

DOI: 10.11766/trxb201809170258

唐嘉, 朱曦, 刘秀婷, 张烨坤, 田锐, 李航. 2:1 和 1:1 型黏土矿物胶体凝聚中 Hofmeister 效应的比较研究[J]. 土壤学报, 2020, 57(2): 381–391.

TANG Jia, ZHU Xi, LIU Xiuting, ZHANG Yekun, TIAN Rui, LI Hang. Hofmeister Effects of 2:1 and 1:1 Clay Minerals in Agglomeration: A Comparative Study[J]. Acta Pedologica Sinica, 2020, 57(2): 381–391.

2:1 和 1:1 型黏土矿物胶体凝聚中 Hofmeister 效应的比较研究*

唐嘉, 朱曦, 刘秀婷, 张烨坤, 田锐[†], 李航

(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, 重庆 400715)

摘要: 土壤胶体是土壤具备肥力与生态功能的物质基础, 土壤胶体凝聚与分散影响着土壤中一系列微观过程和宏观现象。采用动态光散射技术比较研究三种碱金属阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 引发不同类型黏土矿物 (2:1 型蒙脱石和 1:1 型高岭石) 胶体凝聚中的 Hofmeister 效应。研究发现, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 作用下蒙脱石、高岭石胶体的凝聚速率、临界聚沉浓度及活化能都存在明显差异, 表现出强烈的 Hofmeister 效应。当电解质浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, K^+ 引发蒙脱石胶体凝聚的速率为 $66.61 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 远高于 Na^+ 、 Li^+ 引发蒙脱石胶体凝聚速率 (5.93 、 $4.41 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$); 而与之对应的临界聚沉浓度则呈现 K^+ (蒙脱石 $21.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、高岭石 $34.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 低于 Na^+ (蒙脱石 $57.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、高岭石 $85.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 低于 Li^+ (蒙脱石 $81.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、高岭石 $113.9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 规律, 胶体凝聚中活化能可合理解释此现象。电解质浓度为 $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 引发蒙脱石、高岭石胶体凝聚的活化能分别为 1.97 kT 、 1.43 kT 、 0 kT 和 2.94 kT 、 1.71 kT 、 0.49 kT , 说明蒙脱石、高岭石胶体凝聚过程中 Hofmeister 效应序列均为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 。并且, 在给定阳离子及相同浓度条件下, 蒙脱石胶体凝聚的活化能低于高岭石。考虑到蒙脱石表面电荷密度 ($0.1227 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$) 高于高岭石 ($0.0583 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$), 本研究明确了强外电场中离子非经典极化作用是导致带电胶体颗粒凝聚中 Hofmeister 效应的根本原因。

关键词: 胶体凝聚; 光散射; 活化能; Hofmeister 效应

中图分类号: S153.3 **文献标志码:** A

Hofmeister Effects of 2:1 and 1:1 Clay Minerals in Agglomeration: A Comparative Study

TANG Jia, ZHU Xi, LIU Xiuting, ZHANG Yekun, TIAN Rui[†], LI Hang

(Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-scale Interfacial Process, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: [Objective] Soil colloid is the material foundation of soil fertility and soil ecological function. Agglomeration and

* 国家自然科学基金项目 (41501241) 和西南大学科研基金项目 (SWU116049) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41501241) and the Fundamental Research Funds for the Central Colleges (No. SWU116049)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: tr2016@swu.edu.cn; tr_1201@163.com

作者简介: 唐嘉 (1996—), 女, 四川南充人, 硕士研究生, 主要从事土壤胶体界面化学的研究。E-mail: 1160211175@qq.com

收稿日期: 2018-09-27; 收到修改稿日期: 2018-11-29; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2019-01-02

dispersion of soil colloids influences a series of microscopic processes and macroscopic phenomena in soil. The purpose of this paper was to compare Hofmeister effects of 2 : 1-typed montmorillonite and 1 : 1-typed kaolinite mineral colloids in agglomeration triggered by alkali cations (Li^+ , Na^+ and K^+), and analyze sources of the Hofmeister effects. 【 Method 】To that end, ultrasonic dispersion and centrifugation of soil samples was performed to extract montmorillonite and kaolinite colloids, and dynamic light scattering was to determine separately, effects of Li^+ , Na^+ and K^+ on agglomeration of the mineral colloidal particles. And then comparison was made between agglomerations of the mineral colloids in three different alkali solutions in kinetic process and activation energy. 【 Result 】 Results show that the agglomeration varied sharply in rate, critical coagulation concentration and activation energy as affected by Li^+ , Na^+ or K^+ , demonstrating strong Hofmeister effects. In solutions with electrolyte concentration being $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the aggregation of montmorillonite colloid triggered by K^+ reached $66.61 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ in rate, much higher than that triggered by Na^+ ($5.93 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) and by Li^+ ($4.41 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). And in solutions with electrolyte concentration being $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, the agglomeration of kaolinite colloid activated by K^+ reached $32.43 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ in rate, which was far too much higher than that triggered by Na^+ ($7.28 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$) and by Li^+ ($1.90 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$). The effect of Hofmeister effects on aggregation rate of montmorillonite and kaolinite colloids varied with the cation in the solution in an order of $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$, its effect on critical coagulation concentration did in an order of K^+ (montmorillonite $21.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, kaolinite $34.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) $<$ Na^+ (montmorillonite $57.6 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, kaolinite $85.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) $<$ Li^+ (montmorillonite $81.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, kaolinite $113.9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), which could be reasonably explained by activation energy needed in agglomeration of colloids. In solutions, $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in electrolyte concentration for montmorillonite agglomeration activation energy varied with the cation in the solution in an order of Li^+ (1.97 kT) $>$ Na^+ (1.43 kT) $>$ K^+ (0 kT), while for kaolinite it did in the same order (2.94 kT , 1.71 kT and 0.49 kT). All demonstrated that the Hofmeister effects in agglomeration of montmorillonite and kaolinite did vary with the cation in the solution in the order of $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. A strong external electric field could greatly amplify the difference in deflection of ion outer layer electron cloud, thus producing strong polarization, i.e. non-classical polarization effect. With the ion radius of Li^+ , Na^+ and K^+ increasing the power of the central atom binding the outer electron cloud decreased step by step. The deflection of the electron cloud configuration varied in magnitude with the ion in the solution in an order of $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$. Additionally, in the solutions with a given concentration of a given ion, montmorillonite needed lower activation energy than kaolinite for agglomeration. Montmorillonite ($0.1227 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$) was higher than kaolinite ($0.0583 \text{ C}\cdot\text{m}^{-2}$) in surface charge density, and significantly higher too in surface electric field strength in the same system. Therefore, the strong polarizing capability of Li^+ , Na^+ and K^+ was more obvious in the montmorillonite colloidal system, and the stronger the polarizing action, the more significantly the surface potential lowered, which led to higher agglomerability of montmorillonite colloids than that of kaolinite colloids. 【 Conclusion 】 All the findings described above demonstrate that the nonclassical polarization of ions in the strong external electric field is the fundamental cause of the Hofmeister effects in agglomeration of charged colloidal particles.

Key words: Colloid agglomeration; Light scattering; Activation energy; Hofmeister effects

土壤颗粒表面带有电荷是土壤具有一系列电化性质的重要原因。土壤胶体是土壤颗粒中化学活性最高的组分,其数量和组成对土壤的电化学性质有重要影响。土壤胶体颗粒对土壤表面电荷的贡献率可高达 80%^[1]。诸多研究表明,土壤中的有机、无机以及微生物胶体颗粒及颗粒间相互作用构成了土壤肥力和生态功能的物质基础。如 Liu 等^[2]的研究表明土壤微生物(大肠杆菌)粘附于土壤胶体可以通过增加阳离子交换量(Cation Exchange Capacity, CEC)来提高可变电荷土壤的肥力。周琴

等^[3]研究了 Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)在红壤胶体和非胶体颗粒上吸附的比较,发现红壤胶体的 CEC 显著高于非胶体,因此红壤胶体对三种重金属的吸附容量和吸附亲和力均显著大于非胶体颗粒,这意味着胶体(黏粒)含量是影响土壤对重金属吸附能力的主要因素。丁武泉等^[4]的研究发现添加有机质能显著改变土壤胶体表面电荷性质,进而影响到胶体颗粒间的静电斥力、净作用力,从而控制了三峡库区水体中土壤胶体颗粒沉积、迁移等过程,对库区水体生态环境安全起关键作用。土壤胶体的凝聚

有助于保蓄养分元素、降低土壤颗粒随水迁移速率、进而控制水土流失及面源污染发生。

土壤胶体凝聚与分散因环境热力学条件的改变而自发进行着。现有胶体凝聚的研究大都基于经典的 Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO) 理论^[5-6], 研究表明胶体的凝聚受到离子浓度、离子价态的影响; 同价离子对胶体的凝聚能力是相同的。然而, 诸多研究表明, 同价离子作用下胶体凝聚现象不同, 如黄波等^[7]在研究基于多重光散射理论的高岭石沉降特性时, 发现相同离子强度下, Ca^{2+} 对高岭石悬浮液失稳作用大于 Mg^{2+} 。高晓丹等^[8]发现黑土胶体凝聚过程中, Cu^{2+} 的聚沉能力高于 Zn^{2+} 。Boström 等^[9]2001 年就经典 DLVO 理论无法完全准确描述胶体稳定性这一问题作了系统的分析, 并认为 DLVO 理论失效的根本原因在于忽略了 Hofmeister 效应。

目前研究已经发现 Hofmeister 效应在矿物胶体凝聚过程中扮演着重要角色, 矿物凝聚中 Hofmeister 效应存在一定的离子序列, 如 Hu 等^[10]观察到黏土矿物蒙脱石的稳定性表现出较强的 Hofmeister 效应, 且顺序为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 。高晓丹等^[11]在蒙脱石-胡敏酸混合悬液凝聚过程研究中发现离子聚沉能力大小顺序为 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ 。已有的研究多以不同离子的 Hofmeister 效应强弱性比较为主, 但是不同类型矿物间的 Hofmeister 效应是否存在显著差异? 其产生原因是什么? 土壤矿物是土壤固相的重要组成部分, 也是土壤能提供植物所需矿质养分和微量元素的主要来源, 是土壤肥力的基础。层状铝硅酸盐黏土矿物是土壤矿质胶体的主要成分。常见的层状铝硅酸盐黏土矿物如 1:1 型高岭石, 是高岭土的主要成分, 具有无膨胀性、吸附阳离子能力弱、保肥力弱的特点; 而 2:1 型蒙脱石具有一定的膨胀性、且有较强的吸附阳离子的能力。两者的性能具有明显的差异, 应用均十分广泛。因此, 本文以两种黏土矿物(2:1 型蒙脱石、1:1 型高岭石)为研究对象, 采用动态光散射技术测定三种碱金属阳离子 (Li^+ 、 Na^+ 、 K^+) 对两种矿物胶体凝聚的影响, 比较三种体系中矿物胶体凝聚动力学过程及活化能的差异。通过两种矿物的对比, 分析 Hofmeister 效应在 2:1 型和 1:1 型黏土矿物凝聚中的差异及其来源。

1 材料与方法

1.1 胶体的制备

试验选用 2:1 型蒙脱石(内蒙古、赤峰)和 1:1 型高岭石(江苏、徐州)矿物为原材料, 将其制成 KNO_3 饱和蒙脱石和 KNO_3 饱和高岭石。以 KNO_3 饱和蒙脱石制备为例: 称 500 g 过 1 mm 筛蒙脱石于 5 L 烧杯中, 加入 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液 2.5 L, 搅拌 24 h 后, 转移至 300 mL 离心杯中离心 ($4000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 5 min, Anke TDL-5A), 去除上清液。继续向离心管中加入 2.5 L $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KNO_3 溶液, 并全部分散转移至同一烧杯, 搅拌、离心, 反复操作 3 次。最后一次离心后, 加入超纯水, 搅拌、离心, 反复操作 2 次。将超纯水洗过的土样置于 70°C 烘箱中烘干, 过 0.25 mm 筛备用。

称取 20 g 过 0.25 mm 筛的 KNO_3 饱和蒙脱石或 KNO_3 饱和高岭石于 250 mL 烧杯中, 按土水比 1:10 加入 200 mL 超纯水搅拌均匀后, 静置 24 h。超声分散 25 min 后 (SCIENTZ-II D 超声波细胞粉碎机, 20 kHz) 转移至 500 mL 量筒, 超纯水定容至刻度。用带孔圆形搅拌棒上下搅动 10 次, 立即记录沉降时间, 根据 Stokes 定律^[1]计算得到 $< 2 \mu\text{m}$ 颗粒沉降 10 cm 需要的时间, 用虹吸法反复提取悬液 4 次, 获得 $< 2 \mu\text{m}$ 颗粒。采用离心法^[12]对 $< 2 \mu\text{m}$ 悬液进行离心分离 ($7000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$, 25 min, TGL-16G 系列高速离心机), 收集上部清液, 制备得到 $< 200 \text{ nm}$ 的胶体悬液。用 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KOH 溶液调节胶体悬液 pH 至 8.0 (pHS-3C 酸度计), 超声分散 10 min 后, 静置 12 h 备用。上机前, 用烘干法测定胶体悬液的颗粒密度: 蒙脱石胶体颗粒密度为 $0.680 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, 高岭石胶体颗粒密度为 $0.140 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.2 黏土矿物胶体凝聚实验

不同电解质体系中黏土矿物胶体凝聚的动力学过程用动态光散射 (Dynamic Light Scattering, DLS) 测定。其测定原理是运用光子相关光谱技术^[13], 通过研究颗粒或凝聚体散射光强信号分布由布朗运动产生的随时间变化规律来获取颗粒的大小及分布^[14]。实验采用美国 Brookhaven 公司生产的 BI-200SM 广角度动态/静态激光光散射仪, 数字相关器为 BI-9000AT, 设定激光器功率为 15 mW, 测定温度为 $298 \pm 0.5 \text{ K}$, 入射光波长为 532 nm, 狭缝

为 100 μm ，散射角度为 90°。

配置 1 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LiCl、NaCl、KCl 溶液，过 0.45 μm 滤膜后将其作为母液配置不同浓度的电解质溶液用于胶体凝聚实验。依次往散射瓶中加入 1 mL 蒙脱石/5 mL 高岭石胶体悬液、超纯水、电解质母液，使得散射总体积为 10 mL，蒙脱石、高岭石胶体颗粒密度为 0.068 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、0.070 $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 。匀速上下颠倒散射瓶 6 次，使体系悬液混合均匀后，放入散射池连续测定 1 h。测定蒙脱石胶体凝聚过程时，设置 LiCl 电解质浓度为 20、30、40、50、60、70、80、100、120 和 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，NaCl 电解质浓度为 20、30、40、50、55、60、70、80 和 85 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，KCl 电解质浓度为 10、12、15、17、20、23、25、30 和 32 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。测定高岭石胶体凝聚过程时，设置 LiCl 电解质浓度为 30、50、70、100、120、150、200、250 和 300 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，NaCl 电解质浓度为 30、40、50、70、85、100、120、150 和 200 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，KCl 电解质浓度为 15、20、25、30、35、40、50、70、100、120 和 150 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

1.3 数据处理

基于 Jia 等^[15]建立的理论，采用动态光散射测定胶体凝聚过程中凝聚体的粒径随时间的变化，可以得到胶体凝聚的总体平均凝聚速率 (Total Average Agglomeration rate, 简称 TAA rate)，其计算公式为：

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

式中， $\tilde{v}_T(f_0)$ 为从 $t = 0$ 到任意时刻 $t = t_0$ 时间段内的总体平均凝聚速率， $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ； $\tilde{v}_T(t, f_0)$ 是 $t = 0$ 到任意 t 时刻的平均凝聚速率， $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$ ； f_0 为电解质的浓度， $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $D(t)$ 为 t 时刻的胶体颗粒的有效粒径， nm ； D_0 为颗粒的初始时的有效粒径， nm 。

临界聚沉浓度 (Critical Coagulation Concentration, 简称 CCC) 是判定胶体稳定性的重要参数，表示在一定时间内使一定量的分散胶体产生聚沉所需的最小电解质浓度^[16]。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。基于 Tian^[17]和 Li^[18]等的研究，凝聚过程中总体平均凝聚速率与活化能的关系式为：

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

式中， K 为常数。 $\Delta E(f_0)$ 是活化能， $\text{J}\cdot\text{mmol}^{-1}$ ； k 为 Boltzmann 常数， $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ； T 为绝对温度， K 。 $f_0 = \text{CCC}$ 时， $\Delta E(f_0) = 0$ ，所以：

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

将式 (3) 带入式 (2)，得到活化能的计算公式为：

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

2 结果

2.1 初始胶体颗粒粒径分布

图 1 所示为基于动态光散射技术测定得到的 K^+ -蒙脱石、 K^+ -高岭石胶体悬液的有效粒径以及胶体颗粒粒度分布。结果表明，蒙脱石胶体颗粒的有效粒径在 50 到 500 nm 的范围内，并集中分布于 160~200 nm，平均有效粒径为 178 nm；高岭石胶体颗粒的有效粒径在 50 到 500 nm 的范围内，并集中分布在 160~190 nm，平均有效粒径为 173 nm。说明在背景电解质 K^+ 浓度小于 $10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 条件下，蒙脱石和高岭石均是胶体多分散体系，其多分散度分别为 0.151、0.147。

2.2 Hofmeister 效应对矿物胶体凝聚中有效粒径的影响

图 2 为不同浓度的 LiCl、NaCl、KCl 电解质溶液中蒙脱石、高岭石胶体凝聚体有效粒径随时间的变化图。图中可见，加入电解质溶液后，蒙脱石凝聚体、高岭石凝聚体的有效粒径均表现出随时间增加而增大的趋势，这说明有胶体凝聚的发生。在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 三种电解质体系中，蒙脱石、高岭石凝聚体的有效粒径的变化均表现出显著的差异。例如，当给定电解质浓度为 30 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、凝聚时间分别为 30 min 和 60 min 时，LiCl、NaCl、KCl 体系中蒙脱石凝聚体的有效粒径分别为 756 nm、1 078 nm、2 000 nm 和 1 195 nm、1 646 nm、2 192 nm，高岭石凝聚体的有效粒径分别为 227 nm、342 nm、980 nm 和 263 nm、437 nm、1 307 nm，这表明给定相同凝聚时间时，凝聚体有效粒径在三种电解质作用下的变化序列为 $\text{LiCl} < \text{NaCl} < \text{KCl}$ ，说明三种碱金属阳离子对蒙脱石、高岭石胶体的聚沉能力为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 。

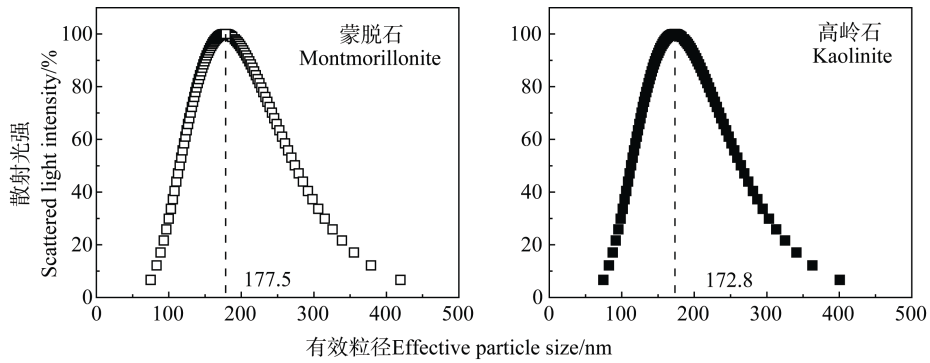


图 1 蒙脱石和高岭石胶体颗粒粒径分布

Fig. 1 Particle size distribution of montmorillonite and kaolinite colloidal particles

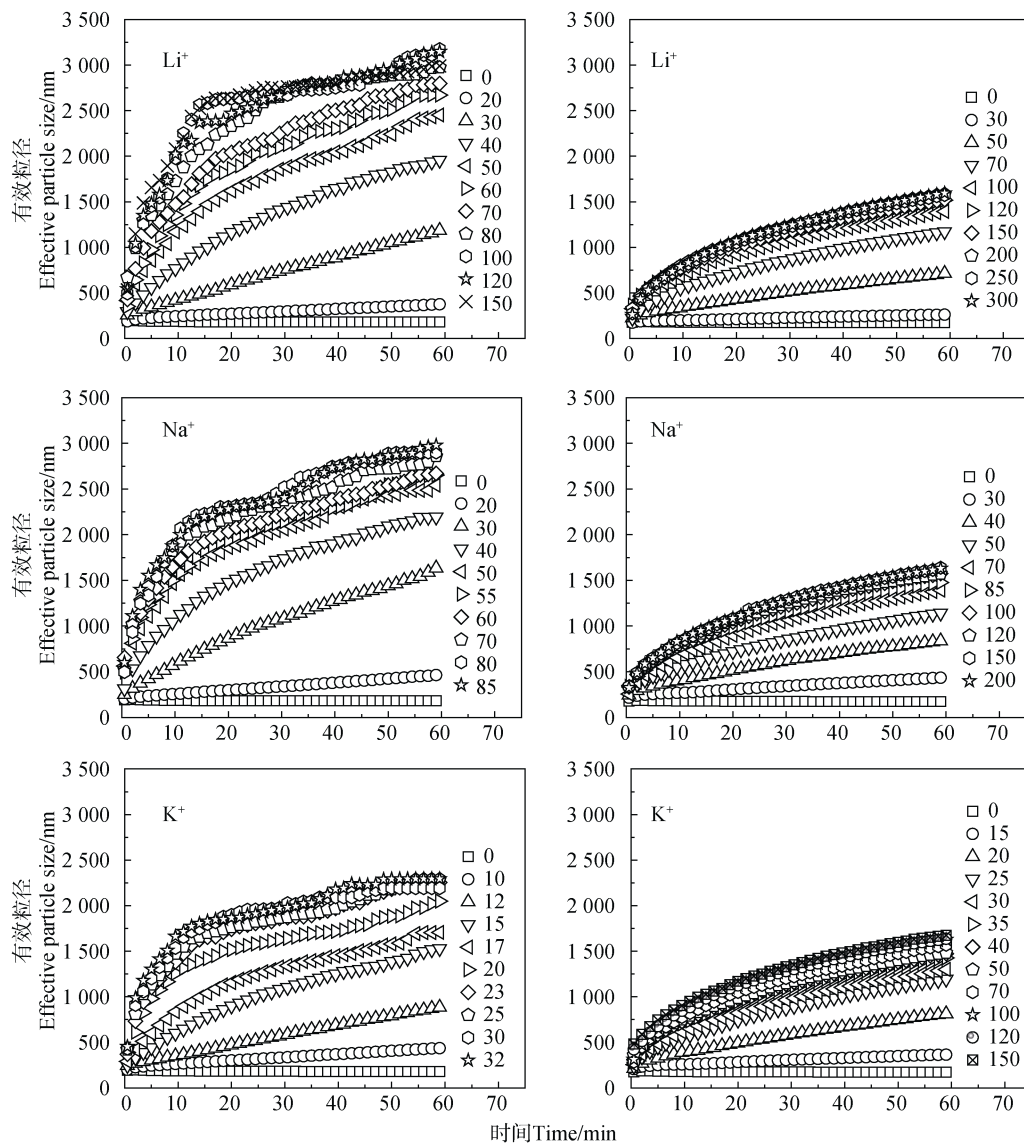


图 2 不同浓度 LiCl、NaCl 和 KCl 溶液中蒙脱石 (左) 和高岭石 (右) 胶体凝聚过程中颗粒有效粒径增长

Fig. 2 Growth of effective particle size of colloidal particles of montmorillonite (left) and kaolinite (right) in agglomeration in LiCl, NaCl and KCl solutions relative to concentration of the solution/ (mmol·L⁻¹)

2.3 Hofmeister 效应对总体平均凝聚速率和临界聚沉浓度的影响

一般而言,低电解质浓度条件下,凝聚体的有效粒径随时间的变化呈现出线性增长,意味着胶体凝聚为慢速的反应控制团簇凝聚(Reaction Limited Cluster Agglomeration, RLCA)机制;电解质浓度增大到一定值后,凝聚体的有效粒径随时间的变化呈现出幂函数增长,胶体凝聚表现为快速的扩散控制团簇凝聚(Diffusion Limited Cluster Agglomeration, DLCA)机制。并且,电解质浓度增加到一定值后,凝聚体有效粒径快速增长的曲线几乎重叠在一起,说明快速凝聚时的凝聚速率不受电解质浓度的影响。为了定量比较三种碱金属阳离子对矿物胶体凝聚的影响,根据图 2 数据计算了各电解质浓度条件下蒙脱石、高岭石胶体凝聚的总体平均凝聚速率,得到图 3 所示蒙脱石、高岭石胶体凝聚过程中总体平均凝聚速率随电解质浓度变化图。总体平均凝聚速率随电解质浓度变化表现为:低电解质浓度范围内 RLCA 机制控制下的线性增长,随后转为较高电解质浓度范围内 DLCA 机制控制下的趋于平稳阶段,其拟合方程如图 3 所示。在电解质浓度较低的 RLCA 阶段, LiCl、NaCl 和 KCl 三种体系中,蒙脱石胶体凝聚拟合直线的斜率分别为 1.747、2.340、6.067,高岭石胶体凝聚拟合直线的斜率分别为 0.465、0.591、1.636,两种矿物胶体的总体平均凝聚速率随电解质浓度增长的敏感性均表现出 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 的顺序。

RLCA 机制控制凝聚阶段,相同浓度的 LiCl、NaCl 和 KCl 体系中,高岭石、蒙脱石胶体凝聚的总体平均凝聚速率存在明显的差异。由图 3 可知,当电解质浓度为 $20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, LiCl、NaCl 和 KCl 三种体系中蒙脱石胶体凝聚的总体平均凝聚速率分别为 4.41、5.93、66.61 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, KCl 体系明显高于其他两种, NaCl 体系略高于 LiCl,但是差异并不明显。比较 LiCl、NaCl 两体系,当电解质浓度为 $50 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, LiCl、NaCl 体系中蒙脱石胶体凝聚的总体平均凝聚速率分别为 69.67、85.96 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, NaCl 体系显著高于 LiCl 体系,由此可见, Hofmeister 效应对蒙脱石胶体凝聚过程中总体平均凝聚速率的影响存在着 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 的序列。对于高岭石胶体而言,当电解质浓度为 $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, LiCl、NaCl

和 KCl 三种体系中胶体凝聚的总体平均凝聚速率分别为 1.90、7.28、32.43 $\text{nm}\cdot\text{min}^{-1}$, 差异显著。 Hofmeister 效应对高岭石胶体凝聚中总体平均凝聚速率的影响同样存在着 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 的顺序。

RLCA 机制与 DLCA 机制之间的转折点所对应的电解质浓度即为该体系的临界聚沉浓度。由图 3 可知,蒙脱石胶体在 LiCl、NaCl、KCl 溶液的 CCC 值分别为 81.8、57.6、21.8 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$,高岭石胶体在 LiCl、NaCl、KCl 溶液的 CCC 值分别为 113.9、85.8、34.6 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, CCC 值的大小均表现为 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$,随着离子半径的减小胶体颗粒凝聚的作用减弱,表明胶体悬液在三种电解质溶液中的稳定性强弱顺序为 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$,其 Hofmeister 效应增加顺序为: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 。

2.4 Hofmeister 效应对矿物胶体活化能的影响

根据图 3 中所获得的总体平均凝聚速率随电解质浓度变化的关系,得到蒙脱石、高岭石矿物胶体在三种电解质溶液中凝聚的活化能随电解质浓度变化的表达式如表 1 所示。

根据表 1,可得到蒙脱石、高岭石在不同电解质溶液作用下凝聚过程中的活化能随电解质溶液浓度变化曲线,如图 4 所示。图中可见,两种胶体凝聚过程中的活化能均随电解质浓度的增加而降低,且在低浓度条件下,活化能呈现急剧下降的趋势,浓度较高时缓慢下降。当电解质浓度低于 CCC 值时,蒙脱石胶体在 KCl 溶液中凝聚的活化能显著低于相同浓度下的 NaCl 和 LiCl 溶液。例如,当电解质浓度为 $25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,蒙脱石胶体在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 三种溶液中的活化能分别为 1.97 kT、1.43 kT、0 kT,表现出 $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$ 的趋势,高岭石胶体在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 三种溶液中的活化能分别为 2.94 kT、1.71 kT、0.49 kT,与蒙脱石表现出相同的趋势。

显然不同碱金属离子溶液中的蒙脱石、高岭石凝聚的总体平均凝聚速率和 CCC 值的变化可以很好地被活化能的变化规律所解释。 Li^+ 体系中,蒙脱石、高岭石胶体颗粒的凝聚速率最慢, CCC 值最高,这是因为 Li^+ 体系中蒙脱石、高岭石胶体颗粒凝聚的活化能最高。随着胶体颗粒凝聚的活化能由 Li^+ 到 Na^+ 、再到 K^+ 逐渐降低,胶体的凝聚速率逐渐增大,而 CCC 值逐渐降低。

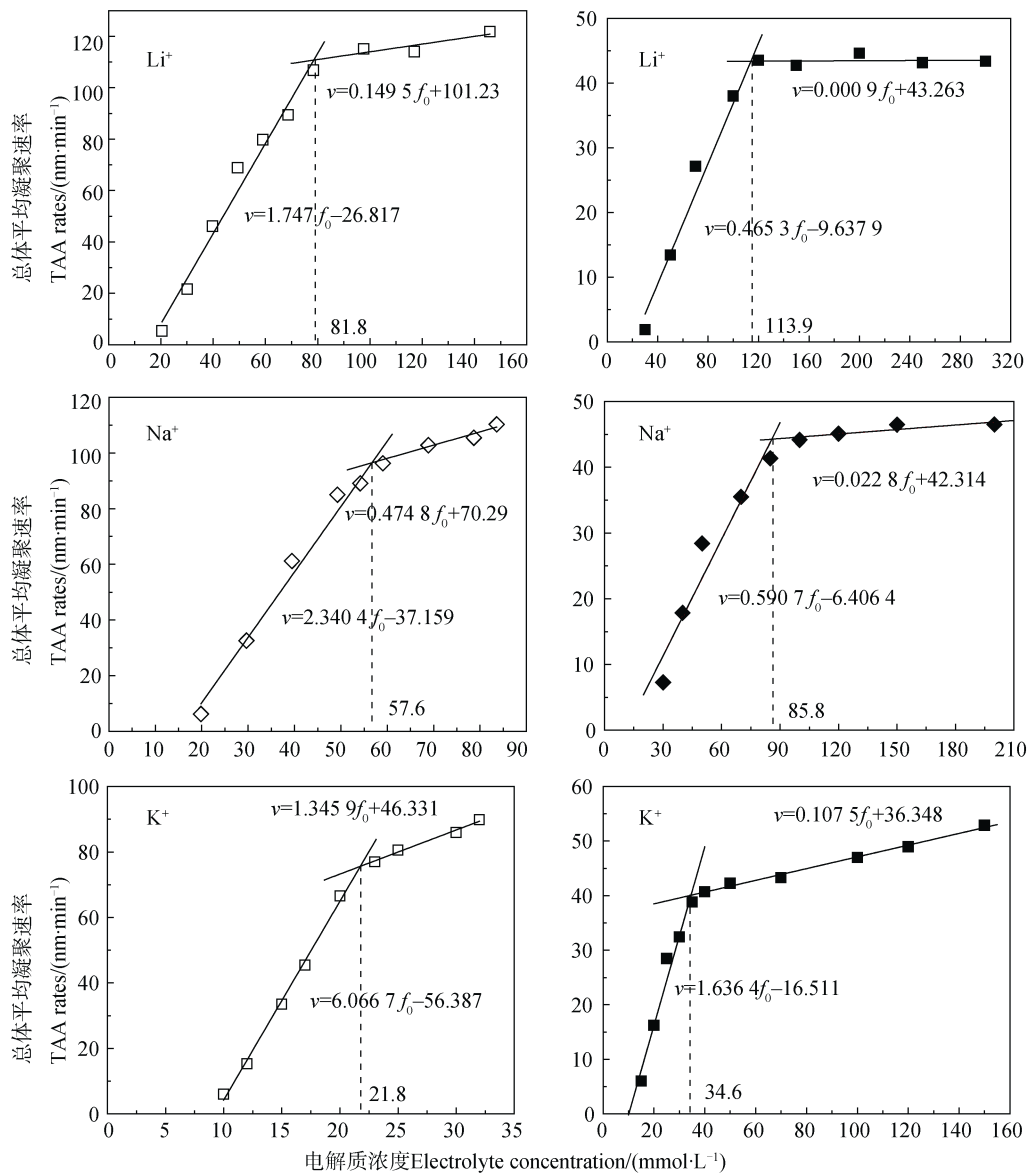


图 3 蒙脱石 (左) 和高岭石 (右) 胶体凝聚过程中总体平均凝聚速率随电解质浓度的变化

Fig. 3 Variation of TAA rate with electrolyte concentration in agglomeration of montmorillonite (left) and kaolinite (right)

表 1 蒙脱石和高岭石矿物胶体在三种电解质溶液中凝聚的活化能表达式

Table 1 Expressions of activation energy $\Delta E (f_0)$ for agglomeration of montmorillonite and kaolinite colloids relative to electrolyte solution

矿物种类	电解质溶液	临界聚沉浓度 (CCC)	$\Delta E (f_0)$
Type of mineral	Electrolyte solution	Critical coagulation concentration / (mmol·L ⁻¹)	($f_0 \leq \text{CCC}$)
蒙脱石 Montmorillonite	Li ⁺	81.8	$-kT \ln(0.015 f_0 - 0.236)$
	Na ⁺	57.6	$-kT \ln(0.023 f_0 - 0.366)$
	K ⁺	21.8	$-kT \ln(0.080 f_0 - 0.746)$
高岭石 Kaolinite	Li ⁺	113.9	$-kT \ln(0.011 f_0 - 0.222)$
	Na ⁺	85.8	$-kT \ln(0.013 f_0 - 0.145)$
	K ⁺	34.6	$-kT \ln(0.041 f_0 - 0.412)$

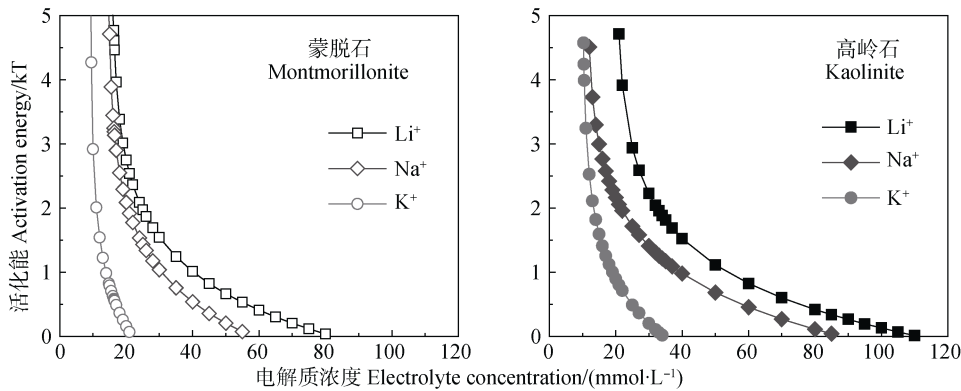


图4 蒙脱石和高岭石胶体凝聚中活化能随电解质浓度的变化

Fig. 4 Variation of activation energy with electrolyte concentration in agglomeration of montmorillonite and kaolinite colloids

3 讨论

关于胶体凝聚的研究,一般是基于经典 DLVO 理论和双电层理论,即范德华吸引力和扩散双电层排斥力的合力决定胶体的凝聚与分散^[5-6]。研究表明,悬液中离子浓度、价态、电性以及悬液 pH 等会显著影响到双电层排斥力,进而影响到胶体悬液的稳定性(凝聚或者分散)。比如,蒋丹烈等^[19]的研究表明,离子浓度的上升会加快氧化铁纳米颗粒聚集作用,且 DLVO 理论计算得到颗粒间的势能变化可以较好地解释和预测离子对纳米颗粒聚集作用的影响。李兵等^[20]研究发现胶体稳定性与 pH 显著相关,0.06 g·L⁻¹ 黄壤胶体在低离子强度下可短期内(30 min)保持相对稳定的 pH 范围在 4.0~12.0,而黄壤胶体能稳定 40 d 左右的 pH 范围变窄为 7.0~11.0。Tang 等^[21]测得 pH 为 7.0 和 9.0 时, TiO₂ 纳米颗粒的 ζ 电位在 Mg²⁺ 溶液中多为正值,而在 Na⁺ 溶液中为负值, Mg²⁺ 较 Na⁺ 具有更高的吸附能力和更强的屏蔽效应,导致颗粒间双电层排斥力降低而发生凝聚。然而, Wang 等^[22]的研究表明,在 pH 值 9.0 的情况下, Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺、Sr²⁺ 和 Ba²⁺ 对 Fe₃O₄ 磁性纳米颗粒凝聚和稳定的影响序列为 Na⁺ < Mg²⁺ < Ca²⁺ < Sr²⁺ < Ba²⁺, 同种价态离子间的差异显然是不能完全被 DLVO 理论所解释。很多学者致力于对 DLVO 理论进行参数校正。如: Ninham 和 Parsegian^[23] 否定了原有的固定表面电荷或表面电位的假设,对双电层中电荷进行了校准;随后, Ninham 和 Yaminsky^[24] 又发现,由于色散相互作用而产生的特殊离子吸附,即使在高盐浓度的带电界面上也能占主导地位,表明了色散力的重要性; Wu 等^[25] 研究

水相体系中悬浮颗粒稳定性时,在经典 DLVO 理论的基础上加入了 Lewis 酸碱相互作用分析,得到了较经典 DLVO 理论计算更准确的结果。然而,同价离子在胶体凝聚过程中引起的差异仍然不能得到合理的解释,Boström 等^[9]指出原因在于 DLVO 理论没有考虑到 Hofmeister 效应。

Hofmeister 效应广泛存在于物理、化学、生物等领域,如表面力^[26]、酶的活性^[27]、血红蛋白的凝聚^[28]、生物活性^[29]等,近年来土壤中的 Hofmeister 效应同样引起了重视。如 Yu 等^[30]研究了恒电荷土壤中 Li⁺、Na⁺、K⁺ 作用下土壤水分运动的 Hofmeister 效应,认为三种阳离子的不同极化率所导致的土壤电场的改变是产生差异的原因。本研究结果也表明, Li⁺、Na⁺、K⁺ 离子的 Hofmeister 效应对 1:1 型、2:1 型黏土矿物胶体凝聚过程中总体平均凝聚速率、CCC 及活化能均有显著影响。根据 Liu 等^[31] 和 Tian 等^[17] 的研究,带电颗粒表面对离子的选择性吸附以及带电颗粒相互作用中的 Hofmeister 效应,运用离子色散力、体积效应、水化作用以及诱导力均不能很好的解释。Citeau 等^[32] 的研究表明,永久电荷表面矿物颗粒的聚集由矿物表面电荷主导。采用联合分析测定法^[33],我们测得实验用蒙脱石、高岭石的比表面积分别为 480、57 m²·g⁻¹,蒙脱石、高岭石的表面电荷数量分别为 62.4、3.75 cmol(-)·kg⁻¹。因此,蒙脱石和高岭石的表面电荷密度分别为 0.1227、0.0583 C·m⁻²;根据 Gauss 定理,可得溶液中蒙脱石、高岭石颗粒表面电场强度分别为 1.73 × 10⁸、0.82 × 10⁸ V·m⁻¹。强电场作用下, Li⁺、Na⁺、K⁺ 的离子电子云构型发生改变(如图 5);并且, Li⁺、Na⁺、K⁺ 的外层电子层数越多(半径越大),中心原

子对电子云的束缚越小,越容易出现离子电子云的改变或偏转,进而导致不同离子处理的蒙脱石、高岭石颗粒的凝聚出现 Hofmeister 效应。本研究中,随着 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 离子半径的增加,中心原子对核外电子云的束缚能力依次减弱,其电子云构型发生偏转的大小表现出 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 的序列,这很好地解释了本研究的实验结果,蒙脱石、高岭石胶体凝聚过程中 Hofmeister 效应增加序列均为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 。

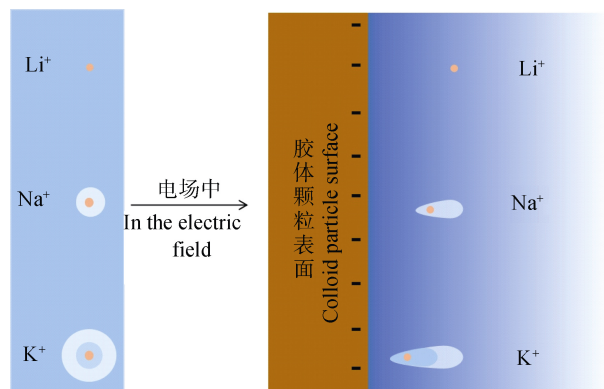


图 5 外电场中离子极化示意图

Fig. 5 Schematic diagram of ion polarization in the external electric field

Liu 等^[31]的研究表明,强外电场可急剧放大离子外层电子云偏转差异而产生强极化作用,即非经典极化作用。本研究中 2 : 1 型蒙脱石和 1 : 1 型高岭石在凝聚过程中 Hofmeister 效应的差异可能来源于两种黏土矿物表面电场强度不同。由 2.3 节分析可知,RLCA 机制下,蒙脱石胶体凝聚速率随电解质浓度变化的敏感程度显著高于高岭石;蒙脱石胶体在 LiCl 、 NaCl 、 KCl 溶液中凝聚的 CCC 值小于同体系高岭石胶体。由于蒙脱石胶体表面电场强度 ($1.73 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$) 显著高于同体系高岭石 ($0.82 \times 10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$),这就使得 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 的强极化能力在蒙脱石胶体体系中更显著;而离子极化作用越强,反之更显著降低表面电位,从而导致蒙脱石胶体颗粒凝聚的可能性大于高岭石。蒙脱石的活化能低于高岭石也应证了这一点。比较给定浓度下两种胶体的活化能,同一阳离子体系中表现出高岭石大于蒙脱石,验证了实验所得的总体平均凝聚速率与 CCC 的规律。因此 Hofmeister 效应在 2 : 1 型蒙脱石胶体中比 1 : 1 型高岭石更显著,同时进一步证明强外电场作用下的离子非经典极化作用是导致差异的根本原因。

4 结 论

对矿物胶体凝聚速率、临界聚沉浓度及凝聚活化能的定量表征证明,2 : 1 型蒙脱石和 1 : 1 型高岭石矿物胶体的凝聚中存在强烈的 Hofmeister 效应。蒙脱石和高岭石胶体在 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 体系中临界聚沉浓度分别是 81.8 、 57.6 、 $21.8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 113.9 、 85.8 、 $34.6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$;蒙脱石和高岭石胶体在 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 体系中凝聚的活化能分别为 1.97 kT 、 1.43 kT 、 0 kT 和 2.94 kT 、 1.71 kT 、 0.49 kT ,表明蒙脱石、高岭石胶体凝聚中 Hofmeister 效应的序列均为 $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+$ 。蒙脱石、高岭石胶体凝聚中 Hofmeister 效应的对比分析表明,Hofmeister 效应主要来源于强外电场中离子的非经典极化作用。

参考文献 (References)

- [1] Hseung Y, Xu J Q, Chen J F. Soil colloid: The material basis of soil colloid. Beijing: Science Press, 1983. [熊毅,许冀泉,陈家坊.土壤胶体:土壤胶体的物质基础.北京:科学出版社,1983.]
- [2] Liu Z D, Hong Z N, Li J Y, et al. Interactions between *Escherichia coli* and the colloids of three variable charge soils and their effects on soil surface charge properties. Geomicrobiology Journal, 2015, 32 (6): 511—520.
- [3] Zhou Q, Jiang J, Xu R K. Adsorption of $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ and $\text{Cd}(\text{II})$ on colloidal and non-colloidal particles in two red soils. Acta Pedologica Sinica, 2018, 55 (1): 131—138. [周琴,姜军,徐仁扣. $\text{Cu}(\text{II})$ 、 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 在红壤胶体和非胶体颗粒上吸附的比较.土壤学报,2018,55(1):131—138.]
- [4] Ding W Q, He J H, Liu X M, et al. Effect of organic matter on aggregation of soil colloidal particles in water bodies of Three Gorge Reservoir region. Journal of Soil and Water Conservation, 2017, 31 (4): 166—171. [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.水土保持学报,2017,31(4):166—171.]
- [5] Derjaguin B, Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. Progress in Surface Science, 1993, 43: 30-59.
- [6] Verwey E J W, Overbeek J T G. Theory of the stability of lyophobic colloids. Journal of Colloid Science, 1955, 10 (2): 224—225.
- [7] Huang B, Wang J L, Nie Y. Study on sedimentation characteristics of kaolinite based on Multiple Scattering Light Theory. Coal Science and Technology, 2016, 44

- (11): 184—188. [黄波, 王积禄, 聂瑶. 基于多重散射光理论的高岭石沉降特性研究. 煤炭科学技术, 2016, 44 (11): 184—188.]
- [8] Gao X D, Xu Y D, Zhang G C, et al. Effects of Cu^{2+} and Zn^{2+} polarization by electric fields on the colloid aggregation of black soil. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37 (3): 440—447. [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. 农业环境科学学报, 2018, 37 (3): 440—447.]
- [9] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Specific ion effects: Why DLVO theory fails for biology and colloid systems. *Physical Review Letters*, 2001, 87(16): 168103. DOI: 10.1103/PhysRevLett.87.168103.
- [10] Hu F N, Li H, Liu X M, et al. Quantitative characterization of non-classic polarization of cations on clay aggregate stability. *PLoS One*, 2015, 10 (4): e0122460. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0122460>.
- [11] Gao X D, Li H, Tian R, et al. Quantitative characterization of specific ion effects using an effective charge number based on the gouy-chapman model. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30 (12): 2272—2282. [高晓丹, 李航, 田锐, 等. 利用基于 Gouy-Chapman 模型的离子有效电荷定量表征离子特异性效应. 物理化学学报, 2014, 30 (12): 2272—2282.]
- [12] Liu T L, Zhou S G, Sun C X, et al. A method of separation and purification of soil colloid, CN 201010115726. 2011-05-18. [刘婷琳, 周顺桂, 孙翠香, 等. 一种土壤胶体分离提纯的方法, CN 201010115726. 2011-05-18.]
- [13] Shen J, Zheng G, Li M C, et al. Particle sizing in polydisperse system with Photon Correlation Spectroscopy. *Optical Instruments*, 2003, 25 (4): 3—6. [申晋, 郑刚, 李孟超, 等. 用光子相关光谱法测量多分散颗粒系的颗粒粒度分布. 光学仪器, 2003, 25(4): 3—6.]
- [14] Jia M Y, Zhu H L, Li H. Application of light scattering technology in study on interactions between soil colloidal particles in suspension. *Acta Pedologica Sinica*, 2010, 47 (2): 253—261. [贾明云, 朱华铃, 李航. 光散射技术在土壤胶体颗粒相互作用研究中的应用. 土壤学报, 2010, 47 (2): 253—261.]
- [15] 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. *Journal of Soils and Sediments*, 2013, 13 (2): 325—335.
- [16] Hu Q Y, Lan Y Q, Xue J H. Factors affecting the stability of soil colloids. *Soils*, 1996, 28 (6): 290—294. [胡琼英, 兰叶青, 薛家骅. 土壤胶体稳定性影响因素. 土壤, 1996, 28 (6): 290—294.]
- [17] Tian R, Yang G, Li H, et al. Activation energies of colloidal particle aggregation: Towards a quantitative characterization of specific ion effects. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(19): 8828—8836.
- [18] Li Q Y, Tang Y, He X H, et al. Approach to theoretical estimation of the activation energy of particle aggregation taking ionic nonclassic polarization into account. *AIP Advances*, 2015, 5 (10): 107218. <https://doi.org/10.1063/1.4934594>.
- [19] Jiang D L, Hu X L, Wang R, et al. Influence of ions on the aggregation behavior of hematite nanoparticle in aqueous system. *China Environmental Science*, 2014, 34 (10): 2545—2550. [蒋丹烈, 胡霞林, 王锐, 等. 离子对氧化铁纳米颗粒水中聚集作用的影响. 中国环境科学, 2014, 34 (10): 2545—2550.]
- [20] Li B, Li H, Zhu H L, et al. Dynamic light scattering of aggregation of colloids in yellow earth different in pH. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50 (1): 89—95. [李兵, 李航, 朱华玲, 等. 不同 pH 条件下黄壤胶体凝聚的动态光散射研究. 土壤学报, 2013, 50 (1): 89—95.]
- [21] Tang Z, Cheng T. Stability and aggregation of nanoscale titanium dioxide particle (nTiO_2): Effect of cation valence, humic acid, and clay colloids. *Chemosphere*, 2018, 192: 51—58.
- [22] Wang H, Zhao X L, Han X J, et al. Effects of monovalent and divalent metal cations on the aggregation and suspension of Fe_3O_4 magnetic nanoparticles in aqueous solution. *Science of the Total Environment*, 2017, 586: 817—826.
- [23] Ninham B W, Parsegian V. Electrostatic potential between surfaces bearing ionizable groups in ionic equilibrium with physiologic saline solution. *Journal of Theoretical Biology*, 1971, 31 (3): 405—428.
- [24] Ninham B W, Yaminsky V. Ion binding and ion specificity: The hofmeister effect and Onsager and Lifshitz theories. *Langmuir*, 1997, 13 (7): 2097—2108.
- [25] Wu W, Giese R F, van Oss C J. Stability versus flocculation of particle suspensions in water—correlation with the extended DLVO approach for aqueous systems, compared with classical DLVO theory. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 1999, 14: 47—55.
- [26] Ninham B W, Pashley R M, Nostro P L. Surface forces: Changing concepts and complexity with dissolved gas, bubbles, salt and heat. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2017, 27: 25—32.
- [27] Pinna M C, Salis A, Monduzzi M, et al. Hofmeister series: The hydrolytic activity of *Aspergillus niger* Lipase depends on specific anion effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109 (12): 5406—5408.
- [28] Medda L, Carucci C, Parsons D F, et al. Specific cation effects on hemoglobin aggregation below and at physiological salt concentration. *Langmuir*, 2013, 29 (49): 15350—15358.
- [29] Lo Nostro P, Ninham B W, Carretti E, et al. Specific

- anion effects in *Artemia salina*. *Chemosphere*, 2015, 135: 335—340.
- [30] Yu Z H, Liu X M, Xu C Y, et al. Specific ion effects on soil water movement. *Soil & Tillage Research*, 2016, 161: 63—70.
- [31] Liu X M, Li H, Li R, et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions: General origin of Hofmeister effects. *Scientific Reports*, 2015, 4: 5047. <https://doi.org/10.1038/srep05047>.
- [32] Citeau L, Gaboriaud F, Elsass F, et al. Investigation of physico-chemical features of soil colloidal suspensions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 287 (1/2/3): 94—105.
- [33] Liu X M. Cation exchange equilibrium in soil: Electric field, quantum fluctuation of ion outer electrons as well their coupling effects. Chongqing: Southwest University, 2014. [刘新敏. 土壤离子交换平衡: 电场、量子涨落及其耦合作用. 重庆: 西南大学, 2014.]

(责任编辑: 卢 萍)