸附前和吸附后的 SEM 以及 EDS 图; c、d 分别为 Ca^{2+} -蒙脱石吸附前和吸附后的 SEM 以及 EDS 图; e、f 分别为 Cs^+ -蒙脱石吸附前和吸附后的 SEM 以及 EDS 图。

图 2 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石吸附前后的 EDS 图

由图 2 可知,蒙脱石样品主要由 Al、O、Si 元素组成,被 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 饱和后,样品表面分别出现了 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 离子,并在蒙脱石颗粒表面分布均匀; Mg^{2+} 吸附后, Mg^{2+} 分布密度明显增大,并均匀地附着在蒙脱石颗粒表面,而 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 分布密度明显减小。这表明部分 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 已成功被 Mg^{2+} 取代。

表 2 显示了蒙脱石吸附前后主要元素含量,蒙脱石表面 Al、O、Si 含量从高到低依次为 O、Si、Al,这表明蒙脱石主要由 Al_2O_3 、 SiO_2 组成。由于同晶替代作用, Mg^{2+} 取代了蒙脱石铝氧八面体中的 Al^{3+} ,使得测试结果中出现了少量 Mg^{2+} [21]。蒙脱石表面 K^+ 和 Cs^+ 含量相近,而 Ca^{2+} 含量约为 K^+ 含量的 1/2。这与理论值相符。

Mg^{2+} 在 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面吸附后, Mg^{2+} 含量分别增加了 1.31%、1.11%、0.88%, K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 的含量分别减少了 2.51%、1.22%、1.66%。说明 Mg^{2+} 分别以 1:2、1:1 以及 1:2 的比例取代蒙脱石表面的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ ,并且在不同离子饱和蒙脱石表面的吸附量从多到少依次为 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石。

表 2 吸附 Mg^{2+} 前后蒙脱石表面主要元素含量变化

%

元素组成	K^+ -蒙脱石	K-Mg 吸附后	Ca^{2+} -蒙脱石	Ca-Mg 吸附后	Cs^+ -蒙脱石	Cs-Mg 吸附后
O	61.49	65.31	66.94	67.03	65.61	63.93
Si	24.92	22.78	21.92	21.96	21.79	23.42
Al	8.05	7.57	7.03	7.00	7.07	7.90
K	2.84	0.33	—	—	—	—
Ca	—	—	1.46	0.24	—	—
Cs	—	—	—	—	2.80	1.14
Mg	2.70	4.01	2.66	3.77	2.73	3.61

2.3 蒙脱石饱和和样红外光谱分析

图 3 为 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面单层 H_2O 的红外光谱图,谱带位于 $3\ 612\ cm^{-1}$ 处为 Al—OH 和 Si—OH 的—OH 谱带延伸 [22], $1\ 634\ cm^{-1}$ 左右处的谱带与 H—O—H 弯曲振动有关。当 4 种阳离子吸附在蒙脱石表面时,水在蒙脱石表面的弯曲吸附带从 H^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 的 $1\ 634\ cm^{-1}$ 转变为 Ca^{2+} 的 $1\ 631\ cm^{-1}$ 。这一结果表明当不存在非对称电场时,表面阳离子主要以静电作用吸附在蒙脱石表面,此时 Ca^{2+} 与蒙脱石的作用力最强 [23]。

H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石在零电场(a)和强电场(b)状态下 Si—O 的伸缩吸附带如图 4

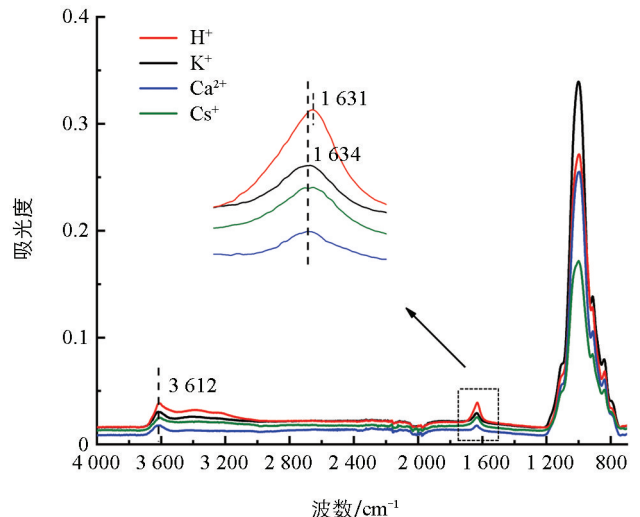


图 3 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面单层 H_2O 的红外光谱

所示, Si—O—Si 的振动峰值在 $1\ 000\ cm^{-1}$ 左右,在零电场(a)中,蒙脱石的 Si—O 伸缩频率相差很小,这可能是因为在电场作用下产生新的作用力消失,此时只能通过静电作用吸附阳离子。而在强零电场(b)中,湿润的蒙脱石双电层内的强负电场会产生一个反向作用力,使得 O 原子上的电子云转移,导致 Si—O 键的力常数变大,因而使得吸收向高波数方向移动 [24]。但 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石在强电场下的 Si—O 伸缩频率低于电场为零时的 Si—O 伸缩频率,这可能是由于氢键的作用,使伸缩振动频率往低波数侧移动,吸收强度增大。在强电场中,蒙脱石的 Si—O 键伸缩频率从大到小依次为 K^+ 、 H^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ ,这一顺序支持了阳离子与表面 O 原子的作用力

从大到小依次为 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 H^+ 、 K^+ 的结果^[24]。 H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 和 Cs^+ 4 种离子在蒙脱石表面的主要吸附力类型为静电作用力, 而 H^+ 是一种特殊的离子, 它与表面氧原子之间不仅存在静电作用还存在共价作用。Liu 等^[13] 也发现, 一价的 Cs^+ 在蒙脱石表面的吸附力强于 H^+ , 但通过 φ_0 的分析可知 H^+ 电场屏蔽能力大于 Cs^+ , 这可能是由于 H^+ 为点电荷, 导致其可以到达 Stern 层, 使得 H^+ 屏蔽电场的能力增强。这很好地解释了 Mg^{2+} 在 4 种蒙脱石饱和样表面的 N_{eq} 从多到少依次为 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -、 H^+ -蒙脱石的试验结果。

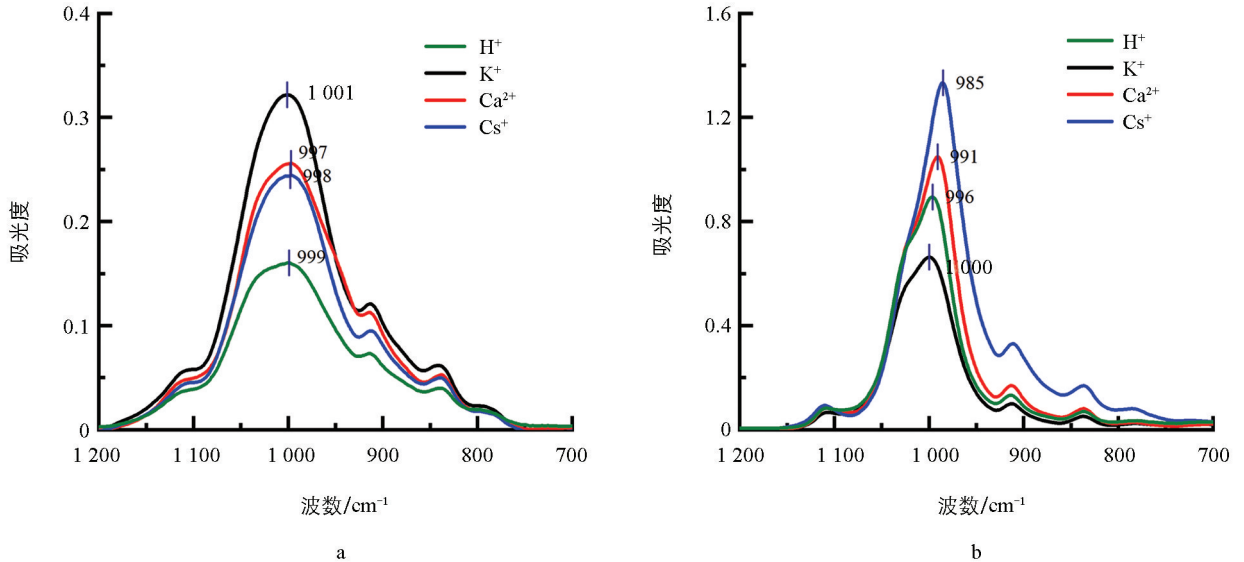


图4 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石在零电场(a)和强电场(b)状态下Si-O的伸缩吸附带

3 讨论与结论

3.1 讨论

3.1.1 蒙脱石饱和样表面电学性质

从试验结果可知 Mg^{2+} 在蒙脱石表面的 N_{eq} 均小于蒙脱石的 CEC, 因此达到吸附平衡时 Mg^{2+} 并未完全到达蒙脱石颗粒表面, 因此计算了达到吸附平衡时 Mg^{2+} 到达蒙脱石表面的距离 d 值。

根据方程(6~10)求解出 d 值, 结果如图5所示。在相同电解质浓度下, 达到平衡时 Mg^{2+} 到 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的距离从长到短依次为 d_{H^+} 、 d_{Cs^+} 、 $d_{Ca^{2+}}$ 、 d_{K^+} , 离子在矿物颗粒表面的吸附受土壤表面电场的影响, 电场越强, Mg^{2+} 的极化率越强, 与蒙脱石颗粒表面氧原子的结合能力越强, 离子就越靠近矿物颗粒表面, 那么 d 值也就越小, 就越有利于阳离子将蒙脱石颗粒表面的离子交换下来, N_{eq} 也就会越大。 Mg^{2+} 在 H^+ -蒙脱石表面吸附时, d 值随着浓度的增大而减小, 这是因为随着电解质浓度的增大, 双电层被压缩, 体系的化学势增大, 阳离子更容易扩散进入蒙脱石表面。在 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面吸附时, d 值表现为先减小后增大。电解质浓度从 0.000 1 mol/L 升高到 0.001 mol/L 时, Mg^{2+} 在 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的 d 值减小程度远小于在 H^+ -蒙脱石表面的 d 值减小程度, 比如 Mg^{2+} 在 H^+ -蒙脱石表面 d 值减小了 0.492 nm, 而在 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面 d 值仅减小了 0.059 9 nm、0.052 nm、0.040 7 nm。这可能是因为 Mg^{2+} 在 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面吸附时, 随着电解质浓度的增大, 体系的化学势增大, 但表面电场随之减弱, 导致 Mg^{2+} 与蒙脱石表面氧原子的结合能力减弱, 说明低电解质浓度条件下 Mg^{2+} 在 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的吸附主要受表面电场的影响。而当浓度为 0.01 mol/L 时, Mg^{2+} 在 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面吸附, 双电层被压缩的程度更大, 离子浓度的增加使单位距离里离子数量增多, 导致其 d 值略增大。

由此可见 Mg^{2+} 在蒙脱石表面的吸附受离子浓度、表面电场以及饱和离子类型共同影响。根据以上分析可以看出, 离子与带电表面的结合情况深刻影响蒙脱石的电学性质, 从而影响表面电场, 同时蒙脱石表面电场影响离子在蒙脱石颗粒表面扩散层中所能到达的位置, 从而影响 Mg^{2+} 在蒙脱石表面的吸附过程。

这一结论与马倩等^[25]发现紫色土因更高的表面电荷密度和电场强度对 Mg^{2+} 吸附能力强于蒙脱石的研究结果相互佐证, 共同深化了对矿物表面离子吸附机制的理解。

蒙脱石表面电化学性质深受颗粒表面饱和离子的影响, 现根据离子吸附动力学的数据对 H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石表面的电化学参数进行计算^[26]。

$$\varphi_d = \frac{4RT}{\gamma ZF} \tanh^{-1}(\lambda e^{-\kappa d}) \quad (14)$$

φ_d 为距离矿物表面 d 位置处的电位值。当 $d=0$ 时, 即为矿物的表面电位 φ_0 :

$$\varphi_0 = \frac{4RT}{\beta_i ZF} \tanh^{-1}(\lambda) \quad (15)$$

β_i 为蒙脱石饱和离子的表观电荷系数, β_K ^[18]、 β_{Ca} ^[27]、 β_{Cs} ^[18] 分别为 1.942、1.96、2.354。

根据 Stern 理论, 电势由表面到 Stern 层呈线性下降趋势, 反离子到达带电表面的最近距离受到离子半径的限制, 其中心电荷无法进入 Stern 层, 而作为点电荷的 H^+ 则可以进入 Stern 层^[28]。

此时:

$$Z_H F \varphi_s \approx 2RT \ln\left(\frac{2ra_H^0}{\sigma_{H_s}}\right) \quad (16)$$

其中 σ_{H_s} 是 Stern 层中氢离子的吸附密度, r 是 Stern 层的厚度, $r = \sqrt{\epsilon_w RT / (8\pi F^2 I)}$, φ_s 是 Stern 层的平均介电常数, $\varphi_s \approx 6.67 \times 10^{-11} \text{ C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$, a_H^0 是氢离子的活度。

$$Z_H F \varphi_0 \approx 2RT \ln\left(\frac{Ma_H^0}{\sigma_{H_d} \kappa}\right) \quad (17)$$

其中 σ_{H_d} 是扩散层中氢离子的吸附密度, 2:1 电解质溶液中的 $M = \sqrt{3}$ ^[29], 而 $\varphi_s / \varphi_0 = 7.09$ ^[30], 因此可求出 φ_0 。

$$\sigma_d = \frac{N_{eq} F}{S} \quad (18)$$

σ_d 为距离矿物表面 d 处的电荷密度 ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)。

$$E_d = \frac{4\pi\sigma_d}{\epsilon} \quad (19)$$

E_d 为距离矿物表面 d 处的电场强度 ($\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$), ϵ 为水的介电常数。

计算结果: ① 随着电解质浓度的增大, 蒙脱石表面电位 φ_0 逐渐减弱, Mg^{2+} 浓度越高, 屏蔽电场的能力就越强; 相同电解质浓度下, H^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石表面 φ_0 的绝对值从大到小依次为 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 、 H^+ -蒙脱石, 说明 4 种离子屏蔽电场的能力从大到小依次为 H^+ 、 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ , 并且 φ_0 的绝对值越大, 吸附的反离子受到的非对称杂化效应就越强。② Mg^{2+} 在 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ -蒙脱石表面 φ_d 的绝对值均小于该体系下 φ_0 的绝对值, 并且 φ_d 的绝对值与 φ_0 的绝对值之间的差距随着浓度的增大而增大; 而在 H^+ -蒙脱石表面吸附时 φ_0 的绝对值小于 φ_d 的绝对值, 如图 6 所示, 由于 H^+ 可以到达 Stern 层, 所以 H^+ 屏蔽电场的能力远大于其他离子, 而 Mg^{2+} 交换后距离表面位置 d 处的 φ_d 主要由 Mg^{2+} 决定。③ 吸附平衡时离子距离表面位置 d 处的电荷密度 σ_d 和电场强度 E_d 随着电解质浓度升高而增大, 当电解质溶液浓度升高时, 双电层厚度被压缩, 阳离子达到吸附平衡时距离土壤/矿物表面的 d 值更小, 这导致对应位置的电荷密度 σ_d 和电场强度 E_d 增大(表 3)。表 3 中 E_d 数据表明 4 种蒙脱石表面电场均可达 $10^7 \sim 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, 并且所有电解质浓度下表面电场从强到弱依次为 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cs^+ 、 H^+ -蒙脱石, 这一结果与 2.1 节中关于这 4 种离子在蒙脱石表面的吸附力顺序的推论结果相一致。本研究进一步说明了固/液界面交换体系的确处在强电场中, 并且离子吸附过程受到矿物颗粒表面电场的强烈影响。

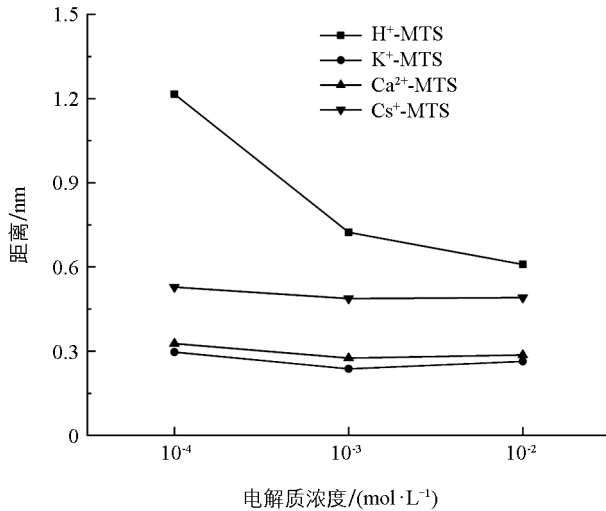


图5 不同电解质浓度的 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的距离

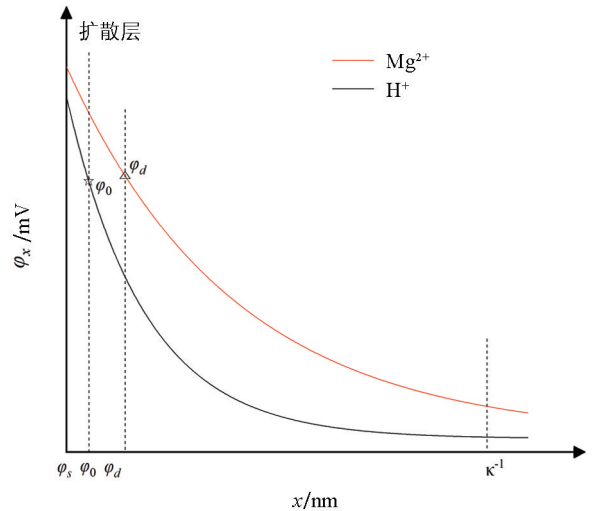


图6 离子在扩散双电层中的电位示意图

表3 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面各交换体系的 φ_0 、 φ_d 、 σ_d 、 E_d

饱和样	$f_0 /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\varphi_0 /$ mV	$\varphi_d /$ mV	$\sigma_d /$ ($\text{C} \cdot \text{m}^{-2}$)	$E_d /$ ($10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$)
H^+	0.000 1	-47.465	-56.383	0.008 5	0.120
	0.001	-31.480	-47.121	0.015 2	0.214
	0.01	-16.842	-35.808	0.021 1	0.299
K^+	0.000 1	-170.289	-77.201	0.037 5	0.529
	0.001	-155.334	-63.760	0.053 3	0.753
	0.01	-142.521	-47.802	0.066 0	0.932
Ca^{2+}	0.000 1	-167.659	-74.546	0.033 8	0.478
	0.001	-153.578	-61.166	0.045 3	0.640
	0.01	-141.538	-46.931	0.059 9	0.846
Cs^+	0.000 1	-139.135	-66.806	0.020 5	0.290
	0.001	-127.120	-51.649	0.023 9	0.337
	0.01	-117.827	-38.766	0.028 9	0.409

注： f_0 为电解质浓度， φ_0 为表面电位， φ_d 、 σ_d 、 E_d 分别为吸附平衡时离子实际到达位置处的电位、电荷密度和电场强度。

3.1.2 Mg^{2+} 在不同离子饱和蒙脱石表面的吸附能

根据方程(7~11)可计算出 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的总吸附能，再根据方程(12~13)分别计算出 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的各类型的吸附能，相应结果列于表4。

从表4中可以看出，浓度为0.000 1 mol/L时， Mg^{2+} 在4种不同蒙脱石表面的 W_T 从大到小依次为 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -、 H^+ -蒙脱石。随着电解质浓度增加， Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的总吸附能 W_T 、静电作用能 W_e 和非经典极化能 W_c 都呈现出减小的趋势。这是因为，随着电解质浓度的增加，离子对表面电场的屏蔽能力增强，蒙脱石表面电场强度减弱，所以 Mg^{2+} 在蒙脱石表面的 W_p 减小，并且随着浓度的增加 Mg^{2+} 取代矿物表面饱和离子的能量势垒减小，所以 W_T 减小。非经典极化作用和

静电作用共同决定了 Mg^{2+} 在蒙脱石表面的吸附能, 并且静电作用能对总吸附能的贡献更大。

表 4 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的反应能

蒙脱石饱和样	$f_0(d)/$ ($mol \cdot L^{-1}$)	$W_T(d)/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$W_e(d)/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)	$W_p(d)/$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)
H^+	0.000 1	-18.823	-10.880	-7.943
	0.001	-15.731	-9.093	-6.638
	0.01	-11.954	-6.910	-5.044
K^+	0.000 1	-25.773	-14.897	-10.875
	0.001	-21.286	-12.304	-8.982
	0.01	-15.958	-9.224	-6.734
Ca^{2+}	0.000 1	-24.886	-14.385	-10.501
	0.001	-20.420	-11.803	-8.616
	0.01	-15.667	-9.056	-6.611
Cs^+	0.000 1	-22.302	-12.892	-9.411
	0.001	-17.242	-9.967	-7.276
	0.01	-12.942	-7.481	-5.461

注: f_0 为电解质浓度, w_T 为总吸附能, w_e 为静电作用能, w_p 为色散能。

对不同电解质浓度的 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的总吸附能作图, 结果见图 7。① Mg^{2+} 在 K^+ -、 Ca^{2+} -蒙脱石表面吸附能大小相近, 并且在浓度为 0.01 mol/L 时差距最小, 离子浓度越高, 电场屏蔽能力越强, 电场越弱, 电场对 Mg^{2+} 的影响越小; 这一结果表明, 相比于离子价态, 电场是影响 Mg^{2+} 在 K^+ -、 Ca^{2+} -蒙脱石表面吸附的主要因素。② Mg^{2+} 在 H^+ -、 Cs^+ -蒙脱石表面吸附能大小相近, 随着浓度的增大, 吸附能的差距逐渐减小。如上文分析可知, 这可能是由于 H^+ 为点电荷, 导致其能够大量在蒙脱石表面聚集, 使得 H^+ 屏蔽电场的能力增强, 所以 Cs^+ -蒙脱石表面的电场更强。在强

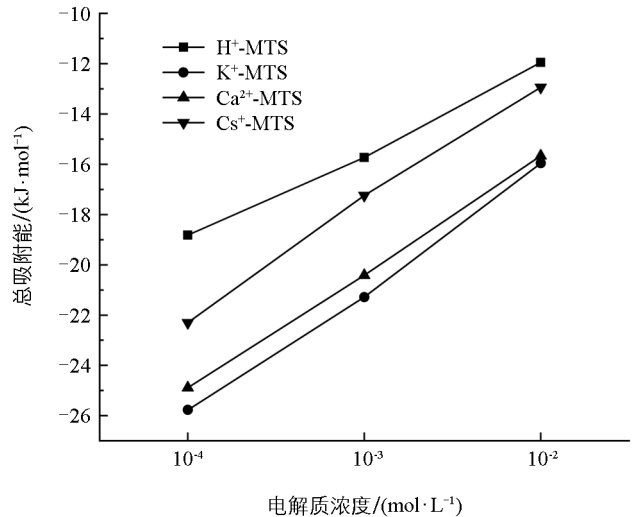


图 7 不同电解质浓度的 Mg^{2+} 在 H^+ -、 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -蒙脱石表面的总吸附能

电场的作用下, 相比于 H^+ , Cs^+ 更易被代换下来。以上结果表明蒙脱石的吸附特性受制于表面吸附阳离子类型与带电黏土表面轨道非对称杂化效应的深度耦合作用, 二者协同影响离子吸附过程。这一发现与皮水平等^[31]针对高岭石体系的研究形成理论呼应, 后者揭示碱金属离子的离子极化作用受扩散双电层位置与有效电荷数的双重调控, 进而影响颗粒表面电位与吸附行为。尽管两项研究分别聚焦蒙脱石与高岭石、碱土金属离子与碱金属离子, 但均从微观电子结构与离子化学特性层面, 揭示了黏土矿物表面离子吸附本质上是多因素协同、跨尺度影响的复杂过程, 为深入理解矿物-离子界面作用机制提供了全新视角。

3.2 结论

离子交换吸附是土壤中重要的物理化学过程, 蒙脱石作为典型黏土矿物, 其表面的离子交换吸附行为对土壤特性影响显著。本研究通过吸附动力学试验和 FTIR、EDS 等表征方法进行验证, 结果发现, 蒙脱石表面饱和阳离子类型显著影响其电化学性质, 进而改变离子吸附行为; Mg^{2+} 仅在 K^+ -蒙脱石和 Cs^+ -蒙脱石表面存在强吸附, 且随着电解质浓度升高, Mg^{2+} 平衡吸附量增加, 在 4 种蒙脱石表面的平衡吸附量从多到少依次为 K^+ -、 Ca^{2+} -、 Cs^+ -、 H^+ -蒙脱石。FTIR 结果显示, 不同阳离子与蒙脱石表面 O 原子的作用力从小到大依次为 Cs^+ 、 Ca^{2+} 、 H^+ 、 K^+ , 由于 H^+ 在表面聚集增强了屏蔽电场能力, 致使 Mg^{2+} 在 K^+ -蒙脱石表面吸附最弱。综上, Mg^{2+} 在蒙脱石表面的吸附受离子浓度、表面电场强度及饱和离子类型的共同调控。

参考文献:

- [1] BOAHEN C, WIAFE S, OWUSU F, et al. Adsorption of Heavy Metals from Mine Wastewater Using Amino-Acid Modified Montmorillonite [J]. *Sustainable Environment*, 2023, 9(1): 2152590.
- [2] XIE W M, CHEN Y, YANG H M. Layered Clay Minerals in Cancer Therapy: Recent Progress and Prospects [J]. *Small*, 2023, 19(34): e2300842.
- [3] TAN J Q, WANG X Z, ZHANG M, et al. Chlorella Sorokiniana FK-Montmorillonite Interaction Enhanced Remediation of Heavy Metals in Tailings [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 876: 163208.
- [4] RAN S, HE T R, LI S P, et al. Selenium/Sulfur-Modified Montmorillonite Materials Mitigate Mercury Pollution in Farmland [J]. *Environmental Pollution*, 2023, 329: 121719.
- [5] XIA Y, LI Y, XU Y. Adsorption of Pb(II) and Cr(VI) from Aqueous Solution by Synthetic Allophane Suspension: Isotherm, Kinetics, and Mechanisms [J]. *Toxics*, 2022, 10(6): 291.
- [6] LIU N, NIU G L, XU L W, et al. Efficient Cadmium Immobilization by Organic Loaded Na-Montmorillonite in a Contaminated Soil [J]. *Science of the Total Environment*, 2023, 881: 163457.
- [7] JENNY H. Studies on the Mechanism of Ionic Exchange in Colloidal Aluminum Silicates [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1932, 36(8): 2217-2258.
- [8] JENNY H. Simple Kinetic Theory of Ionic Exchange Ions of Equal Valency [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1936, 40(4): 501-517.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] SPOSITO G. *The Surface Chemistry of Soils* [M]. Oxford: Oxford University Press, 1984.
- [12] 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.
- [13] LIU D, DU W, LIU X M, et al. To Distinguish Electrostatic, Coordination Bond, Nonclassical Polarization, and Dispersion Forces on Cation-Clay Interactions [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(4): 2157-2164.
- [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] LI H, WU L S. A Generalized Linear Equation for Non-Linear Diffusion in External Fields and Non-Ideal Systems [J]. *New Journal of Physics*, 2007, 9(10): 357.
- [16] LI H, LI R, ZHU H L, et al. Influence of Electrostatic Field from Soil Particle Surfaces on Ion Adsorption-Diffusion [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74(4): 1129-1138.
- [17] LIU X M, LI H, LI R, et al. Generalized Poisson-Boltzmann Equation Taking into Account Ionic Interaction and Steric

- Effects [J]. *Communications in Theoretical Physics*, 2012, 58(3): 437-440.
- [18] 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.
- [19] ZHANG Y K, TIAN R, LIU D, et al. Insight into Hofmeister Effects on Aggregation of 2 : 1 and 1 : 1 Type Clay Minerals [J]. *European Journal of Soil Science*, 2022, 73(4): e13287.
- [20] LI Q Y, TANG Y, HE X H, et al. Approach to Theoretical Estimation of the Activation Energy of Particle Aggregation Taking Ionic Nonclassical Polarization into Account [J]. *AIP Advances*, 2015, 5(10): 107218.
- [21] NI X M, LI Z H, WANG Y B. Adsorption Characteristics of Anionic Surfactant Sodium Dodecylbenzene Sulfonate on the Surface of Montmorillonite Minerals [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2018, 6: 390.
- [22] WANG D Q, WANG R C, PENG W C, et al. Adsorption of Cu(II) in Aqueous Solution by Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate-Modified Montmorillonite [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2023, 70(4): 837-847.
- [23] POVARENENYKH A S. The Use of Infrared Spectra for the Determination of Minerals [J]. *American Mineralogist*, 1978, 63(9-10): 956-959.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 李沁谊. 土壤矿物界面反应的微观机制 [D]. 重庆: 西南大学, 2019.
- [28] PARSONS D F, BOSTRÖM M, NOSTRO P L, et al. Hofmeister Effects: Interplay of Hydration, Nonelectrostatic Potentials, and Ion Size [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(27): 12352-12367.
- [29] HANG L, QING C L, WEI S Q, et al. An Approach to the Method for Determination of Surface Potential on Solid/Liquid Interface: Theory [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, 275(1): 172-176.
- [30] LIU X M, HU F N, DING W Q, et al. A How-to Approach for Estimation of Surface/Stern Potentials Considering Ionic Size and Polarization [J]. *Analyst*, 2015, 140(21): 7217-7224.
- [31] 皮小平, 李睿, 陈梓歆. 轨道非对称杂化效应对高岭石表面碱金属离子吸附的影响 [J]. *土壤通报*, 2025, 56(1): 136-145.

责任编辑 王新娟

杨光明