

高晓丹, 徐英德, 张广才, 等. Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 在土壤电场中的极化对黑土胶体凝聚的影响[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(3): 440–447.

GAO Xiao-dan, XU Ying-de, ZHANG Guang-cai, et al. Effects of Cu^{2+} and Zn^{2+} polarization by electric fields on the colloid aggregation of black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(3): 440–447.

Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 在土壤电场中的极化对黑土胶体凝聚的影响

高晓丹, 徐英德, 张广才, 张 昀, 李 嵩, 李少博, 安雨鑫, 汪景宽*

(农业部东北耕地保育重点实验室, 沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘 要: 金属离子在土壤胶体固-液界面上的行为差异引起土壤胶体絮凝过程的差异, 并深刻影响土壤溶液中养分或污染物的迁移转化。为明确 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 两种金属离子界面行为对土壤胶体凝聚的影响, 本文选取黑土胶体为研究对象, 利用动态/静态光散射技术研究专性吸附离子 Cu 和 Zn 体系中不同离子浓度条件下黑土胶体的凝聚行为。结果表明: (1) Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 两种金属离子引发黑土胶体凝聚的机制相似, 均是低浓度下的慢速凝聚和高浓度下的快速凝聚, 达到快速凝聚机制后, 胶体的总体平均凝聚速率受离子种类影响较小。(2) Cu^{2+} 对黑土胶体聚沉能力大于 Zn^{2+} , Zn^{2+} 的临界聚沉浓度是 Cu^{2+} 的 3.51 倍, 在黑土胶体的凝聚过程中存在强烈的离子特异性效应。(3) 两种离子体系中颗粒间相互作用的活化能差异随离子浓度的降低而增大。此两种离子在凝聚作用的较大差异性源于 Cu^{2+} 较 Zn^{2+} 对有机配位体有较强的亲和力, 以及黑土胶体表面附近强电场对离子的强烈极化作用扩大了两种离子本身的微小差异。

关键词: 黑土胶体; 重金属; 离子特异性效应; 光散射; 活化能; 离子极化

中图分类号: S153.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2018)03-0440-08 doi:10.11654/jaes.2017-1302

Effects of Cu^{2+} and Zn^{2+} polarization by electric fields on the colloid aggregation of black soil

GAO Xiao-dan, XU Ying-de, ZHANG Guang-cai, ZHANG Yun, LI Song, LI Shao-bo, AN Yu-xin, WANG Jing-kuan*

(Key Laboratory of Arable Land Conservation(Northeast China), Ministry of Agriculture, College of Land and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: The behavior of metal ions at the solid-liquid interfaces of soil considerably affects the aggregation of soil colloids, which subsequently influences the movement and transformation of nutrients and contaminants in soil solutions. To analyze the effects of interfacial behaviors by Cu^{2+} and Zn^{2+} on soil colloid aggregation, the aggregation kinetics of black soil colloids were monitored using a dynamic/static light scattering instrument. The aggregate process was induced by specifically adsorbed Cu^{2+} and Zn^{2+} ions. The aggregation of black soil colloids was induced by Cu^{2+} and Zn^{2+} through similar mechanisms. The soil colloids underwent reaction-limited cluster aggregation at low electrolyte concentrations and diffusion-limited cluster aggregation (DLCA) at high electrolyte concentrations. In the DLCA regime, the total average colloid aggregation rate was relatively unaffected by ion species. Strong ion-specific effects were observed for Cu^{2+} and Zn^{2+} during the aggregation of black soil colloids. The critical coagulation concentration of Zn^{2+} was 3.51 times higher than that of Cu^{2+} , and the difference between the two systems' activation energies increased with declining electrolyte concentrations. Two explanations were proposed for the observed differences in the aggregation behaviors of soil colloids induced by Cu^{2+} and Zn^{2+} . Cu^{2+} had a stronger affinity for organic ligands than Zn^{2+} . Moreover, the strong polarization of ions by strong electric fields at the surface of black soil colloids amplified the minor differences in the structure of the two ions.

Keywords: black soil colloid; heavy metal; specific ion effect; light scattering; active energy; ion polarization

收稿日期: 2017-09-23 录用日期: 2017-11-21

作者简介: 高晓丹(1987—), 女, 辽宁葫芦岛人, 讲师, 博士后, 主要从事土壤化学研究。E-mail: wataxi221@126.com

* 通信作者: 汪景宽 E-mail: j-kwang@163.com

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(41601230); 中国博士后科学基金项目(2017M611265); 公益性行业(农业)科研专项基金(201503118-10)

Project supported: Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China(41601230); China Postdoctoral Science Foundation(2017M611265); Special Scientific Research Fund for Agricultural Public Welfare Profession of China(201503118-10)

土壤胶体组成丰富且通常情况下表面带净的负电荷,负电荷表面对金属阳离子的吸附作用使胶体凝聚过程受到土壤溶液中各种金属离子的支配^[1]。吸附着重金属离子和养分离子的胶体颗粒随水迁移控制了土壤中多种物质的迁移转化,进而可能引发水土流失和农业面源污染等环境问题^[2]。土壤胶体运移和土壤胶体与重金属的相互作用受到水动力、pH、离子强度、胶体粒径等多种物理化学条件的影响^[3]。因此从介观尺度深入了解土壤中重金属离子对土壤胶体凝聚行为的影响机制对于开展土壤环境保护工作具有十分重要的意义。

据报道,长期施肥可造成黑土中重金属的累积^[4-5]。其中,Zn²⁺、Cu²⁺受人为活动影响强烈,施用禽畜粪便、含铜杀虫剂、杀菌剂等是土壤Cu²⁺的主要来源。土壤溶液中的金属离子因自身电子结构的差异发生不同的界面反应,影响胶体作用力,进而影响凝聚过程。有研究表明金属离子可通过改变胶体颗粒表面的电荷性质、电荷密度和双电层厚度这三个途径来引发胶体的凝聚^[6-8]。而专性吸附离子在降低可变电荷胶体表面的负电荷密度的同时还可能导致表面电荷性质发生改变^[9]。离子在胶体表面的吸附方式受胶体表面性质的影响:水合氧化物胶体和可变电荷土壤胶体对重金属离子的吸附方式主要是专性吸附^[11,10];胡敏酸凝聚体借助于Cu²⁺的配位吸附而形成以配位键和氢键为主要键合力的更大分子量的腐殖质超分子聚合体^[11-12]。然而,恒电荷土壤胶体虽然带有大量永久负电荷,但其也含有一定量的氧化物及有机质,对重金属离子的吸附应包括静电吸附、专性吸附及沉淀吸附^[13]。重金属离子的吸附改变表面电荷密度和压缩双电层。另外,由于土壤胶体表面电荷密集,且胶体表面附近带电离子之间发生相互作用,在其周围形成一定强度的静电场,影响着土壤表面特性及其与金属离子的相互作用^[11]。Li等^[14]和Liu等^[15]研究提出胡敏酸和蒙脱石的表面电场强度都高达10⁸~10⁹ V·m⁻¹数量级,因此其表面吸附的反离子因该强电场而被强烈极化。强烈极化的结果将导致离子在界面附近受到的库仑力远远超过离子电荷所能产生的库仑力,这体现在离子的有效电荷将远大于离子的实际电荷。我们可以把这种情况下的离子极化称为非经典极化。这种非经典诱导力的存在意味着,现有理论可能严重低估了界面附近强电场对阳离子核外电子(非价电子)的状态和能量的影响。Tian等^[16]以蒙脱石矿物颗粒为模型体系,提出用活化能定量表征了蒙脱石胶体颗粒的相互作用

中,碱金属离子的这一极化作用强度。土壤是由具有不同反应性表面的组分组成的非均质混合物^[1],因此土壤胶体与金属离子的作用比单一组分与离子的相互作用更加复杂,而模型体系中得出的结论也需要推广到土壤体系中发挥更重要的实际意义。在真实的土壤体系中,以恒电荷矿物表面为主的黑土胶体为对象,研究Cu²⁺、Zn²⁺的专性吸附特性和强极化作用对土壤胶体凝聚过程的影响对更好地防控土壤重金属污染具有重要的理论和实践意义。

本文选取东北典型恒电荷土壤胶体——黑土胶体为研究对象,研究了Cu和Zn两种重金属阳离子界面行为对黑土胶体凝聚行为的影响。用动态/静态光散射技术监测胶体凝聚过程,求取凝聚速率、临界聚沉浓度和胶体颗粒相互作用活化能。通过联合分析金属离子在胶体表面的吸附作用、离子的体积效应和极化作用推测影响胶体凝聚的主要原因。探讨土壤胶体相互作用及金属离子对其影响,有助于阐明土壤肥力与土壤生态环境等问题,进而为土壤改良、培肥和污染治理提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 土壤胶体的提取和表征

供试黑土采自吉林省公主岭市。土样风干过1 mm筛备用。采用静水沉降虹吸法^[17]提取粒径<200 nm的黑土胶体:称取50 g黑土于500 mL烧杯中,加500 mL超纯水,再加0.5 mol·L⁻¹的KOH,调节悬液pH约为7.5±0.1,用探针型超声波细胞破碎仪在20 kHz的频率下分散15 min,转入5000 mL烧杯,加入超纯水定容至刻度线,用多孔圆盘搅拌均匀后在25℃恒温条件下放置一定的时间(根据Stokes定律计算出该粒径的胶体颗粒沉降10 cm所需要的时间),虹吸出烧杯中液面下10 cm范围内的黑土胶体。并用烘干法测得颗粒密度为0.818 5 g·L⁻¹。黑土胶体的粒径分布情况如图1所示。从图中可以看出,供试的黑土胶体粒径大小范围从80.34 nm至458.9 nm,集中分布在193.3 nm。

1.2 土壤胶体的凝聚实验

所用仪器为美国Brookhaven公司生产的BI-200SM广角度激光散射仪,数字相关器为BI-9000AT,设定激光器功率为200 mW。具体步骤:打开激光器预热25 min,并使用温控器将测量体系温度控制为25℃。取待测黑土胶体悬液2 mL于散射瓶中,加超纯水和不同量电解质(ZnCl₂和CuCl₂)控制体系

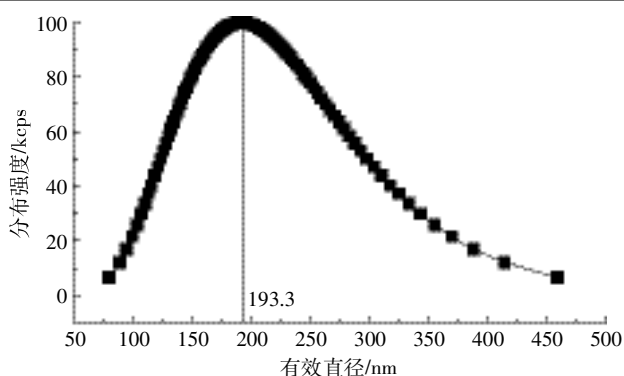


图1 黑土胶体粒径分布图

Figure 1 Size distribution of black soil colloid particles

总体积恒定为 10 mL,此时颗粒密度为 $0.1637 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。所设置的电解质浓度为:0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.8、1、1.5、2、3 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 和 0.1、0.3、0.5、0.8、1、1.5、2、2.5、3、3.5、4、5 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnCl_2 。在 90° 散射角下,动态光散射连续监测凝聚体有效直径 60 min。控制温度在 298 K, pH 近中性。

凝聚速率的计算:将动态光散射所测得的有效水力直径大小随时间的变化关系做散点图,并得出拟合方程。将复合体的有效直径大小对凝聚时间求导,即可得到凝聚速率随时间的变化 $[d(t) \sim t]$,进而可以求得一定时间段内其粒径增长的平均速率。总体平均凝聚速率 (Total Average Aggregation rate, TAA)^[9] 为:

$$\tilde{v}_r(c_0) = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \tilde{v}(t, f_0) dt = \frac{1}{t_0} \int_0^{t_0} \frac{D(t) - D_0}{t} dt \quad (1)$$

其中 $\tilde{v}_r(c_0)$ 为从 $t=0$ 到 $t=t_0$ 时间段内的平均凝聚速率, $\text{nm} \cdot \text{min}^{-1}$; c_0 为电解质浓度, $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$; $D(t)$ 为凝聚体在 t 时刻的平均有效水力直径, nm ; D_0 为颗粒的初始平均有效水力直径, nm 。将相对较低电解质浓度下的平均凝聚速率值和相对较高电解质浓度下的平均凝聚速率值分别拟合成两条直线,这两条直线的交点处对应的电解质浓度值即为临界聚沉浓度 (Critical coagulation concentration, CCC)。CCC 为在指定条件下,使胶体发生快速絮凝所需的最低电解质浓度。

胶体体系中颗粒间相互作用活化能的计算方法^[16]:首先建立了 $\tilde{v}_r(c_0)$ 和活化能 $\Delta E(c_0)$ 的关系:

$$\tilde{v}_r(c_0) = K \cdot e^{-\frac{\Delta E(c_0)}{kT}} \quad (2)$$

$\Delta E(c_0)$ 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; k 为 Boltzmann 常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为绝对温度, K ; 其中 K 是一个常数。由于 $c_0 = \text{CCC}$ 时 $\Delta E(f_0) = 0$, 所以有:

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

将方程[3]代入方程[2],得到活化能的计算公式:

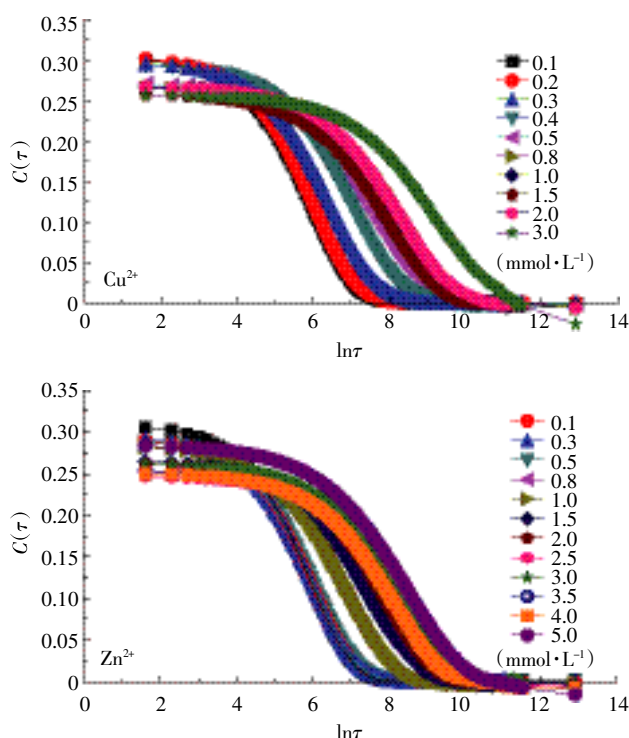
$$\Delta E(c_0) = -kT \ln \frac{\tilde{v}_r(c_0)}{\tilde{v}_r(\text{CCC})} \quad (4)$$

从而,通过 CCC 可以获得活化能。

2 结果与讨论

2.1 黑土胶体凝聚过程中的自相关曲线和体系稳定性

应用光散射对土壤胶体凝聚的监测实验,无论是有效直径还是粒径的分布信息,其所有的推算和反演均基于光强自相关函数,所以要得到准确的测定结果,需要有一个可靠的自相关函数。一个理想的自相关函数曲线的标志是其能够平滑地衰减至基线^[19]。如图2所示为不同浓度的 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 作用下黑土胶体凝聚监测中的自相关函数,从图中可以看出 Cu^{2+} 浓度在 $0.1 \sim 2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,自相关函数曲线可平滑衰减至基线,浓度大于 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,自相关函数已经偏离基线,此时的实验结果不作为有效参考; Zn^{2+} 浓度在 $0.1 \sim 4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围内时,自相关函数曲线可平滑衰减至基线,浓度大于 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,自相关函数已



$C(\tau)$ 为归一化自相关函数; τ 为延迟时间, 单位 ns

图2 不同浓度 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 作用下黑土胶体凝聚过程中的自相关函数

Figure 2 Autocorrelation function curves with different Cu^{2+} and Zn^{2+} concentrations

经偏离基线。因此,选取 Cu^{2+} 浓度小于 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 Zn^{2+} 浓度小于 $4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围内的不同浓度梯度作为分析测定范围。

2.2 黑土胶体凝聚体粒径和凝聚机制

在上述确定的离子有效浓度范围内,监测黑土胶体在不同浓度的 CuCl_2 和 ZnCl_2 电解质溶液中的凝聚现象,如图 3 所示。

从图 3 中可以看出:加入含有 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 两种金属离子的电解质溶液后黑土胶体发生了不同程度的凝聚,随凝聚时间的延长形成的凝聚体有效粒径逐渐增大。电解质浓度越高,粒径增长的速度越快,增长趋势越明显,形成的凝聚体粒径也越大。选取浓度为 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 作用情况(图中红色图标),经比较发现,在监测时间内, Cu^{2+} 体系中黑土胶体发生较强烈的凝聚现象,凝聚体粒径从 523.1 nm (0.5 min) 增长到 2019 nm (60 min),凝聚体粒径随时间呈现幂

函数增长关系; Zn^{2+} 体系中黑土胶体凝聚现象较弱,凝聚体粒径从 215.6 nm (0.5 min) 增长到 248.2 nm (60 min),且粒径随时间呈线性增长。此外,在 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的两种离子体系中(图中蓝色图标),凝聚体粒径随时间均呈现幂函数增长关系,但此时, Cu^{2+} 体系中凝聚体粒径从 1337 nm (0.5 min) 增长到 2495 nm (60 min), Zn^{2+} 体系中凝聚体粒径仅从 282.2 nm (0.5 min) 增长到 1659 nm (60 min)。

通过粒径随时间增长变化的拟合方程(表 1)可以看出:在较低的电解质浓度($<0.3\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CuCl_2 和 $<0.8\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZnCl_2) 时,凝聚体的有效粒径随时间呈线性增长,其凝聚机制可能为 RLCA (Reaction-limited cluster aggregation) 慢速凝聚机制;在较高电解质浓度($0.4\sim 2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ CuCl_2 和 $1\sim 4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 ZnCl_2) 时,凝聚体的有效粒径随时间大致呈幂函数增长,其凝聚机制可能为 DLCA (Diffusion-limited cluster

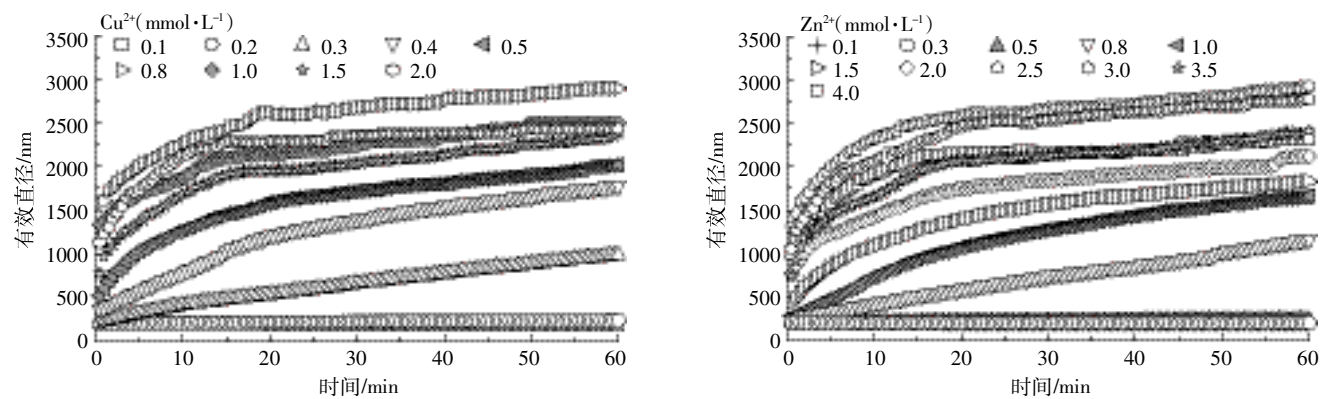


图 3 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 引发黑土胶体凝聚过程中粒径随时间的增长

Figure 3 Changes of effective diameter with time at different Cu^{2+} and Zn^{2+} concentrations

表 1 不同浓度 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 引发黑土胶体凝聚过程中粒径随时间增长的拟合方程

Table 1 Fitting function of black soil colloid size with time at different Cu^{2+} and Zn^{2+} concentrations

离子浓度/ $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	粒径随时间增长变化的拟合方程			
	Cu^{2+}		Zn^{2+}	
0.2	$D=0.544t+206.83$	$R^2=0.998$	—	
0.3	$y=12.245x+291.11$	$R^2=0.992\ 8$	—	
0.4	$y=314.97x^{0.426}$	$R^2=0.977\ 8$	—	
0.5	$y=659.61x^{0.277\ 9}$	$R^2=0.988\ 2$	$y=0.612\ 7x+212.02$	$R^2=0.994\ 8$
0.8	$y=1\ 625.9x^{0.144}$	$R^2=0.984\ 3$	$y=14.774x+263.43$	$R^2=0.995\ 9$
1.0	$y=1\ 347.8x^{0.152\ 1}$	$R^2=0.984\ 1$	$y=265.75x^{0.454\ 7}$	$R^2=0.984$
1.5	$y=1\ 002.3x^{0.210\ 7}$	$R^2=0.976\ 8$	$y=516.87x^{0.318\ 3}$	$R^2=0.991\ 4$
2.0	$y=1\ 720.5x^{0.104\ 5}$	$R^2=0.944\ 7$	$y=891.59x^{0.210\ 6}$	$R^2=0.986\ 2$
2.5	—		$y=1\ 573.4x^{0.154\ 2}$	$R^2=0.965\ 5$
3.0	—		$y=1\ 318.4x^{0.190\ 2}$	$R^2=0.972\ 6$
3.5	—		$y=1016x^{0.215\ 3}$	$R^2=0.967\ 8$
4.0	—		$y=1\ 279.6x^{0.153\ 2}$	$R^2=0.906\ 8$

aggregation)快速凝聚机制。

图4为在监测的浓度范围和时间范围(60 min)内黑土胶体发生凝聚形成的凝聚体的最大有效粒径。从图中可以看出Cu、Zn两种离子作用情况呈现相似的变化趋势:均在较低离子浓度条件下,凝聚体最大有效粒径随离子浓度提高而快速增大;在较高离子浓度条件下,凝聚体最大有效粒径随离子浓度提高保持不变或略有浮动。说明Cu、Zn两种离子作用下黑土胶体的凝聚机制相似。但是在相同离子浓度条件下,Cu²⁺引发黑土胶体凝聚所形成的凝聚体的最大有效粒径通常大于Zn²⁺作用的情况,较大的凝聚体粒径表明胶体悬液体系的稳定性较差,即Cu²⁺的聚沉能力强于Zn²⁺。

2.3 黑土胶体凝聚速率和临界聚沉浓度

不同电解质浓度条件下黑土胶体的总体平均凝聚速率如图5,可见总体平均凝聚速率随电解质浓度的升高先呈线性增长,再变化趋缓,这两种趋势线的转

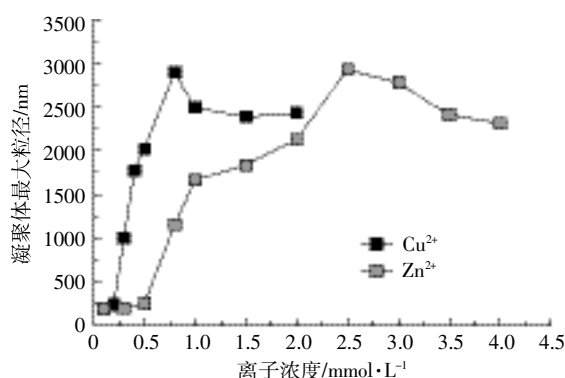


图4 不同浓度Cu²⁺、Zn²⁺体系中黑土凝聚体的最大有效粒径
Figure 4 Maximum effective diameter of black soil aggregates at different Cu²⁺ and Zn²⁺ concentrations

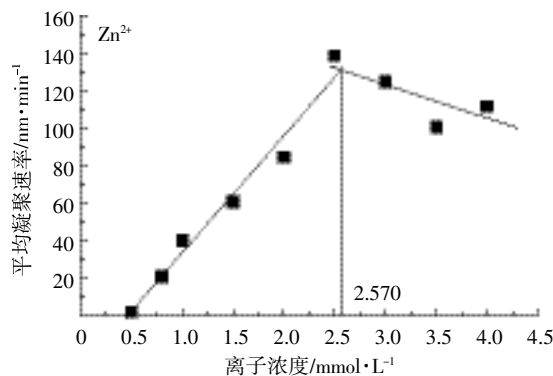
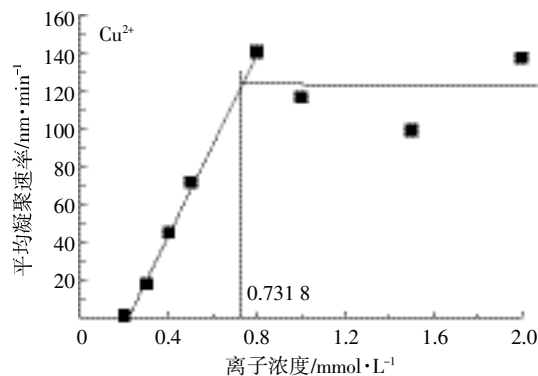


图5 黑土胶体的凝聚速率和Cu²⁺、Zn²⁺在黑土胶体中的临界聚沉浓度

Figure 5 Changes in the total average aggregation(TAA) rates of soil colloid aggregations and the critical coagulation concentration(CCC) of Cu²⁺ and Zn²⁺

折点对应的电解质浓度即为临界聚沉浓度,CCC^[20]。从图中可以看出Cu²⁺的CCC为0.7318 mmol·L⁻¹,远小于Zn²⁺的CCC值2.570 mmol·L⁻¹。Zn²⁺的临界聚沉浓度是Cu²⁺的3.51倍。可见Cu²⁺对胶体的聚沉能力远大于Zn²⁺。这与Schulze-Hardy规则^[19]中同价离子对胶体的聚沉能力相同相违背。但是大量的实验结果,包括离子吸附和胶体凝聚的实验中同价阳离子均表现出显著的差异性^[9,12,21]。

通常,将凝聚速率只取决于动电电位而与电解质性质无关的凝聚称为非专性凝聚;反之,凝聚速率不仅取决于动电电位,而且与电解质性质有关的凝聚称为专性凝聚。对比浓度为1 mmol·L⁻¹的Cu²⁺和Zn²⁺作用条件下,黑土胶体的凝聚速率分别为116.5 nm·min⁻¹和39.85 nm·min⁻¹。此时,黑土胶体在Cu²⁺体系中的凝聚速率是Zn²⁺体系中的2.923倍。当两种体系中的离子浓度分别高于临界聚沉浓度后,Cu²⁺、Zn²⁺体系在监测的浓度范围内所达到的最大凝聚速率分别为140.4 nm·min⁻¹和138.5 nm·min⁻¹。可见两种离子引发黑土胶体凝聚的最大凝聚速率值相近,即胶体凝聚的最大速率可能由胶体本身决定,与引发其凝聚的两种离子种类无关。

为进一步探讨同价离子在胶体凝聚实验中的差异效应,我们计算了不同离子体系中胶体颗粒相互作用的活化能。

2.4 黑土胶体相互作用活化能

根据胶体稳定性理论,带有负电荷的土壤胶体分散与絮凝取决于胶粒之间的排斥作用能和吸引作用能的净能量大小,即净排斥势垒的强弱^[22]。

根据图5中黑土胶体的TAA与电解质浓度的关系可以得到下述表达式:

Cu²⁺: 当 $f_0 < \text{CCC}$ 时, $\tilde{v}_r(f_0) = 236.6f_0 - 48.71$; 当 $f_0 = \text{CCC}$ 时, $\tilde{v}_r(f_0) = 124.4 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$;

Zn²⁺: 当 $f_0 < \text{CCC}$ 时, $\tilde{v}_r(f_0) = 63.56f_0 - 30.22$; 当 $f_0 = \text{CCC}$ 时, $\tilde{v}_r(f_0) = 133.1 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$;

将上述各式带入公式(4)^[4],从而得到各体系中黑土胶体颗粒间活化能 $\Delta E(f_0)$ 的计算式:

$$\text{Cu}^{2+}: \Delta E(f_0) = -kT \ln(1.902f_0 - 0.3916);$$

$$\text{Zn}^{2+}: \Delta E(f_0) = -kT \ln(0.4775f_0 - 0.2270).$$

活化能的计算结果如图 6A 所示,活化能数值可以反映当金属离子引发胶体凝聚时,黑土胶体颗粒间排斥势垒的强弱,活化能越高,颗粒间排斥势垒越强,离子通过压缩双电层而引发凝聚越困难。从图中可以看出,相同离子浓度条件下,Cu²⁺体系中颗粒间活化能低于 Zn²⁺体系。其中,当电解质浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,Cu²⁺和 Zn²⁺两种离子体系中黑土胶体颗粒间的活化能分别为: 0.5809 kT 和 4.444 kT 。可见,Cu²⁺离子体系中黑土胶体发生凝聚所需克服的颗粒间活化能远小于 Zn²⁺离子体系的作用情况,因此黑土胶体在 Cu²⁺作用下更易发生凝聚,表现为较高的凝聚速率和较小

的临界聚沉浓度。同时,观察相同离子浓度条件下的颗粒间相互作用活化能的差值随离子浓度的变化(图 6B)发现:随着离子浓度的降低,两种离子体系中颗粒间相互作用的活化能差异变大,即离子浓度越低,颗粒表面附近电场强度越高,两种离子引发凝聚的活化能差异越大。

对此,有研究解释^[23]:同价阳离子引发凝聚的差异源于离子体积的差异,阳离子半径越小,水合离子半径就越大,原子核离粘粒表面越远,离子与粘粒间的静电相互作用越弱,不利于胶体凝聚。本研究中,Cu²⁺、Zn²⁺两种专性吸附离子,离子半径和水合半径分别为 $0.072 \sim 0.073 \text{ nm}$ 、 0.074 nm 和 0.419 nm ^[22]、 $0.404 \sim 0.430 \text{ nm}$ ^[25-26]。可见两种离子的半径极其相近,但是却引发了黑土胶体凝聚现象较大的差异。可见这一差异并不仅仅来源于离子体积效应。Parsons 等^[27]更明确地指出并非水合作用而是离子的量子效应,如色散力等引起离子与离子、离子与水分子以及离子与表面之间的相互作用强度和方式的改变。然而,色散力会随着电解质浓度的提高而增强,在较低的电解质浓度条件下,色散力的作用极其微弱^[28-29]。而本研究中,在低离子浓度 $< 0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的条件下,黑土胶体的凝聚现象仍然存在很大差异(如图 3 所示),且随着离子浓度的降低,两种离子体系中胶体凝聚现象的差异越大(图 6B),说明这一差异也并非完全来源于离子的色散作用。

对于 Cu²⁺和 Zn²⁺两种离子,大量研究^[30-31]表明: Cu²⁺对于有机配位体的亲和力远高于 Zn²⁺,而黑土又是有机质含量相对较高的土壤,因此与 Zn²⁺相比,富含有机质的黑土胶体可以对 Cu²⁺产生较强的吸附作用,Cu²⁺与胶体表面的有机质形成配位体,从而屏蔽更多的负电荷,引起黑土胶体的聚沉临界值较低、聚沉速度较快,胶体颗粒间相互作用的活化能较低的现象。

对于土壤,其本身是一个强电场体系,在土壤胶体颗粒表面静电场的作用下,阳离子的吸附量和吸附速率均会显著增强^[14,32],进而可能影响胶体悬液的稳定性。多种土壤对重金属离子的吸附机理研究表明,Cu²⁺与胶体表面作用以专性吸附为主,Zn²⁺则是非专性吸附占一定比例^[1]。因此 Cu²⁺可以通过两个途径来同时降低胶体颗粒周围的静电场强度,从而更加显著地降低静电排斥势垒:一是 Cu²⁺专性吸附可以降低可变电荷胶粒表面负电荷数量来降低颗粒周围负电场的强度,二是通过压缩双电层来降低颗粒周围负电场的

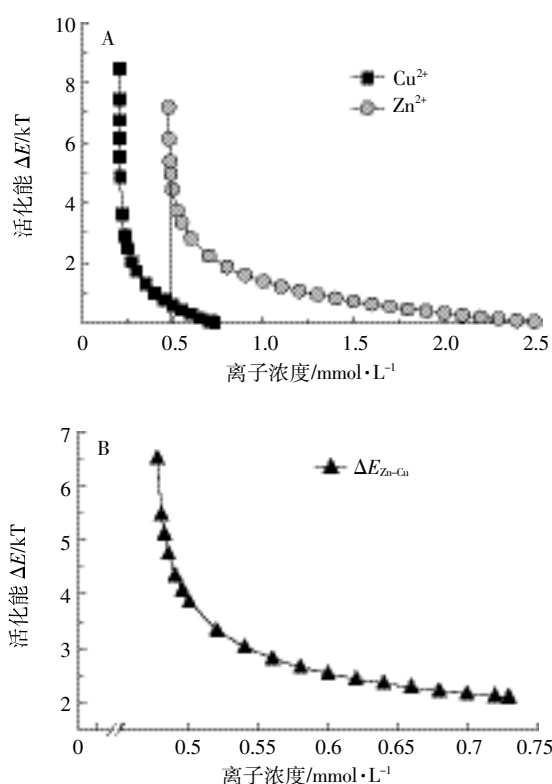


图 6 Cu²⁺、Zn²⁺离子体系中黑土胶体相互作用的活化能(A)及活化能差值(B)

Figure 6 Activation energies of black soil colloid interactions in Cu²⁺ and Zn²⁺ solutions(A) and their difference(B)

的强度。由此可见,可以通过较强的专性吸附作用发挥其聚沉作用。而土壤中的氧化铁对 Zn^{2+} 的专性吸附能力有明显的提高^[33], Zn^{2+} 可被氧化铁表面的高能化学键结合,例如氧化铁表面的 $-\text{OH}$ 和 $-\text{OH}_2$ 的 H^+ 可被 Zn^{2+} 所代替。 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 两种二价重金属离子均可发生专性吸附,且 Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 离子半径分别为 $0.072\sim 0.073\text{ nm}$ ^[32-33] 和 0.074 nm ^[34-36], 水合半径分别为 0.419 nm ^[24] 和 $0.404\sim 0.430\text{ nm}$ ^[25-26]。本研究中两种离子的核外电子排布式分别为: Cu^{2+} , $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$; Zn^{2+} , $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$ 。通常,电子层数越多的同价离子,在外电场中越易被极化,极化作用强的阳离子在界面附近受到的总引力超过极化作用稍弱的同价离子。在本研究中, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 两种离子的核外电子排布的微小差异被外电场强烈放大,且离子浓度越低,胶体颗粒表面附近电场越强烈,两种离子引发的凝聚现象差异越大。

3 结论

(1) Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 作用下黑土胶体凝聚特征类似,均表现为在低浓度下黑土凝聚体有效粒径随时间变化呈线性增长,高浓度下呈幂函数增长。但 Cu^{2+} 浓度变化对黑土胶体的平均凝聚速率、临界聚沉浓度和胶体颗粒间相互作用活化能的影响都大于 Zn^{2+} , 说明黑土胶体的凝聚对 CuCl_2 的敏感性大于 ZnCl_2 。

(2) 黑土胶体作为有机质含量较高的有机无机复合胶体, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 对于有机配位体的亲和力差异是影响黑土胶体凝聚强度的原因。

(3) 黑土胶体是一个巨大的电场体系, Cu^{2+} 和 Zn^{2+} 之间的核外电子结构的微小差异被黑土胶体附近强电场强烈放大,使离子发生强烈极化作用,从而引起黑土胶体凝聚特征的差异。

参考文献:

- [1] 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.
WANG Wei-jun, SHAO Zong-chen, HE Qun. Study on adsorption affinities of Co, Cu, Pb and Zn for different red soil clays[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 32(2): 167-178.
- [2] 俞晟. 重金属离子对不同非水溶性有机物含量土壤胶体上十溴联苯醚迁移行为的影响[J]. 环境科学研究, 2017, 30(4): 579-585.
YU Sheng. Effects of heavy metal ions on transport of deca-brominated diphenyl ether by soil colloids with insoluble organic matter[J]. *Research of Environmental Sciences*, 2017, 30(4): 579-585.
- [3] 刘冠男, 刘新会. 土壤胶体对重金属迁移行为的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(7): 1308-1317.
LIU Guan-nan, LIU Xin-hui. A review on the impact of soil colloids on heavy metal transport[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(7): 1308-1317.
- [4] 郭观林, 周启星. 污染黑土中重金属的形态分布与生物活性研究[J]. 环境化学, 2005, 24(4): 383-388.
GUO Guan-lin, ZHOU Qi-xing. Speciation distribution and bioactivity of heavy metals in contaminated phaeozem[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(4): 383-388.
- [5] 苏姝, 王颖, 刘景, 等. 长期施肥下黑土重金属的演变特征[J]. 中国农业科学, 2015, 48(23): 4837-4845.
SU Shu, WANG Ying, LIU Jing, et al. Evolution characteristics of heavy metals in the black soil under long-term fertilization[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2015, 48(23): 4837-4845.
- [6] 高晓丹. 矿物/腐殖质凝聚的离子特异性效应[D]. 重庆: 西南大学, 2014.
GAO Xiao-dan. Specific ion effects on mineral and humus aggregation [D]. Chongqing: Southwest University, 2014.
- [7] 田锐. 土壤胶体凝聚中的离子特异性效应[D]. 重庆: 西南大学, 2013.
TIAN Rui. Hofmeister effects on soil colloidal particles interactions[D]. Chongqing: Southwest University, 2013.
- [8] 丁武泉, 何家洪, 刘新敏, 等. 有机质对三峡库区水体中土壤胶体颗粒凝聚影响机制研究[J]. 水土保持学报, 2017, 31(4): 166-171.
DING Wu-quan, HE Jia-hong, LIU Xin-min, et al. Effect of organic matter on aggregation of soil colloidal particles in water bodies of Three Gorge Reservoir Region[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2017, 31(4): 166-171.
- [9] Tian R, Li H, Zhu H L, et al. Ca^{2+} and Cu^{2+} induced aggregation of variably charged soil particles: A comparative study[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(3): 774-781.
- [10] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
YU Tian-ren, JI Guo-liang, DING Chang-pu. Electrochemistry of variable charge soil[M]. Beijing: Science Press, 1996.
- [11] 傅强, 郭霞, 邵月, 等. Cu^{2+} 与 Zn^{2+} 引发胡敏酸胶体凝聚比较研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2013, 38(9): 50-54.
FU Qiang, GUO Xia, SHAO Yue, et al. Comparative study on humic acid colloid aggregation induced by specific adsorption ions Cu^{2+} and Zn^{2+} [J]. *Journal of Southwest China Normal University(Natural Science Edition)*, 2013, 38(9): 50-54.
- [12] 高晓丹, 李航, 朱华玲, 等. 特定 pH 条件下 $\text{Ca}^{2+}/\text{Cu}^{2+}$ 引发胡敏酸胶体凝聚的比较研究[J]. 土壤学报, 2012, 49(4): 698-707.
GAO Xiao-dan, LI Hang, ZHU Hua-ling, et al. Aggregation of humic colloidal particles as affected by electrolyte and pH[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2012, 49(4): 698-707.
- [13] 杨亚提, 张一平. 恒电荷土壤胶体对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 的静电吸附与专性吸附特征[J]. 土壤学报, 2003, 40(1): 102-109.
YANG Ya-ti, ZHANG Yi-ping. The characteristics of Cu^{2+} and Pb^{2+} electrostatic and specific adsorptions of constant charge soil colloids[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2003, 40(1): 102-109.
- [14] Li S, Li H, Xu C Y, et al. Particle interaction forces induce soil particle

- transport during rainfall[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77(5):1563–1571.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 熊毅. 土壤胶体(第二册)[M]. 北京: 科学出版社, 1985: 10–14.
- XIONG Yi. Soil colloid(2nd)[M]. Beijing: Science Press, 1985: 10–14.
- [18] 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.
- [19] 胡纪华, 杨兆禧, 郑忠. 胶体与界面化学[M]. 广州: 华南理工大学出版社, 1997: 254–330.
- HU Ji-hua, YANG Zhao-xi, ZHENG Zhong. Colloid and interface chemistry[M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 1997: 254–330.
- [20] Jia M Y, Li H, Zhu H L, 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(2):325–335.
- [21] 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.
- [22] 李法虎. 土壤物理化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 139–140.
- LI Fa-hu. Soil physical chemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 139–140.
- [23] Borah J M, Mahiuddin S, Sarma N, et al. Specific ion effects on adsorption at the solid/electrolyte interface: A probe into the concentration limit[J]. *Langmuir*, 2011, 27(14):8710–8717.
- [24] Richard G H, Bulko J B. Preparation of copper(II)-exchanged Y zeolites from sodium and ammonium Y zeolites, in: Adsorption and ion exchange with synthetic zeolites[J]. *ACS Symposium Series, American Chemical Society*, 1980, 135:177–186.
- [25] Nightingale Jr, E R. Phenomenological theory of ion solvation. Effective radii of hydrated ions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1959, 63(9):1381–1387.
- [26] Volkov A, Paula S, Deamer D. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers[J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1997, 42(2):153–160.
- [27] 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.
- [28] Borukhov I, Andelman D, Orland H. Steric effects in electrolytes: A modified poisson-boltzmann equation[J]. *Physical Review Letters*, 1997, 79:435.
- [29] Moreira L, Boström M, Ninham B, 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, 282/283(20):457–463.
- [30] 郝汉舟, 靳孟贵, 李瑞敏, 等. 耕地土壤铜、镉、锌形态及生物有效性研究[J]. 生态环境学报, 2010, 19(1):92–96.
- HAO Han-zhou, JIN Meng-gui, LI Rui-min, et al. Fractionations and bioavailability of Cu, Cd and Zn in cultivated land[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2010, 19(1):92–96.
- [31] 吴曼, 刘军领, 徐明岗, 等. 有机质对典型铜锌污染土壤自然修复过程的影响[J]. 农业工程学报, 2011, 27(2):211–217.
- WU Man, LIU Jun-ling, XU Ming-gang, et al. Effects of organic matter on natural-remediation process of typical copper-zinc polluted soils[J]. *Transactions of the CSAE*, 2011, 27(2):211–217.
- [32] Li H, Wu L S. A new approach to estimate ion distribution between the exchanger and solution phases[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2007, 71(6):1694–1698.
- [33] 虞锁富. 几种土壤对锌的专性吸附[J]. 土壤通报, 1987, 18(6):265–266, 285.
- YU Suo-fu. Specific adsorption of zinc to several soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 1987, 18(6):265–266, 285.
- [34] Whitten K, Davis R, Peck M, et al. Chemistry[M]. California: Thomson Brooks, 2007: 138–139.
- [35] Shannon R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, 1976, 32(5):751–767.
- [36] Bhattacharyya M M. On the partitioning of the viscosity B coefficient and the correlation of ionic B coefficients with partial molar volumes of ions for aqueous and non-aqueous solutions[J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 2011, 67(8):1324–1331.