

DOI: 10.11766/trxb2025090444

CSTR: 32215.14.trxb2025090444

曲佳雯, 唐雨婷, 席淑宁, 刘新敏. 土壤矿物表面电场对 Pb^{2+} 吸附的量子调控: 极化与极化诱导共价作用[J]. 土壤学报, 2026, QU Jiawen, TANG Yuting, XI Shuning, LIU Xinmin. Quantum Regulation of Pb^{2+} Adsorption by Electric Field at the Soil Mineral Surfaces: Polarization and Polarization-induced Covalent Interaction [J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

土壤矿物表面电场对 Pb^{2+} 吸附的量子调控: 极化与极化诱导共价作用*

曲佳雯, 唐雨婷, 席淑宁, 刘新敏[†]

(西南大学资源环境学院, 界面过程与土壤健康重庆市重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 重金属与矿物颗粒相互作用在重金属钝化/活化过程中扮演着关键角色, 但难以定量表征其作用类型和强度。本研究基于轨道杂化理论, 定量评估重金属铅 (Pb^{2+}) 在矿物表面的库仑作用、极化作用与极化诱导共价作用及其贡献。结果表明, (1) 矿物表面电荷数量由高到低依次为蒙脱石、二氧化硅、高岭石、赤铁矿, 比表面积的差异导致表面负电荷密度和电场强度由高到低顺序为高岭石、二氧化硅、蒙脱石、赤铁矿; (2) Pb^{2+} 的吸附量依赖于矿物表面电荷数量, 与电荷数量规律一致, 但吸附强度则受表面电场调控; (3) Pb^{2+} 在土壤矿物表面的有效电荷系数由高到低依次为高岭石 (1.848 ± 0.038)、蒙脱石 (1.782 ± 0.062)、二氧化硅 (1.615 ± 0.029)、赤铁矿 (1.516 ± 0.036), 根据有效电荷系数即可评估 Pb^{2+} 在矿物表面吸附力类型和强度; (4) Pb^{2+} 在蒙脱石、高岭石和二氧化硅表面以库仑力吸附为主, 占总吸附能的 1/2 以上, 在赤铁矿表面则以共价能为主, 其贡献达到 65%, 但依赖于表面电场的极化与极化诱导共价作用对 Pb^{2+} 吸附的重要调控作用; (5) 红外光谱分析表明, 随着表面电场增强, 含硅矿物表面 Si-O 键吸收峰蓝移, 表明矿物表面氧原子与 Pb^{2+} 间极化诱导共价作用增强。赤铁矿表面强电场增强了 -OH 基团和 H_2O 分子的极化, Pb^{2+} 与 OH 基团之间产生了共价相互作用, 从而使 Fe-O-Fe 键随 pH 升高而增强。本研究证明了土壤矿物表面吸附 Pb^{2+} 存在极化与极化诱导共价作用, 并定量评估了其贡献。 Pb^{2+} 有效电荷系数随表面电场强度增强而增大, 矿物表面与 Pb^{2+} 间极化与极化诱导共价作用随 pH 升高而增强, 表明极化与极化诱导共价作用对 Pb^{2+} -矿物表面相互作用的重要影响。本研究阐明了 Pb^{2+} 在矿物表面吸附的界面调控机制, 为进一步通过对作用力的调节, 定向调控土壤重金属的钝化/活化奠定了理论基础。

关键词: Pb^{2+} ; 土壤矿物; 离子吸附; 离子极化; 极化诱导共价作用

中图分类号: S153.3 文献标志码: A

Quantum Regulation of Pb^{2+} Adsorption by Electric Field at the Mineral Surfaces: Polarization and Polarization-induced Covalent Interaction

QU Jiawen, TANG Yuting, XI Shuning, LIU Xinmin[†]

(Chongqing Key Laboratory of Interface Processes and Soil Health, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China)

* 重庆市自然科学基金创新发展联合基金项目 (CSTB2025NSCQ-LZX0021) 资助 Supported by the Natural Science Foundation Innovation and Development Joint Fund Project of Chongqing, China (No. CSTB2025NSCQ-LZX0021)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lucimir@163.com

作者简介: 曲佳雯 (2000—), 女, 吉林延边人, 硕士, 研究方向: 土壤化学。E-mail: 1831491813@qq.com

收稿日期: 2025-09-09; 收到修改稿日期: 2026-03-10; 网络首发日期 (www.cnki.net):

Abstract: 【Objective】 The interactions between heavy metals and mineral particles play a key role in the passivation/activation of heavy metals, significantly impacting on soil health, food safety and ecological stability. However, quantitative characterization of the type and intensity of these interactions remains challenging. 【Method】 Based on orbital hybridization theory, this study quantitatively evaluated the polarization, polarization-induced covalent interactions and Coulomb interactions of the heavy metal Pb^{2+} on mineral surfaces. 【Result】 The results show that: (1) The surface charge number follows the order: montmorillonite > silica > kaolinite > hematite. However, the order of surface negative charge density and electric field strength is kaolinite > silica > montmorillonite > hematite, due to differences in specific surface area. (2) The adsorption capacity of Pb^{2+} depends on the surface charge number, consistent with its trend, while the adsorption strength is governed by the surface electric field. (3) Effective charge coefficients of Pb^{2+} on soil mineral surfaces, quantified using orbital hybridization theory, averaged as follows: kaolinite (1.848 ± 0.038) > montmorillonite (1.782 ± 0.062) > silica (1.615 ± 0.029) > hematite (1.516 ± 0.036). Based on the effective charge coefficient, the type and intensity of the adsorption force of Pb^{2+} on mineral surfaces could be assessed. (4) The adsorption of Pb^{2+} on the surfaces of montmorillonite, kaolinite, and silica is primarily driven by Coulombic forces, which account for more than half of the total adsorption energy. In contrast, adsorption on the surface of hematite is mainly governed by covalent interactions, contributing approximately 65%. Additionally, polarization effects depended on the surface electric field and polarization-induced covalent interactions play a crucial regulatory role in the adsorption of Pb^{2+} . (5) Infrared spectroscopy analysis revealed that the absorption peak of the Si-O bond on the surface of silicon-containing minerals shifted to higher frequencies (blue shifts) as the surface electric field increased. This shift indicates an enhanced polarization-induced covalent interaction between O atoms and Pb^{2+} on the mineral surfaces. Also, the strong electric field on the surface of hematite enhances the polarization of the -OH group and H_2O molecules, leading to the formation of covalent interactions between Pb^{2+} and -OH groups. Consequently, the Fe-O-Fe bonds are strengthened as the pH increases. 【Conclusion】 This study demonstrates that the adsorption of Pb^{2+} on the surface of soil minerals has polarization and polarization-induced covalent effects, and quantitatively evaluates its contribution. The effective charge coefficient of Pb^{2+} increases with the increase of surface electric field strength, and the polarization and polarization-induced covalent interaction between mineral surface and Pb^{2+} increase with the increase of pH. This indicates that polarization and polarization-induced covalent interaction have an important influence on the interaction between Pb^{2+} and the mineral surface. Additionally, this research establishes a theoretical foundation for the directional regulation of heavy metal passivation/activation in soils through modulation of interfacial forces.

Key words: Pb^{2+} ; Soil minerals; Ion adsorption; Polarization; Polarization induced covalent bonding

铅在电池、防护和化工等领域具有广泛的应用^[1-2]。伴随着工业的发展,大量含重金属铅的废水废料排放至环境中。铅是一种对人体和动物有积累性危害的污染物质,而且是地球上分布广泛、含量丰富且最严重的环境污染物之一^[3-4]。土壤矿物是土壤重要组成部分,常常被称为土壤的“骨架”。因其比表面积大、表面电荷数量多而具有很好的吸附性能,黏土矿物是土壤中重金属钝化的重要材料之一^[5]。因此,研究铅离子(Pb^{2+})与矿物相互作用对调控土壤中重金属离子的钝化/活化具有重要指导意义。

土壤矿物拥有独特的晶体结构,表面电荷能够形成数亿至数十亿伏特每米的强电场^[6]。量子力学分析表明,在黏土矿物表面电荷产生的强电场中,表面氧(O)原子和吸附态阳离子的外层轨道会发生非对称杂化^[7-8]。电场中的轨道非对称杂化增强了吸附态离子的极化作用,同时也会显著增强矿物表面O原子与阳离子之间的路易斯酸碱反应,从而形成极化与极化诱导共价作用(PICB)^[9]。

尽管 Pb^{2+} 在土壤矿物表面具有不同的相互作用机制,例如,在蒙脱石表面以静电力吸附为主^[10],在高岭石表面同时存在静电作用和络合作用^[11],在氧化铁矿物表面则以络合作用为主^[12]。轨道杂化理论分析表明, Pb^{2+} 的极化与极化诱导共价作用在恒电荷蒙脱石表面不仅存在静电力,还存在依赖于电场强度的共价作用,在可变电荷矿物表面该作用对经典共价键仍然存在影响。但是,传统观点

均未考虑矿物表面的极化与极化诱导共价作用对 Pb^{2+} 吸附的影响,从而导致无法定量表征其在矿物表面的吸附力类型和强度。本研究将基于轨道杂化理论,探究 Pb^{2+} 在不同电荷类型的土壤矿物(蒙脱石、高岭石、二氧化硅、赤铁矿)表面的吸附方式和强度,定量表征极化与极化诱导共价作用在 Pb^{2+} -矿物相互作用中的贡献,为进一步调控土壤中 Pb^{2+} 的钝化/活化奠定理论基础。

1 材料与方 法

1.1 供试材料及前处理

根据土壤矿物的电荷性质,本研究选取恒电荷的蒙脱石、同时含恒电荷与可变电 荷的高岭石、可变电 荷的二氧化硅和赤铁矿。蒙脱石、高岭石和赤铁矿购自内蒙古物华天宝矿物有限责任公司,二氧化硅购自成都市科隆化学品有限公司。

氢离子饱和样的制备:分别称取50 g上述矿物(蒙脱石、高岭石、二氧化硅和赤铁矿)置于500 mL烧杯中,按照1:5 (*m:v*)的比例加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液,搅拌4 h后,以 $5\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速离心5 min,去除上清液,继续加入相同体积该HCl溶液,搅拌、离心,反复处理5次。将酸处理后的样品再用纯水洗3次,去除多余的 H^+ 。将所得样品于 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后,研磨并过 0.25 mm 筛网备用,即为氢饱和样。该样品用于矿物比表面积和表面电荷数量的测定。蒙脱石氢饱和样的X射线衍射分析(XRD)表明, H^+ 对蒙脱石的结构影响不明显^[13]。尽管 H^+ 可能导致矿物结构解体,且存在盐基离子及硅、铝等的释放。但由于释放的速率较小和释放数量极少^[14-15],本研究不考虑氢饱和样土壤矿物的结构变化。

钙离子饱和样的制备:分别将500 g矿物(蒙脱石、高岭石、二氧化硅和赤铁矿)置于5 L烧杯中,按照固液比1:5 (*m:v*)的比例加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 溶液,搅拌12 h。以 $5\ 000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速度离心5 min,去除上清液。此过程重复4次,使矿物表面全部吸附 Ca^{2+} 。然后按照1:5 (*m:v*)的比例在吸附饱和的样品中加入超纯水,洗去多余的游离态 Ca^{2+} 。反复处理3次,每次搅拌4 h。将所得的样品 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后研磨过 0.25 mm 筛备用,即为钙饱和样。该样品用于 Pb^{2+} 的吸附平衡实验。选取 Ca^{2+} 进行前处理是因为其外层电子 $3s3p$ 杂化,同样存在极化诱导共价作用^[16],不含 d 轨道且与 Pb^{2+} 化合价相同,更好地反映轨道杂化的贡献。

1.2 比表面积的测定

分别称取一定质量的矿物氢饱和样(蒙脱石1 g,高岭石5 g,二氧化硅1.5 g,赤铁矿3 g)置于100 mL烧杯中,加入不同浓度比例的NaOH-KOH混合溶液50 mL。蒙脱石、高岭石和二氧化硅中加入的混合溶液浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,赤铁矿中加入的混合溶液浓度为 $0.003 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用磁力搅拌器搅拌30 min,测量烧杯中悬液的pH,用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸将pH调至8.2后,利用Na和K离子选择电极分别测定悬液中 Na^+ 和 K^+ 的活度。最后利用表面性质联合分析的方法^[17]进行比表面积的计算。需要注意的是,赤铁矿是一种带正电的材料且黏着性很强,因此,测定比表面积选取的pH不能小于电荷零点,且测定时采用离心测上清液的方法。

1.3 表面电荷数量的测定

分别称取3份一定重量的土壤矿物氢饱和样(蒙脱石0.3 g,二氧化硅1 g,其他矿物5 g)置于100 mL烧杯中,加入50 mL $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液。用磁力搅拌器搅拌30 min,测量烧杯中悬液的pH。如果 $\text{pH} < 12$,则继续少量多次地加入一定体积的NaOH溶液,直至 $\text{pH} > 12$ 。然后用 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液将体系调至目标pH,结合 Na^+ 活度测定即可获得对应pH下土壤矿物的表面电荷数量。此方法采用 Na^+ 选择性电极测定溶液中 Na^+ 活度。根据 Na^+ 活度值,采用迭代运算方法^[17]得到 Na^+ 浓度;根据 Na^+ 初始浓度与平衡浓度的差值计算 Na^+ 吸附量,从而得到特定pH下的表面电荷数量。值得注意的是,测定 $6 < \text{pH} < 11$ 下的表面电荷数量时,标定钠离子选择性电极时所用的标准溶液为0.001、0.01、0.1

mol·L⁻¹ NaCl溶液,测定pH3、pH4和pH5条件的表面电荷数量时,标准溶液分别为相应pH下的0.001、0.005、0.01、0.05、0.1 mol·L⁻¹ NaCl溶液。这是因为Na⁺电极测定的pH范围为6~11,在低pH条件下很难测出准确的Na⁺活度,需将标准溶液调至对应的pH,然后再进行测定,即可得到矿物准确的表面电荷数量。赤铁矿是一种可变电荷矿物,在其电荷零点以下表面带正电,在电荷零点以下Na⁺的浓度差值不能表示其表面电荷数量,因此,在电荷零点以下的表面电荷数量用H⁺的浓度差值计算。

此方法原理与过程:氢饱和样中加入NaOH溶液,使悬液pH达到12,H⁺解吸进入溶液,Na⁺吸附进入矿物/水界面扩散层,解吸下来的H⁺被OH⁻中和,从而使该交换吸附过程不受平衡常数限制,加快交换吸附过程。再向悬液中加入0.5 mol·L⁻¹的醋酸调节至目标pH,根据加入的Na⁺量和交换平衡后溶液中剩余Na⁺量的差,计算Na⁺吸附量,即为该pH条件下的表面电荷数量。测定pH6~10的电荷量可用表面电荷通用测定仪(VSI-USCA2001,重庆为讯科学仪器有限责任公司,重庆)进行自动测定。

1.4 Pb²⁺吸附平衡实验

配制10⁻⁵~10⁻² mol·L⁻¹浓度梯度的Pb(NO₃)₂溶液,并分别用0.1 mol·L⁻¹的硝酸调至pH3、pH4和pH5。向洗净干燥的三角瓶中加入1 g钙饱和样和30 mL不同浓度的Pb(NO₃)₂溶液,密封,恒温25 °C振荡48 h,以10 000 r·min⁻¹的速度离心5 min,收集上清液,测量pH和Ca²⁺/Pb²⁺的浓度。

1.5 红外光谱测定

将吸附Pb²⁺后的矿物研磨过筛后在烘箱中105 °C下干燥48 h,用配备有氘代tryglycine硫酸盐(DTGS)检测器的光谱仪(Spectrum Two, Perkin-Elmer, 美国)上进行傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR)。使用4次扫描4 cm⁻¹仪器分辨率从4 000 cm⁻¹到400 cm⁻¹收集每个光谱。Perkin Elmer通用衰减全反射(uATR)附件安装在Spectrum Two的样品仓中,内部配备衰减全反射技术(ATR)所需的单反弹金刚石晶体。使用Perkin-Elmer Spectrum Quant软件对所获得的FT-IR光谱进行分析。

1.6 表面电场评估

根据1.2测定的比表面积和1.3测定的不同pH条件下表面电荷数量,即可评估不同pH条件下的表面电荷密度:

$$\sigma_0 = \frac{TC_0}{A} \quad (1)$$

式中,TC₀为表面电荷数量,cmol·kg⁻¹;A为比表面积,m²·g⁻¹;σ₀为表面电荷密度,C·m⁻²。

根据表面电荷密度,进一步评估矿物表面电场强度:

$$E_0 = \frac{4\pi}{\varepsilon} \sigma_0 \quad (2)$$

式中,E₀为表面电场强度,10⁸ V·m⁻¹;ε为介质介电常数(水中为8.9×10⁻¹⁰ C²·J⁻¹·dm⁻¹)。

1.7 Pb²⁺与矿物表面相互作用能的评估

土壤矿物表面吸附的反离子可产生两种新的表面反应,即极化增强诱导作用(PEIF)和极化诱导共价作用(PICB)^[18]。因此Pb²⁺-矿物表面相互作用的总能量(w_T)可表示为:

$$w_T = w_{\text{coul.}} + w_{\text{dipole}} + w_{\text{cov.}} = Z'F\phi_0 + w_{\text{dipole}} + w_{\text{cov.}} = \beta_T Z'F\phi_0 \quad (3)$$

式中,w_{coul.}、w_{dipole}和w_{cov.}分别为库仑能、来自PEIF的偶极矩能和来自PICB的共价能,Z'为离子化合价,F为法拉第常数,φ₀为矿物表面电位,β_T=1+w_{dipole}/w_{coul.}+w_{cov.}/w_{coul.}表示有效电荷系数,β_T的分量分别定义为:β_{coul.}=1、β_{dipole}=w_{dipole}/w_{coul.}、β_{cov.}=w_{cov.}/w_{coul.}。

以Ca²⁺作为参考,则考虑上述能量的二元离子-表面相互作用可表示为^[19]:

$$\begin{cases} \Gamma_{Ca} \sigma_0^2 = \frac{\varepsilon RT c_{Ca}}{2\pi\beta_T(Ca)} \left(e^{-\beta_T(Ca)Z_{Ca}'F\phi_0/RT} - 1 \right) \\ \Gamma_{Pb} \sigma_0^2 = \frac{\varepsilon RT c_{Pb}}{2\pi\beta_T(Pb)} \left(e^{-\beta_T(Pb)Z_{Pb}'F\phi_0/RT} - 1 \right) \end{cases} \quad (4)$$

式中, $\Gamma_{Ca}=|\sigma_{Ca}/\sigma_0|$ 和 $\Gamma_{Pb}=|\sigma_{Pb}/\sigma_0|$ 表示 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附百分比, c_{Ca} 和 c_{Pb} 分别为本体溶液中 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 的浓度, $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$; π 为圆周率; ε 为水的介电常数; R 为气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; T 为开氏温度, K ; σ_0 为矿物颗粒的表面电荷密度, $\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$. $\sigma_{Ca}=Z'_{Ca}N_{Ca}F/A$ 和 $\sigma_{Pb}=Z'_{Pb}N_{Pb}F/A$ 分别表示 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 的吸附密度, $\mu\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$, 其中, N_i 和 N_j 为相应的 Ca^{2+} 和 Pb^{2+} 吸附量, $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$, A 为矿物颗粒的比表面积, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$.

则 Pb^{2+} 的有效电荷系数 $\beta_T(Pb)$ 通过下式评估:

$$\left(\frac{2\pi\beta_T(Ca)\Gamma_{Ca}\sigma_0^2}{\varepsilon RT c_{Ca}} + 1 \right)^{\beta_T(Pb)Z_{Pb}'} = \left(\frac{2\pi\beta_T(Pb)\Gamma_{Pb}\sigma_0^2}{\varepsilon RT c_{Pb}} + 1 \right)^{\beta_T(Ca)Z_{Ca}'} \quad (5)$$

对于具有 3s3p 杂化的 Ca^{2+} , 其总能量可表示为:

$$w_T(Ca) = w_{\text{coul.}}(Ca) + w_{\text{dipole}}(Ca) + w_{\text{cov.}}(Ca) \quad (6)$$

矿物颗粒表面的 w_{dipole} 来自轨道杂化引起的极化效应, 其杂化轨道与经典轨道的能量差 $|\Delta E_i| = f_i e a \zeta / (Z_i - S_i)$, 其中, f_i 对于给定的主量子数和角量子数为常数, Z_i 和 S_i 分别为反离子 i 的核电荷数和屏蔽常数, ζ 为电场强度。因此可得出:

$$w_{\text{dipole}}(Pb) = \frac{|\Delta E_{Pb}|}{|\Delta E_{Ca}|} w_{\text{dipole}}(Ca) = \frac{f_{Pb}(Z_{Ca} - S_{Ca})}{f_{Ca}(Z_{Pb} - S_{Pb})} \beta_{\text{dipole}}(Ca) w_{\text{coul.}}(Ca) \quad (7)$$

根据前期研究, $\beta_{\text{dipole}}(Ca)=0.201$, $\beta_{\text{cov.}}(Ca)=0.489^{[7]}$ 。

由式(5)可得PEIF贡献的 Pb^{2+} 有效电荷系数:

$$\beta_{\text{dipole}}(Pb) = \frac{Z'_{Ca} f_{Pb} (Z_{Ca} - S_{Ca})}{Z'_{Pb} f_{Ca} (Z_{Pb} - S_{Pb})} \beta_{\text{dipole}}(Ca) \quad (8)$$

则 PICB 贡献的 Pb^{2+} 有效电荷系数为:

$$\beta_{\text{cov.}}(Pb) = \beta_T(Pb) - \beta_{\text{coul.}}(Pb) - \beta_{\text{dipole}}(Pb) \quad (9)$$

相应的能量为:

$$w_{\text{cov.}}(Pb) = w_T(Pb) - w_{\text{coul.}}(Pb) - w_{\text{dipole}}(Pb) \quad (10)$$

2 结果与讨论

2.1 土壤矿物的表面性质参数

2.1.1 比表面积 根据表面性质联合测定法测得蒙脱石、高岭石、二氧化硅和赤铁矿的比表面积分别为 759.3、22.82、175.6、15.50 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (表 1)。与 BET (Brunauer-Emmett-Teller 法, 布鲁诺尔-埃米特-特勒法) 比表面积进行比较发现, 对于高岭石、二氧化硅和赤铁矿, 两种方法测得的比表面积

吻合, 相对偏差小于 15%。而对于蒙脱石, 与 BET 结果相比, 表面性质联合测定方法测得的比表面积要大得多, 这主要是因为蒙脱石具有很大的内表面, 而基于气体吸附法测定的蒙脱石干样无法测定内表面积。对于不含内表面的高岭石、二氧化硅和赤铁矿等两者结果比较吻合。

由表 1 可知, 比表面积是黏土矿物吸附与反应性能的关键影响因素, 比表面积大的蒙脱石与重金属离子接触面积越大, 反应活性越高; 高岭石为 1:1 型层状结构, 层间氢键相连、结构紧密, 表面暴露少, 比表面积小, 吸附性能较弱。另一方面, 比表面积越大会导致表面电场减弱, 从而使矿物表面离子吸附能力减弱。但是, 电荷数量越多又会增强表面电场, 使离子吸附能力增强。因此, 比表面积和电荷数量共同决定离子吸附的数量和强度。

表 1 蒙脱石、高岭石、二氧化硅、赤铁矿的比表面积

Table 1 The specific surface areas of montmorillonite, kaolinite, silica and hematite

矿物类型 Mineral type	A/(m ² ·g ⁻¹)	BET/(m ² ·g ⁻¹)
蒙脱石 Montmorillonite	759.3±46.5a	56.5b
高岭石 Kaolinite	22.82±2.13c	17.50c
二氧化硅 Silica	175.6±23.7b	181.7a
赤铁矿 Hematite	15.50±3.39c	11.99c

注: A, 表面性质联合测定法测得的矿物的比表面积; BET, 布鲁诺尔-埃米特-特勒法测得的比表面积。同列不同小写字母表示同种方法测得的矿物比表面积存在显著差异 ($P < 0.05$)。Note: A, the specific surface area of minerals measured by the combined determination of surface properties; BET, the specific surface area measured by Brunauer-Emmett-Teller. Different lowercase letters in the same column indicate that there is a significant difference in the specific surface area of minerals measured by the same method ($P < 0.05$).

2.1.2 表面电荷数量 相同 pH 条件下, 四种矿物的表面负电荷数量由大到小依次为: 蒙脱石、二氧化硅、高岭石、赤铁矿 (图 1 a ~ 图 1d)。随着 pH 的降低, 蒙脱石、高岭石和二氧化硅的表面负电荷数量均呈下降趋势, 且蒙脱石表面电荷数量的下降幅度低于高岭石和二氧化硅这两种可变电荷矿物。表面电荷与 pH 的关系近似服从双曲正切函数^[20], 因此, 实验数据利用双曲正切函数进行拟合。根据拟合曲线预测高岭石和二氧化硅的表面电荷数量分别在 pH 为 2.2 和 pH 2.5 时降为 0, 说明此时为这两种矿物的电荷零点 (图 1 b 和图 1 c), 与文献报道的结果^[21-22]接近。对于恒电荷的蒙脱石, 其表面负电荷数量在 pH 为 1.4 时降至 0 (图 1 a), 该结果似乎与蒙脱石的恒电荷特性不符。此结果表明在 pH 1.4 时, 蒙脱石表面 Na⁺ 的吸附量趋近于 0, 矿物表面主要吸附 H⁺。

在可变电荷土壤矿物中, 赤铁矿是一种普遍存在的铁氧化物, 在 pH 由 10.89 降至 7.56 时, 其表面负电荷数量由 4.68 cmol·kg⁻¹ 降至 0 (图 1 d), 表明该赤铁矿样品的电荷零点为 7.56, 这与文献中赤铁矿的电荷零点数据^[23]一致。无论是恒电荷还是可变电荷表面, 以 Na⁺ 和 H⁺ 为指示离子, 均可准确测定表面电荷数量和电荷零点。

2.1.3 表面电荷密度 根据平衡 pH 时矿物的比表面积与不同 pH 条件下矿物的表面电荷数量, 由式 (1) 和式 (2) 评估矿物在不同 pH 下的表面电荷密度 (图 1 e ~ 图 1 h) 和表面电场强度 (图 1 i ~ 图 1 j)。由图 1 e ~ 图 1 h 可知, 在相同 pH 条件下, 负电荷土壤矿物的表面电荷密度由大到小依次为: 高岭石、二氧化硅、蒙脱石。例如, 在 pH 为 8 时, 蒙脱石、高岭石和二氧化硅表面电荷密度分别为 -0.092、-0.214 和 -0.161 C·m⁻²。随着 pH 降低, 蒙脱石、高岭石以及二氧化硅的表面负电荷密度均呈下降趋势。pH 从 3 升至 5, 高岭石表面的电荷密度从 -0.066 C·m⁻² 变为 -0.157 C·m⁻², 表面负电荷密度显著增大。这是因为高岭石表面存在大量的羟基等基团, 在酸性减弱 (pH 升高) 时, 这些基团更易解离出 H⁺, 从而使表面负电荷增加^[24]。二氧化硅表面电荷密度从 -0.027 C·m⁻² 变为 -0.101 C·m⁻², 负电荷密度明显上升。二氧化硅表面的硅醇基在较高 pH 条件下更容易失去质子, 导致表面负电荷增多。与前三种矿物不同, 当 pH 从 3 升至 5 时, 赤铁矿的表面电荷密度从 0.411 C·m⁻² 降至

0.171 C·m⁻², 正电荷密度逐渐减小。这是由于赤铁矿表面的铁羟基络合物在酸性减弱时, 会结合更多的 OH⁻, 减少表面正电荷^[25]。

2.1.4 表面电场强度 由图 1 i~ 图 1 l 可知, 在相同 pH 条件下, 蒙脱石、高岭石和二氧化硅的表面电场负强度由强到弱依次为: 高岭石、二氧化硅、蒙脱石。虽然高岭石的表面电荷数量小于蒙脱石和二氧化硅, 但因其比表面积更低, 高岭石的表面电场强度最强。例如, 在 pH 为 10 左右时, 蒙脱石、高岭石和二氧化硅表面电场强度分别为 -1.50、-3.65、-3.05×10⁸ V·m⁻¹。表明土壤矿物表面存在强电场, 该电场对吸附在矿物表面的反离子以及表面 O 原子结构产生重大改变, 从而影响反离子在矿物表面的吸附^[26]。

层状硅酸盐黏土矿物因为同晶替代产生的负电荷, 在矿物表面能形成强度为 10⁸ V·m⁻¹ 以上的强电场^[27]。在强电场下, 硅氧烷表面的氧原子会发生轨道非对称杂化。表面 O 原子与吸附离子外层轨道能量产生显著变化, 致使二者易发生共价作用^[28]。Li 等^[26]依据原子轨道非对称杂化这一量子力学效应, 发现该电场中, 表面 O 原子最外层轨道孤对电子的活性会随电场增强呈线性增加。该研究指出, 土壤矿物表面电场使 O 原子外层轨道的能量增加了 0.487 8 e₀a₀ζ (e₀ 为电子电量, a₀ 为玻尔半径)。另一方面, H⁺ 的 1s 轨道为空轨道, 使得 H⁺ 具备接受土壤矿物表面 O 原子孤对电子的能力。这表明在强电场作用下, 表面 O 原子与 H⁺ 外层空轨道间可能形成配位/共价键, 此化学键称作极化诱导共价键, 其形成于带电表面的非对称电场中, 且会随电场消失而消失^[29]。

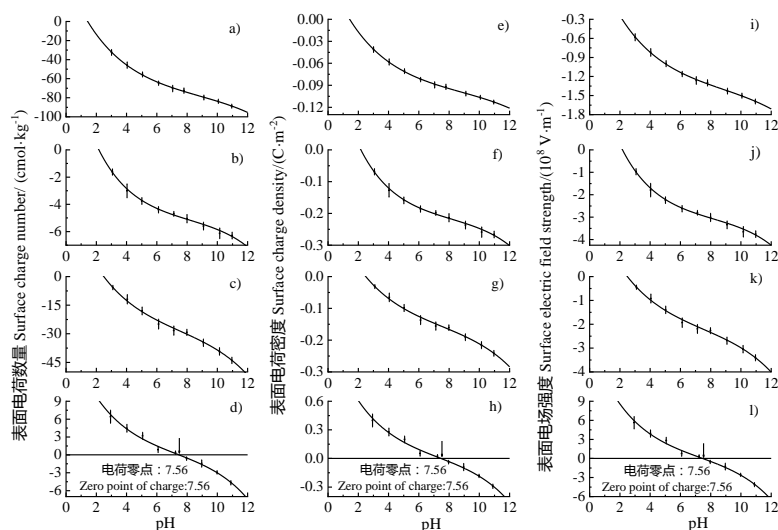


图 1 不同 pH 条件下蒙脱石 (a)、高岭石 (b)、二氧化硅 (c) 和赤铁矿 (d) 的表面电荷数量, 蒙脱石 (e)、高岭石 (f)、二氧化硅 (g) 和赤铁矿 (h) 的表面电荷密度, 蒙脱石 (i)、高岭石 (j)、二氧化硅 (k) 和赤铁矿 (l) 的表面电场强度

Fig. 1 Surface charge number of montmorillonite (a), kaolinite (b), silica (c) and hematite (d), surface charge density of montmorillonite (e), kaolinite (f), silica (g) and hematite (h), surface electric field strength of montmorillonite (i), kaolinite (j), silica (k) and hematite (l) under different pH conditions

2.2 Pb²⁺在矿物表面的吸附平衡

图 2 为不同 pH 条件下 Pb²⁺在矿物表面的朗缪尔 (Langmuir) 吸附等温线。Pb²⁺的吸附量随 pH 和平衡浓度的升高而增加 (图 2)。在低浓度下, Pb²⁺的吸附量随着平衡浓度的增加而迅速增大, 而在高浓度下, Pb²⁺与矿物反应完全, 逐步达到平衡状态。相同 pH 和平衡浓度条件下, Pb²⁺在不同矿物表面的吸附量存在明显差异, 由高到低依次为: 蒙脱石、二氧化硅、高岭石、赤铁矿。例如, 在 pH 4 和平衡浓度 0.002 mol·L⁻¹ 时, 蒙脱石、高岭石、二氧化硅、赤铁矿上 Pb²⁺吸附量分别为 18.58、1.84、2.65、1.05 cmol·kg⁻¹。

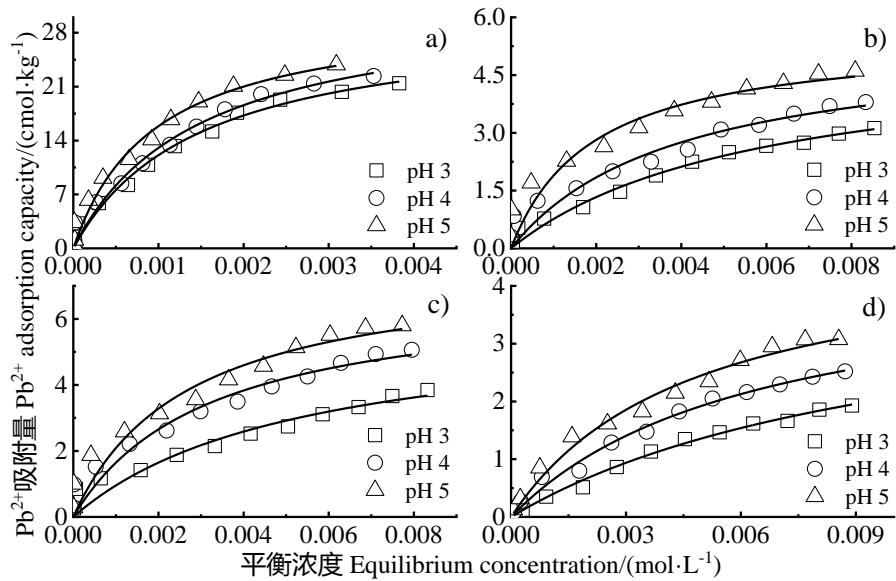


图2 不同 pH 条件下 Pb²⁺在蒙脱石 (a)、高岭石 (b)、二氧化硅 (c) 和赤铁矿 (d) 表面上的吸附等温线 (线条为朗缪尔方程拟合)
Fig. 2 The adsorption isotherms of Pb²⁺ on the surfaces of montmorillonite (a), kaolinite (b), silica (c) and hematite (d) under different pH conditions (with the lines fitted to the Langmuir equation)

Pb²⁺的吸附等温线可通过 Langmuir 等温吸附方程进行拟合:

$$\frac{C}{N} = \frac{C}{N_{sat}} + \frac{1}{bN_{sat}} \quad (11)$$

式中, c 为本体溶液中 Pb²⁺的平衡浓度, mol·L⁻¹; N 为吸附量, cmol·kg⁻¹; N_{sat} 为重金属 Pb²⁺的饱和吸附量, cmol·kg⁻¹; b 为与吸附能有关的 Langmuir 常数, L·mol⁻¹。

通过绘制 c/N 与 c 的关系图, 即可获得系数 b 与 N_{sat} , 如表 2 所示。根据表 2 可知, 同一种矿物对 Pb²⁺的饱和吸附量随 pH 的增加而增加。pH 降低, H⁺占据的吸附位点增加, 从而阻碍对 Pb²⁺的吸附。不同矿物表面对 Pb²⁺的饱和吸附量存在差异, 其中, 蒙脱石对 Pb²⁺的饱和吸附量最大, 达到 33.06 cmol·kg⁻¹, 为其他矿物的 4 倍~7 倍。

表 2 不同矿物表面朗缪尔方程实验数据的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of the Langmuir equation experimental data on different mineral surfaces

矿物类型 Mineral type	pH3			pH4			pH5		
	$N_{sat}/$ (cmol·kg ⁻¹)	$b/$ (L·mol ⁻¹)	R^2	$N_{sat}/$ (cmol·kg ⁻¹)	$b/$ (L·mol ⁻¹)	R^2	$N_{sat}/$ (cmol·kg ⁻¹)	$b/$ (L·mol ⁻¹)	R^2
蒙脱石 ^①	30.06	673.4	0.987	32.32	676.6	0.981	33.05	1 045	0.982
高岭石 ^②	5.21	171.5	0.978	5.45	255.0	0.925	5.52	521.5	0.921
二氧化硅 ^③	6.03	187.8	0.920	6.89	313.1	0.940	7.67	373.7	0.939
赤铁矿 ^④	4.30	92.98	0.992	4.39	156.8	0.988	4.79	210.4	0.982

注: N_{sat} , 重金属 Pb²⁺在不同矿物表面的饱和吸附量; b , 与吸附能有关的 Langmuir 常数。Note: N_{sat} , the saturated adsorption capacity of Pb²⁺ on different mineral surfaces; b , the Langmuir constant related to adsorption energy.

①Montmorillonite, ②Kaolinite, ③Silica, ④Hematite.

在离子吸附平衡实验中, 吸附量与电荷数量之间存在明显差异 (图 3)。相同 pH 条件下, 蒙脱石、二氧化硅和赤铁矿的表面电荷数量远大于 Pb²⁺吸附量。例如, 在 pH 为 3 时, Pb²⁺在蒙脱石表面的最大吸附量为 42.85 cmol₍₊₎·kg⁻¹, 而蒙脱石的表面电荷数量最小为 54.90 cmol₍₋₎·kg⁻¹ (图 3 a)。对

于高岭石, 在低平衡浓度条件下表面电荷数量大于 Pb^{2+} 吸附量, 随着平衡浓度的升高, 二者差异缩小, 在高浓度条件下表面电荷数量小于 Pb^{2+} 的吸附量 (图 3 b)。这种差异的产生, 可能是不同吸附体系中的活化能以及交换速率差异所致。该现象表明, 交换吸附实验中的平衡状态并非真正意义上的平衡, 而是一种亚稳平衡状态。因此, 实验所得的平衡吸附量实际上是亚稳平衡吸附量。亚稳平衡吸附量的差异, 反映出离子在带电颗粒表面吸附能力的不同。亚稳平衡吸附量越高, 意味着吸附过程中的活化能越低, 离子的吸附能力也就越强^[30]。

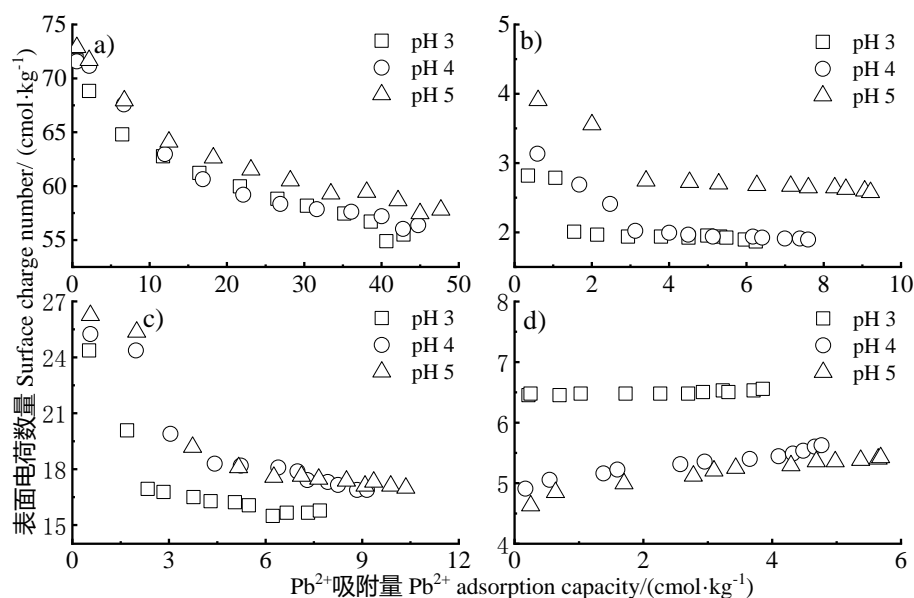


图 3 不同 pH 条件下蒙脱石 (a)、高岭石 (b)、二氧化硅 (c) 和赤铁矿 (d) 表面 Pb^{2+} 吸附量与表面电荷数量的关系

Fig. 3 The relationship between the adsorption capacity of Pb^{2+} and the surface charge number on the surface of montmorillonite (a), kaolinite (b), silica (c) and hematite (d) under different pH conditions

由图 4 可知, 吸附在不同钙饱和样矿物表面上的 Ca^{2+} 解吸量由高到低依次为: 蒙脱石、二氧化硅、高岭石、赤铁矿。恒电荷蒙脱石表面 Ca^{2+} 解吸量与 Pb^{2+} 吸附量近似相等 (图 4 a), 表明 Pb^{2+} 在恒电荷表面以静电力吸附为主, 且 H^+ 的竞争能力较弱。高岭石 Ca^{2+} 解吸量略大于 Pb^{2+} 吸附量 (图 4 b), 可能是因为 H^+ 的竞争能力较强。二氧化硅在 pH3~5 时的负电荷数量在 $4.87\sim 18.29\text{ cmol}_{(-)}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图 1 c)。当 Pb^{2+} 吸附量较低时 ($< 1\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), 这部分的 Pb^{2+} 可能与二氧化硅主要以共价键吸附^[31]; 当 Pb^{2+} 吸附量较高时 ($> 1\text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$), H^+ 的竞争作用较强, 导致 Ca^{2+} 解吸量略大于 Pb^{2+} 吸附量 (图 4 c)。赤铁矿在 pH 3~5 时带正电荷 (图 1 d), 饱和样表面本身仅存在极少的 Ca^{2+} , Pb^{2+} 主要以共价键吸附为主, 从而导致 Pb^{2+} 吸附量大于 Ca^{2+} 解吸量 (图 4 d)。

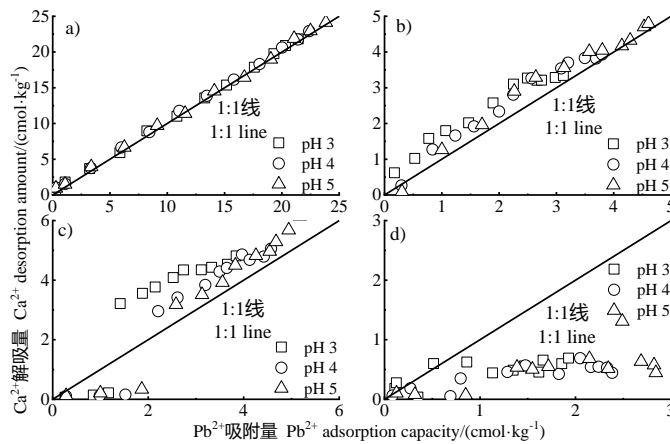


图4 不同pH条件下蒙脱石(a)、高岭石(b)、二氧化硅(c)和赤铁矿(d)表面Pb²⁺吸附量与Ca²⁺解吸量的关系

Fig. 4 The relationship between the adsorption capacity of Pb²⁺ and the desorption capacity of Ca²⁺ on the surfaces of montmorillonite (a), kaolinite (b), silica (c) and hematite (d) under different pH conditions

以上结果表明, 土壤矿物表面电荷类型显著影响 Pb²⁺的作用方式和强度。因此, 接下来将评估 Pb²⁺在矿物表面的作用力类型及其强度。

2.3 极化与极化诱导共价作用对 Pb²⁺-矿物表面相互作用的影响

根据图2的Pb²⁺吸附平衡结果和图4的Ca²⁺解吸平衡结果, 以Ca²⁺为参照, 利用式(5)评估Pb²⁺在不同矿物表面的有效电荷系数 β_T , 结果如表3所示。Pb²⁺在不同土壤矿物表面的有效电荷系数由大到小依次为高岭石、蒙脱石、二氧化硅、赤铁矿。例如, 在pH3时, Pb²⁺在不同土壤矿物表面平均有效电荷系数分别为: β_T (蒙脱石)=1.769, β_T (高岭石)=1.829, β_T (二氧化硅)=1.601, β_T (赤铁矿)=1.488(表3)。

由PICB和PEIF贡献的有效价态 Z_T' 值由大到小依次为高岭石、蒙脱石、二氧化硅、赤铁矿(表3), 这表明极化诱导共价作用对Pb²⁺与矿物相互作用具有重要影响。进一步分析库仑作用、极化作用以及极化诱导共价作用在 β_T 中的贡献, 即定量评估 $\beta_{coul.}$ 、 β_{dipole} 和 $\beta_{cov.}$, 计算结果如表3所示, 无论对于何种电荷来源的矿物, 在相同pH条件下, PICB对有效电荷系数的贡献大于PEIF。

表3 不同矿物表面 Pb²⁺的有效电荷系数和有效价态的组成

Table 3 Composition of charge coefficient and effective valence state of Pb²⁺ on the surfaces of different minerals

矿物类型 Mineral type	pH	f	β_T	$\beta_{coul.}$	β_{dipole}	$\beta_{cov.}$	Z_T'	$Z'_{coul.}$	Z'_{dipole}	$Z'_{cov.}$
蒙脱石 Montmorillonite	3	$3\sqrt{51}/2$	1.769	1	0.237	0.532	3.538	2	0.474	1.064
	4	$3\sqrt{51}/2$	1.781	1	0.237	0.544	3.561	2	0.474	1.087
	5	$3\sqrt{51}/2$	1.797	1	0.237	0.559	3.593	2	0.474	1.119
高岭石 Kaolinite	3	$3\sqrt{51}/2$	1.829	1	0.237	0.592	3.658	2	0.474	1.184
	4	$3\sqrt{51}/2$	1.832	1	0.237	0.595	3.664	2	0.474	1.190
	5	$3\sqrt{51}/2$	1.882	1	0.237	0.645	3.764	2	0.474	1.290
二氧化硅 Silica	3	$3\sqrt{51}/2$	1.601	1	0.237	0.364	3.202	2	0.474	0.728
	4	$3\sqrt{51}/2$	1.612	1	0.237	0.375	3.224	2	0.474	0.750
	5	$3\sqrt{51}/2$	1.632	1	0.237	0.395	3.264	2	0.474	0.790
赤铁矿 Hematite	3	$3\sqrt{51}/2$	1.488	1	0.237	0.251	2.976	2	0.474	0.502
	4	$3\sqrt{51}/2$	1.511	1	0.237	0.275	3.023	2	0.474	0.549
	5	$3\sqrt{51}/2$	1.549	1	0.237	0.312	3.098	2	0.474	0.624

注: f , 离子外层电子杂化轨道波函数能量的系数; β_T , 有效电荷系数; β_{coul} 、 β_{dipole} 以及 β_{cov} 分别为库伦作用、极化增强诱导作用以及极化诱导共价作用在有效电荷系数中的贡献; Z_T' , 有效价态; Z'_{coul} 、 Z'_{dipole} 以及 Z'_{cov} 分别为库伦作用、极化增强诱导作用以及极化诱导共价作用在有效价态中的贡献。Note: f is the coefficient of the wave function energy of the hybridized orbital of the outer electron of the ion; β_T is the effective charge coefficient; β_{coul} , β_{dipole} and β_{cov} are the contributions of Coulomb interaction, polarization-enhanced induction, and polarization-induced covalency to the effective charge coefficient, respectively. Z_T' is the effective valence; Z'_{coul} , Z'_{dipole} and Z'_{cov} are the contributions of Coulomb interaction, polarization-enhanced induction, and polarization-induced covalency to the effective valence, respectively.

矿物表面负电场随 pH 升高而增强(图 1 i~图 1 l), 强电场使吸附在矿物表面的 Pb^{2+} 产生极化, 而增大其有效电荷系数, 且电荷系数随负电场增强而增大(图 5)。进一步通过式(3)、式(4)、式(7)、式(10)评估 Pb^{2+} 在不同矿物表面的 w_T 、 w_{dipole} 、 w_{coul} 和 w_{cov} 值。

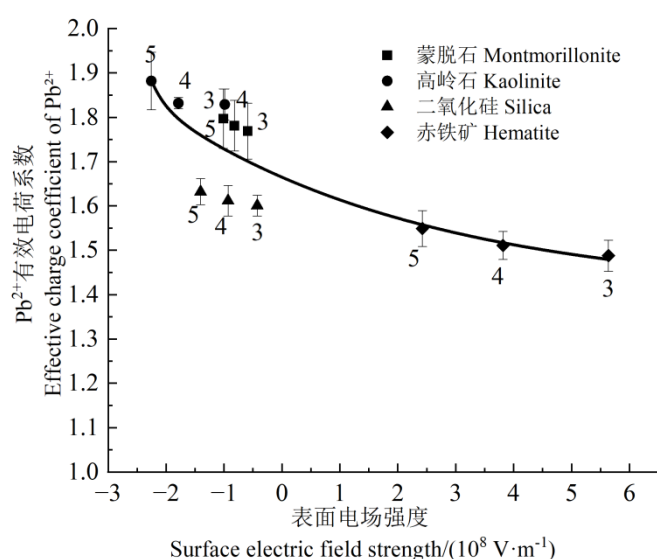


图 5 矿物表面电场强度与 Pb^{2+} 有效电荷系数的关系 (图中数字表示 pH)

Fig.5 The effective charge coefficient of Pb^{2+} as a function of electric field strength at clay mineral surfaces(the data near symbols represent pH values)

图 6 表明: (1) 尽管 PICB 会形成共价作用, 但无论在恒电荷蒙脱石, 还是恒电荷与可变电荷同时存在的高岭石以及可变电荷的二氧化硅表面, Pb^{2+} 仍以库仑力吸附为主, 占总吸附能的 1/2 以上, 且 PICB 的共价能大于 PEIF 的极化能。随着 pH 变化, 偶极能贡献也会改变, 这意味着溶液环境影响了 Pb^{2+} 与蒙脱石表面的极化作用, 进而影响吸附过程。(2) 在酸性条件下赤铁矿表面带正电, Pb^{2+} 在赤铁矿表面为静电排斥作用, 各作用贡献由大到小依次为共价作用、库仑作用、极化作用。当 Pb^{2+} 与赤铁矿表面原子具备形成共价键条件时, 极化诱导共价作用力增强, 对吸附能贡献增大。尽管 PEIF 极化能的贡献较库仑能和 PICB 的共价能小, 但也不能忽视其在吸附过程中的作用。值得一提的是, 本文未区分 PICB 共价能与经典共价能, 将在后期进一步深入研究。

以上分析表明, Pb^{2+} 在土壤矿物表面的吸附力类型和强度可通过调节电场进行定向调控。调节电场的方式有多种, 改变体系表面电荷数量、比表面积、电解质类型及浓度等均能实现。

XRF 和 FT-IR 分析证实, Pb^{2+} 在膨润土 (以蒙脱石为主要成分) 表面除阳离子交换吸附外, 静电相互作用是核心机制。通过分步萃取法验证, 高岭石对 Pb^{2+} 的吸附机制以络合作用为主^[32]。这看似与库仑力主导存在差异, 但络合作用中常伴随电荷转移, 库仑力为络合反应的发生提供了静电基础, 且该研究中高岭石吸附达平衡需 60 min, 慢于蒙脱石, 这也与高岭石可变电荷位点对库仑作用

的削弱效应相符。另一项研究也量化得出 Pb^{2+} 在蒙脱石表面以离子交换为主，而离子交换的本质正是库仑力驱动下的电荷平衡过程^[33]。通过制备六氟磷酸盐离子液体对二氧化硅吸附剂改性，改变了二氧化硅表面电荷分布，显著提升了对 Pb^{2+} 的选择性吸附，证实库仑力是吸附过程的核心驱动力，且通过调控可变电荷可提升吸附容量^[34]。赤铁矿 ($\alpha-Fe_2O_3$) 与 Pb^{2+} 的界面作用中， Pb^{2+} 与表面官能团形成共价键合，且需通过密度泛函理论修正表面结构才能匹配实验中的吸附能量数据，凸显了共价作用的主导地位。同时该研究提到，赤铁矿表面原子的配位环境变化会强化共价作用^[35]。

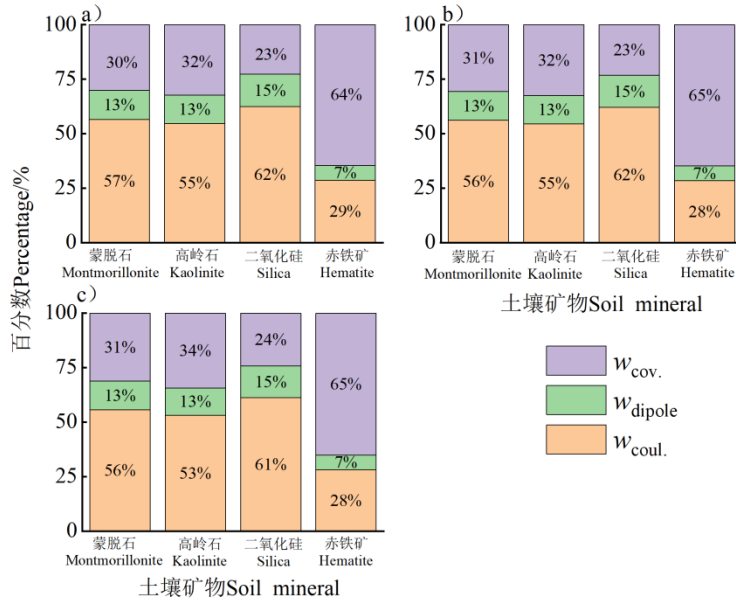


图6 pH为3 (a)、4 (b)、5 (c) 时 Pb^{2+} 在土壤矿物表面的库仑能 (W_{coul})、极化增强诱导作用的偶极能 (W_{dipole}) 和极化诱导共价作用的共价能 (W_{cov}) 对吸附能的贡献

Fig. 6 Contributions of Coulomb energy (W_{coul}), dipole energy of polarization-enhanced induced force (W_{dipole}), and covalent energy of polarization-induced covalent bonding (W_{cov}) to the adsorption energy of Pb^{2+} on the surface of soil minerals at pH 3 (a), 4 (b), and 5 (c)

2.4 重金属-矿物表面相互作用的红外光谱验证

为了证明极化诱导共价作用在 Pb^{2+} -矿物表面相互作用中的影响，将吸附 Pb^{2+} 后的矿物样品置于烘箱中，在 $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 48 h，进行红外光谱表征。图 7 a ~ 图 7d 为在 pH 3、4、5 条件下土壤矿物吸附 Pb^{2+} 后在 $1\ 500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 区域的 FT-IR 吸收光谱。蒙脱石在 $995\sim 997\text{ cm}^{-1}$ 、高岭石在 $1\ 000\sim 1\ 003\text{ cm}^{-1}$ 处以及二氧化硅在 $1\ 078\sim 1\ 079\text{ cm}^{-1}$ 处的峰均属于 Si-O 伸缩振动。

图 7a~图 7c 表明，(1) 随着 pH 增加，Si-O 键吸收峰呈现蓝移趋势。随着 pH 升高，矿物表面 O 原子与 Pb^{2+} 之间的极化与极化诱导共价作用增强。在土壤矿物晶体结构中，Si-O 键的电子云偏向于 O 原子，而土壤矿物表面的负电场会施加排斥力，使电子云偏向 Pb^{2+} ，从而增加 Si-O 键的伸缩振动频率。根据不同 pH 条件下土壤矿物表面的电场强度 (图 1 i ~ 图 1 l)，Si-O 的伸缩振动频率由低到高依次为蒙脱石、高岭石、二氧化硅。(2) Pb^{2+} 在电场中发生轨道杂化效应，增强了表面 O 原子的路易斯碱度和吸附态 Pb^{2+} 的路易斯酸度。表面氧原子的孤对电子和 H_2O 中的 -OH 均可与 Pb^{2+} 产生 PICB。这两个相反的作用均依赖于 Pb^{2+} 在矿物表面的轨道杂化效应，从而使 Si-O 伸缩振动频率随 pH 升高未呈现单调变化趋势。(3) 赤铁矿在 $516\sim 523\text{ cm}^{-1}$ 处的峰值属于 Fe-O-Fe 键^[36]。强电场增强了赤铁矿表面 -OH 基团和 H_2O 分子的极化， Pb^{2+} 与 OH 基团之间产生了共价相互作用，从而使 Fe-O-Fe 键随 pH 升高而增强。

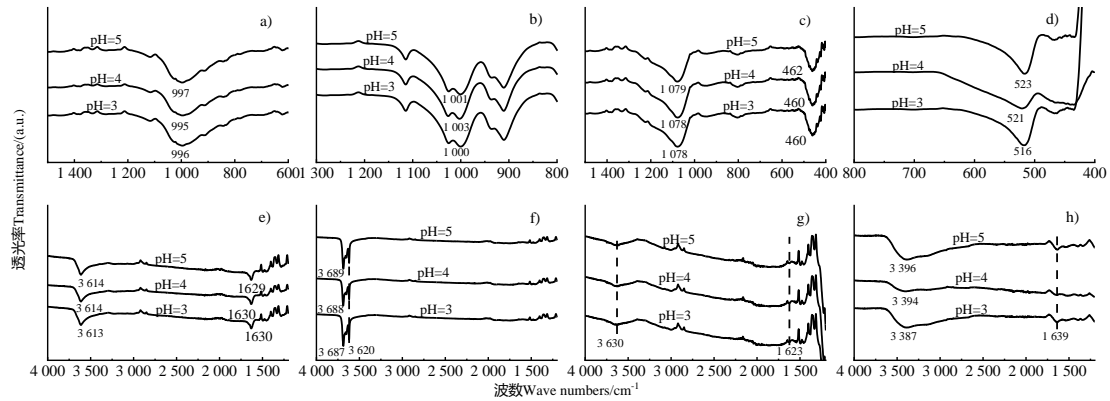


图7 蒙脱石 (a)、高岭石 (b)、二氧化硅 (c) 和赤铁矿 (d) 吸附 Pb^{2+} 后在 $1500 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 区域的傅里叶变换红外光谱分析 (FT-IR), 蒙脱石 (e)、高岭石 (f)、二氧化硅 (g) 和赤铁矿 (h) 吸附 Pb^{2+} 后在 $4000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ 区域的 FT-IR 吸收光谱

Fig.7 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) absorption spectra of montmorillonite (a), kaolinite (b), silica (c), and hematite (d) in the region of $1500 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ after adsorbing Pb^{2+} , FT-IR absorption spectra of montmorillonite (e), kaolinite (f), silica (g), and hematite (h) in the region of $4000 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ after adsorbing Pb^{2+}

H_2O 分子单层可通过水-水氢键信号消失进行识别, 但是 H_2O 的弯曲振动依然存在^[7]。图7 e ~ 图7 h 是土壤矿物吸附 Pb^{2+} 后表面 H_2O 分子的红外光谱图, 高岭石在 $3687 \sim 3689 \text{ cm}^{-1}$ 处的波段由表面羟基产生, 垂直于 1: 1 层的同相振动^[37]; 非硅酸盐赤铁矿在 $3387 \sim 3396 \text{ cm}^{-1}$ 处的波段属于羟基; 蒙脱石在 1630 cm^{-1} 左右处的峰值和二氧化硅在 1623 cm^{-1} 左右处的峰值以及赤铁矿在 1639 cm^{-1} 处的峰值均为 H_2O 的弯曲振动。

由图7 e ~ 图7 h 可知: 矿物表面 -OH (赤铁矿和高岭石) 或 H_2O (蒙脱石) 的伸缩振动频率随 pH 升高有增大趋势, 表明矿物表面可能发生了羟基化或表面水化。表面负电场随 pH 升高而增大 (图1 i ~ 图11), 表面电荷增强了 H_2O 分子与表面 O 的相互作用。氧化硅主要通过 H_2O 的表面羟基化产生电场, 是电场的来源, 该电场不会对 H_2O 产生影响, 因此, 氧化硅表面 -OH 或 H_2O 伸缩振动频率不随 pH 变化而变化 (图7 g)。吸附 Pb^{2+} 后, 羟基化或水化后的表面增强了 Pb^{2+} 水化, 从而减弱 Pb^{2+} 与土壤矿物表面 O 原子相互作用, 使 Si-O 键或 Fe-O 键 (赤铁矿) 趋于稳定。同时, Pb^{2+} 的极化与极化诱导共价作用增强其与矿物表面 O 的相互作用, 而使 Si-O 键或 Fe-O 键 (赤铁矿) 减弱。两者的综合效应导致了图7 中键的变化。

3 结论

本研究定量表征了不同 pH 条件土壤矿物的表面电场等电化学参数, 进而评估了 Pb^{2+} 在矿物表面的吸附方式和强度。 Ca^{2+} 饱和和矿物表面其解吸量与 Pb^{2+} 吸附量因矿物种类而异, 表明矿物表面类型影响金属离子在表面的吸附方式和强度。土壤矿物表面吸附 Pb^{2+} 存在极化与极化诱导共价作用, 并定量评估了其贡献。 Pb^{2+} 有效电荷系数随表面电场强度增强而增大, 矿物表面与 Pb^{2+} 间极化与极化诱导共价作用随 pH 升高而增强, 表明极化与极化诱导共价作用对 Pb^{2+} -矿物表面相互作用的重要影响。在负电性矿物表面, Pb^{2+} 主要以库仑力吸附 (53%~62%), 极化与极化诱导共价作用对其具有重要调控作用; 在正电性赤铁矿表面, Pb^{2+} 与表面相互作用贡献由大到小依次为共价能 (65%)、库仑能 (28%) 和极化能 (7%)。矿物表面强电场使吸附态 Pb^{2+} 和/或表面 O 原子发生轨道杂化效应, 增强了表面 O 原子的路易斯碱性和吸附态 Pb^{2+} 的路易斯酸性。红外光谱分析发现, 表面氧原子的孤对电子和 H_2O 中的 -OH 均可与 Pb^{2+} 产生依赖于电场的共价性相互作用, 进而调控 Pb^{2+} 与表面 O 的相互作用而影响矿物 Si-O 或 Fe-O 键, 使硅酸盐矿物中 Si-O 伸缩振动频率不随 pH 升高而呈单调性变化。虽然本研

究未区分经典共价作用与极化诱导共价作用的贡献，但表面电场作用下的极化效应对共价键具有重要的调控作用。本研究发现，通过对 Pb^{2+} 在矿物表面吸附力类型和强度的调节，有望提出土壤重金属钝化/活化的界面调控技术。

参考文献 (References)

- [1] Espinola D O G, Santos da Silva F, de Oliveira Basso R L, et al. *In-operando* grazing incidence X-ray diffraction of the negative electrode in a simple lead–acid electrochemical cell during galvanostatic charge–discharge cycles[J]. *Electrochimica Acta*, 2025, 521: 145843.
- [2] Ouyang L N, He Y P, He P Q, et al. Emerging electrochemical techniques for recycling spent lead paste in lead-acid batteries[J]. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 2024, 10(4): 1905-1920.
- [3] Howard J A, David L, Lux F, et al. Low-level, chronic ingestion of lead and cadmium: The unspoken danger for at-risk populations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 478: 135361.
- [4] Li J, Ke X, Li Z, et al. Relationship between community structure of soil Collembola and heavy metal pollution in farmlands around a lead-zinc mining area[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2021, 58(3): 732-743. [李进, 柯欣, 李柱, 等. 铅锌矿区周边农田土壤跳虫群落特征与重金属污染的关联[J]. *土壤学报*, 2021, 58(3): 732-743.]
- [5] Li K W, Xu R K. Effect of aluminum oxides on the activation of aluminum during phyllosilicate minerals and red soil acidification[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2024, 61(6): 1557-1567. [李科伟, 徐仁扣. 铝氧化物对层状硅酸盐矿物和红壤酸化过程中铝活化的影响[J]. *土壤学报*, 2024, 61(6): 1557-1567.]
- [6] Liu X M, Li H, Li R, et al. Strong non-classical induction forces in ion-surface interactions: General origin of Hofmeister effects[J]. *Scientific Reports*, 2014, 4: 5047.
- [7] Liu X M, Chen W L, Tang Y, et al. Asymmetric response of transition metal cationic orbitals to applied electric field[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 468: 133718.
- [8] Tang Y T, Xiao S, Ding W Q, et al. The polarization-induced covalent interaction between H^+ and surface oxygen atoms promotes the dissolution of clay minerals [J/OL]. *Acta Pedologica Sinica*, 2026, DOI:10.11766/trxb202501090018. [唐雨婷, 肖爽, 丁武泉, 等. H^+ 与表面氧原子的极化诱导共价作用促进黏土矿物溶解[J/OL]. *土壤学报*, 2026, DOI:10.11766/trxb202501090018.]
- [9] 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.
- [10] Chen C, Liu H B, Chen T H, et al. An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite[J]. *Applied Clay Science*, 2015, 118: 239-247.
- [11] Tang Q, Tang X W, Li Z Z, et al. Adsorption and desorption behaviour of Pb(II) on a natural kaolin: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2009, 84(9): 1371-1380.
- [12] Trivedi P, Dyer J A, Sparks D L. Lead sorption onto ferrihydrite. 1. A macroscopic and spectroscopic assessment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(5): 908-914.
- [13] 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.
- [14] Cappelli C, Yokoyama S, Cama J, et al. Montmorillonite dissolution kinetics: Experimental and reactive transport modeling interpretation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 227(15): 96-122.
- [15] Peng X H, Yang B, Li X B, et al. Dissolution behavior of hematite in H_2SO_4 solution: A kinetic analysis and its importance on the zinc hydrometallurgical hematite process[J]. *Minerals Engineering*, 2024, 215: 108811.
- [16] Gao X D, Tian R, Liu X M, et al. Specific ion effects of Cu^{2+} , Ca^{2+} and Mg^{2+} on montmorillonite aggregation[J]. *Applied Clay Science*, 2019, 179: 105154.
- [17] Liu X M, Li H, Li R, et al. Combined determination of surface properties of nano-colloidal particles through ion selective electrodes with potentiometer[J]. *Analyst*, 2013, 138(4): 1122-1129.

- [18] Li Q Y, Shi W Y, Yang Q Y. Polarization induced covalent bonding: A new force of heavy metal adsorption on charged particle surface[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 412(12): 125168.
- [19] Liu X M, Yang T, Li H, et al. Effects of interactions between soil particles and electrolytes on saturated hydraulic conductivity[J]. *European Journal of Soil Science*, 2020, 71(2): 190-203.
- [20] Cao H, Liu X M, Feng B, et al. Effect of pH on the surface charges of permanently/variably charged soils and clay minerals[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 23169.
- [21] Huang Q Y, Liang W, Cai P. Adsorption, desorption and activities of acid phosphatase on various colloidal particles from an Ultisol[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2005, 45(3/4): 209-214.
- [22] Sakurai K, Teshima A, Kyuma K. Changes in Zero Point of Charge (ZPC), Specific Surface Area (SSA), and Cation Exchange Capacity (CEC) of kaolinite and montmorillonite, and strongly weathered soils caused by Fe and Al coatings[J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 1990, 36(1): 73-81.
- [23] Zhu L H, Li Z Y, Tian R, et al. Specific ion effects of divalent cations on the aggregation of positively charged goethite nanoparticles in aqueous suspension[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 565: 78-85.
- [24] Huertas F J, Chou L, Wollast R. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: Part 1. Surface speciation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(3): 417-431.
- [25] Lützenkirchen J, Heberling F, Supljika F, et al. Structure-charge relationship—the case of hematite (001)[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 180: 55-79.
- [26] Li Q Y, Yang S, Tang Y, et al. Asymmetric hybridization orbitals at the charged interface initiates new surface reactions: A quantum mechanics exploration[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(41): 25278-25285.
- [27] 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.
- [28] Sposito G. *The Surface Chemistry of Soils*[M]. Oxford: Oxford University Press, 1984.
- [29] Liu D, Tian R, Feng B, et al. Polarisation-induced covalent interactions between H⁺ and surface O atoms promote clay aggregation[J]. *European Journal of Soil Science*, 2022, 73(4): e13286.
- [30] 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.
- [31] Li D F, Zheng W J, Wen S J, et al. Investigating adsorption properties of Pb(II) of biochar-amended loess using macroscopic and microscopic methods[J]. *Chinese Journal of Geotechnical Engineering*, 2025, 47(5): 977-986. [李东风, 郑文杰, 文少杰, 等. 生物炭改良黄土对 Pb(II) 吸附特性的宏观试验和内在影响机理研究[J]. *岩土工程学报*, 2025, 47(5): 977-986.]
- [32] Uygun O, Güven R, Çakal G Ö. Adsorptive removal of stable and radioactive Pb(II) isotopes from aqueous solution using bentonite, zeolite and perlite: Characterization, isotherm and thermodynamic studies[J]. *Clay Minerals*, 2023, 58(2): 195-209.
- [33] Mao X, Liu H B, Chu Z Y, et al. Adsorption of lead by kaolinite, montmorillonite, goethite and ferrihydrite: Performance and mechanisms based on quantitative analysis[J]. *Clay Minerals*, 2022, 57(3/4): 230-240.
- [34] Nguyen L D, Nguyen T T, Nguyen N H, et al. Hexafluorophosphate ionic liquid-modified silica sorbent for selective separation and preconcentration of Pb²⁺, Cd²⁺, and Cr³⁺ in water samples[J]. *RSC Sustainability*, 2024, 2(1): 211-222.
- [35] Bjorklund J L, Augustine L J, Tamijani A A, et al. Modeling Pb(II) adsorption on mineral surfaces: Bridging density functional theory and experiment with thermodynamic insights[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2025, 129(11): 2754-2767.
- [36] Ari H A, Alani O A, Zeng Q R, et al. Enhanced UV-assisted Fenton performance of nanostructured biomimetic α -Fe₂O₃ on degradation of tetracycline[J]. *Journal of Nanostructure in Chemistry*, 2022, 12(1): 45-58.
- [37] Wang H, Feng Q M, Liu K. The dissolution behavior and mechanism of kaolinite in alkali-acid leaching process[J]. *Applied Clay Science*, 2016, 132: 273-280.

(责任编辑: 陈荣府)