

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第36卷 第3期

Vol.36 No.3

2015

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

重庆市 PM _{2.5} 浓度空间分异模拟及影响因子	吴健生, 廖星, 彭建, 黄秀兰 (759)
2012~2013 年间北京市 PM _{2.5} 中水溶性离子时空分布规律及相关性分析	杨懂艳, 刘保献, 张大伟, 陈圆圆, 周健楠, 梁云平 (768)
南京地区大气 PM _{1.1} 中 OC、EC 特征及来源解析	姜文娟, 郭照冰, 刘凤玲, 芮茂凌, 石磊, 曾钢, 郭子研 (774)
太原市大气 PM _{2.5} 中碳质组成及变化特征	张桂香, 闫雨龙, 郭利利, 何秋生, 陈来国 (780)
朔州市市区 PM _{2.5} 中元素碳、有机碳的分布特征	刘凤娟, 彭林, 白慧玲, 牟玲, 刘效峰, 李丽娟, 刘欣 (787)
中国 2013 年 1 月 PM _{2.5} 重污染过程卫星反演研究	薛文博, 武卫玲, 付飞, 王金南, 韩宝平, 雷宇 (794)
高空偏北风背景下北京地区高污染形成的环境气象机制研究	廖晓农, 孙兆彬, 唐宜西, 蒲维维, 李梓铭, 卢冰 (801)
重庆缙云山降水中不同形态汞的含量及其沉降量	覃蔡清, 王永敏, 彭玉龙, 王定勇 (809)
海南五指山大气气态总汞含量变化特征	雷育涛, 刘明, 陈来国, 谢东海, 林道征, 赵明江, 张毅强, 孙家仁 (817)
树叶烟尘中的有机碳和元素碳	陈惠雨, 刘刚, 徐慧, 李久海, 吴丹 (824)
介质阻挡放电对氯苯的降解特性及其产物分析	姜理英, 曹书岭, 朱润晔, 陈建孟, 苏飞 (831)
长江口及浙江近岸海域表层沉积物中多环芳烃分布、来源与风险评价	母清林, 方杰, 邵君波, 张庆红, 王晓华, 黄备 (839)
河流沉积物对典型 PPCPs 的吸附特性及其影响因素	王凯, 李侃竹, 周亦圆, 刘振鸿, 薛罡, 高品 (847)
岩溶地下河表层沉积物多环芳烃的污染及生态风险研究	蓝家程, 孙玉川, 师阳, 梁作兵 (855)
岩溶地下河系统多介质中多环芳烃污染特征及来源解析	卢丽, 王喆, 裴建国 (862)
两江交汇处水体溶解性有机质的吸收和荧光光谱特征: 以渠江-嘉陵江、涪江-嘉陵江为例	闫金龙, 江韬, 高洁, 魏世强, 卢松, 刘江 (869)
三峡库区典型农业小流域土壤溶解性有机质的紫外-可见及荧光特征	王齐磊, 江韬, 赵铮, 木志坚, 魏世强, 闫金龙, 梁俭 (879)
夏、冬季降雨中溶解性有机质 (DOM) 光谱特征及来源辨析	梁俭, 江韬, 魏世强, 卢松, 闫金龙, 王齐磊, 高洁 (888)
南水北调丹江口水库原水有机物分子组成规律及其强化混凝处理的效能对比	程拓, 徐斌, 朱贺振, 夏圣骥, 楚文海, 胡广新 (898)
夏季大辽河河口区水体反硝化及其影响因素	杨丽标, 雷坤, 孟伟 (905)
太湖入湖河流溶解性有机碳来源及碳水化合物生物可利用性	叶琳琳, 吴晓东, 孔繁翔, 刘波, 闫德智 (914)
汉丰湖夏季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析	王宇飞, 赵秀兰, 何丙辉, 黄琪 (922)
三峡蓄水期间汉丰湖消落区营养状态时间变化	黄祺, 何丙辉, 赵秀兰, 王宇飞 (928)
太湖水华期营养盐空间分异特征与赋存量估算	金颖薇, 朱广伟, 许海, 朱梦圆 (936)
贝江浮游藻类群落特征及富营养化风险分析	苟婷, 马千里, 许振成, 王丽, 李杰, 赵学敏 (946)
物理和摇蚊幼虫组合扰动对内源磷再生和形态转化的协同作用	史晓丹, 李大鹏, 王忍, 黄勇 (955)
磷限制下光照和温度对水华鱼腥藻生长动力学的影响	殷志坤, 李哲, 王胜, 郭劲松, 肖艳, 刘静, 张萍 (963)
矿物基多孔颗粒材料净化石英纯化废水研究	王恩文, 雷绍民, 张世春, 黄腾 (969)
PAA 改性纳米铁强化还原降解水中亚甲基蓝	和婧, 王向宇, 王培, 刘坤乾 (980)
微球负载双核锰配合物作为新型非均相 CWPO 催化剂对活性蓝 P-3R 的脱色应用	宋敏, 张琳萍, 钟毅, 徐红, 毛志平 (989)
生物合成施氏矿物作为类芬顿反应催化剂降解甲基橙的研究	汪快兵, 方迪, 徐峙晖, 施瑛, 郑冠宇, 周立祥 (995)
污泥厌氧产酸发酵液作碳源强化污水脱氮除磷中试研究	罗哲, 周光杰, 刘宏波, 聂新宇, 陈宇, 翟丽琴, 刘和 (1000)
高含固污泥水热预处理中碳、氮、磷、硫转化规律	卓杨, 韩芸, 程瑶, 彭党聪, 李玉友 (1006)
MBR 与 SMBR 脱氮除磷特性及膜污染控制	郭小马, 赵焱, 王开演, 赵阳国 (1013)
基质 COD 浓度对单室微生物电解池产甲烷的影响	滕文凯, 刘广立, 骆海萍, 张仁铎, 符诗雨 (1021)
天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究	何云华, 李航, 刘新敏, 熊海灵 (1027)
开封城市土壤重金属污染及潜在生态风险评价	李一蒙, 马建华, 刘德新, 孙艳丽, 陈彦芳 (1037)
不同种植模式对土壤团聚体及有机碳组分的影响	邱晓蕾, 宗良纲, 刘一凡, 杜霞飞, 罗敏, 汪润池 (1045)
种植花椒对喀斯特石漠化地区土壤有机碳矿化及活性有机碳的影响	张文娟, 廖洪凯, 龙健, 李娟, 刘灵飞 (1053)
江西铜矿及冶炼厂周边土壤和农作物稀土元素含量与评价	金姝兰, 黄益宗, 王斐, 徐峰, 王小玲, 高柱, 胡莹, 乔敏, 李季, 向猛 (1060)
镉与 S-异丙甲草胺对斜生栅藻的联合毒性作用	章小强, 胡晓娜, 陈彩东, 刘惠君 (1069)
高寒灌丛退化演替过程对生态系统呼吸温度敏感性的影响	李东, 罗旭鹏, 曹广民, 吴琴, 胡启武, 卓玛措, 李惠梅 (1075)
黄土高原纸坊沟流域不同植物叶片及枯落物的生态化学计量学特征研究	李鑫, 曾全超, 安韶山, 董扬红, 李娅芸 (1084)
单斜相纳米氧化钴基低温 SCR 催化剂脱硝机制研究	叶飞, 刘荣, 管昊, 贡湘君, 季凌晨 (1092)
不同有机物料中的磷形态特征研究	邓佳, 胡梦坤, 赵秀兰, 倪九派, 谢德体 (1098)
北京电动出租车与燃油出租车生命周期环境影响比较研究	施晓清, 孙赵鑫, 李笑诺, 李金香, 杨建新 (1105)
燃煤电厂排放细颗粒物的水溶性无机离子特征综述	段雷, 马子轸, 李振, 蒋靖坤, 叶芝祥 (1117)
菌根真菌金属耐性机制研究进展	陈保冬, 孙玉青, 张莘, 伍松林 (1123)
亚硝酸盐型甲烷厌氧氧化微生物特性研究进展	沈李东 (1133)
《环境科学》征订启事 (830) 《环境科学》征稿简则 (846) 信息 (838, 861, 913, 935)	

天然沸石中离子交换平衡的离子特异性研究

何云华¹, 李航^{1*}, 刘新敏^{1*}, 熊海灵^{2,3}

(1. 西南大学资源环境学院, 土壤多尺度界面过程与调控重庆市重点实验室, 重庆 400715; 2. 西南大学计算机与信息科学学院, 重庆 400715; 3. 西南大学三峡库区生态环境教育部重点实验室, 重庆 400715)

摘要: 沸石在改良土壤和保护环境等方面有着广泛的应用, 研究沸石离子交换中的特异性效应对更好地利用沸石有着重要意义. 碱金属离子在天然斜发沸石中的交换平衡时的最大吸附量存在着明显的特异性效应; 对于同价的碱金属离子, 其交换吸附能力差异随着离子浓度的降低而增大. 这种实验现象不能用库仑力、离子体积、水合作用、色散力、经典诱导力以及表面络合等相关理论进行完整解释. 分析发现, 根本原因来自离子因量子涨落而产生的极化与沸石颗粒表面电荷产生的强电场之间的相互作用, 这种相互作用导致了离子间偶极矩差异随着表面电位的升高而增大, 进而使离子-表面吸附能差异增大, 并出现不同的交换吸附能力. 由于沸石表面电荷密度较高, 离子体积效应对其在双电层中的分布也起着比较重要的作用, 导致碱金属离子在沸石表面的交换平衡结果在高表面电位(绝对值大于 0.2 V)下才表现出较大选择性, 与低电荷密度表面上的交换平衡结果存在一定差异.

关键词: 斜发沸石; 离子特异性; 电场; 极化; 量子涨落

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2015)03-1027-10 DOI: 10.13227/j.hjxx.2015.03.036

Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite

HE Yun-hua¹, LI Hang^{1*}, LIU Xin-min^{1*}, XIONG Hai-ling^{2,3}

(1. Chongqing Key Laboratory of Soil Multi-Scale Interfacial Process, College of Resources and Environment, Southwest University, Chongqing 400715, China; 2. College of Computer and Information Science, Southwest University, Chongqing 400715, China; 3. Key Laboratory of Eco-environments in Three Gorges Reservoir Region, Ministry of Education, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: Zeolites have been widely applied in soil improvement and environment protection. The study on ion specificity during ion exchange equilibrium is of important significance for better use of zeolites. The maximum adsorption capacities of alkali ions during ion exchange equilibrium in the clinoptilolite showed obvious specificity. For alkali metal ions with equivalent valence, the differences in adsorption capacity increased with the decrease of ionic concentration. These results cannot be well explained by the classical theories including coulomb force, ionic size, hydration, dispersion force, classic induction force and surface complexation. We found that the coupling of polarization effects resulted from the quantum fluctuation of diverse alkali metal ions and electric field near the zeolite surface should be the primary reason for specific ion effect during ion exchange in zeolite. The result of this coupling effect was that the difference in the ion dipole moment increased with the increase of surface potential, which further expanded the difference in the adsorption ability between zeolite surface and ions, resulting in different ion exchange adsorption ability at the solid/liquid interface. Due to the high surface charge density of zeolite, ionic size also played an important role in the distribution of ions in the double diffuse layer, which led to an interesting result that distinct differences in exchange adsorption ability of various alkali metal ions were only detected at high surface potential (the absolute value was greater than 0.2 V), which was different from the ion exchange equilibrium result on the surface with low charge density.

Key words: clinoptilolite; ion specificity; electric field; polarization; quantum fluctuation

沸石是一种被广泛应用于环境保护、化工催化、轻工、农业等领域的矿物, 特别是在净化空气^[1,2]、除臭抗菌^[3]、水污染处理^[4,5]等环境污染治理中有着巨大的应用潜力. 沸石具有较高的比表面积和表面电荷密度, 使其具有较强的离子吸附和交换性能. 大量研究发现^[6-10], 沸石对不同离子的吸附具有选择性, 沸石的这种选择性吸附作用使之具有广阔的应用前景. 例如, 人们根据天然斜发沸石对 NH_4^+ 、 Cs^+ 、 K^+ 的较强选择性吸附, 去除污水中的 NH_4^+ ^[7,8]、放射性废液中的 ^{137}Cs ^[9] 以及从海水中

提取 K 元素^[10]等.

沸石对离子的选择性吸附是由沸石与不同离子间相互作用能的差异造成的, 具体表现为离子吸附能力的差异. 经典理论认为高价离子的吸附能力强于低价离子, 吸附能力服从 Schulze-Hardy 规则^[11].

收稿日期: 2014-07-20; 修订日期: 2014-10-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(41371249, 41271292)

作者简介: 何云华(1988~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤化学, E-mail: heyunhua2008@163.com

* 通讯联系人, E-mail: lihngswu@163.com; lucimir@163.com

但是,大量实验发现,沸石对同价离子的吸附同样存在差异,而这种差异称为离子特异性效应,又称 Hofmeister 效应. 近年来该效应日益引起物理学、生物学领域专家的高度关注^[12],并认为离子特异性效应蕴藏着重要的科学基础,并认为其重要性如同 Mendel 的豌豆杂交实验对于遗传学的重要性一样^[13,14]. 同样,研究沸石的离子吸附和交换过程中的离子特异性对于更好地利用沸石具有重要意义.

离子特异性效应产生的主要原因仍然不够清楚^[15],目前提出的主要原因可归纳为:表面络合作用^[16]、离子的体积效应^[17]、水合作用^[18-20]、诱导力^[17]以及色散力^[17,21,22]等. Ogawa 等^[23]研究发现,离子与沸石表面的色散力、经典诱导力、离子间相互作用以及共价作用都远远低于离子与沸石表面的静电作用,说明离子与沸石表面的相互作用以静电作用为主. 而且,这些理论也难以合理地解释离子交换平衡中的特异性效应^[24],原因在于这些理论忽略了一个重要因素,就是水溶液条件下,带电颗粒表面存在着很强的电场,这一强电场对离子特异性效应具有重要影响. Liu 等^[25]发现,在蒙脱石表面发生的离子交换平衡中,离子在强电场中的极化差异是离子选择性交换的本质原因. 然而,沸石对不同离子吸附所表现出的特异性效应是否也是源于其表面电场的影响? 电场影响离子极化的程度有多大? 对于这些问题,人们目前并不清楚. 因此,本文以天然斜发沸石为实验材料,研究了不同组合的 4 种碱金属离子在沸石中交换平衡的特异性效应,以期为应用沸石通过离子交换吸附处理水体系统中的目标离子提供理论支撑.

1 材料与方法

1.1 实验材料

本实验所采用的天然斜发沸石来自辽宁葫芦岛市康华科技有限公司. 用 BET 法测出其比表面积为 $32.677 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. 实验试剂氯化钠、氯化钾、氯化锂和氯化铯均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂生产.

1.2 实验方法

1.2.1 样品的前处理

Na/K 饱和样的制备:分别称取 100 g 天然斜发沸石样品放入两个大锥形瓶中,加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 和 KCl 溶液 1 000 mL,在 25°C 恒温下振荡 24 h,离心,去除上清液,再次加入等量的 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaCl 和 KCl 溶液 1 000 mL,总共重复上述操作 4 次. 然后加入纯水,混合振荡 24 h,离心,

去上清液,重复处理 2 次. 最后将制好的钠饱和样和钾饱和样在 70°C 下烘干至恒重,过 0.25 mm 筛,混匀装袋备用.

1.2.2 离子交换平衡实验

设计了 4 组不同离子组合的交换平衡实验,有 Li-Na、Cs-Na、Li-K 和 Cs-K 交换,每个组合采用批处理实验.

分别称取约 1 g K 饱和样和 Na 饱和样于 100 mL 三角瓶中,向其中加入浓度梯度为 $0.001 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LiCl 和 CsCl 溶液 50 mL,密封,在恒温振荡器中 298 K 温度下平衡 48 h. 然后离心,收集上清液,用火焰光度计测定溶液中的各离子浓度.

1.3 计算方法

1.3.1 离子交换吸附量的计算

交换性离子 i 的吸附量 ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 计算公式如下:

$$N_i = \frac{(c_i^0 - c_i) \times 0.05}{m} \times 100\,000 \quad (1)$$

式中, c_i 是平衡液中 i 离子的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), c_i^0 是加入的 i 离子的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), m 是加入的样品质量 (g).

被交换离子 j 吸附量 ($\text{cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的计算公式如下:

$$N_j = N_{\max} - N_i \quad (2)$$

式中, $N_{\max}$ 为离子交换体系中天然斜发沸石所能达到的最大吸附量.

1.3.2 选择系数的计算

测得了离子交换平衡时的离子浓度与平衡吸附量,则可根据下式计算离子的选择系数:

$$K_{ij} = \frac{a_j N_i}{a_i N_j} \quad (3)$$

式中, N_i 与 N_j 指扩散层中两种离子的吸附量, a_i 与 a_j 指本体溶液两种离子的活度:

$$a = c \times \gamma \quad (4)$$

式中, c 为达到平衡时离子的浓度, γ 为活度系数,采用 Davis 经验公式^[26]进行计算 (25°C 时):

$$\lg \gamma = -0.5102Z^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}} - 0.3I \right) \quad (5)$$

式中, $I = 0.5 \sum Z_i^2 f_i^0$ 表示离子强度.

选择系数能很好地反映离子的吸附能力的差异,方程(3)中,当 $K_{ij} > 1$ 时,表示 i 离子的吸附能力强于 j 离子,当 $K_{ij} < 1$ 时,表示 i 离子的吸附能力弱于 j 离子.

2 结果与讨论

2.1 碱金属离子在沸石表面交换平衡的离子特异性
在各组离子交换平衡实验结果中,以 Li-Na、Cs-Na、Li-K 和 Cs-K 离子交换达到平衡时的 Li^+ 和 Cs^+ 的吸附量与平衡时的交换性离子浓度做图,结果见图 1。

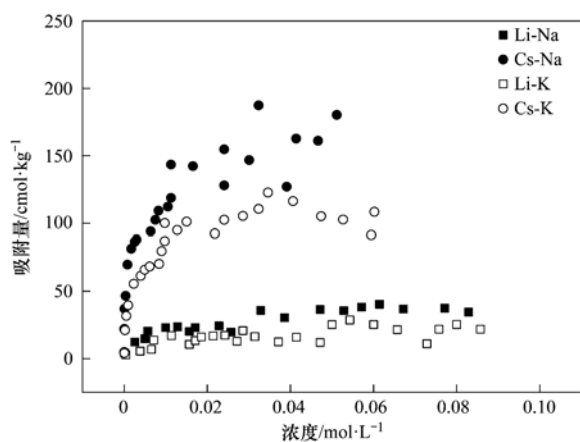


图 1 交换性阳离子的吸附量与平衡浓度关系

Fig. 1 Relationship between the adsorption amount and the equilibrium concentrations of the exchangeable cations

从图 1 可以看出,随着离子浓度的增加,交换离子的吸附量逐渐增加,但增加的趋势逐渐平缓,说明

交换逐渐达到完全。 Li^+ 和 Cs^+ 交换 Na^+ 达到平衡时,天然斜发沸石对 Li^+ 、 Cs^+ 的吸附量有显著差异。例如当平衡浓度均为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Li^+ 和 Cs^+ 的平衡吸附量分别为 $23 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $112 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。另外, Li/Na 和 Cs/Na 交换体系中, Li^+ 、 Cs^+ 都存有一个最大吸附量,其中, Cs^+ 的最大吸附量为 $180 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,是 Li^+ 最大吸附量 ($40 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 4.5 倍。这表明天然斜发沸石的 Na 饱和样对 Li^+ 、 Cs^+ 两种离子的选择顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ 。在 Li/K 和 Cs/K 交换体系中,达到平衡时,两种阳离子的吸附量也具有显著差异。同样以平衡浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 来比较, Cs^+ 的平衡吸附量为 $95 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 Li^+ 的平衡吸附量只有约 $15 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。相同浓度的同种离子交换 K^+ 和 Na^+ 时,吸附量也是前者小于后者,说明 K^+ 在沸石表面的吸附能力强于 Na^+ ,导致离子交换平衡时,各离子的吸附量减小。 K 饱和样对 Li^+ 和 Cs^+ 离子的最大吸附量分别为 $35 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $110 \text{ cmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, Cs^+ 的最大吸附量是 Li^+ 的 3.14 倍。这表明天然斜发沸石的 K 饱和样对 Li^+ 、 Cs^+ 的选择顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{Li}^+$ 。天然斜发沸石对这几种碱金属离子的吸附存在很强的选择性。各体系中选择系数与离子强度的关系如图 2 所示。

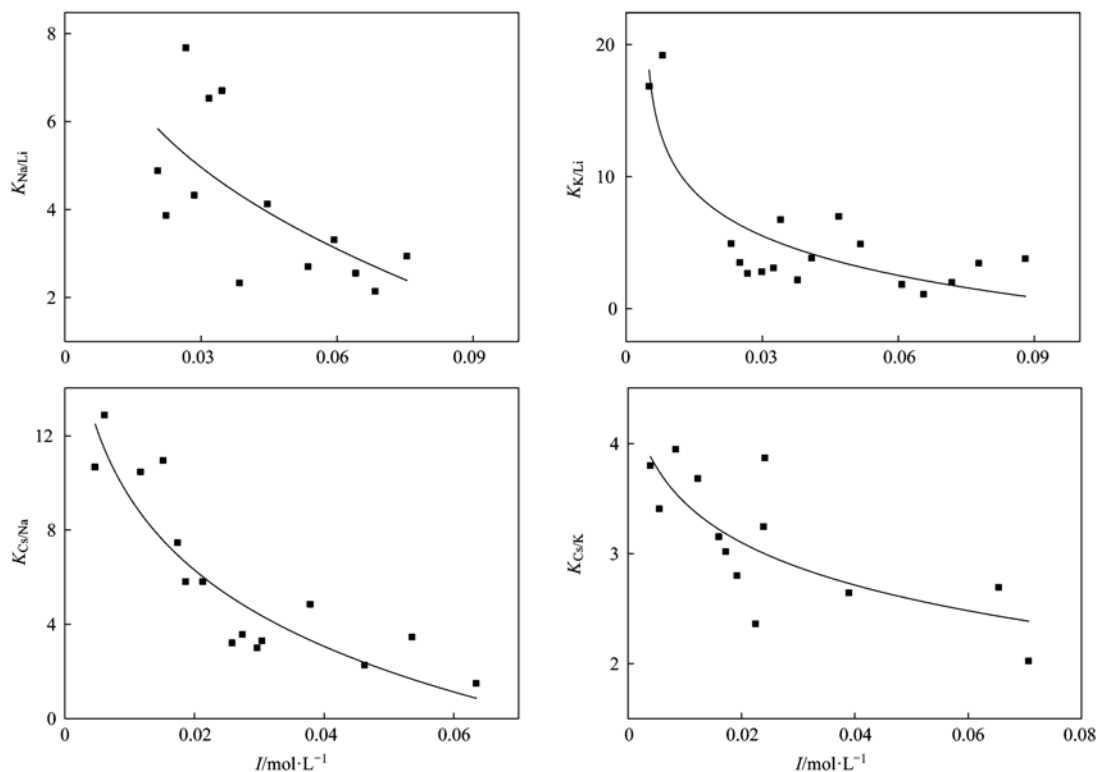


图 2 选择系数与离子强度关系

Fig. 2 Relationship between the selectivity coefficient and the ion strength

Liu 等^[27]获得了经典的 Poisson-Boltzmann 方程在混合电解质体系下的解析解,结合 Li 等^[28]对双电层平均浓度的定义,可得 1:1 型电解质体系下表面电位与离子交换平衡的关系:

$$Z_i F \varphi_0 = 2RT \ln \frac{2a_i S}{N_i \kappa} \quad (6)$$

$$Z_j F \varphi_0 = 2RT \ln \frac{2a_j S}{N_j \kappa} \quad (7)$$

式中, F 为 Faraday 常数 ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$); φ_0 为表面电位 (V); R 为气体常数 [$\text{J} \cdot (\text{K} \cdot \text{mol})^{-1}$]; S 为比表面积 ($\text{dm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 其中 $\kappa = \sqrt{8\pi F^2 I / \varepsilon RT}$.

由方程 (6)、(7) 可得选择系数的理论表达式为:

$$K_c = e^{-\frac{(Z_i - Z_j)F\varphi_0}{2RT}} \quad (8)$$

由于 $x = 1/\kappa$ 处电位很小且 $\varphi_{1/\kappa} \rightarrow 0$, 因此 $ZF\varphi_0 \sim ZF\kappa(\varphi_0 - \varphi_{1/\kappa})(1/\kappa) = ZFE(1/\kappa) = \tilde{w}_{(C)}$ 可看成是离子在扩散层中的平均库仑能. 因此, 上式可改写成:

$$K_c = e^{-\frac{\tilde{w}_i(C) - \tilde{w}_j(C)}{2RT}} = 1 \quad (9)$$

式中 $\tilde{w}_{(C)}$ 为离子的平均库仑能. 从方程 (9) 可以看出离子的选择系数是由离子-表面库仑能决定的.

根据方程 (8), 可得同价离子之间的选择系数应该为 1. 但是由图 2 的实验结果可以看出, 不同组合的离子交换平衡的选择系数都不是一个常数, 而是随着离子强度的增加而减小的, 其中 $K_{\text{Na/Li}} > 1$ 、 $K_{\text{Cs/Na}} > 1$ 、 $K_{\text{K/Li}} > 1$ 和 $K_{\text{Cs/K}} > 1$, 结合 4 种交换体系的吸附量与平衡浓度的关系 (图 1), 可得天然斜发沸石对 Li、Na、K、Cs 这 4 种碱金属离子的选择顺序为 $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$.

上述 4 种碱金属离子在天然斜发沸石表面的选择性吸附顺序也就是离子特异性序列表明: 离子与沸石表面的相互作用除了库仑能之外还存在着其他附加能量, 尤其是在低电解质浓度下这种附加能更强. 接下来讨论这种附加能量是否来源于目前人们考虑的几种主要作用力, 经过分析发现答案是否定的.

2.2 沸石离子交换中特异性效应的经典解释

2.2.1 表面络合作用

天然斜发沸石是一类含水的架状硅铝酸盐矿物, 其表面电荷主要来源于同晶置换产生的永久负电荷^[29], 以及少量的表面羟基型功能基团^[30]. 由于表面可变电荷数量较少, 而且本实验是在较低离子强度下进行的, 体系 pH 约为中性, 故忽略氢离子对可变电荷的影响. 虽然沸石对重金属离子存在络合作用^[16], 但是碱金属离子的离子势较重金属离子小, 发生表面水解而产生表面络合的可能性降低^[31]. 碱金属离子与沸石结构中含有孤对电子的氧之间的共价作用远远低于静电能^[23], 说明共价作用也不是交换选择性的主要来源.

2.2.2 离子半径和水合作用

天然斜发沸石的有效孔径为 0.4 nm 左右^[32], 4 种碱金属离子的直径均小于 0.4 nm, 说明离子半径不是影响其离子选择交换性的原因. Pauley^[33] 和 Shainberg 等^[34] 认为水化半径大的离子意味着离子的中心电荷距离黏土表面的距离越远, 因此黏土-离子之间的静电力相互作用就比较弱, 从而导致水化半径大的离子在表面的选择性就小^[35,36]. 从表 1 可以看出 4 种碱金属离子的水化半径大小为: $\text{Li}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, 当考虑水化半径时, 其孔径对 4 种离子的筛分顺序应为: $\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$. 水化半径大的离子, 其水化能越高, 离子就更倾向于留在溶液中, 而不是被吸附^[37]. 都与实验结果不符. 另一方面, 近年来国内外很多研究^[38~42] 指出离子体积 (包括水化体积) 只在高浓度下才变得重要, 而在稀溶液中离子的体积效应是可以忽略的. 因此, 随着电解质浓度的降低, 实验值与理论值之间的差异也应减小, 与图 2 的实验结果变化趋势相反. 甚至有人认为离子吸附在表面可能并不发生水化^[17], 因为在表面 1.5 nm 之内存在很强的水合斥力, 水分子在表面被强烈极化^[43] 而变成非游离态. 说明天然斜发沸石对 4 种碱金属离子交换吸附中的强离子特异性效应并非来源于离子体积和水合作用.

表 1 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 的离子半径、水合半径、水化能、固有极化率和核外电子分布

Table 1 Ionic radius, hydrated radius, hydration free energy, static polarizability and extranuclear electron distribution of Li^+ , Na^+ , K^+ and Cs^+

离子	半径 ^[37] /nm	水化半径 ^[37] /nm	水化能 ^[37] /kJ·mol ⁻¹	固有极化率 ^[44] /nm ³	核外电子分布
Li^+	0.076	0.340	-515	2.800×10^{-5}	$1s^2$
Na^+	0.101	0.299	-405	1.310×10^{-4}	$1s^2 2s^2 2p^6$
K^+	0.133	0.275	-321	7.950×10^{-4}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$
Cs^+	0.174	0.329	-376	2.354×10^{-3}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$

2.2.3 色散力

如果离子交换平衡中强的离子特异性来源于色散力,方程(9)中指数项总能量除了库仑能还需加上色散能,即:

$$K_{C+D} = e^{-\frac{[\tilde{w}_i(C) + \tilde{w}_i(D)] - [\tilde{w}_j(C) + \tilde{w}_j(D)]}{2RT}} \quad (10)$$

式中, K_{C+D} 就是考虑了库仑力与色散力之后的选择系数。

如果图2中 K 与理论值1之间的差异来源于色散力,那么 $K_{C+D} = K$ 。碱金属离子与表面的库仑能相等,即 $\tilde{w}_{i(C)} = \tilde{w}_{j(C)}$, 所以方程(10)可以写成:

$$K = K_{C+D} = e^{-\frac{\tilde{w}_i(D) - \tilde{w}_j(D)}{2RT}} \quad (11)$$

由于色散能不依赖于表面电位^[45],可看成常数。那么理论预测结果应为一个大于1的常数。而且,研究发现色散力只在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的高浓度下才起作用^[46,47],也就是说随着电解质浓度的降低,选择系数的实验值越来越趋近于1。显然这不能解释图2中的实验结果,色散力仍然不是沸石中离子选择性的主要原因。

2.2.4 经典的离子诱导力

考虑诱导力之后的选择系数为:

$$K_{C+I} = e^{-\frac{[\tilde{w}_i(C) + \tilde{w}_i(I)] - [\tilde{w}_j(C) + \tilde{w}_j(I)]}{2RT}} \quad (12)$$

式中, $\tilde{w}_{i(I)}$ 表示离子 i 在扩散层中的诱导能。

离子 i 与 j 经典诱导能 $\tilde{w}_{i(I)}$ 和 $\tilde{w}_{j(I)}$ 的差可表示为:

$$\tilde{w}_{i(I)} - \tilde{w}_{j(I)} = -\tilde{p}_{i(I)} \tilde{E} - (-\tilde{p}_{j(I)} \tilde{E}) \quad (13)$$

式中, $\tilde{p}_{i(I)}$ 是离子 i 在扩散层中的平均偶极矩, $\tilde{E}$ 是双电层中的平均电场强度。

$$\tilde{p}_{i(I)} = 4\pi\epsilon_0\epsilon_w\alpha_i^* \tilde{E} \quad (14)$$

式中, $\alpha_i^* = \frac{3V_i(\epsilon_i - \epsilon_w)}{4\pi(\epsilon_i + 2\epsilon_w)}$ 以及 $\epsilon_i = 1 + \frac{4\pi\alpha_i}{V_i}$ ^[44], α_i^* 是离子在水溶液中的有效极化率, ϵ_i 和 ϵ_w 是离子 i 与水分子的介电函数, ϵ_0 为真空中介电常数, V_i 表示离子体积, α_i 离子固有极化率。 $\tilde{E} = \kappa \int_0^{1/\kappa} E(x) dx = -\kappa(\varphi_0 - \varphi_{1/\kappa}) \approx -\kappa\varphi_0$, 式中, $1/\kappa$ 为双电层厚度, φ_0 为表面电位, $\varphi_{1/\kappa}$ 为 $1/\kappa$ 处的电位。将方程(13)、(14)代入(12),可得经典诱导理论的选择系数:

$$K_{C+I} = e^{\frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_w(\alpha_i^* - \alpha_j^*)\kappa^2\varphi_0^2}{2RT}} \quad (15)$$

考虑经典诱导能时,根据交换性离子的交换平衡结果,按下式计算表面电位:

$$\tilde{w}_i = \tilde{w}_{i(C)} + \tilde{w}_{i(I)} = Z_i F \varphi_0 + 4\pi\epsilon_0\epsilon_w\alpha_i^*\kappa^2\varphi_0^2 = 2RT \ln\left(\frac{2a_i S}{N_i \kappa}\right) \quad (16)$$

从图3可以看出,经典诱导能对各个体系中离子

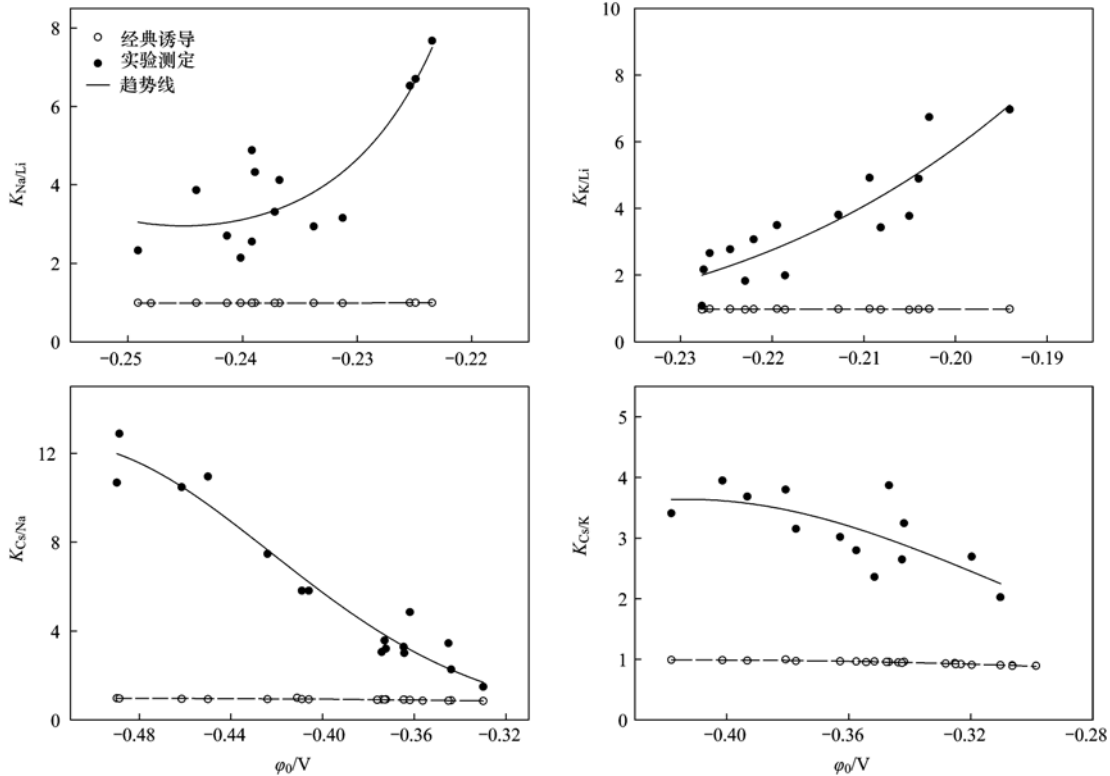


图3 K_{C+I} 与 K 的比较

Fig. 3 Comparison between K_{C+I} and K

选择性吸附的贡献非常小. 考虑经典诱导能的选择系数仍然接近 1, 远远偏离实验值, 理论预测与实验测定值的差异随离子组成不同而不同. 例如, 在 Li-Na 和 Li-K 交换中, 它们的差异随着表面电位的降低而增大, 也就是说在高电位作用下, 离子间选择性吸附差异更小; 在 Cs-Na 和 Cs-K 交换中的趋势正好相反. 上述结果表明经典诱导能大大低估了离子超极化率而不能正确描述离子交换平衡的界面行为. Ogawa 等^[23]研究发现沸石对碱金属离子和碱土金属离子的吸附能中, 静电能是最主要的, 极化作用, 色散力, 排斥力和共价作用等远远低于静电能而可忽略.

2.3 “电场-量子涨落”耦合作用

从前面的分析可以看出, 表面络合作用, 离子大小, 水合作用、色散力和经典诱导能均不能解释沸石离子交换平衡中的离子选择性. Liu 等^[24,25]认为吸附在双电层中的离子处于颗粒表面电荷产生的强电场中, 其外层电子云的量子涨落必然受到强电场的诱导作用而发生极化, 极化后的反离子本身也会屏蔽该处的电场, 这种离子因量子涨落而产生的极化与表面电荷产生的强电场之间的相互作用简称为“电场-量子涨落”耦合作用. 本实验中天然斜发沸石在不同离子组合中的离子交换量也在 35 ~ 180

$\text{cmol}(\text{--}) \cdot \text{kg}^{-1}$ 之间 (图 1), 其表面电场强度范围为 $14 \sim 71 \text{ V} \cdot \text{nm}^{-1}$. 这么强的电场说明在沸石表面同样存在这种“电场-量子涨落”耦合作用.

考虑离子-表面相互作用中“电场-量子涨落”耦合的极化能时, 选择系数理论表达式为:

$$K_{\text{C+NI}} = e^{-\frac{[\tilde{w}_i(\text{C}) + \tilde{w}_i(\text{NI})] - [\tilde{w}_j(\text{C}) + \tilde{w}_j(\text{NI})]}{2RT}} = e^{-\frac{\tilde{w}_i(\text{NI}) - \tilde{w}_j(\text{NI})}{2RT}} \quad (17)$$

图 3 的结果表明, 经典的诱导理论强烈低估了离子的超极化率, 因为它忽略了沸石表面大量电荷形成的强电场作用, 故经典理论中的极化作用产生的偶极矩公式不适用于强电场中.

根据本课题组已有研究^[25], 离子与表面的静电能主要为库仑能与被电场放大的极化能, 它们与交换平衡时离子在主体溶液与扩散层中的分配的关系为:

$$\begin{aligned} \tilde{w}_i &= \tilde{w}_{i(\text{C})} + \tilde{w}_{i(\text{NI})} = Z_i F \varphi_0 + \frac{Z_i \Delta \bar{p}_{(\text{NI})} \kappa \varphi_0}{(Z_i + Z_j)} \\ &= 2RT \ln \left(\frac{2a_i S}{N_i \kappa} \right) \end{aligned} \quad (18)$$

$$\begin{aligned} \tilde{w}_j &= \tilde{w}_{j(\text{C})} + \tilde{w}_{j(\text{NI})} = Z_j F \varphi_0 - \frac{Z_j \Delta \bar{p}_{(\text{NI})} \kappa \varphi_0}{(Z_i + Z_j)} \\ &= 2RT \ln \left(\frac{2a_j S}{N_j \kappa} \right) \end{aligned} \quad (19)$$

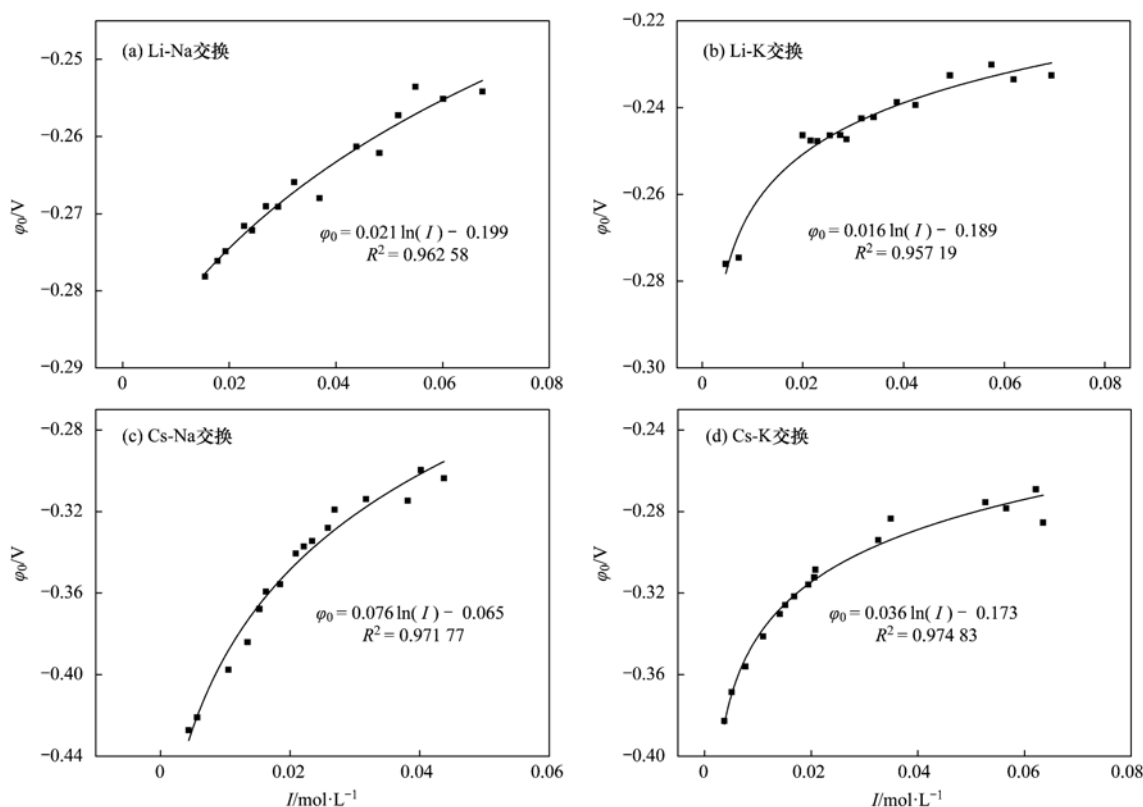


图 4 表面电位 φ_0 与离子强度关系

Fig. 4 Relationship between the surface potential and the ion strength

根据以上方程组即可计算出各个体系中两种指示离子的偶极矩差以及体系表面电位的值。

从图 4 可以看出,表面电位随着离子强度的增加而降低,这是因为高离子强度条件下,双电层被压缩,导致反离子屏蔽电荷能力增强,表面电位降低。尽管在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 离子强度条件下,表面电位仍然较高,说明沸石表面电荷密度大。

另一方面,吸附在沸石表面的离子受到表面电场的强烈诱导,离子间偶极矩差与表面电位的关系如图 5 所示。

从图 5 可以看出,扩散层中偶极矩差随着表面电位的升高而增大,说明表面电场对离子外层电子云的结构具有重要影响,在研究离子与带电表面相互作用时,电场因素是不能被忽略的。由于离子间外层电子排布的差异,在电场中的极化作用不同。这种极化差异必然导致固/液界面上离子间交换吸附能力的差异。 Cs^+ 的外层电子云最为柔软, K^+ 、 Na^+ 次之, Li^+ 最小,所以 4 种碱金属离子发生强极化作用的顺序为: $\text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$ 。表面电位越高,电场越强,离子间极化差异就越大,导致偶极矩差越大。所以,用“电场-量子涨落”耦合理论能很好地解释图 2 中的实验现象。在较低电位条件下,离子间偶极矩差减小至约等于 0。在其他黏土矿物

如蒙脱石,伊利石表面不曾发现这种现象,原因在于沸石有许多的微孔,导致饱和样中吸附的被交换离子在低电位时存在一个很高的势垒而很难被交换下来,未被交换下来的离子被认为是不可交换的,所以偶极矩差异减弱,甚至出现反转。这正好和图 1 中的交换平衡结果相吻合,在不同的离子组合,不同浓度条件下,沸石的平衡吸附量存在着明显的特异性效应。

将方程(18)、(19)代入(17),得到:

$$K_{\text{C+NI}} = e^{-\frac{[\bar{p}_i(\text{NI}) - \bar{p}_i(\text{NI})] \kappa \varphi_0}{2RT}} = e^{-\frac{\Delta \bar{p}(\text{NI}) \kappa \varphi_0}{2RT}} \quad (20)$$

将图 4 和图 5 中的拟合曲线代入上式,即可获得考虑强电场作用后的选择系数与表面电位的经验预测关系曲线,结果如图 6 所示。吸附了离子的颗粒表面,其表面电位受本体溶液中离子强度的影响,高浓度下表面电位降低(图 4);吸附在颗粒表面的离子,其极化作用受到表面电位的强烈影响,高表面电位下离子间偶极矩差越大(图 5);选择系数随着表面电位的增加而增大,说明离子的交换吸附平衡的确是受到电场强度的驱动作用(图 6)。

从以上分析可以看出,离子交换吸附的特异性效应都可以归因于沸石表面电位的大小。因此,在离子交换平衡中,凡是影响表面电位的因素均是离

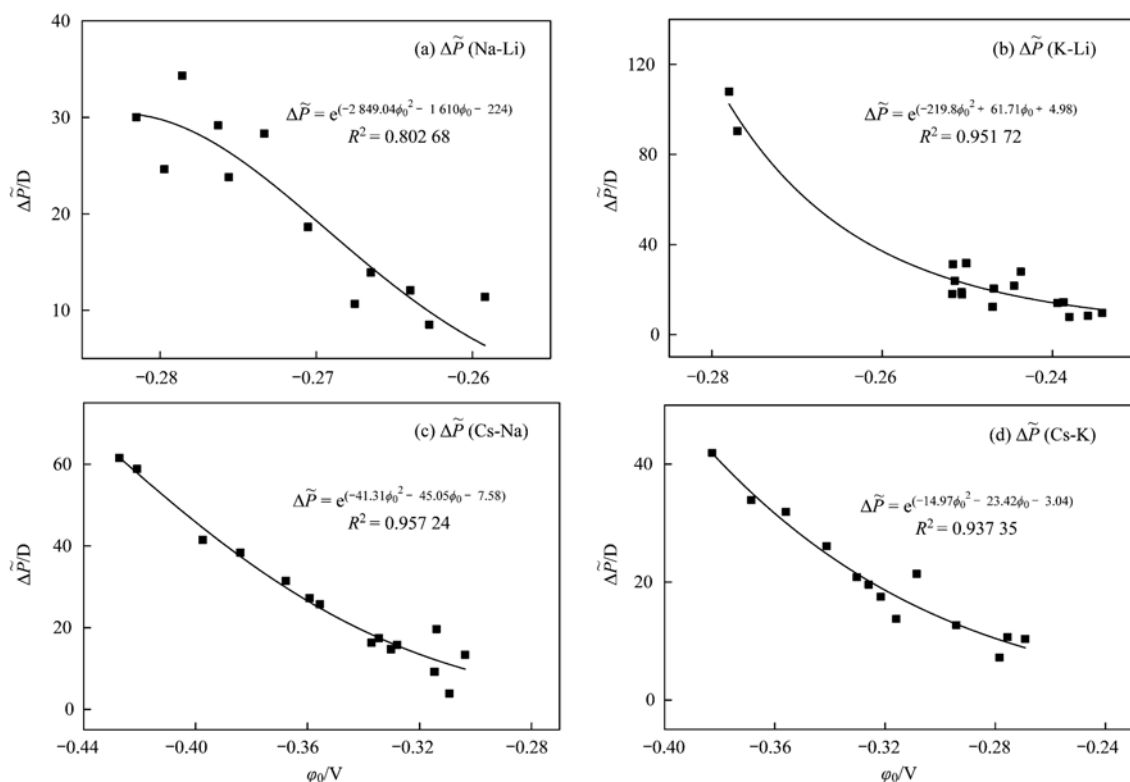


图 5 扩散层中离子偶极矩差与表面电位的关系

Fig. 5 Relationship between the ion dipole difference and the surface potential

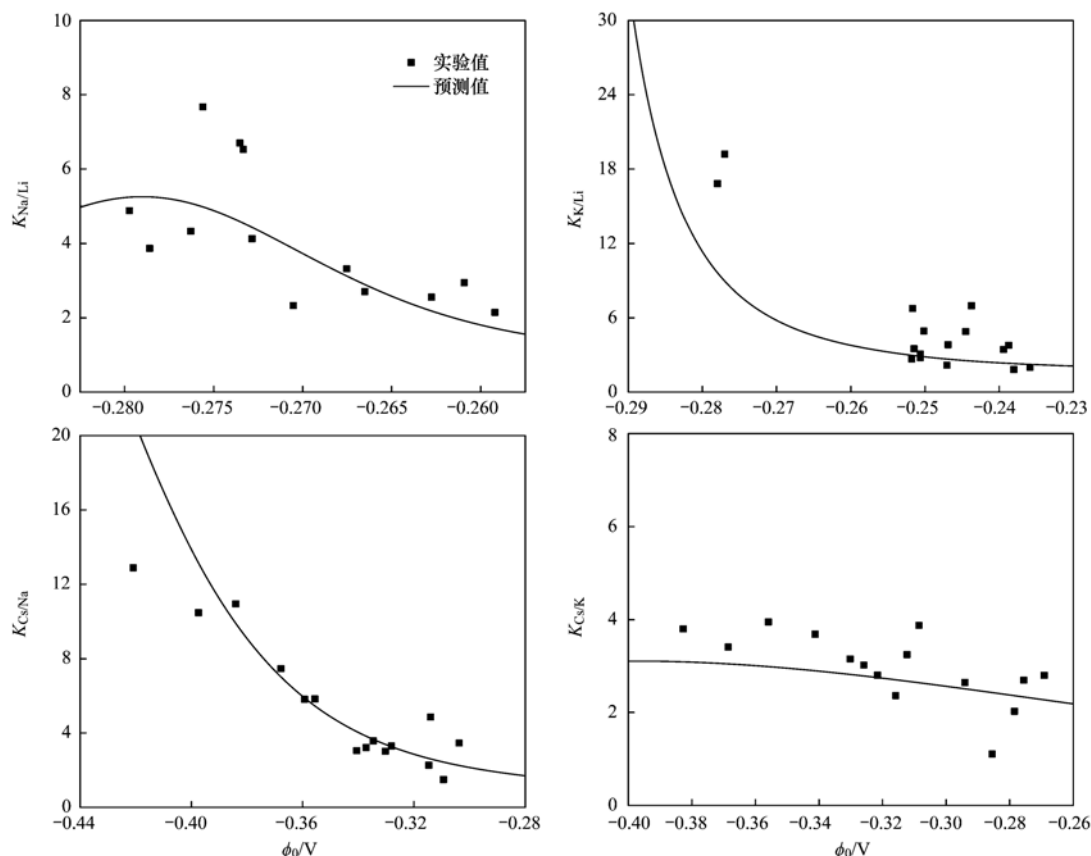
图6 选择系数与表面电位 ϕ_0 的关系

Fig. 6 Relationship between the selectivity coefficient and the surface potential

子存在选择性吸附的原因,本研究发现离子在表面电场中的极化能是根本原因.同时,虽然离子体积效应不是引起表面选择性吸附的主要原因,但是由于沸石表面电荷密度高,其体积效应对离子在双电层中的分布也起着比较重要的作用^[27],导致碱金属离子在沸石表面的交换平衡结果在高表面电位(绝对值大于0.2 V)下才表现出较大选择性差异,与蒙脱石上的交换平衡结果^[25]存在一定差异.

值得一提的是,本研究选取的是碱金属离子在沸石表面的交换平衡,是因为碱金属离子结构较为简单,且同为一价离子,便于分析.但是它对研究沸石处理水环境中重金属污染、修复土壤以及氮磷流失等有着重要的指导意义,同时这也是进一步要研究的内容.

3 结论

(1) 天然斜发沸石表面的碱金属离子交换平衡存在着明显的离子特异性效应,其效应随着电解质浓度的降低而增大.交换吸附选择性大小不能用经典的离子体积、离子水化、色散力、诱导力以及表

面络合等作用进行完整解释,而是来源于表面电场与离子量子涨落的耦合作用.

(2) 沸石表面的强电场对吸附离子的极化具有强烈的放大效应.这种极化差异才是碱金属离子在沸石表面出现选择性吸附的根本动力.

(3) 通过分析发现,经典理论中的体积效应,色散效应在高电荷密度的沸石表面对“电场-量子涨落”耦合作用也具有较重要的影响,加上沸石的结构复杂性,导致离子在沸石表面与蒙脱石、伊利石表面交换平衡的差异.

参考文献:

- [1] Aguado S, Polo A C, Beria M P, *et al.* Removal of pollutants from indoor air using zeolite membranes [J]. *Journal of Membrane Science*, 2004, **240**(1-2): 159-166.
- [2] Bhatia S, Abdullah A Z, Wong C T. Adsorption of butyl acetate in air over silver-loaded Y and ZSM-5 zeolites; Experimental and modelling studies [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **163**(1): 73-81.
- [3] Ziolk M, Sobczak I, Dudzik A, *et al.* Application of modified zeolites and mesoporous materials for deodorization [J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2008, **174**(Part A): 555-560.

- [4] 李德生, 黄晓东, 王占生. 生物沸石反应器在微污染水源水处理中的应用[J]. 环境科学, 2000, **21**(5): 71-73.
- [5] 柳萍, 王建龙. 天然沸石在水污染控制中的应用[J]. 离子交换与吸附, 1996, **12**(4): 378-382.
- [6] 张铨昌, 杨华蕊, 韩成. 天然沸石离子交换性能及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 1986. 1-78.
- [7] 张曦, 吴为中, 温东辉, 等. 生物沸石床污水脱氮效果及机理[J]. 环境科学, 2003, **24**(5): 75-80.
- [8] 赵统刚, 吴德意, 陈建刚, 等. 粉煤灰合成沸石同步脱氮除磷特性的研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(4): 696-700.
- [9] Abusafa A, Yücel H. Removal of ^{137}Cs from aqueous solutions using different cationic forms of a natural zeolite: clinoptilolite[J]. Separation and Purification Technology, 2002, **28**(2): 103-116.
- [10] Ames L L. Some zeolite equilibria with alkaline earth metal cations[J]. The American Mineralogist, 1964, **49**(3): 35-39.
- [11] Hiemenz P C, Rajagopalan R. Principles of colloid and surface chemistry[M]. New York: Marcel Dekker, 1977. 588-592.
- [12] López-León T, Santander-Ortega M J, Ortega-Vinuesa J L, *et al.* Hofmeister effects in colloidal systems: influence of the surface nature[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2008, **112**(41): 16060-16069.
- [13] Lo Nostro P, Ninham B W. Hofmeister phenomena: an update on ion specificity in biology[J]. Chemical Reviews, 2012, **112**(4): 2286-2322.
- [14] Kunz W, Lo Nostro P, Ninham B W. The present state of affairs with Hofmeister effects[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2004, **9**(1-2): 1-18.
- [15] Hashemi M, Chasteen T G. Hofmeister effect challenge[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, **400**(3): 643-644.
- [16] Zong P F, Wang H, Pan H, *et al.* Application of NKF-6 zeolite for the removal of U(VI) from aqueous solution[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2013, **295**(3): 1969-1979.
- [17] 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.
- [18] Tielrooij K J, Garcia-Araez N, Bonn M, *et al.* Cooperativity in ion hydration[J]. Science, 2010, **328**(5981): 1006-1009.
- [19] Nucci N V, Vanderkooi J M. Effects of salts of the hofmeister series on the hydrogen bond network of water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2008, **143**(2-3): 160-170.
- [20] Peula-García J M, Ortega-Vinuesa J L, Bastos-González D. Inversion of Hofmeister series by changing the surface of colloidal particles from hydrophobic to hydrophilic[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2010, **114**(25): 11133-11139.
- [21] Zhang Y J, Cremer P S. Chemistry of Hofmeister anions and osmolytes[J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2010, **61**: 63-83.
- [22] Ninham B W, Duignan T T, Parsons D F. Approaches to hydration, old and new: Insights through Hofmeister effects[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011, **16**(6): 612-617.
- [23] Ogawa K, Nitta M, Aomura K. A theoretical study of the site selectivity of the zeolite cation. 1. Site selectivities of alkali and alkaline earth metal cations in zeolite A[J]. The Journal of Chemical Physics, 1978, **82**(14): 1655-1660.
- [24] 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.
- [25] Liu X M, Li H, Du W, *et al.* Hofmeister effects on cation exchange equilibrium: quantification of ion exchange selectivity[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2013, **117**(12): 6245-6251.
- [26] Davies C W. Ion association[M]. London: Butterworths, 1962. 37-53.
- [27] Liu X M, Li H, Li R, *et al.* Generalized poisson-boltzmann equation taking into account ionic interaction and steric effects[J]. Communications in Theoretical Physics, 2012, **58**(3): 437-440.
- [28] Li H, Wu L S. On the relationship between thermal diffusion and molecular interaction energy in binary mixtures[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, **108**(36): 13821-13826.
- [29] Ćurković L, Cerjan-Stefanović Š, Filipan T. Metal ion exchange by natural and modified zeolites[J]. Water Research, 1997, **31**(6): 1379-1382.
- [30] 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 等. 矿物界面作用与环境工程材料[J]. 矿物岩石地球化学通报, 1998, **17**(4): 217-223.
- [31] 武玫玲. 土壤矿质胶体的可变电荷表面对重金属离子的专性吸附[J]. 土壤通报, 1985, **16**(2): 89-94.
- [32] Rajic N, Stojakovic D, Daneu N, *et al.* The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite[J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2011, **72**(6): 800-803.
- [33] Pauley J L. Prediction of cation-exchange equilibria[J]. Journal of the American Chemical Society, 1954, **76**(5): 1422-1425.
- [34] Shainberg I, Kemper W D. Hydration status of adsorbed cations[J]. Soil Science Society of America Journal, 1966, **30**(6): 707-713.
- [35] Driesner T, Seward T M, Tironi I G. Molecular dynamics simulation study of ionic hydration and ion association in dilute and 1 molal aqueous sodium chloride solutions from ambient to supercritical conditions[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1998, **62**(18): 3095-3107.
- [36] Feng H J, Zhou J, Lu X H, *et al.* Communication: Molecular dynamics simulations of the interfacial structure of alkali metal fluoride solutions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, **133**(6): 061103.
- [37] Tansel B. Significance of thermodynamic and physical characteristics on permeation of ions during membrane separation: Hydrated radius, hydration free energy and viscous effects[J]. Separation and Purification Technology, 2012, **86**: 119-126.

- [38] Borukhov I, Andelman D, Orland H. Steric effects in electrolytes: A modified Poisson-Boltzmann equation [J]. Physical Review Letters, 1997, **79**(3): 435.
- [39] Laird D A, Shang C. Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in expanding 2: 1 phyllosilicates[J]. Clays and Clay Minerals, 1997, **45**(5): 681-689.
- [40] 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.
- [41] Lou P, Lee J Y. Ionic size effect on the double layer properties: a modified poisson-boltzmann theory[J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010, **31**(9): 2553-2556.
- [42] Teppen B J, Miller D M. Hydration energy determines isovalent cation exchange selectivity by clay minerals[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, **70**(1): 31-40.
- [43] Pashley R M, Israelachvili J N. DLVO and hydration forces between mica surfaces in Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} chloride solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1984, **97**(2): 446-455.
- [44] Parsons D F, Ninham B W. Importance of accurate dynamic polarizabilities for the ionic dispersion interactions of alkali halides[J]. Langmuir, 2010, **26**(3): 1816-1823.
- [45] Boström M, Williams D R M, Ninham B W. Specific ion effects: why DLVO theory fails for biology and colloid systems [J]. Physical Review Letters, 2001, **87**(16): 168103.
- [46] Johnson S B, Scales P J, Healy T W. The binding of monovalent electrolyte ions on α -alumina. I. Electroacoustic studies at high electrolyte concentrations[J]. Langmuir, 1999, **15**(8): 2836-2843.
- [47] Kosmulski M. Confirmation of the differentiating effect of small cations in the shift of the isoelectric point of oxides at high ionic strengths[J]. Langmuir, 2002, **18**(3): 785-787.

CONTENTS

Simulation and Influencing Factors of Spatial Distribution of PM _{2.5} Concentrations in Chongqing	WU Jian-sheng, LIAO Xing, PENG Jian, <i>et al.</i> (759)
Correlation, Seasonal and Temporal Variation of Water-soluble Ions of PM _{2.5} in Beijing During 2012-2013	YANG Dong-yan, LIU Bao-xian, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (768)
Characteristics and Sources Apportionment of OC and EC in PM _{1.1} from Nanjing	JIANG Wen-juan, GUO Zhao-bing, LIU Feng-ling, <i>et al.</i> (774)
Composition and Variation Characteristics of Atmospheric Carbonaceous Species in PM _{2.5} in Taiyuan, China	ZHANG Gui-xiang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (780)
Characteristics of Organic Carbon and Elemental Carbon in PM _{2.5} in Shouzhou City	LIU Feng-xian, PENG Lin, BAI Hui-ling, <i>et al.</i> (787)
Satellite Retrieval of a Heavy Pollution Process in January 2013 in China	XUE Wen-bo, WU Wei-ling, FU Fei, <i>et al.</i> (794)
Meteorological Mechanism for the Formation of a Serious Pollution Case in Beijing in the Background of Northerly Flow at Upper Levels	LIAO Xiao-nong, SUN Zhao-bin, TANG Yi-xi, <i>et al.</i> (801)
Concentrations and Deposition Fluxes of Different Mercury Species in Precipitation in Jinyun Mountain, Chongqing	QIN Cai-qing, WANG Yong-min, PENG Yu-long, <i>et al.</i> (809)
Variation Characteristics of Total Gaseous Mercury at Wuzhi Mountain (Wuzhishan) Background Station in Hainan	LEI Yu-tao, LIU Ming, CHEN Lai-guo, <i>et al.</i> (817)
Organic and Element Carbon in Foliar Smoke	CHEN Hui-yu, LIU Gang, XU Hui, <i>et al.</i> (824)
Analysis of Characteristics and Products of Chlorobenzene Degradation with Dielectric Barrier Discharge	JIANG Li-ying, CAO Shu-ling, ZHU Run-ye, <i>et al.</i> (831)
Distribution, Sources and Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Surface Sediments of Yangtze Estuary and Zhejiang Coastal Areas	MU Qing-lin, FANG Jie, SHAO Jun-bo, <i>et al.</i> (839)
Adsorption Characteristics of Typical PPCPs onto River Sediments and Its Influencing Factors	WANG Kai, LI Kan-zhu, ZHOU Yi-yuan, <i>et al.</i> (847)
Contamination and Ecological Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Surface Sediment in Karst Underground River	LAN Jia-cheng, SUN Yu-chuan, SHI Yang, <i>et al.</i> (855)
Contamination Characteristics and Source Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Multimedum in Karst Underground River	LU Li, WANG Zhe, PEI Jian-guo (862)
Characteristics of Absorption and Fluorescence Spectra of Dissolved Organic Matter from Confluence of Rivers; Case Study of Qujiang River-Jialing River and Fujiang River-Jialing River	YAN Jin-long, JIANG Tao, GAO Jie, <i>et al.</i> (869)
Ultraviolet-Visible (UV-Vis) and Fluorescence Spectral Characteristics of Soil Dissolved Organic Matter (DOM) in Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Region	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (879)
Absorption and Fluorescence Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Rainwater and Sources Analysis in Summer and Winter Season	LIANG Jian, JIANG Tao, WEI Shi-qiang, <i>et al.</i> (888)
Composition of NOM in Raw Water of Danjiangkou Reservoir of South-to-North Water Diversion Project and Comparison of Efficacy of Enhanced Coagulation	CHENG Tuo, XU Bin, ZHU He-zhen, <i>et al.</i> (898)
Denitrification in Water of Daliao River Estuary in Summer and the Effect of Environmental Factors	YANG Li-biao, LEI Kun, MENG Wei (905)
Sources of Dissolved Organic Carbon and the Bioavailability of Dissolved Carbohydrates in the Tributaries of Lake Taihu	YE Lin-lin, WU Xiao-dong, KONG Fan-xiang, <i>et al.</i> (914)
Canonical Correspondence Analysis of Summer Phytoplankton Community and Its Environmental Factors in Hanfeng Lake	WANG Yu-fei, ZHAO Xiu-lan, HE Bing-hui, <i>et al.</i> (922)
Temporal Variation of Trophic Status in Drawdown Area of Hanfeng Lake in the Storage Period of Three Gorges Reservoir in China	HUANG Qi, HE Bing-hui, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (928)
Spatial Distribution Pattern and Stock Estimation of Nutrients During Bloom Season in Lake Taihu	JIN Ying-wei, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (936)
Phytoplankton Community Structure and Eutrophication Risk Assessment of Beiji River	GOU Ting, MA Qian-li, XU Zhen-cheng, <i>et al.</i> (946)
Synergistic Effect of Physical and <i>Chironomus plumosus</i> Combined Disturbance on Regeneration and Transformation of Internal Phosphorus	SHI Xiao-dan, LI Da-peng, WANG Ren, <i>et al.</i> (955)
Effect of Light and Temperature on Growth Kinetics of <i>Anabaena flosaquae</i> Under Phosphorus Limitation	YIN Zhi-kun, LI Zhe, WANG Sheng, <i>et al.</i> (963)
Purification of the Wastewater of Quartz Processing by Mineral-based Porous Granulation Material	WANG En-wen, LEI Shao-min, ZHANG Shi-chun, <i>et al.</i> (969)
Enhanced Reductive Decoloration of Methylene Blue by Polyacrylic Acid Modified Zero-valent Iron Nanoparticles	HE Jing, WANG Xiang-yu, WANG Pei, <i>et al.</i> (980)
Decolorization of Reactive Blue P-3R with Microsphere-supported Binuclear Manganese Complex as a Novel Heterogeneous CWPO Catalyst	SONG Min, ZHANG Lin-ping, ZHONG Yi, <i>et al.</i> (989)
Biosynthetic Schwertmannite as Catalyst in Fenton-like Reactions for Degradation of Methyl Orange	WANG Kuai-bing, FANG Di, XU Zhi-hui, <i>et al.</i> (995)
Enhanced Nitrogen and Phosphorus Removal of Wastewater by Using Sludge Anaerobic Fermentation Liquid as Carbon Source in a Pilot-scale System	LUO Zhe, ZHOU Guang-jie, LIU Hong-bo, <i>et al.</i> (1000)
Transformation Characteristics of Carbon, Nitrogen, Phosphorus and Sulfur During Thermal Hydrolysis Pretreatment of Sludge with High Solid Content	ZHUO Yang, HAN Yun, CHENG Yao, <i>et al.</i> (1006)
Characteristics of Nitrogen and Phosphorus Removal and Control of Membrane Fouling in MBR and SMBR	GUO Xiao-ma, ZHAO Yan, WANG Kai-yan, <i>et al.</i> (1013)
Influence of Substrate COD on Methane Production in Single-chambered Microbial Electrolysis Cell	TENG Wen-kai, LIU Guang-li, LUO Hai-ping, <i>et al.</i> (1021)
Ion Specificity During Ion Exchange Equilibrium in Natural Clinoptilolite	HE Yun-hua, LI Hang, LIU Xin-min, <i>et al.</i> (1027)
Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risks of Urban Soils in Kaifeng City, China	LI Yi-meng, MA Jian-hua, LIU De-xin, <i>et al.</i> (1037)
Effects of Different Cultivation Patterns on Soil Aggregates and Organic Carbon Fractions	QIU Xiao-lei, ZONG Liang-gang, LIU Yi-fan, <i>et al.</i> (1045)
Effects of Chinese Prickly Ash Orchard on Soil Organic Carbon Mineralization and Labile Organic Carbon in Karst Rocky Desertification Region of Guizhou Province	ZHANG Wen-juan, LIAO Hong-kai, LONG Jian, <i>et al.</i> (1053)
Rare Earth Elements Content in Farmland Soils and Crops of the Surrounding Copper Mining and Smelting Plant in Jiangxi Province and Evaluation of Its Ecological Risk	JIN Shu-lan, HUANG Yi-zong, WANG Fei, <i>et al.</i> (1060)
Combined Toxicity of Cadmium and S-metolachlor to <i>Scenedesmus obliquus</i>	ZHANG Xiao-qiang, HU Xiao-na, CHEN Cai-dong, <i>et al.</i> (1069)
Effect of Degradation Succession Process on the Temperature Sensitivity of Ecosystem Respiration in Alpine <i>Potentilla fruticosa</i> Scrub Meadow	LI Dong, LUO Xu-peng, CAO Guang-min, <i>et al.</i> (1075)
Ecological Stoichiometric Characteristics in Leaf and Litter Under Different Vegetation Types of Zhifanggou Watershed on the Loess Plateau, China	LI Xin, ZENG Quan-chao, AN Shao-shan, <i>et al.</i> (1084)
Denitration Mechanism of Monoclinic-phase Nano Zirconium Oxide-based Catalysts	YE Fei, LIU Rong, GUAN Hao, <i>et al.</i> (1092)
Characterization of Phosphorus Forms in Different Organic Materials	DENG Jia, HU Meng-kun, ZHAO Xiu-lan, <i>et al.</i> (1098)
Comparative Life Cycle Environmental Assessment Between Electric Taxi and Gasoline Taxi in Beijing	SHI Xiao-qing, SUN Zhao-xin, LI Xiao-nuo, <i>et al.</i> (1105)
Characteristics of Water Soluble Inorganic Ions in Fine Particles Emitted from Coal-Fired Power Plants	DUAN Lei, MA Zi-zhen, LI Zhen, <i>et al.</i> (1117)
Underlying Mechanisms of the Heavy Metal Tolerance of Mycorrhizal Fungi	CHEN Bao-dong, SUN Yu-qing, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (1123)
Research Progress on Microbial Properties of Nitrite-Dependent Anaerobic Methane-Oxidising Bacteria	SHEN Li-dong (1133)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2015年3月15日 第36卷 第3期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 36 No. 3 Mar. 15, 2015

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@ rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行