

极化效应在土壤/矿物表面重金属吸附中的重要调控作用*

席淑宁, 刘新敏[†], 曲佳雯, 唐雨婷, 李航

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

摘要: 土壤/矿物中吸附作用是重金属污染修复的重要过程之一。由于对土壤/矿物独特性质缺乏深刻理解, 重金属吸附的界面反应机制仍不明确。基于轨道杂化理论, 结合表面性质评估、重金属离子吸附过程以及红外光谱技术, 探讨了极化效应对重金属吸附的影响, 明确了土壤/矿物界面各作用力对总吸附能的贡献。结果表明, (1) 不同类型颗粒的比表面积和表面电荷数量均表现出由高到低依次为恒电荷蒙脱石、恒电荷为主的紫色土、可变电荷黄壤, 但表面负电荷密度和负电场强度整体均表现出由高到低依次为紫色土、黄壤、蒙脱石; (2) 土壤/矿物表面电荷密度和电场强度随 pH 升高而增大, 且重金属吸附表现出强烈的离子特异性效应; (3) 极化效应增强了重金属的吸附能力, 不同类型颗粒表面重金属离子的吸附能力由强到弱依次为蒙脱石、紫色土、黄壤; (4) 吸附能大小与离子强度呈负相关, 而与 pH 呈正相关关系, 各吸附能分量表现为库仑能、共价能、极化能依次降低, 表明吸附过程依赖于极化效应的共价作用, 并且极化作用仍然弱于库仑作用; (5) 重金属的极化效应对其吸附具有重要调控作用, 吸附强度可通过表面电场进行调节, 表面电场依赖于 pH 和表面电荷密度 (表面电荷数量与比表面积比值)。本研究从微观界面行为揭示土壤/矿物对重金属吸附的量子机制, 为土壤重金属钝化/活化调控技术奠定理论基础。

关键词: 重金属; 极化效应; 电场强度; 离子吸附; pH; 表面电荷密度

中图分类号: S153

文献标志码: A

The Significant Regulatory Role of the Polarization Effects in the Adsorption of Heavy Metals on Soil/Mineral Surfaces

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

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

Abstract: 【Objective】The adsorption of heavy metals in soils/minerals is one of the key processes for heavy metal pollution remediation. Owing to an insufficient in-depth understanding of the unique properties of soils/minerals, the interfacial reaction mechanism of heavy metal adsorption remains unclear. Therefore, this study aimed to investigate the regulatory effects of polarization on heavy metal adsorption at the soil/mineral interface, and quantitatively clarify the contribution of each interaction force to the total adsorption energy. 【Method】Based on

*重庆市自然科学基金项目 (CSTB2025NSCQ-LZX0021) 资助 Supported by the Natural Science Foundation Project of Chongqing, China (No. CSTB2025NSCQ-LZX0021)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: lxm2016@swu.edu.cn

作者简介: 席淑宁 (1998—), 女, 山西代县人, 硕士研究生, 主要从事土壤化学方面的研究。E-mail: 1428677486@qq.com

收稿日期: 2025-11-20; 收到修改稿日期: 2026-05-20; 网络首发日期 (www.cnki.net):

orbital hybridization theory, combined with surface property evaluation, heavy metal ion adsorption experiments, and Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy, it was systematically investigated the regulatory effects of polarization on heavy metal adsorption at the soil/mineral interface, and quantitatively clarified the contribution of each interaction force to the total adsorption energy. 【Result】 The results showed that: (1) Both the specific surface area and surface charge quantity followed the order: permanent-charged montmorillonite > permanent-charge-dominated purple soil > variable-charged yellow soil. However, the surface negative charge density and negative electric field strength generally followed the sequence of purple soil > yellow soil > montmorillonite. (2) The surface charge density and electric field strength of soils/minerals increased with increasing pH, and exhibited a significant ion specificity. The adsorption capacity followed $\text{Pb}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ on the montmorillonite surfaces, and $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ on purple soil surfaces at low concentrations. As the equilibrium concentration increased, the adsorption rate of Cu^{2+} gradually became lower than that of Cd^{2+} and Zn^{2+} , following $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ on yellow soil surfaces. (3) The polarization effects enhanced the heavy metal adsorption ability, and the adsorption capacity of heavy metal cations followed montmorillonite > purple soil > yellow soil. (4) The adsorption energy was negatively correlated with ionic strength but positively correlated with pH. The components of adsorption energy followed the order: Coulomb energy > Covalent energy > Polarization energy, indicating that the covalent and polarization forces, dependent on the polarization effects, were still weaker than the Coulomb force. (5) The polarization effects of heavy metals played a crucial regulatory role in their adsorption. Moreover, the adsorption intensity could be regulated by the polarization effect through the surface electric field, which depended on pH and surface charge density (the ratio of surface charge quantity to specific surface area). 【Conclusion】 This study revealed the quantum mechanism of heavy metal adsorption on soils/minerals from the perspective of micro-interfacial behavior, laying a theoretical foundation for the development of soil heavy metal passivation/activation regulation technologies.

Key words: Heavy metals; Polarization effect; Electric field strength; Ion adsorption; pH; Surface charge density

重金属污染是全球环境问题的重要组成部分, 重金属如镉(Cd)、铅(Pb)等具有高毒性、持久性和生物累积性, 对人类健康和生态环境构成严重威胁^[1]。重金属离子以不同的形式存在于土壤中, 其毒性和生物可利用度依赖于形态的稳定性^[2]。

土壤作为重金属吸附的重要载体, 其表面性质对重金属的迁移、吸附和转化具有重要影响^[3]。土壤表面电荷特性决定了其对重金属离子的吸附行为。根据土壤表面电荷类型, 可分为恒电荷和可变电荷土壤^[4]。恒电荷土壤中 2:1 型黏土矿物占主导地位, 如蒙脱石、蛭石等, 表面电荷主要来自同晶置换, 受环境因素(如 pH、电解质类型和浓度)的影响相对较弱^[5-6]。可变电荷土壤中主要为 1:1 型黏土矿物、非硅酸盐氧化物以及有机质等物质(如高岭石和铁铝氧化物等), 其表面电荷主要来自质子吸附/解吸^[7]和其他离子的专性吸附。土壤中的永久电荷量较低, 可变电荷量较大, 易受环境影响^[8]。这两种土壤类型在重金属吸附行为上表现出显著差异。研究^[9-11]表明, 重金属在恒电荷表面以静电作用力为主, 在可变电荷表面以配位/共价键为主。黏土矿物硅氧烷表面氧原子的孤对电子活性低, 难以形成稳定化学键, 导致重金属离子在恒电荷表面以静电吸附为主^[12]。

土壤/矿物颗粒表面电荷在水介质或真空中可产生 $10^8 \sim 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 的强电场^[13]。土壤电场可改变原子轨道, 使土壤表面化学反应呈现新特征; 土壤中其他离子、原子及分子也会发生类似的界面反应^[14]。量子力学分析表明, 吸附在表面的重金属离子会产生非经典极化效应, 进而导致重金属离子外层轨道发生非对称杂化^[15]。该非经典极化效应会引发重金属阳离子与带电矿物颗粒之间产生新的相互作用, 即极化增强诱导力(PEIF)和极化诱导共价键(PICB)。这些作用机制不仅会影响重金属阳离子在矿物颗粒表面的吸附过程, 还会改变矿物胶体颗粒的稳定性^[13-14, 16]。值得注意的是, PEIF 和 PICB 的强度受到两个关键因素的共

同调控：一是阳离子外层电子云的构型特征，二是颗粒表面的电场强度^[15]。

虽然已有研究对重金属与矿物相互作用中的 PEIF 和 PICB 进行了定量表征^[15]，但是土壤是由不同黏土矿物、有机质、铁铝氧化物等组成的非均质复杂体系，其与重金属离子的相互作用机制远较单一矿物更为复杂。极化效应在真实土壤表面与重金属离子相互作用中的贡献尚未得到充分探究。基于此，本研究选取四种典型的含 *d* 轨道二价重金属离子——Cu²⁺、Cd²⁺、Zn²⁺和 Pb²⁺，系统探究极化效应在重金属离子与不同类型土壤/矿物表面相互作用中的贡献，明确极化效应对重金属吸附的重要调控作用。研究结果将为基于表面反应调控土壤重金属钝化/活化技术奠定理论基础。

1 材料与方方法

1.1 供试材料

供试材料选取了 98%提纯蒙脱石（内蒙古赤峰市物华天宝矿物资源有限公司）、黄壤（重庆北碚）及中性紫色土（重庆北碚）。供试土壤的基本理化性质如表 1 所示。

表 1 供试土壤基本理化性质

Table1 The original properties of the studied soil

土壤类型 Soil type	成土母质 Soil parent material	pH	有机质	全氮	全磷	全钾	颗粒组成		
			Organic matter/	TN/	TP/	TK/	Soil particle composition/(g·kg ⁻¹)		
			(g·kg ⁻¹)	(g·kg ⁻¹)	(g·kg ⁻¹)	(g·kg ⁻¹)	砂粒 ^① (0.05-2 mm)	粉粒 ^② (0.002-0.05 mm)	黏粒 ^③ (<0.002 mm)
黄壤 ^①	残坡积物	5.5	10.8	0.6	10.4	0.3	210	542	228
紫色土 ^②	坡积物	7.1	20.2	1.4	1.2	10.3	142	379	479

①Yellow soil, ②Purple soil, ③Sand, ④Silt, ⑤Clay.

1.2 表面性质评估

1.2.1 H⁺饱和和样制备 分别称取 500 g 矿物及土壤样品于 5 L 烧杯中，加入 2.5 L 0.1 mol·L⁻¹ HCl（水土质量比 1:5），500 r·min⁻¹ 恒温搅拌 24 h，以确保样品与溶液充分地反应接触。随后将搅拌好的样品以 5 000 r·min⁻¹ 离心 10 min，弃上清液后，将沉淀重复上述步骤，用 0.1 mol·L⁻¹ HCl 反复饱和 3 次后离心，然后用纯水洗涤样品 3 次（去除溶液中多余的 H⁺），在 65 °C 条件下烘干，过 0.25 mm 筛备用。

1.2.2 表面电荷数量测定 称取一定量 H⁺饱和和样于烧杯中（所用质量根据所测样品的表面电荷数量确定），向其中加入 50 mL 0.02 mol·L⁻¹ NaOH 溶液，充分搅拌后测定 pH。当 pH 达到 11 时，向其中少量多次加入 0.5 mol·L⁻¹ 的乙酸溶液，调节至目标 pH（如 pH 10），搅拌平衡后用钠离子选择性电极测定溶液中 Na⁺活度。继续向悬液中加 0.5 mol·L⁻¹ 乙酸溶液至下一个目标 pH 后（如 pH 9），再用 Na⁺选择性电极测定溶液中 Na⁺活度。循环该操作过程至最低目标 pH 条件。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，从而得到不同 pH 下的表面电荷数量（N₀）。

1.2.3 比表面积测定 将 H⁺饱和和样用 0.005 mol·L⁻¹ 的 NaOH 和 KOH（浓度比为 1:1）混合溶液充分搅拌，调节 pH 稳定在 7.5 左右，测定溶液中 Na⁺和 K⁺的浓度。根据测得的浓度，计算 Na⁺和 K⁺的吸附量，计算公式如下：

$$N_{\text{Na}} = (c_{\text{Na}}^0 - c_{\text{Na}})V / W \quad (1)$$

$$N_K = (c_K^0 - c_K) V / W \quad (2)$$

式中, N_{Na} 和 N_K 分别为 Na^+ 和 K^+ 的吸附量, $mg \cdot g^{-1}$; c_{Na}^0 和 c_K^0 分别为 Na^+ 和 K^+ 的初始浓度, $mg \cdot L^{-1}$; C_{Na} 和 C_K 分别为 Na^+ 和 K^+ 的平衡浓度, $mg \cdot L^{-1}$; V 为溶液的总体积, L ; W 为称取土壤样品的质量, g 。

根据两种指示离子的吸附量和平衡活度, 由如下方程组评估待测样品的比表面积 S :

$$\begin{cases} \frac{N_{Na} \kappa}{S \alpha_{Na}} = 1 + 2 \left(1 + e^{-\frac{\gamma_{Na} Z_{Na} F \phi_0'}{2RT}} \right) - \frac{4e \left(1 + e^{-\frac{\gamma_{Na} Z_{Na} F \phi_0'}{2RT}} \right)}{e \left(1 + e^{-\frac{\gamma_{Na} Z_{Na} F \phi_0'}{2RT}} \right) + 1 - e^{-\frac{\gamma_{Na} Z_{Na} F \phi_0'}{2RT}}} \\ \frac{N_K \kappa}{S \alpha_K} = 1 + 2 \left(1 + e^{-\frac{\gamma_K Z_K F \phi_0'}{2RT}} \right) - \frac{4e \left(1 + e^{-\frac{\gamma_K Z_K F \phi_0'}{2RT}} \right)}{e \left(1 + e^{-\frac{\gamma_K Z_K F \phi_0'}{2RT}} \right) + 1 - e^{-\frac{\gamma_K Z_K F \phi_0'}{2RT}}} \end{cases} \quad (3)$$

式中, ϕ_0' 为体系表面电位; α_K 和 α_{Na} 分别为平衡溶液中 Na^+ 和 K^+ 的活度; γ_K 和 γ_{Na} 分别为 Na^+ 和 K^+ 的电荷系数; Z_K 和 Z_{Na} 分别为 Na^+ 和 K^+ 的化合价; κ 为 Debye 参数, m^{-1} ; S 为比表面积; e 为自然常数。

1.2.4 表面电荷密度和表面电场强度计算 表面电荷密度 σ :

$$\sigma = \frac{N_0}{S} \quad (4)$$

式中, N_0 为表面电荷数量; S 为比表面积。

表面电场强度 ζ :

$$\zeta = \frac{4\pi}{\epsilon} \sigma \quad (5)$$

式中, ϵ 为介质介电常数 (水的介电常数为 $8.9 \times 10^{-9} C^2 \cdot J^{-1} \cdot m^{-1}$)。

1.3 重金属吸附实验

将样品分别用硝酸钙溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 以固液质量比 1:10 处理三次, 使样品表面负电荷全部被 Ca^{2+} 饱和, 用同样的方法水洗三次, 以消除多余的游离态 Ca^{2+} 。处理好的样品在 $65^\circ C$ 下烘干, 研磨过 0.25 mm 筛, 分别制成蒙脱石、黄壤和紫色土的 Ca -饱和样。上述 Ca -饱和样分别在 pH3、pH4、pH5 条件下进行批量吸附实验。在每个 pH 条件的实验中, 分别称量约 1 g 样品, 置于 100 mL 的三角瓶中。分别向三角瓶中加入体积为 30 mL 、浓度梯度为 $0.0001 \sim 0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 的重金属硝酸盐溶液 (Cd^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+})。重金属离子浓度梯度配制方法: 依次量取 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ 重金属离子母液 0.03 、 0.1 、 0.3 、 0.6 、 0.9 、 1.2 、 1.5 、 1.8 、 2.1 、 2.4 、 2.7 、 3.0 mL 置于对应三角瓶中, 再分别加去离子水定容至 30 mL 。在 $25^\circ C$ 下连续振荡平衡 48 h 后, 以 $8000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 5 min , 取上清液为待测液。用原子吸收分光光度计 (HITACHI-Z2000, 日本) 测定上清液中重金属离子和 Ca^{2+} 的浓度, 同时测定 pH。根据悬浮液中重金属离子添加量与剩余量的差异, 计算吸附量。

1.4 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析

对蒙脱石、紫色土及黄壤吸附重金属后的样品进行了 FTIR 分析。实验使用珀金埃尔默

FTIR Spectrum Two 型光谱仪进行, 光谱数据采集范围为 $4\,000\text{ cm}^{-1}$ 至 400 cm^{-1} , 采用四次扫描模式, 仪器分辨率为 4 cm^{-1} 。

1.5 极化效应的定量表征

根据 Liu 等^[15]的研究, 黏土矿物及土壤表面吸附态离子产生强烈的极化效应, 该效应使重金属离子在土壤与矿物表面产生新的表面相互作用 (PEIF 和 PICB), 并利用非对称轨道杂化理论量化其贡献。

离子-表面相互作用的总能量 w_T 可以表示为:

$$w_T = \beta_T Z' F \varphi_0 \quad (6)$$

式中, Z' 为离子的化合价; F 为法拉第常数; φ_0 为带电粒子的表面电位; $\beta_T = \beta_{\text{coul.}} + \beta_{\text{dipole}} + \beta_{\text{cov.}}$, β_T 表示有效电荷系数, 分别来源于离子与表面之间的库仑力、PEIF 和 PICB 的贡献。由于离子表面库仑能 $w_{\text{coul.}} = Z' F \varphi_0$, 因此 $\beta_{\text{coul.}} = 1$ 。PEIF 的极化能 w_{dipole} 为: $w_{\text{dipole}} = \beta_{\text{dipole}} Z' F \varphi_0$, PICB

的共价键能 $w_{\text{cov.}}$ 为: $w_{\text{cov.}} = \beta_{\text{cov.}} Z' F \varphi_0$ 。

量子力学分析表明, 带电粒子表面的额外能量将首先来自 PEIF, $|\Delta E_i| = f_i e a \zeta / (Z_i - S_i)$,

其中, f_i 对于给定的主量子数和角量子数是常数, $2s2p$ 的 $f_i = 3$, $3s3p$ 的 $f_i = 3\sqrt{6}$, $3s3p3d$ 的 $f_i = 3\sqrt{51}/2$ 。

重金属离子 (Me) 极化能:

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

重金属的共价作用能为:

$$w_{\text{cov.}}(\text{Me}) = w_T(\text{Me}) - w_{\text{dipole}}(\text{Me}) - w_{\text{coul.}}(\text{Me}) \quad (8)$$

2 结果与讨论

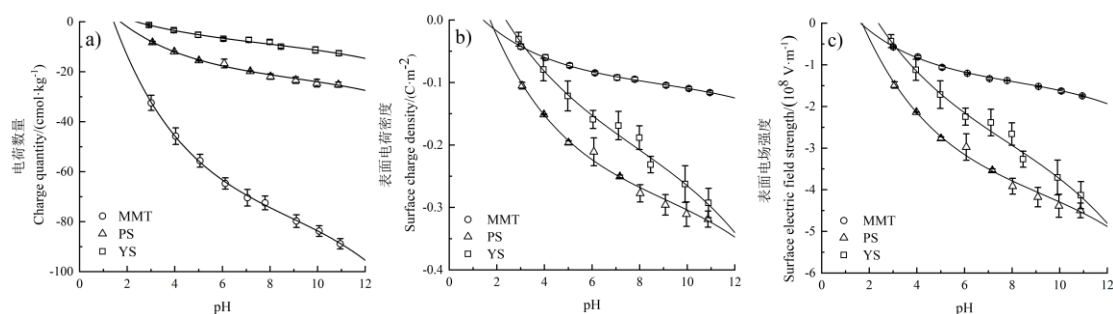
2.1 三种材料的表面性质表征

蒙脱石、紫色土和黄壤三种材料的比表面积分别为 765 ± 29 、 79 ± 1 和 $43 \pm 4\text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 表明不同表面类型材料比表面积差异较大, 由高到低依次为恒电荷蒙脱石、恒电荷为主的紫色土和可变电荷黄壤。

土壤颗粒比表面积主要取决于黏土含量、黏土矿物类型与有机碳含量^[18]。Yu 等^[19]研究发现, 有机质和高岭石是影响可变电荷土壤比表面积和表面电荷的主要因素, 而蒙脱石是影响恒电荷土壤比表面积和表面电荷的主要因素。蒙脱石作为典型的 2:1 型膨胀性黏土矿物, 在紫色土中含量丰富, 其晶体结构由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成, 具有显著的同晶置换现象 (如 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 替代 Al^{3+}), 导致层间存在永久负电荷。以恒电荷为主的紫色土, 蒙脱石含量相对较高, 土壤中的永久电荷主要源于蒙脱石等 2:1 型黏土矿物中发生的同晶取代^[7]。可变电荷黄壤是经过强烈风化后产生, 其矿物学特征以 1:1 型黏土矿物和铁铝氧化物为主导^[7], 高岭石含量较高, 而高岭石通常表现出较低程度的同晶取代, 导致其极低的永久

负电荷^[20]。

为探究这三种材料的表面性质差异,对不同 pH 条件下蒙脱石、黄壤和紫色土的表面电荷数量进行了测定(图 1a)。一般而言,对于恒电荷矿物或土壤,其表面电荷数量不随 pH 变化而变化。研究^[21]表明, H^+ 在蒙脱石表面不仅有静电吸附,还存在极化诱导的共价吸附, H^+ 的极化诱导共价吸附能够随电场强度的增加呈线性增加。极化诱导共价作用的存在必然会影响表面有效电荷^[22]。土壤及矿物表面电荷数量均随 pH 降低而显著减少(图 1a), 土壤中黏土矿物表面 O 原子(包括羟基和硅氧烷 O 原子)与 H^+ 形成的极化诱导共价吸附导致表面有效负电荷数量减少, 并且随 pH 降低, 表面有效负电荷减少。在同一 pH 条件下, 三种材料表面电荷数量由大到小依次为蒙脱石、紫色土、黄壤, 且恒电荷矿物及恒电荷土壤表面电荷数量随 pH 降低的程度大于可变电荷土壤。这可能是因为恒电荷土壤在黏粒矿物组成上伊利石占比较高, 例如黑土、黑钙土、栗钙土、暗棕壤和棕壤黏粒矿物组成上伊利石含量均超过了 50%^[22]。与蒙脱石比较, 伊利石表面 O 原子与 H^+ 具有更强的极化诱导共价作用, 进而导致恒电荷土壤表现出与可变电荷土壤类似的电荷特征。



注: MMT、PS、YS 分别表示蒙脱石、紫色土与黄壤。下同。Note: MMT, PS, and YS denote montmorillonite, purple soil, and yellow soil, respectively. The same below.

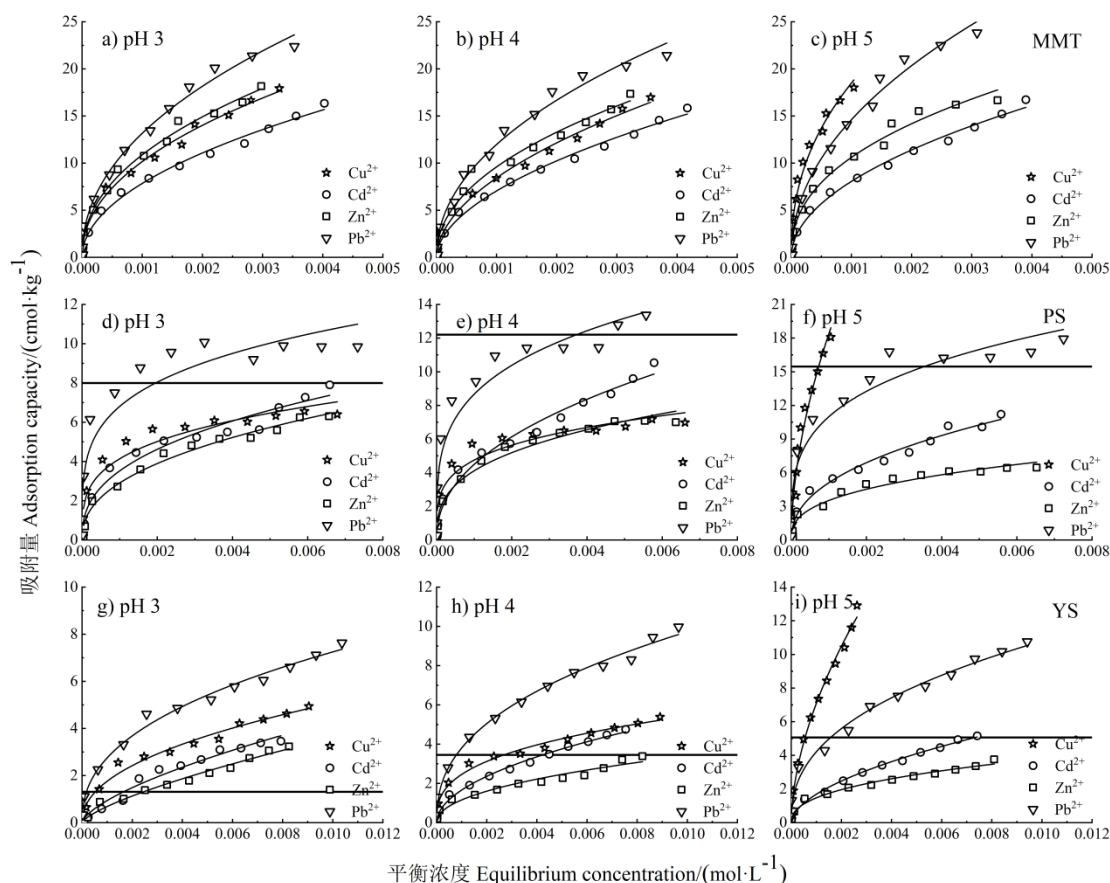
图 1 不同材料表面性质 (a. 表面电荷数量, b. 表面电荷密度, c. 表面电场强度) 随 pH 的变化

Fig.1 Surface properties (a. surface charge number, b. surface charge density and c. surface electric field) of different soils/materials as a function of pH

通过比表面积与表面电荷数量计算了蒙脱石、紫色土、黄壤的表面电荷密度(图 1b)和表面电场强度(图 1c)。由图可知, 三种材料表面负电荷密度和表面负电场强度均随 pH 升高而增大。由于离子非经典极化作用, 离子在双电层的扩散距离不同, 导致对应位置的电荷密度及电场强度存在差异^[23]。但是, 在 $pH > 3$ 时, 电场强度均可达 $10^8 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上, 离子吸附受颗粒表面电场的强烈影响。在 $pH > 3$ 时, 三种材料的表面电荷密度绝对值和表面负电荷强度整体均表现出由高到低依次为: 紫色土、黄壤、蒙脱石(图 1b 和图 1c), 由其比表面积和表面电荷数量(图 1a)共同决定。

2.2 重金属离子吸附等温线

三种材料表面 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 吸附量与平衡浓度的关系及其在对应 pH 条件下的表面电荷数量如图 2 所示。重金属离子在蒙脱石、紫色土和黄壤表面吸附量采用 Freundlich 等温模型进行拟合。



注：横线表示体系所处 pH 的表面电荷数量。Note: The horizontal lines represent the surface charge number at the pH in bulk solutions.

图 2 不同 pH 下蒙脱石 (a~c)、紫色土 (d~f)、黄壤 (g~i) 的重金属离子吸附量

Fig.2 Adsorption capacity of heavy metal ions on the surface of different soils/materials under different pH conditions (a.-c. montmorillonite, d.-f. purple soil and g.-i. yellow soil)

(1) 重金属离子在土壤及矿物表面的吸附量与平衡浓度呈正相关。随着平衡浓度增加, 重金属离子吸附速率先迅速增加, 而后逐渐减缓, 直至达到饱和。这是由于在吸附初期, 吸附剂表面活性位点较多, 且溶液中的重金属离子浓度较高, 吸附速率较快。然而, 随着吸附过程的进行, 活性位点逐渐被占据, 吸附速率开始减慢, 最终趋于稳定并达到平衡状态。

(2) 溶液中 H^+ 参与重金属离子的竞争吸附过程。通过比较 pH 对重金属离子吸附的影响发现, 矿物表面重金属离子吸附量随 pH 升高而增大。随 pH 升高, 黏土矿物表面负电荷增加, 其表面负电场更强 (图 1), 表面羟基逐渐去质子化, 形成带负电位点。这些位点能与金属离子形成更稳定的内层表面络合物, 显著提高了吸附能力和选择性^[24]。实验数据表明, 在 pH 5 条件下 Cu^{2+} 吸附量出现异常峰值 (图 2c), 发生该现象是因为: 当溶液 pH 接近 Cu^{2+} 的临界沉淀 pH 时, 体系中同时发生两种过程—溶液中 H^+ 浓度的降低减弱了质子竞争吸附效应, 而 pH 升高导致的 Cu^{2+} 水解沉淀过程同步发生。

(3) 四种重金属离子吸附能力存在显著的特异性效应。在 pH 3 和 pH 4 条件下, 相同平衡浓度时, 蒙脱石表面吸附量表现为: $Pb^{2+} > Zn^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+}$, 紫色土表面在较低浓度时吸附量遵循: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$, 随着平衡浓度升高, Cu^{2+} 的吸附速率渐渐小于 Cd^{2+} 和 Zn^{2+} , 黄壤表面也表现为: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$ 。上述结果表明, 离子特异性效应对离子吸附平衡具有重要影响。离子非经典极化、色散力、离子体积和水化是离子吸附中特异性效应的重要来源, 但是色散力和体积效应仅在高离子浓度 (通常为大于 $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$)^[25] 和离子半径大 (大

于 0.2 nm) 时才变得重要^[26], 而非经典极化作用在低浓度下的强电场体系更重要。因此, 重金属吸附过程受多种因素共同影响。

(4) 重金属离子在不同表面类型的吸附表现出显著差异。通过比较三种表面重金属离子吸附量发现, 在相同 pH 条件下, 各重金属离子吸附量均表现出由高到低依次为: 蒙脱石、紫色土、黄壤。例如 pH 3 时和平衡浓度 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Pb^{2+} 在蒙脱石、紫色土、黄壤中的吸附分别为 18.2 、 8.1 与 $3.6 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。蒙脱石、紫色土与黄壤的最大吸附量差异主要由其电荷类型及矿物结构决定。蒙脱石高密度永久负电荷, 在宽 pH 范围内通过离子交换和表面络合高效吸附阳离子 (如 Pb^{2+} 、 Cu^{2+}), 最大吸附量可达 $0.3 \text{ meq} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[27]。紫色土兼具永久电荷与可变电荷, 电荷密度和吸附能力受 pH 调控, 黄壤则以可变电荷为主^[22-28]。在低 pH 时表面正电荷占优, 排斥阳离子, 高 pH 时与有机质和铁铝氧化物竞争吸附位点, 导致吸附量较低^[29]。

2.3 基于极化效应的重金属吸附能

尽管重金属在表面的吸附受多种作用共同影响, 但其与表面作用的总吸附能 (图 3) 主要由库仑能、极化能以及共价能 (图 4) 构成。

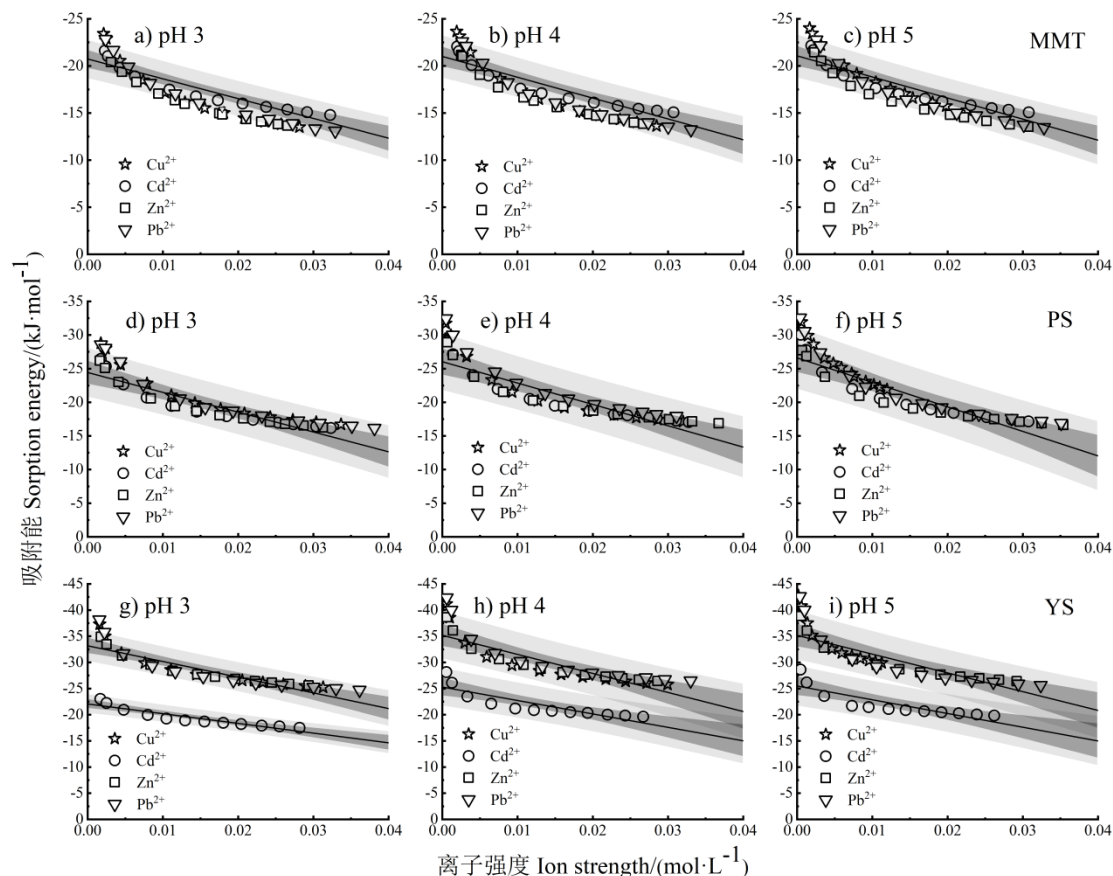


图 3 不同 pH 条件下蒙脱石 (a~c)、紫色土 (d~f)、黄壤 (g~i) 的重金属离子总吸附能
Fig.3 Total adsorption energy of heavy metal ions on the different surfaces under different pH conditions (a.-c. montmorillonite, d.-f. purple soil and g.-i. yellow soil)

(1) 吸附能大小与离子强度呈负相关, 随离子强度增加而减弱。这是由于随离子强度升高, 扩散层反离子对表面电场的屏蔽效应显著增强。这种屏蔽作用通过压缩双电层, 导致颗粒表面的有效电场强度呈指数衰减。根据 Gouy-Chapman 理论, 土壤颗粒表面电场强度直接影响其静电吸附能力。电场强度越小, 对带正电荷的重金属离子的库仑吸引力越弱^[30]。

(2) 总吸附能随 pH 升高而增大。pH 改变了土壤及矿物表面的电场强度 (图 1), 在

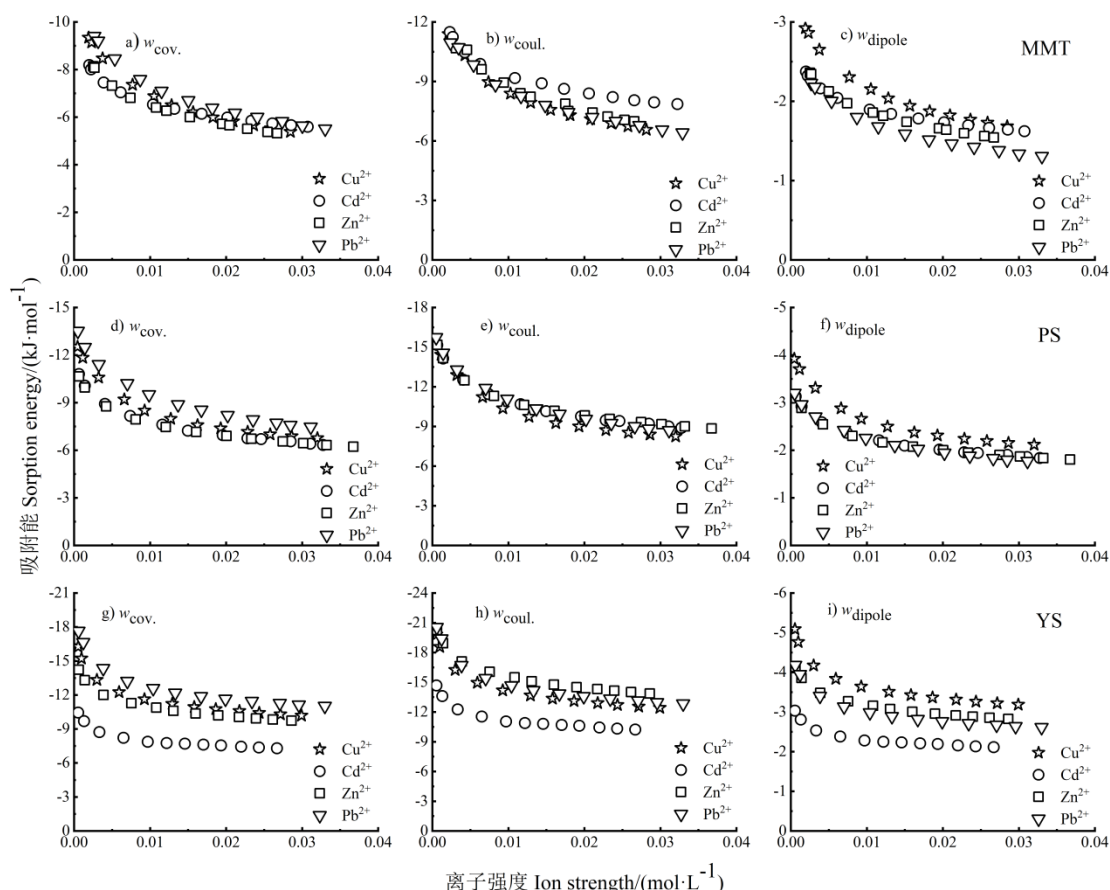
pH 极低时, 表面电场几乎被完全屏蔽, 导致极化效应减弱, 此时色散力和体积效应占主要贡献。随着 pH 升高, 表面电场增强, 极化作用也增强。刘新敏等^[31]理论研究表明, 表面电荷产生的强电场使矿物表面 O 原子与 H⁺之间会产生新的共价性相互作用, 即 PICB。PICB 大大增强了 H⁺吸附能密度, 且 H⁺吸附能密度随 pH 降低而增大, 表明低 pH 条件下 H⁺与矿物表面相互作用更强。

(3) 各吸附能分量表现为: $w_{\text{coul.}} > w_{\text{cov.}} > w_{\text{dipole}}$ 。尽管非对称轨道杂化会增强矿物吸附重金属能力, 但库仑力仍起主导作用, 占总吸附能的 48% 左右。非对称杂化引起的共价键强度 (约为 5~11 kJ·mol⁻¹) 远低于经典配位键 (约 100 kJ·mol⁻¹)^[13]。但它仍然对表面 O 原子与重金属阳离子之间的总吸附能做出了贡献, 表明极化效应对重金属专性吸附具有一定调控作用。实验数据显示, 矿物硅氧烷表面 O 原子与重金属阳离子的外层电子会被不同程度激活^[15], 其本质是通过轨道杂化形成了新型界面键合结构。这种非对称杂化效应在含氧带电表面尤为显著, 通过增强 O 原子与重金属离子的轨道重叠程度, 重塑了界面相互作用机制。若不考虑极化诱导共价作用的影响, 吸附能仅由离子浓度和吸附密度决定, 则不同重金属离子之间吸附能无差异。在无电场情况下, 重金属和硅氧烷表面 O 原子之间无法形成共价键。

(4) 在相同离子强度和 pH 条件下, 四种重金属离子在蒙脱石和紫色土表面总吸附能无显著差异, 但是 Cd²⁺在黄壤表面总吸附能与其他三种离子差异较大 (图 3)。结合吸附能各分量分析: 在相同 pH 和相同离子强度下, 蒙脱石与紫色土表面由极化诱导共价作用引起的共价键能 $w_{\text{cov.}}$ 顺序为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, 而在黄壤表面 $w_{\text{cov.}}$ 顺序表现为: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$ 。这种差异可能源于黄壤表面重金属离子吸附后体系 pH 的变化, 该变化引起表面电场强度差异, 进而影响表面极化效应的强度。已有研究表明, 恒/可变电荷土壤的表面电荷量与电场强度是调控 Cd²⁺吸附的重要因素: 随表面电荷量与电场强度升高, Cd²⁺与土壤表面的相互作用增强, 扩散活化能势垒降低, 从而促进 Cd²⁺被吸附^[32]。

(5) 重金属离子在三种表面的总吸附能由高到低依次为黄壤、紫色土、蒙脱石。黏土矿物硅氧烷表面 O 原子与金属离子的键能随着电场强度的增强而增强, 当电场变弱时共价键能也变弱, 当电场消失时, 极化诱导共价键也随之消失。这种共价作用也不会使黏土矿物表面电荷发生反转^[33]。表面电场强度由大到小依次为紫色土、黄壤、蒙脱石 (图 1), 由此可见, 对于土壤中的复杂体系, 吸附能并非完全与电场强度正相关, 这表明表面电场强度不是影响吸附能的唯一因素。例如, 黄壤等可变电荷表面的羟基型 O 原子与重金属离子的共价作用在无电场时仍然存在, 但是电场会增强共价键的强度。

综上所述, 蒙脱石表面对重金属的吸附主要发生在硅氧烷型表面, 吸附力包括库仑力、极化力以及共价键, 该共价键与表面电场强度和离子极化有关。紫色土与黄壤中的有机质和铁铝氧化物等成分还包括表面羟基等可变电荷官能团 (羧基、酚羟基、≡Fe-OH、≡Al-OH 等), 其共价键强度更强。但是, 表面电场通过增大重金属离子的极化作用对共价键仍然具有放大效应。



注: w_{coul} 、 w_{cov} 、 w_{dipole} 分别表示库仑能、共价能和极化能。 Note: w_{coul} , w_{cov} , w_{dipole} represent Coulomb energy, covalent energy, and dipole polarization energy, respectively.

图 4 pH4 条件下不同表面重金属离子各吸附能分量

Fig.4 Adsorption energy components of heavy metal cations on the different surfaces under pH4 conditions

2.4 红外光谱分析

为探索极化效应对不同表面的吸附机制, 分别解析了 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 阳离子饱和的蒙脱石、紫色土和黄壤在 pH 4 条件下 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 区域的 FTIR 吸收光谱图 (图 5)。

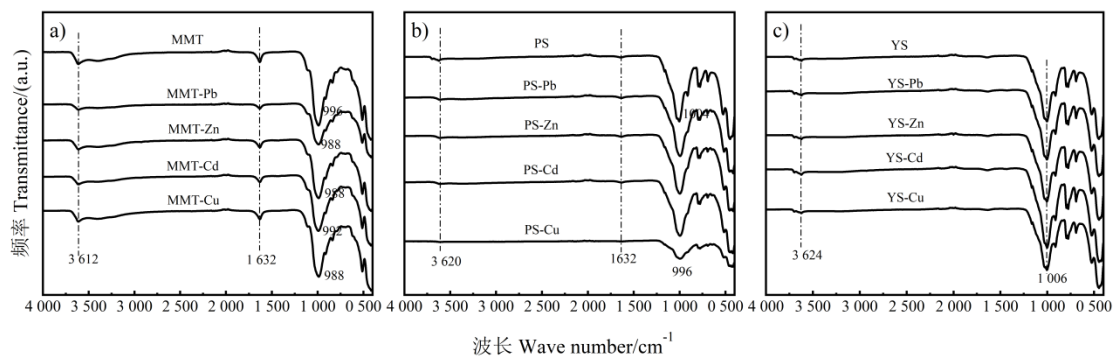


图 5 蒙脱石 (a)、紫色土 (b) 和黄壤 (c) 在 pH 4 条件下 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ 区域的傅里叶红外吸收光谱图

Fig. 5 Fourier transform infrared spectroscopy absorption spectra of montmorillonite(a), purple soil(b), and yellow soil (c) in the $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$ region under pH 4 conditions

图 5 表明, 蒙脱石、紫色土和黄壤在吸附重金属后的光谱图无明显差异, 表明结构官能团保持不变。蒙脱石一系列相同的波段, 包括 Si-OH-Al、-OH 的伸缩振动 (3612 cm^{-1})、

-OH 的拉伸和弯曲振动 ($3\ 400$ 和 $1\ 628\text{ cm}^{-1}$) 以及 Si-O 的面外和面内拉伸振动 ($1\ 107$ 和 986 cm^{-1} 左右), 表明蒙脱石的 2:1 层状结构未被破坏^[34-35]。一方面, 重金属的极化效应增强了重金属与表面 O 原子的相互作用, 从而使 Si-O 吸收峰红移而减弱。另一方面, 水分子极化效应也增强了水分子与表面 O 原子以及重金属与水分子的相互作用, 从而降低重金属离子与表面 O 原子相互作用^[15]。因此, 极化效应对重金属与表面相互作用具有双重贡献。蒙脱石和紫色土吸附重金属后 Si-O 吸收峰出现了偏移 (图 5a 和图 5b), 表面重金属极化效应贡献更大。黄壤体系两者贡献相当, 使其吸附重金属后变化不明显 (图 5c)。黏土矿物 (如高岭石、蒙脱石) 在吸附重金属后常伴随层间羟基的 FTIR 峰位移 (如 Al-OH 振动带偏移 $5\sim 15\text{ cm}^{-1}$) ^[36], 而本研究黄壤体系的峰位稳定性也可能源于其以铁铝氧化物为主的矿物组成, 这类矿物表面羟基的配位稳定性较高^[37]。

3 结 论

重金属离子在土壤或矿物表面的吸附过程表现出显著的离子特异性效应, 且其吸附能力随 pH 降低而减弱。该性质与土壤/矿物表面性质密切相关——随着 pH 上升, 表面负电荷密度和负电场强度增强, 从而提高了土壤/矿物表面对重金属离子的静电吸引能力。表面电场的增强进一步加剧了重金属离子的极化效应。红外光谱结果表明, 极化程度高的离子 (如 Pb^{2+}) 更易被吸附, 且吸附强度受表面电场的直接调控。在极化效应中, 库仑能 (w_{coul}) 起主导作用, 共价能 (w_{cov}) 与偶极作用 (w_{dipole}) 对总吸附能具有重要调控贡献。重金属吸附的关键调控因子是表面电场, 其可通过 pH、表面电荷数量、比表面积、电解质类型及浓度等因素进行调节, 从而实现对重金属迁移与固定行为的有效调控。

参考文献 (References)

- [1] Hou D Y, Jia X Y, Wang L W, et al. Global soil pollution by toxic metals threatens agriculture and human health[J]. *Science*, 2025, 388(6744): 316-321.
- [2] Yang Z P, Chang J Z, Li X Y, et al. The effects of the long-term freeze-thaw cycles on the forms of heavy metals in solidified/stabilized lead-zinc-cadmium composite heavy metals contaminated soil[J]. *Applied Sciences*, 2022, 12(6): 2934.
- [3] Xu L, Liu Y N, Wang J G, et al. Selective adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} on amino-modified attapulgite: Kinetic, thermal dynamic and DFT studies[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 404: 124140.
- [4] Huang C Y. Soil science[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2000. [黄昌勇. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2000.]
- [5] Silveira J C, Oliveira F S, Schaefer C E G R, et al. Phosphatized volcanic soils of Fernando de Noronha Island, Brazil: Paleoclimates and landscape evolution[J]. *Catena*, 2020, 195: 104728.
- [6] Vilela E F, Inda A V, Zinn Y L. Soil genesis, mineralogy and chemical composition in a steatite outcrop under tropical humid climate in Brazil[J]. *Catena*, 2019, 183: 104234.
- [7] Huang W Z, Liu W S, Yu Y F. Permanent charge effects on ionic flow: A numerical study of flux ratios and their bifurcation[J]. *Communications in Computational Physics*, 2025, 30(2): 486-514.
- [8] Wen X C, Li J Y, Song J, et al. Research progress on the acid-base properties of variable charge soils using potentiometric titration[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(4): 910-923. [温晓翠, 李九玉, 宋洁, 等. 电位滴定法研究可变电荷土壤表面酸碱性质的进展[J]. *土壤学报*, 2022, 59(4): 910-923.]
- [9] Sari A, Tuzen M, Citak D, et al. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(2): 283-291.
- [10] Li K J, Kurniawan A, Christidis G E, et al. Interfacial interactions controlling adsorption of metal cations on montmorillonite[J]. *American Mineralogist*, 2024, 109(4): 633-655.

- [11] Qu W J, Wang H L, Li G D, et al. Efficient removal of Pb(II), Cr(VI), and tetracycline hydrochloride from aqueous solutions using UiO-66-AMP@PAN: Thermodynamics, kinetics, and isothermal adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(5): 110598.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Li H, Liu X M, Tian R, et al. Thoughts for the reconstruction of core knowledge system of basic soil science: Necessity, theoretical and methodological basis[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2025, 62(1): 1-13. [李航, 刘新敏, 田锐, 等. 基于量子力学的基础土壤学核心知识体系重建的若干思考: 必要性及理论与方法基础[J]. *土壤学报*, 2025, 62(1): 1-13.]
- [15] 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.
- [16] Liu X M, Tang Y, Tian R, et al. Asymmetric orbital hybridization promotes polarization and covalent interactions between heavy metal cations and charged surfaces[J]. *Applied Surface Science*, 2024, 656: 159689.
- [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]. *The Analyst*, 2013, 138(4): 1122-1129.
- [18] Arthur E, Tuller M, Norgaard T, et al. Contribution of organic carbon to the total specific surface area of soils with varying clay mineralogy[J]. *Geoderma*, 2023, 430: 116314.
- [19] Yu L Q, He A Z, Tian R, et al. Quantitatively distinguishing colloidal composition, surface property of differently sized particles for permanently and variably charged soils[J]. *Applied Clay Science*, 2025, 265: 107651.
- [20] Ouyang N X, Zhang P B, Zhang Y Z, et al. Cation exchange properties of subsurface soil in mid-subtropical China: Variations, correlation with soil-forming factors, and prediction[J]. *Agronomy*, 2023, 13(3): 741.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 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.]
- [24] Yang Z H, Ma J X, Liu F, et al. Mechanistic insight into pH-dependent adsorption and coprecipitation of chelated heavy metals by *in-situ* formed iron (oxy)hydroxides[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2022, 608: 864-872.
- [25] 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.
- [26] Liu X M, Ding W Q, Tian R, et al. How ionic polarization affects stern potential: An insight into hofmeister effects[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2016, 80(5): 1181-1189.
- [27] He H P, Xie X D, Guo J G. Thermal stability of cation exchanged montmorillonite[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2000, 20(1): 1-3. [何宏平, 谢先德, 郭九皋. 离子交换蒙脱石的热稳定性研究[J]. *矿物岩石*, 2000, 20(1): 1-3.]
- [28] Ma Q, Chen Z X, Li R. Influence of electrochemical properties of montmorillonite/purple soil surface on ion adsorption behavior[J]. *Journal of Southwest University (Natural Science Edition)*, 2024, 46(12): 169-179. [马倩, 陈梓歆, 李睿. 蒙脱石/紫色土表面电化学性质对离子吸附行为的影响[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2024, 46(12): 169-179.]
- [29] Ling W T, Li X Y, He J Z, et al. Interaction between heavy metals adsorption-desorption and charge character of soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2002, 33(6): 456-460. [凌婉婷, 李学垣, 贺纪正, 等. 土壤表面电荷特征与重金属吸附-解吸的相互关系[J]. *土壤通报*, 2002, 33(6): 456-460.]
- [30] Li R, Li H. Comparison study between Mg²⁺-K⁺ and Ca²⁺-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.]
- [31] Liu X M, Tang Y T, Hu F N, et al. Effects of atom/ion orbital hybridization at the soil solid-liquid interfaces and their environmental implications[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2026, 63(1): 11-24. [刘新敏, 唐雨婷, 胡斐南, 等. 土壤固-液界面原子/离子轨道杂化效应及其环境意义[J]. *土壤学报*, 2026, 63(1): 11-24.]
- [32] Yang X D, Zhou Z Y, Lü J L, et al. Characteristics and mechanisms of cadmium adsorption kinetics in arable soil under the influence of electric field[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2026, 57(1): 218-228. [杨晓东, 周知颖, 吕家珑, 等. 电场影响下耕地土壤镉吸附动力学特征与机制[J]. *土壤通报*, 2026, 57(1): 218-228.]
- [33] 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: 125168.
- [34] Yu X B, Wei C H, Ke L, et al. Preparation of trimethylchlorosilane-modified acid vermiculites for removing diethyl phthalate from water[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 369(1): 344-351.
- [35] Yang L, Wu P X, Liu S, et al. Adsorption of Cd(II) and tetracycline by amphoteric surfactants modified montmorillonite[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2016, 36(6): 2033-2042. [杨林, 吴平霄, 刘帅, 等. 两性修饰蒙脱石对水中镉和四环素的吸附性能研究[J]. *环境科学学报*, 2016, 36(6): 2033-2042.]
- [36] Parikh S J, Goynes K W, Margenot A J, et al. Soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy[M]//*Advances in agronomy*. Amsterdam: Elsevier, 2014: 1-148.
- [37] Heng L S, Wang D Z, Jiang X, et al. Relationship between Fe, Al oxides and stable organic carbon, nitrogen in the yellow-brown soils[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(11): 2748-2755. [衡利沙, 王代长, 蒋新, 等. 黄棕壤铁铝氧化物与土壤稳定性有机碳和氮的关系[J]. *环境科学*, 2010, 31(11): 2748-2755.]

(责任编辑: 陈荣府)