

DOI: 10.11766/trxb202007090378

朱晔玮, 刘新敏, 李睿, 李航. 基于 Gouy-Chapman 理论估算碱金属离子在 Cu^{2+} -蒙脱石表面 Hofmeister 能[J]. 土壤学报, 2022, 59 (2): 498–508.

ZHU Yewei, LIU Xinmin, LI Rui, LI Hang. Estimation of Hofmeister Energy of Alkali Metal Ions on Cu^{2+} -Montmorillonite Surface Based on the Gouy-Chapman Theory[J]. Acta Pedologica Sinica, 2022, 59 (2): 498–508.

基于 Gouy-Chapman 理论估算碱金属离子在 Cu^{2+} -蒙脱石表面 Hofmeister 能*

朱晔玮, 刘新敏, 李睿[†], 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: Hofmeister 效应在离子交换吸附过程中具有重要的科学意义。本研究基于 Gouy-Chapman 理论研究三种碱金属阳离子 (Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+) 在 Cu^{2+} -蒙脱石饱和样表面吸附过程的 Hofmeister 效应, 进一步计算了离子-表面 Hofmeister 能以及表观电荷系数。研究发现: (1) Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 在 Cu^{2+} -蒙脱石表面的吸附均表现为弱静电力作用下的一级动力学过程, 平均吸附速率以及平衡吸附量均表现出明显的 Hofmeister 效应, 呈现出 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 的趋势; (2) Hofmeister 能随着电解质浓度的降低而增加, 在 Cs^+ -黏土矿物相互作用中, Hofmeister 能为主要贡献者, 在 K^+/Na^+ -黏土矿物相互作用中, 经典库伦能为主要贡献者; (3) 非经典极化作用显著增大了离子的表观电荷系数, Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的表观电荷系数分别从标准的+1 值增加为 +1.14、+1.76 和+2.78。本研究明确了 Hofmeister 效应主要来源于离子的非经典极化作用引起的离子与表面相互作用能的差异, 为阐明土壤这一特殊体系的界面反应机制提供了新的思路。

关键词: 离子吸附; 离子-表面 Hofmeister 能; Hofmeister 效应; 蒙脱石

中图分类号: S153.3 文献标志码: A

Estimation of Hofmeister Energy of Alkali Metal Ions on Cu^{2+} -Montmorillonite Surface Based on the Gouy-Chapman Theory

ZHU Yewei, LIU Xinmin, LI Rui[†], LI Hang

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

Abstract: [Objective] Hofmeister effects can be seen everywhere, and usually manifested as difference in behavior of covalent ions in solution. Hofmeister effects exist universally in physical, chemical and biological processes, playing an important role in interface interaction. Also, Hofmeister effects are of great scientific significance to ion exchange/adsorption process. The purpose

* 国家自然科学基金项目 (41530855, 41877026) 和重庆市自然科学基金项目 (cstc2019jcyj-msxmX0332) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41530855, 41877026) and the Natural Science Foundation of Chongqing, China (No. cstc2019jcyj-msxmX0332)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lirui02282005@126.com

作者简介: 朱晔玮 (1993—), 女, 安徽合肥人, 硕士研究生, 主要从事土壤表面电化学研究。E-mail: 472594129@qq.com

收稿日期: 2020-07-09; 收到修改稿日期: 2020-08-26; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2021-10-27

of this paper is to compare Hofmeister effects on the adsorption processes of three kinds of alkali metal cations (Na^+ , K^+ , Cs^+) on saturated surface of Cu^{2+} montmorillonite and to analyze sources of the Hofmeister effects. 【Method】An ion adsorption kinetics experiment was carried out using the constant current method to compare the three alkali metal cations (Na^+ , K^+ , Cs^+) in adsorption on Cu^{2+} -montmorillonite surface. The experiment was designed to have the temperature fixed at 298 K, and the binary mixed electrolyte solution composed of $\text{XNO}_3 + \text{LiNO}_3$, where X stands for Cs, Na or K. The two electrolytes in the mixed solution was equal in concentration, 0.0001, 0.001 or 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. In the end, ion-surface Hofmeister energies and apparent charge coefficients were worked out in line with the Gouy-Chapman theory. 【Result】(1) The adsorption of Na^+ , K^+ and Cs^+ on the surface of Cu^{2+} -montmorillonite showed a first-order kinetic process under a weak electrostatic force, with average adsorption rate and equilibrium adsorption demonstrating obvious Hofmeister effects in an order of $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$. For example, when the electrolyte was 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ in concentration, the average adsorption rate of Na^+ , K^+ and Cs^+ on the surface of Cu^{2+} -montmorillonite reached 4.48, 8.68 and 11.74 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ respectively, and the equilibrium adsorption did 129.17, 341.11 and 911.47 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ respectively in amount within 27 minutes. (2) Hofmeister energy increased with decreasing electrolyte concentration. On the surface of Cs^+ -clay mineral, Hofmeister energy was the main contributor of the interaction, while on the surface of K^+/Na^+ -clay mineral, classical Coulomb energy was. When the electrolyte concentration was 0.0001, 0.001 and 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the ratio of $w_{\text{Hi}}(0)/w_{\text{Ti}}(0)$ of Cs^+ was 67.00, 65.71 and 58.00%; that of K^+ 44.24, 43.36 and 42.19%; and that of Na^+ 17.88, 9.29 and 8.82%, respectively. (3) Effective charge coefficient decreased with increasing electrolyte concentration. This is because increased electrolyte concentration compresses the electric double layer, thus enhancing its capability of shielding the electric field, and leading to decrease of the electric field in the diffusion layer in intensity, which eventually weakens polarization of the adsorbed ions and reduces effective charge coefficients. The non-classical polarization significantly amplified apparent charge coefficient of the ions. The apparent charge coefficients of Cs^+ , K^+ , Na^+ worked out in this experiment under the condition of the electrolyte concentration being 0.0001, 0.001, 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ followed the sequence of $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$ in Hofmeister effect. Apparent charge coefficient of Na^+ , K^+ and Cs^+ increased from the standard +1 value to +1.14, +1.76 and +2.78, respectively. 【Conclusion】This study clearly demonstrates that the Hofmeister effects originate mainly from the difference in ion-surface interaction energy between the ions caused by their non-classical polarization. And all the findings in this study provides a new idea for elucidating the mechanisms of interface reactions in such a unique system as soil.

Key words: Ion adsorption; Ion-surface Hofmeister energy; Hofmeister effects; Montmorillonite

Hofmeister 效应随处可见, 其通常表现为溶液中同价离子的行为差异^[1]。Hofmeister 效应普遍存在于物理化学和生物学过程中, 在界面相互作用中扮演着重要角色^[2-8]。研究表明, Hofmeister 效应对土壤胶体凝聚^[9]、土壤团聚体稳定性^[10]以及土壤水分运动^[11]等有着深刻的影响, 进而影响并控制了土壤中养分元素的保存、水土流失以及污染物的循环等过程。Du 等^[12]在碱金属离子交换 K^+ -蒙脱石研究中发现, 碱金属离子的吸附量呈现 $\text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 的顺序, 阳离子的吸附活化能顺序为 $\text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$; 通过研究 Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 在黄壤颗粒表面交换吸附的特征, 吴英博等^[13]发现 Li^+ 、 Na^+ 、 Cs^+ 三种离子在扩散层中的扩散距离表现出一定的差异, 并且 Stern 电位、电荷密度和电场强度均呈现出 Hofmeister 效应。Zhang 等^[14]在探究溶菌酶的浊点温度与盐浓度

的关系中发现, 在低的盐浓度条件下, 阴离子的相对有效性 Hofmeister 序列为: $\text{ClO}_4^- > \text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$; 在较高的盐浓度下, 阴离子的 Hofmeister 序列为: $\text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_4^- > \text{I}^- > \text{SCN}^-$ 。

目前, 人们有关于 Hofmeister 效应产生的原因多用离子的水化作用^[15-16]和离子的色散力^[17-18]来解释。这两种作用在电解质浓度较高时有显著影响, 这是因为当电解质浓度较高时, 体系中离子间距减小, 离子的水合作用变得重要, 另一方面, 高浓度的电解质使得胶体颗粒周围的静电场被屏蔽, 离子受到的静电力减弱, 色散力作用显著增加。离子的水化作用和色散力作用随着电解质浓度的降低, 对于 Hofmeister 效应的影响将逐渐减弱^[15-18]。Liu^[19]和 Tian^[20]等的研究发现, 在黏土矿物体系中, 随着

电解质浓度的降低, Hofmeister 效应不但不会减弱, 反而逐渐增强, 那么, 在低电解质浓度条件下, Hofmeister 效应产生的原因是什么呢?

黏土矿物表面带有大量电荷, 这些电荷可在其表面形成强电场, 土壤固液界面附近的吸附态离子, 在强电场影响下, 其核外电子的量子涨落被急剧放大, 并引起离子的强烈极化, 即离子非经典极化作用^[19]。Liu 等^[19]利用离子非经典极化作用来解释低电解质浓度下的 Hofmeister 效应。非经典极化作用的发生使得离子产生了额外的附加能量^[19, 21], Du 等^[22]定义此种超额能量为“Hofmeister 能”, 并基于 Gouy-Chapman 理论估算出 Na^+ 、 Cs^+ 在 K^+ -蒙脱石表面的总吸附能以及 Hofmeister 能对总吸附能的贡献。潘小丽等^[23]研究碱金属离子在 Cu^{2+} -蒙脱石表面的吸附动力学时, 计算出体系的活化能, 利用活化能的差异解释离子吸附反应的 Hofmeister 效应。本研究仍以蒙脱石为研究对象, 采用恒流法^[24]进行离子吸附实验, 比较三种碱金属阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 在 Cu^{2+} -蒙脱石表面吸附的差异性, 并基于 Gouy-Chapmann 理论估算碱金属离子在 Cu^{2+} -蒙脱石表面的 Hofmeister 能, 区分 Hofmeister 能和库伦相互作用能, 以此分析碱金属离子在不同类型离子饱和的蒙脱石表面相互作用能的差异性。

1 材料与方法

1.1 供试材料

试验选用蒙脱石(内蒙古)为原材料, 将其制成 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 饱和蒙脱石。取 50 g 蒙脱石加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液 1 L, 恒温震荡 24 h, 离心, 去除上清液, 重复操作 3 次, 再用超纯水清洗样品 3 次。将所得样品置于 343 K 温度下烘干, 过 0.25 mm 筛备用。测得蒙脱石的比表面积为 $725 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 表面电荷数量为 $115 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

1.2 离子吸附动力学实验

离子吸附动力学实验采用恒流法^[24]进行。实验温度 298 K, 混合电解质溶液组成为 $\text{XNO}_3 + \text{LiNO}_3$, 其中 $\text{X} = \text{Cs}$ 、 Na 、 K , 因为 Li^+ 的 Hofmeister 能近似为零, 所以设置 LiNO_3 为背景电解质。混合溶液中两种电解质浓度相等, 为阐明低电解质浓度条件下离子吸附行为差异, 将电解质浓度设置为 0.0001、

0.001 和 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。称取约 0.5 g 的 Cu^{2+} -蒙脱石饱和样, 平铺于垫有滤纸的交换柱, 平铺时, 样品层尽可能薄, 饱和样的实际重量在实验结束后, 烘干测得, 将 $\text{XNO}_3 + \text{LiNO}_3$ ($\text{X} = \text{Cs}$ 、 Na 、 K) 溶液以恒定流速 ($1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) 通过样品, 由于低电解质浓度条件下, 离子交换时间较长, 所以将时间间隔设置为 10、5 和 3 min, 用自动部分收集器 (DBS-100, 上海) 收集从样品中流出的流出液, 用火焰光度计 (AP1401 型, 上海) 测得流出液中 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的浓度, 通过差减法获得交换液质量, 最后计算出各阳离子的吸附量。

1.3 数据处理

Li 等^[25-27]研究发现, 考虑土壤表面静电场的作用后, 当离子与带电颗粒表面存在强作用力吸附时, 其吸附过程将表现出零级动力学特征:

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_0 N(t)^0 \quad (1)$$

式中, $N(t)$ 表示 t 时刻的离子吸附量, k_0 表示零级速率常数。

当离子与带电颗粒表面存在弱静电力作用下的吸附时, 其吸附过程将表现出一级动力学特征:

$$\frac{dN(t)}{dt} = k_1 \left[1 - \frac{N(t)}{N_{\text{eq}}} \right] \quad (2)$$

式中, k_1 表示一级速率常数。

研究发现, Hofmeister 效应的发生总是伴随着离子-表面能量的变化^[28-32], 定义“Hofmeister 能”为由 Hofmeister 效应引起的离子-表面间相互作用能的变化。离子-表面间相互作用总能可表示为:

$$w_{\text{T}}(x) = w_{\text{C}}(x) + w_{\text{H}}(x) \quad (3)$$

式中, $w_{\text{T}}(x)$ 表示离子与土壤颗粒表面相距 x 处的总能, $w_{\text{C}}(x)$ 和 $w_{\text{H}}(x)$ 分别表示相应的库伦相互作用能和 Hofmeister 能。

式 (3) 可以改写成:

$$w_{\text{T}}(x) = ZF\varphi(x) + w_{\text{H}}(x) = \gamma ZF\varphi(x) \quad (4)$$

其中 $\gamma = 1 + \frac{w_{\text{H}}(x)}{ZF\varphi(x)} = 1 + \frac{w_{\text{H}}(x)}{w_{\text{C}}(x)}$ 。

式中, γ 为离子的表观电荷系数, Z 为离子化合价, F 为法拉第常数, $\varphi(x)$ 为位于 x 处的电势。当 $x \rightarrow 0$ 时, 则有

$$\gamma \approx 1 + \frac{w_{\text{H}}(0)}{ZF\varphi(0)} = 1 + \frac{w_{\text{H}}(0)}{w_{\text{C}}(0)} \quad (5)$$

式中, $w_{\text{C}}(0)$ 和 $w_{\text{H}}(0)$ 分别表示位于 $x=0$ 处的库伦相互作用能和 Hofmeister 能。

Gouy 和 Chapman 求解 Poisson-Boltzmann 方程得到了对称电解质体系中的解析解^[33]:

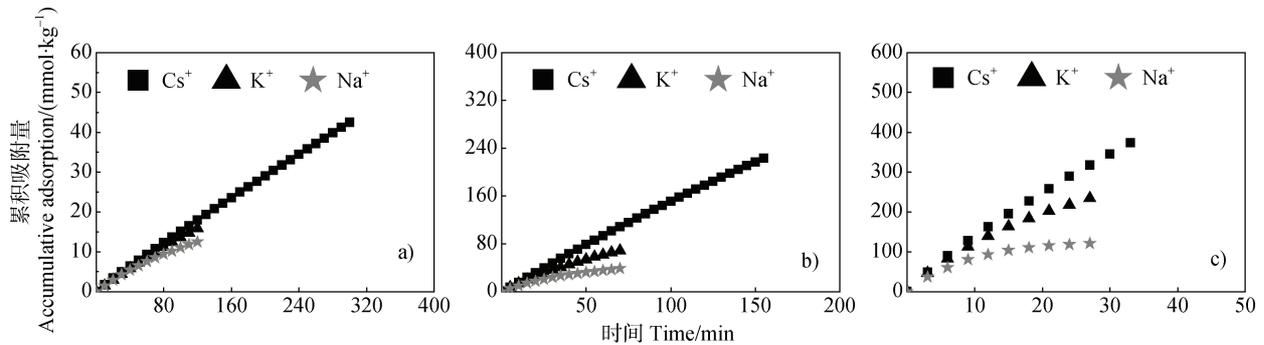
$$\varphi(x) = \frac{4RT}{ZF} \tanh^{-1}(\lambda_i e^{-\kappa x}) \quad (6)$$

Du 等^[22]基于 Gouy-Chapman 理论, 得出 $w_{\text{T}}(x)$ 的计算方程式:

$$w_{\text{T}i}(0) = 2RT \ln \left[\frac{2a_{i0}S}{\kappa N_{i(\text{eq})}} \right] \quad (7)$$

$\text{Li}^{[34]}$ 和 $\text{Li}^{[35]}$ 等通过实验分别得到 $\gamma_{\text{Na}}(0) \approx 1.18$, $\gamma_{\text{Li}}(0) / \gamma_{\text{Na}}(0) \approx 0.901$, 因此, 在蒙脱石分散体系中有 $\gamma_{\text{Li}}(0) = 1.06 \approx 1$, Li^+ 可以作为参照阳离子 ($w_{\text{HLi}}(0) = 0$), 用来估算体系中其他离子的 Hofmeister 能量。根据 Li^+ 的吸附, 可以得到库伦相互作用能:

$$w_{\text{C}}(0) \approx 2RT \ln \left[\frac{2a_{\text{Li}0}S}{\kappa N_{\text{Li}(\text{eq})}} \right] \quad (8)$$



a) $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cs^+ , K^+ , Na^+ ; b) $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cs^+ , K^+ , Na^+ ; c) $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cs^+ , K^+ , Na^+ .

图 1 Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+ 在 Cu^{2+} -蒙脱石表面累积吸附量随时间的变化

Fig. 1 Variation of the accumulative adsorption of Cs^+ , K^+ and Na^+ on the surface of Cu^{2+} -montmorillonite with time

式中, $a_{\text{Li}0}$ 和 $N_{\text{Li}(\text{eq})}$ 分别表示 Li^+ 在主体溶液中的平衡活度和 Li^+ 的平衡吸附量。

开展 i^+ 与 Li^+ 的共同吸附实验分别获得 i^+ 与 Li^+ 平衡吸附量, 根据式 (7) 和式 (8) 可以计算出阳离子 i 的 Hofmeister 能量。

$$w_{\text{Hi}}(x) = w_{\text{Ti}}(x) - w_{\text{C}}(x) = 4RT \left[\tanh^{-1}(\lambda_i e^{-\kappa x}) - \tanh^{-1}(\lambda_0 e^{-\kappa x}) \right] \quad (9)$$

其中

$$\lambda_i = \tanh \left[\frac{w_{\text{Ti}}(0)}{4RT} \right] \text{ 和 } \lambda_0 = \tanh \left[\frac{w_{\text{C}}(0)}{4RT} \right] \quad (10)$$

式中, $w_{\text{Ti}}(x)$ 为 i^+ 与土壤颗粒表面相距 x 处的总能, $w_{\text{Hi}}(x)$ 和 $w_{\text{C}}(x)$ 分别表示 i^+ 在位于同样位置处的 Hofmeister 能和库伦能。

2 结果与讨论

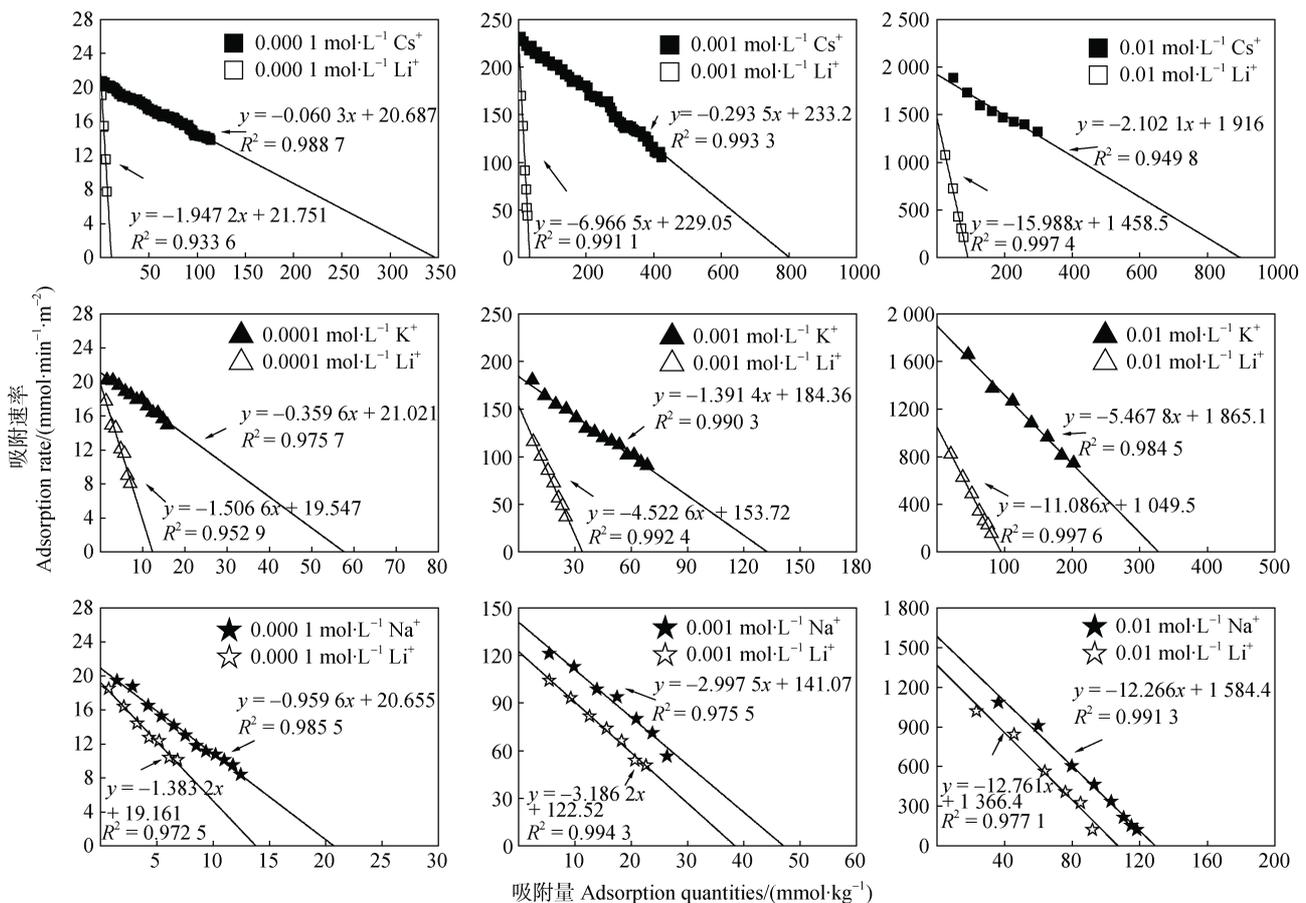
2.1 Hofmeister 效应对离子吸附动力学的影响

不同体系中的 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的累积吸附量随时间的变化如图 1 所示。可以看出, 在同一体系中, 相同时间段内, 各离子的累积吸附量均不相同, 且离子吸附速率表现出明显的 Hofmeister 效应, 呈现出 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 的趋势。例如, 在电解质浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 在 27 分钟内的平均吸附速率分别为 4.48 、 8.68 和 $11.74 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 。

将式 (1) 和式 (2) 写成差分形式, 利用动力学实验数据作图, 得到离子吸附速率 $dN_i(t)/dt$ 和

累积吸附量 $N_i(t)$ 之间的关系, 如图 2 所示: (1) 不同浓度条件下的碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 在交换 Cu^{2+} 时均呈现出一级动力学特征, 说明 Cu^{2+} -蒙脱石表面对该条件下碱金属离子 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的吸附为弱静电力作用下的吸附; Du 等^[22]利用 $\text{NaNO}_3 + \text{LiNO}_3$ 和 $\text{CsNO}_3 + \text{LiNO}_3$ 在 K^+ -蒙脱石表面的吸附动力学研究发现, 在电解质浓度为 0.0001、0.001、0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Cs^+ 在交换 K^+ 前期为强静电力作用下的零级动力学过程, 一段时间后, 转为弱静电力作用下一级动力学的过程。理论上, 由于 Cu^{2+} 等高价离子屏蔽土壤电场的能力强于 K^+ 等一价离子, 所以一价离子制作的饱和样相较于二价离子制作的饱和样, 更易于在土壤颗粒表面形成负位能区,

导致离子吸附的零级动力学过程更加容易出现^[36], 所以本研究中, Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 在 Cu^{2+} -蒙脱石表面下的吸附均未表现出零级动力学特征; (2) 根据图 2 得到的吸附动力学参数如表 1 所示, 表 1 中 Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 平衡吸附量表现出明显的 Hofmeister 效应, 呈现出 $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Cs}^+$ 的趋势。例如, 在电解质浓度为 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, Na^+ 、 K^+ 、 Cs^+ 的平衡吸附量分别为 129.17、341.11、911.47 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; (3) 不同电解质类型条件下 Li^+ 的平衡吸附量存在差异, 在电解质浓度相等的条件下, 依次表现为: $\text{Li}^+ (\text{Na}^+ + \text{Li}^+) > \text{Li}^+ (\text{K}^+ + \text{Li}^+) > \text{Li}^+ (\text{Cs}^+ + \text{Li}^+)$ 。例如, 在电解质浓度为 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $(\text{Na}^+ + \text{Li}^+) / \text{Cu}^{2+}$ 、 $(\text{K}^+ + \text{Li}^+) / \text{Cu}^{2+}$ 、 $(\text{Cs}^+ + \text{Li}^+) / \text{Cu}^{2+}$ 交换体系中 Li^+ 的



$10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cs}^+$ (K^+ 、 Na^+) + $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Li}^+$ (左 Left); $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cs}^+$ (K^+ 、 Na^+) + $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Li}^+$ (中 Middle); $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cs}^+$ (K^+ 、 Na^+) + $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Li}^+$ (右 Right)

图 2 不同浓度 Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 在 Cu^{2+} -蒙脱石表面的吸附动力学关系曲线

Fig. 2 The adsorption kinetics relationship curves of Cs^+ 、 K^+ 、 Na^+ and Li^+ on the surface of Cu^{2+} -montmorillonite relative to electrolyte concentration

表 1 离子吸附速率方程的相关参数

Table 1 Relevant parameters in the ion adsorption rate equation

饱和样类型	电解质类型	电解质浓度	速率方程斜率	动力学吸附速率	离子平衡吸附量
Saturated sample	Electrolyte type	$f_{i0}/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$\pi^2 D_{pi}/4 l^2 S$	$10^8 k_f/(\text{mmol}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{m}^{-2})$	$N_i(\text{eq})/(\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1})$
Cu^{2+} -蒙脱石 Cu^{2+} -Montmorillonite	Cs^+/Li^+	$1\times 10^{-2} \text{ Cs}+1\times 10^{-2} \text{ Li}$	-2.10/-15.99	1 916.0/1 458.5	911.47/91.22
		$1\times 10^{-3} \text{ Cs}+1\times 10^{-3} \text{ Li}$	-0.29/-6.97	233.2/229.1	794.55/32.88
		$1\times 10^{-4} \text{ Cs}+1\times 10^{-4} \text{ Li}$	-0.06/-1.95	20.7/21.8	343.18/11.20
	K^+/Li^+	$1\times 10^{-2} \text{ K}+1\times 10^{-2} \text{ Li}$	-5.47/-11.09	1 865.1/1 049.5	341.11/94.67
		$1\times 10^{-3} \text{ K}+1\times 10^{-3} \text{ Li}$	-1.39/-4.52	184.4/153.7	132.50/33.99
		$1\times 10^{-4} \text{ K}+1\times 10^{-4} \text{ Li}$	-0.36/-1.51	21.0/19.6	58.46/12.97
	Na^+/Li^+	$1\times 10^{-2} \text{ Na}+1\times 10^{-2} \text{ Li}$	-12.27/-12.76	1 584.4/1 366.4	129.17/107.08
		$1\times 10^{-3} \text{ Na}+1\times 10^{-3} \text{ Li}$	-3.00/-3.19	141.1/122.5	47.06/38.45
		$1\times 10^{-4} \text{ Na}+1\times 10^{-4} \text{ Li}$	-0.96/-1.38	20.7/19.2	21.52/13.85
K^+ -蒙脱石 K^+ -Montmorillonite	Cs^+/Li^+	$1\times 10^{-2} \text{ Cs}+1\times 10^{-2} \text{ Li}$	—	—	1 031.0/119.0
		$1\times 10^{-3} \text{ Cs}+1\times 10^{-3} \text{ Li}$	—	—	797.50/45.41
		$1\times 10^{-4} \text{ Cs}+1\times 10^{-4} \text{ Li}$	—	—	645.0/31.34
Na^+/Li^+	$1\times 10^{-2} \text{ Na}+1\times 10^{-2} \text{ Li}$	—	—	—	221.50/191.0
	$1\times 10^{-3} \text{ Na}+1\times 10^{-3} \text{ Li}$	—	—	—	92.79/72.24
	$1\times 10^{-4} \text{ Na}+1\times 10^{-4} \text{ Li}$	—	—	—	59.14/41.55

吸附量分别为 107.08、94.67、91.22 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据方程 (8), 体系中 Li^+ 的 Hofmeister 能均等于零。因此, Li^+ 吸附量差异的原因应是三个交换体系中 Li^+ -表面间的库伦相互作用能不同; (4) 表 1 中同时列出了碱金属离子交换 K^+ -蒙脱石饱和样的实验数据^[22], 在相同类型电解质及相等浓度的条件下, 碱金属离子在 K^+ -蒙脱石饱和样中的平衡吸附量均大于本实验 (Cu^{2+} -蒙脱石饱和样) 中得到的平衡吸附量。出现这种现象的原因是, 在同等情况下, 带两个电荷的 Cu^{2+} 通常比带一个电荷的碱金属离子 K^+ 与蒙脱石矿物表面具有更强的吸附力, 并且 Cu 属于过渡金属, 易于提供内层的空轨道与蒙脱石表面形成配位键作用, 使 Cu^{2+} 在蒙脱石表面吸附时稳定性增强, 故其吸附作用不同于碱金属的静电吸附。因此, 二价 Cu^{2+} 相比一价的 K^+ 在蒙脱石表面吸附将会更牢固, 所以当用一价离子去交换蒙脱石表面的二价离子 Cu^{2+} 时, 其平衡吸附量会降低。

以上实验结果分析表明, 碱金属离子在 Cu^{2+} -蒙脱石表面的吸附均出现了 Hofmeister 效应, 而 Hofmeister 效应的发生总是伴随着离子-表面间能量的变化^[28-32], 为此, 下文将估算黏土矿物表面的阳

离子-表面 Hofmeister 能量。

2.2 Hofmeister 能量的计算

根据方程 (7)、(8) 和 (9) 计算各体系中离子-表面间经典库伦相互作用能, Hofmeister 能和离子-表面间相互作用总能, 计算结果绘于图 3 中。在电解质浓度为 0.0001, 0.001 和 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, $w_{\text{HCS}}(0)$ 值分别为 -15.68、-14.49、-10.22 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $w_{\text{HK}}(0)$ 值分别为 -6.61、-5.88、-5.51 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $w_{\text{HNa}}(0)$ 值分别为 -1.87、-0.84、-0.78 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。说明在所有实验浓度条件下, 离子-表面间的 Hofmeister 能呈现出 $w_{\text{HCS}}(0) < w_{\text{HK}}(0) < w_{\text{HNa}}(0)$ 的顺序。研究中使用的蒙脱石, 表面位置处的电场强度为 $2.21\times 10^8 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$, 碱金属的核电荷数和电子层数大小顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$, 根据非经典极化理论, 外电子层数更多的 Cs^+ 将更易于受到强电场影响, 外电场将更强烈地改变 Cs^+ 的能量, 导致 Cs^+ 的 Hofmeister 能量远高于 K^+ 和 Na^+ 。

电解质浓度为 0.0001、0.001 和 0.01 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, ($\text{Cs}^+ + \text{Li}^+$)/ Cu^{2+} 交换体系, ($\text{K}^+ + \text{Li}^+$)/ Cu^{2+} 交换体系, ($\text{Na}^+ + \text{Li}^+$)/ Cu^{2+} 交换体系中的经典库伦能分别为 -7.72、-7.55、-7.41 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; -8.32、-7.69、-7.56 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; -8.59、-8.19、-8.06 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。所以,

三个交换体系中,在相应电解质浓度条件下总相互作用能分别为-23.40、-22.04、-17.63 kJ·mol⁻¹; -14.93、-13.57、-13.07 kJ·mol⁻¹; -10.46、-9.03、-8.84 kJ·mol⁻¹。根据计算,在 0.0001、0.001 和 0.01 mol·L⁻¹ 电解质浓度条件下, w_{HCS}(0) 占 w_{TCs}(0) 的比例为 67.00、65.71 和 58.00%; w_{HK}(0) 占 w_{TK}(0) 的比例为 44.24、43.36 和 42.19%; w_{HNa}(0) 占 w_{TNa}(0) 的比例为 17.88、9.29、8.82%。由此,可以推测,在 Cs⁺-黏土矿物相互作用中, Hofmeister 能为主要贡献者; 在 K⁺/Na⁺-黏土矿物相互作用中, 经典库伦能为主要贡献者。

2.3 表观电荷系数的计算

Li 等^[25]研究表明,离子的吸附交换过程与胶体双电层中的扩散过程为同一过程,即外电场作用下的扩散过程。吸附态离子在土壤表面电场的影下发生非经典极化作用^[19],根据上文分析,离子由此产生了不同于经典库伦能的新能量,即 Hofmeister

能,据公式(5), Hofmeister 能与经典库伦能的差异可由表观电荷系数直观反映。将实验得到 w_{Hi}(0) 和 w_{CI}(0) 代入式(5)(图3)可得到表观电荷系数 γ_i 。不同电解质浓度条件下得到的表观电荷系数如表2所示。表2中同时列出了 Du 等^[22]通过离子交换吸附实验测得的 γ_{Cs} 和 γ_{Na} , γ_{Cs} 和 γ_{Na} 的均值分别为 2.354 和 1.112。

由表2可以看出:(1)本实验计算所得 Cs⁺、K⁺、Na⁺在电解质浓度为 0.0001、0.001、0.01 mol·L⁻¹ 条件下的表观电荷系数 Hofmeister 序列为 Cs⁺>K⁺>Na⁺;(2)离子表观电荷系数随着电解质浓度升高而减小。这是由于电解质浓度升高,双电层被压缩而增强了屏蔽电场的能力,扩散层中的电场强度降低,从而导致吸附态离子极化减弱,有效电荷系数减小;(3)Cu²⁺-蒙脱石表面的碱金属离子表观电荷系数与 K⁺-蒙脱石中的表观电荷系数之间的差值随着电解

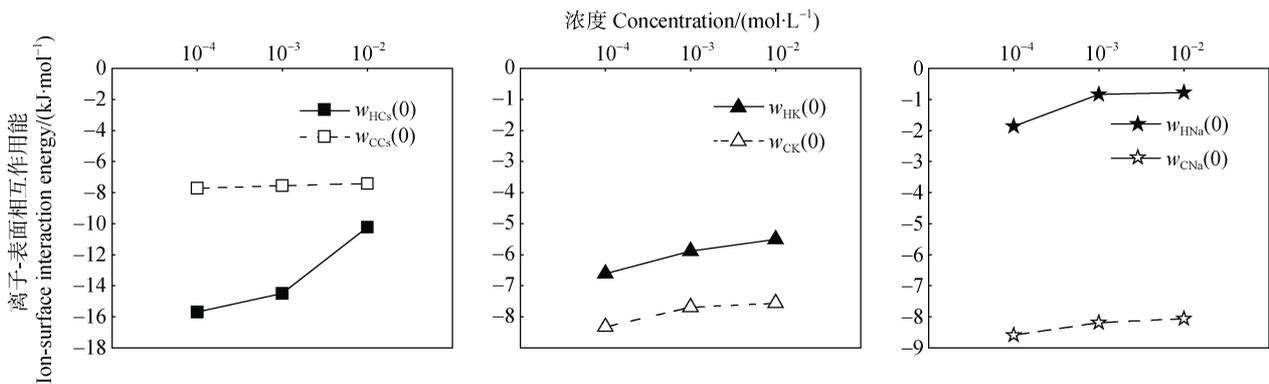


图3 不同电解质浓度条件下 Cs⁺-表面、K⁺-表面、Na⁺-表面间相互作用能

Fig. 3 Cs⁺-surface, K⁺-surface and Na⁺-surface interaction energy relative to electrolyte concentration

表2 Li⁺、Na⁺、K⁺、Cs⁺在蒙脱石表面的表观电荷系数

Table 2 Apparent charge coefficients of Li⁺, Na⁺, K⁺ and Cs⁺ on the surface of montmorillonite

饱和样类型 Saturated sample	表观电荷系数 Apparent charge coefficient	电解质浓度 f_{i0} / (mol·L ⁻¹)			γ 均值 Mean value of γ
		0.0001	0.001	0.01	
蒙脱石 Montmorillonite	γ_{Li}	1	1	1	1
Cu ²⁺ -蒙脱石 Cu ²⁺ -Montmorillonite	γ_{Na}	1.217	1.103	1.097	1.139
	γ_K	1.795	1.764	1.729	1.763
	γ_{Cs}	3.032	2.919	2.379	2.777
K ⁺ -蒙脱石 K ⁺ -Montmorillonite	γ_{Na}	1.135	1.123	1.079	1.112
	γ_{Cs}	2.191	2.565	2.306	2.354

质浓度升高而减小，这是由两种体系下，作为参照的 Li⁺在扩散层中的位置决定的。金属离子在蒙脱石颗粒表面吸附示意图如图 4 所示^[23]：

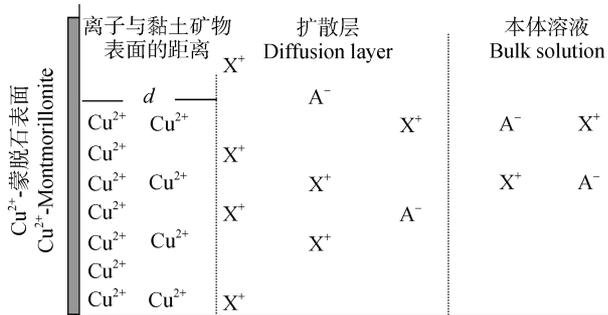


图 4 Cu²⁺-蒙脱石表面离子吸附示意图^[23]

Fig. 4 Schematic diagram of ions adsorption on the surface of Cu²⁺-montmorillonite

根据 Boltzmann 方程，*i* 离子在黏土矿物表面的吸附量可表达为：

$$N_{i(\text{eq})} = S \int_d^{1/\kappa} f_i(x) dx \approx Sa_{i0} \int_d^{1/\kappa} e^{-\frac{w_i(x)}{RT}} dx \quad (11)$$

式中， $f_i(x)$ 和 $w_T(x)$ 分别表示 *i* 离子本体溶液中的浓度和与表面相距 *x* 处的总能：

$$w_T(x) = 4RT \tanh^{-1}(\lambda e^{-\kappa x}) \quad (12)$$

将式 (12) 代入式 (11)，化简得

$$N_i = \frac{Sa_{i0}}{\kappa} \left[1 - \kappa d - \left(\frac{4}{1 + \lambda_i e^{-1}} - \frac{4}{1 + \lambda_i e^{-\kappa x}} \right) \right] \quad (13)$$

式中，*d* 表示平衡吸附时 *i* 离子能够到达的最远位置，当离子到达黏土矿物表面时 *d*=0，此时达到离子潜在吸附量的最大值，则式 (13) 可表示为：

$$N_{\text{CEC}} = \frac{Sa_{i0}}{\kappa} \left(1 - \frac{4}{1 + \lambda_i e^{-1}} + \frac{4}{1 + \lambda_i} \right) \quad (14)$$

根据式 (14) 求出各个体系的 λ ，代入式 (13) 得到不同体系中的 *d*。

由于在动力学实验中，离子的交换处于亚稳态平衡^[12]，交换离子的交换能力受到饱和离子类型的影响。由于 Cu²⁺的吸附能力强于 K⁺，因此 Cu²⁺-蒙脱石体系中交换离子，如 Li⁺离子，更难进入到扩

散层的内层空间。例如，不同浓度下 Cs⁺、Li⁺分别在 Cu²⁺-蒙脱石和 K⁺-蒙脱石体系扩散层中的位置如图 5 所示。

Cs⁺在 K⁺-蒙脱石体系中进入到距离表面更近的位置，而在 Cu²⁺-蒙脱石体系中稍远一些，此时 Cs⁺处于 Cu²⁺-蒙脱石表面较远的位置，电场较弱而使 Cs⁺的极化较弱；另一方面，Li⁺在 Cu²⁺/K⁺-蒙脱石体系中进入扩散层的位置不同，Li⁺与 K⁺-蒙脱石表面距离更近，所得表面电位较 Cu²⁺-蒙脱石体系高 (表 3)，产生的库伦相互作用能更大，根据式 (5) 和式 (8)，此时将导致离子的表观电荷系数减小。二者综合结果，导致 Cs⁺在 Cu²⁺-蒙脱石体系中的表观电荷系数较大。

本实验计算所得 Cs⁺、K⁺、Na⁺在电解质浓度为 0.0001、0.001、0.01 mol·L⁻¹ 条件下的表观电荷系数 Hofmeister 序列为 Cs⁺>K⁺>Na⁺。根据上文分析，碱金属离子的表观电荷系数的差异与其在扩散层中的位置相关，如图 6 所示，Cs⁺、K⁺、Na⁺在 Cu²⁺-蒙脱石体系中，三种电解质浓度条件下，离子与蒙脱石矿物的表面距离均表现为： $d_{\text{Cs}} < d_{\text{K}} < d_{\text{Na}}$ ，所以碱金属离子的表观电荷系数呈现 Cs⁺>K⁺>Na⁺的趋势。

目前，对于重金属离子在土壤中的吸附行为研究多集中于土壤组分^[37]、离子类型^[38]以及体系酸碱度^[39]等因素，并且常借助其他体系的动力学模型来描述重金属离子的吸附过程。然而，研究表明，黏土矿物表面电场对土壤中重金属离子吸附机理的影响不可忽略^[25, 27]。本研究考虑了土壤表面强电场对离子吸附的影响，探索了 Hofmeister 效应产生的本质原因，区分了阳离子与黏土矿物表面相互作用能的差异，为进一步阐明土壤离子界面反应机制提供了理论依据。

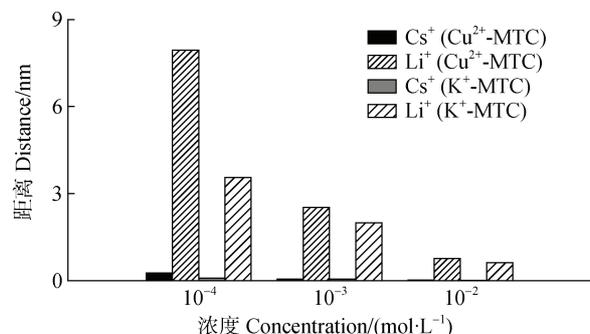
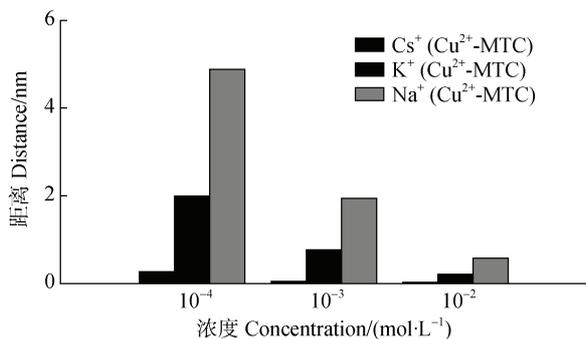


图 5 不同电解质浓度条件下 Cs⁺、Li⁺与 Cu²⁺/K⁺-蒙脱石矿物表面的距离

Fig. 5 Distance of Cs⁺ and Li⁺ from the surface of Cu²⁺/K⁺-montmorillonite relative to electrolyte concentration

表 3 Cs⁺、K⁺、Na⁺存在时在蒙脱石表面的表面电位Table 3 Surface potential of montmorillonite in the presence of Cs⁺, K⁺ and Na⁺ respectively

饱和样类型 Saturated sample	表面电位 $\varphi_s(0)$ /mV	电解质浓度 f_{i0} / (mol·L ⁻¹)		
		0.01	0.001	0.0001
Cu ²⁺ -蒙脱石 Cu ²⁺ -Montmorillonite	$\varphi_{Cs}(0)$	-76.76	-78.28	-79.99
	$\varphi_K(0)$	-78.33	-79.68	-86.25
	$\varphi_{Na}(0)$	-83.56	-84.93	-89.07
K ⁺ -蒙脱石 K ⁺ -Montmorillonite	$\varphi_{Cs}(0)$	-88.08	-92.09	-125.50
	$\varphi_{Na}(0)$	-108.90	-112.60	-138.60

图 6 不同电解质浓度条件下 Cs⁺、K⁺、Na⁺与 Cu²⁺-蒙脱石矿物表面的距离Fig. 6 Distance of Cs⁺, K⁺ and Na⁺ from the surface of Cu²⁺-montmorillonite relative to electrolyte concentration

3 结论

通过不同浓度碱金属离子 (Na⁺、K⁺、Cs⁺) 在 Cu²⁺-蒙脱石表面的吸附动力学行为研究, 对平均吸附速率、平衡吸附量、离子-表面相互作用能以及表观电荷系数的定量表征, 得出以下结论: (1) Na⁺、K⁺、Cs⁺在 Cu²⁺-蒙脱石表面的吸附反应均表现出明显的 Hofmeister 效应, 呈现出 Na⁺ < K⁺ < Cs⁺ 的趋势; (2) Hofmeister 效应主要来源于离子的非经典极化作用引起的离子与表面相互作用能的差异, Na⁺、K⁺、Cs⁺在 Cu²⁺-蒙脱石表面的相互作用能呈现出 Na⁺ < K⁺ < Cs⁺ 的趋势; (3) 非经典极化作用显著增大了离子的表观电荷系数, Na⁺、K⁺、Cs⁺的表观电荷数分别从标准的+1 值增加为+1.14、+1.76 和+2.78。

参考文献 (References)

- [1] Zhang Y, Cremer P S. Interactions between macromolecules and ions: The Hofmeister series[J]. Current Opinion in Chemical Biology, 2006, 10 (6): 658—663.
- [2] Okur H I, Hladilková J, Rembert K B, et al. Beyond the Hofmeister series: Ion-specific effects on proteins and their biological functions[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2017, 121 (9): 1997—2014.
- [3] Fox J M, Kang K, Sherman W, et al. Interactions between Hofmeister anions and the binding pocket of a protein[J]. Journal of the American Chemical Society, 2015, 137 (11): 3859—3866.
- [4] Hyde A M, Zultanski S L, Waldman J H, et al. General principles and strategies for salting-out informed by the Hofmeister series[J]. Organic Process Research & Development, 2017, 21 (9): 1355—1370.
- [5] Metrick M A, Ferreira N D C, Saijo E, et al. Million-fold sensitivity enhancement in proteopathic seed amplification assays for biospecimens by Hofmeister ion comparisons[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2019, 116 (46): 23029—23039.
- [6] Oncsik T, Trefalt G, Borkovec M, et al. Specific ion effects on particle aggregation induced by monovalent salts within the Hofmeister series[J]. Langmuir, 2015, 31 (13): 3799—3807.
- [7] Schwierz N, Horinek D, Sivan U, et al. Reversed Hofmeister series—the rule rather than the exception[J]. Current Opinion in Colloid and Interface Science, 2016, 23: 10—18.
- [8] Xia T J, Qi Y, Liu J, et al. Cation-inhibited transport of graphene oxide nanomaterials in saturated porous media: The Hofmeister effects[J]. Environmental Science & Technology, 2017, 51 (2): 828—837.
- [9] Luo Y X, Li H, Gao X D, et al. Description of colloidal particles aggregation in the presence of Hofmeister effects: On the relationship between ion adsorption energy and particle aggregation activation energy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2018, 20 (35): 22831—22840.
- [10] Xu C Y, Li H, Hu F N, et al. Non-classical polarization of cations increases the stability of clay aggregates:

- Specific ion effects on the stability of aggregates[J]. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66 (3): 615—623.
- [11] Zhang R H, Tian R, Zhu L H, et al. Water infiltration under different CaCl_2 concentrations for soil with mainly permanent charges[J]. *Soil and Tillage Research*, 2019, 195: 104416.
- [12] Du W, Liu X M, Li R, et al. Theory to describe incomplete ion exchange in charged heterogeneous systems[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2019, 19(4): 1839—1849.
- [13] Wu Y B, Liu X M, Li R, et al. Hofmeister effect in ion adsorption kinetics on surface of yellow earth particles [J]. *Acta Pedologica Sinica*. 2018, 55 (6): 1450—1459. [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.]
- [14] Zhang Y J, Cremer P S. The inverse and direct Hofmeister series for lysozyme[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2009, 106 (36): 15249—15253.
- [15] 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.
- [16] Teppen B J, Miller D M. Hydration energy determines isoivalent cation exchange selectivity by clay minerals[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2006, 70 (1): 31—40.
- [17] Moreira L A, Boström M, Ninham B W, et al. Hofmeister effects: Why protein charge, pH titration and protein precipitation depend on the choice of background salt solution[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2006, 282: 457—463.
- [18] Boström M, Williams D, Ninham B. Specific ion effects: Why DLVO theory fails for biology and colloid systems[J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87 (16): 168103.
- [19] 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*, 2015, 4: 5047. <https://doi.org/10.1038/srep05047>.
- [20] 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.
- [21] Liu X M, Li H, Li R, et al. A new model for cation exchange equilibrium considering the electrostatic field of charged particles[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2012, 12 (7): 1019—1029.
- [22] 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.
- [23] Pan X L, Liu X M, Li H, et al. Specificity of alkali metal ions absorbed on surface of montmorillonite- Cu^{2+} [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (2): 370—380. [潘小丽, 刘新敏, 李航, 等. 碱金属离子在蒙脱石- Cu^{2+} 表面吸附的离子特异性[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (2): 370—380.]
- [24] Li H, Wu L S, Zhu H L, et al. Ion diffusion in the time-dependent potential of the dynamic electric double layer[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (30): 13241—13248.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Boström M, Ninham B. Dispersion self-free energies and interaction free energies of finite-sized ions in salt solutions[J]. *Langmuir*, 2004, 20 (18): 7569—7574.
- [29] Ao Z, Liu G M, Zhang G Z. Ion specificity at low salt concentrations investigated with total internal reflection microscopy[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (5): 2284—2289.
- [30] Nelson N, Schwartz D K. Specific ion (Hofmeister) effects on adsorption, desorption, and diffusion at the solid-aqueous interface[J]. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2013, 4 (23): 4064—4068.
- [31] Parsons D F. The impact of nonelectrostatic physisorption of ions on free energies and forces between redox electrodes: Ion-specific repulsive peaks[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 189: 137—146.
- [32] Kunz W, Lo Nostro P, Ninham B W. The present state of affairs with Hofmeister effects[J]. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2004, 9 (1): 1—18.
- [33] Sposito G. *The surface chemistry of soils*[M]. Oxford University Press, 1984.
- [34] 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. <https://doi.org/10.1063/1.4934594>.
- [35] Liu X M, Li H, Du W, et al. Hofmeister effects on cation exchange equilibrium: Quantification of ion exchange selectivity[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117

- (12): 6245—6251.
- [36] Li R, Li H. Comparison study between Mg^{2+} - K^+ and Ca^{2+} - K^+ exchange kinetics under electric fields at the solid-liquid interface of soil[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26 (3): 552—560. [李睿, 李航. 土壤颗粒表面电场作用下固-液界面 Mg^{2+} - K^+ 与 Ca^{2+} - K^+ 交换动力学的比较研究[J]. *物理化学学报*, 2010, 26 (3): 552—560.]
- [37] Goldberg S, Suarez D L. Influence of soil solution cation composition on boron adsorption by soils[J]. *Soil Science*, 2011, 176 (2): 80—83.
- [38] Li X H, Xu H X, Gao B, et al. Cotransport of *Herbaspirillum chlorophenicum* FA1 and heavy metals in saturated porous media: Effect of ion type and concentration[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112940.
- [39] Tan L Q, Tan X L, Ren X M, et al. Influence of pH, soil humic acid, ionic strength and temperature on sorption of U (VI) onto attapulgite[J]. *Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry*, 2018, 316 (3): 981—991.

(责任编辑: 卢 萍)