

文章编号: 1000-6524(2003)04-0429-04

土壤和水体环境中矿物-腐殖质交互作用的研究进展

吴宏海, 张秋云, 卢平, 曾丽璇, 何广平

(华南师范大学环境科学研究所, 广东广州 510631)

摘要: 矿物-腐殖质间的交互作用是土壤和水体沉积物及悬浮颗粒物中环境物质的重要界面过程。不管是氮、磷植物性营养元素还是有机的重金属、有机物, 它们在表生环境中的迁移转化与归趋受到矿物、腐殖质及其复合体的表面活性和迁移性的调控。矿物-腐殖质体系的界面作用研究是前沿性的研究领域, 主要目的是揭示矿物-腐殖质复合体的结构特性(例如颗粒物的圈层结构与表面微形貌)及其与颗粒物表面活性的关系, 进而揭示土壤和水体环境中矿物-腐殖质间的交互作用规律。本文对该领域的研究现状进行评述, 并提出未来可能的发展趋势。

关键词: 矿物; 腐殖质; 界面交互作用; 矿物-腐殖质复合体; 土壤; 水体

中图分类号: P57

文献标识码: A

Advances in the study of mineral-humus interactions in soils and waters

WU Hong-hai, ZHANG Qiu-yun, LU Ping, ZENG Li-xuan and HE Guang-ping

(Institute of Environmental Science, South China Normal University, Guangzhou 510631, China)

Abstract: Mineral-humus interactions are key interfacial processes for the environmental substances in soils, aquatic sediments and suspended particulates. The movement, transport and fate of either nutrient elements of nitrogen and phosphorus or heavy metals as well as toxic organic chemicals in the environment are regulated by the surface reactivity and movement of minerals, humic substances and their complexes. The research on the interface interactions of mineral-humus systems is a prospective field. The major objective in this study lies in describing such structural features of particulates as the layered structure and the micro-conformation and their relations with the reactivity of particulates and revealing the mechanism of mineral-humus interactions in soil and water environments. In this paper, the advances made in this field are reviewed and its future trend is predicted.

Key words: mineral; humic substance; interfacial interaction; mineral-humus complex; soil; water

矿物-有机质界面性质与界面过程的研究具有重要的环境意义(Hedges *et al.*, 1999)。在土壤和沉积物中, 各种营养或有毒元素与化合物的集聚、分散、形态、分布、迁移转化与归宿以及生物可给性, 不仅受制于水流水力学过程, 而且还受制于各种地球化学作用过程, 特别是矿物-水界面反应过程(Koretsky, 2000), 矿物与有机质间的交互作用对有毒污染物的环境化学行为具有重要影响。腐殖质一般可占天然有机组分的50%以上, 并与矿物组分一起构成土壤和水体颗粒物的主体, 因而深入研究矿物-腐殖质界面反应是了解环境中有毒污染物归趋与生物效应的重要前提, 如重金属、多氯联苯、多环芳烃、有机氯农药等优控污染物的环境化学行为在很大程度上受矿物、腐殖质及其复合体的表面性质与聚沉、稳定性的

影响, 矿物-腐殖质的交互作用又使颗粒物对环境质量的调控机制复杂化, 而且在对优控污染物环境行为的影响与调控中, 还因环境条件的改变而发生不同的变化, 这些规律的揭示则有助于预测环境污染有毒水平。

1 矿物-水界面化学研究回顾

近30多年来, 许多学者对矿物-水界面化学作用进行了大量富有成效的研究工作, 并取得了许多成果, 建立了多种形式的矿物-水界面反应模式(Hochella, 1990)。部分成果应该归功于现代表面分析与测试技术的重要贡献, 它使人们能够在分子和原子水平上来研究各种表面现象和表面化学反应,

收稿日期: 2003-07-25; 修订日期: 2003-09-22

基金项目: 广东省自然科学基金资助项目(031504)

作者简介: 吴宏海(1965-), 男, 博士, 副教授, 矿物学专业, 研究方向为环境水质学与水处理技术。

从而对表面化学成分、表面覆盖度、化学键合以及表面上原子与分子的状态等的认识提高到一个新的高度,使得矿物的表面位(活性基团)、表面荷电性、表面微形貌及其与表面作用的关系得到全面、深入的研究。据表面吸附性质与表面荷电性的不同,可以把矿物分为氧化物与水合氧化物、粘土矿物和微溶的盐类矿物。矿物-水界面吸附/解吸热力学研究,通常采用两种方式进行:一是实验性的吸附模式(如分配系数、吸附等温式如 Langmuir、Freundlich 方程和条件常数),另一是概念性的表面配位模式(恒电容模式、扩散层模式和三层模式及其拟合参数)。Sverjensky(1993)采用表面配位物理学模型对在水介质中矿物吸附金属阳离子的吸附本征常数进行了理论计算,该吸附模型综合考虑了矿物的介电常数和金属离子的波恩水化系数对离子吸附本征常数的贡献或影响。

20世纪80年代以后,水体颗粒物及其界面过程的研究向深化理论发展,并且着重界面反应动力学规律的探索。有毒污染物在土壤和沉积物以及水体颗粒物上的吸附/解吸表现为快慢两步。使用过的吸附/解吸动力学方程主要有8种,其中最常见的是 Elovich 方程、一级扩散方程、Freundlich 修正式和抛物线扩散方程(魏俊峰,2000)。近年来,水体颗粒物的研究开始从单一相物质(纯矿物或腐殖质)的理想体系逐渐向多相物质(含矿物、腐殖质)复杂体系方向发展,并向微观领域深化研究,以期建立更能反映真实环境状况的多组分界面作用模型。

2 矿物-腐殖质体系界面作用研究

2.1 矿物对重金属离子的吸附机理

氧化物表面荷条件电荷,吸附模式为表面配位模式;粘土矿物表面荷恒电荷和条件电荷,吸附模式为离子交换与表面配位模式并存;盐类矿物由于具有微溶特性,表面电荷决定离子除了 H^+ 和 OH^- 外还包括本身组分离子,表面吸附除了离子交换与表面配位模式之外,还有晶格离子交换和表面沉淀反应(Stipp *et al.*, 1992; 吴宏海等, 1999)。而且,通过吸附实验的宏观分析和表面谱学、微束技术的微观观察分析,取得了许多一致的认识。表生环境中,氧化物(包括氢氧化物)、粘土矿物对重金属离子的调控作用非常重要,重金属离子从矿物表面解吸进入水中随介质 pH 的降低而增加,但腐殖质的介入却完全改变了这一变化趋势。然而,要想深入了解腐殖质对重金属界面行为的调控规律,就必须深入了解矿物-腐殖质间的交互作用机理。

2.2 腐殖质对重金属离子的吸附机理

腐殖质对重金属离子的吸附主要表现为重金属离子与腐殖质的配位络合作用。腐殖酸-重金属络合物稳定常数的大小,反映腐殖酸与重金属离子结合能力的强弱(白玲玉等, 2000),实际上是重金属离子与腐殖酸配体间的配位络合关系差异的反映,如腐殖酸与 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 形成稳定的螯合结构,与 Fe^{3+} 形成内层配位关系,而与 Mn^{2+} 则形成外层配位关系

(Kerndorff *et al.*, 1980)。但这些配位络合关系受到腐殖质在环境中存在状态(微结构等)和来源的调控。

2.3 矿物对腐殖质的吸附机理

矿物对腐殖酸的吸附模式有:阴离子交换(anion exchange, electrostatic interaction)、配体交换表面配位(ligand exchange surface complexing)、疏水性作用(hydrophobic interaction)、熵效应(entropic effects)、氢键作用(hydrogen bonding)及阳离子桥键(cation bridging)。矿物吸附腐殖质形成矿物-腐殖质复合物,界面作用过程中矿物与腐殖质彼此互相影响,分子量大的疏水性胡敏酸较之分子量小的亲水性富里酸容易在矿物表面上吸附,且吸附量随芳香环碳含量的增高而增大,或随 O/C 比值的减小而增大。铝、铁氧化物对腐殖质的吸附最强,其次是粘土矿物,石英、长石等矿物颗粒对腐殖质的吸附则最弱(吴宏海等, 2003)。在高岭石对腐殖酸的吸附研究(Elfarissi *et al.*, 2000)中发现,由于高岭石表面具有多级吸附位,故在吸附等温曲线中出现的一段假平台被归因于端面荷正电性的吸附位已被饱和。由于矿物表面和腐殖酸分子的反应活性均存在异质性,从而导致矿物-腐殖质间界面作用的复杂化,且还可能会出现热力学与动力学交替控制界面过程的现象,在表生环境中确实存在大量的热力学非平衡过程。在矿物对腐殖质的吸附过程中,最初先被吸附的是腐殖质中小分子量那部分,尔后才逐步被大分子量那部分取代而最终达到吸附平衡(Meier *et al.*, 1999)。研究表明,矿物对腐殖质的吸附受介质 pH 和离子强度(盐度)影响,吸附量随溶液 pH 的升高而减弱,盐度增大则有利于腐殖质在矿物表面的吸附(Zhou, 1994; Vermeer *et al.*, 1998a, 1998b),并具有—般聚合物电解质的界面吸附规律。

2.4 矿物-腐殖质复合物结构模型

土壤和沉积物中矿物-腐殖质复合体的结构至少可以从两个层次去理解:一是圈层结构,即 Zhou(1994)提出的河口水体悬浮颗粒物结构模式,包括无机矿质碎屑内核(core)、无定形中间层(layer)、有机质(腐殖质)覆盖膜(film)和表面吸附物;二是复合体表面微形貌结构,比如矿物结合态腐殖质在不同的环境介质条件下可能呈现的伸展链状、卷曲环状和半胶团球状以及凝聚态等多种形态(Myneni *et al.*, 1999; Yoko, 2000),而矿物表面也有多种微形貌结构。研究表明,腐殖质是环境友好、无毒的天然表面活性剂,并与矿物、生物一起构筑环境净化系统,因而在受污染土壤和沉积物的清洗与水环境修复中,将日趋显示其重要性(Monika *et al.*, 1996; Wu *et al.*, 2002)。需要特别强调的是,“溶解态”腐殖质是土壤和水体环境中重金属活化转移的主要载体(McCarthy *et al.*, 1989),但其中包括并非真正水溶解态的胶体粒子(1 nm ~ 0.45 μ m)。

2.5 矿物-腐殖质复合物对重金属离子的吸附

腐殖质对矿物表面重金属的吸附滞留改变了矿物颗粒物的表面性质,使“溶解态”的腐殖质与矿物表面竞争吸附重金属离子。溶解态的有机阴离子和细小的有机质胶粒可强化重

金属离子在水环境中的迁移过程。特别是腐殖质,当浓度低时以溶解态的离子形式存在,在浓度较高或与阳离子、质子反应时则以胶粒或沉淀凝聚态形式存在。所以对腐殖质影响重金属离子迁移活性和滞留的研究引起了国内外学者的高度重视,主要以三元体系(ternary systems)为研究对象,目前已对Cs(I)、Zn, Ni, Cu, Co, Cd, Pb(II)、Al, Fe, Eu, Am(III)、Th, Zr, Hf(IV)、Np(V)、U(VI)等不同价态的金属离子进行了研究(Dalang *et al.*, 1984; Niitsu *et al.*, 1997; Liu *et al.*, 1999; Tao *et al.*, 2000; Alcacio *et al.*, 2001; Reiller *et al.*, 2002),其中涉及的矿物几乎包括表生环境中可存在的常见矿物,如铁氧化物(针铁矿、赤铁矿、磁铁矿)、二氧化锰(MnO₂)、铝/硅/钛氧化物[Al₂O₃/Al(OH)₃、硅胶/石英,以及金红石/锐钛矿]、粘土矿物(高岭石、蒙脱石、伊利石和绿泥石)、蛭石和方解石等矿物。从总体上讲,重金属离子吸附主要受腐殖质的溶解态与矿物结合态两者的相对含量以及界面结合形态所调控。

2.6 矿物-腐殖质复合体对有毒有机物的吸附

分配模式一直被认为是颗粒物对有毒有机物的主要吸附机制。分配系数(K_p)经颗粒物有机质炭含量(f_{oc})归一化得到 K_{oc} 常数($K_{oc} = K_p / f_{oc}$), K_{oc} 和有机物的辛醇-水分配系数(K_{ow})呈线性关系(Zhou *et al.*, 1997; Bowman *et al.*, 2002),所以 K_{oc} 理论上可由 K_{ow} 估算。然而研究表明,沉积物中疏水性有机物的吸附机理并不完全遵循分配规律,有证据显示,腐殖质对疏水性有机物的吸附规律符合Freundlich等温曲线(Murphy *et al.*, 1990; Murphy *et al.*, 1994; Laor *et al.*, 2002)。位-特性吸附(site-specific sorption)为另外一种重要的吸附模式(Laor *et al.*, 2002),但也不能很好地解释上述非线性吸附现象。Weber等(1992)依据腐殖质的性状和反应性差异,把沉积物和土壤腐殖质划分为两类:软炭(soft carbon,无定形的橡胶态的胡敏酸和富里酸)和硬炭(hard carbon,玻璃态的胡敏酸)。研究表明,有毒有机物在橡胶态上的吸附由分配机理控制,呈线性,不存在竞争吸附现象,而在玻璃态部分的吸附则表现为非线性,存在竞争吸附现象。实际上,矿物对疏水性有机物的吸附能力很弱,主要是矿物结合态有机质,如腐殖质本身的微结构形态和表面基团的异质性,使疏水性有机物的吸附与有机质含量之间表现为非线性,所以仅仅靠颗粒物有机炭含量归一化系数并不能有效地描述有毒有机物的界面行为。由于矿物-有机质间交互作用的存在,有机质特别是腐殖质大分子在矿物表面的微结构形态呈现多样性特点,在许多情况下疏水性有毒有机物表现为颗粒物表面吸附,而不是表面“溶解”分配。由于矿物表面的OH基位的分布影响到腐殖质在矿物表面微形貌结构(疏水性区大小或穿透性),进而还影响到有机污染物的吸附规律,亦即有时吸附曲线表现为非线性。

3 研究展望

环境物质的全球循环中,陆源与海洋交汇的河口水体环

境具有重要地位,因而河口水体颗粒物界面过程与有毒污染物调控机理的研究引起了国内外环境学界的广泛关注(Rawling *et al.*, 1998; Jambers *et al.*, 1999; Zhou *et al.*, 2000; Turner *et al.*, 2001; Martino *et al.*, 2002)。我国对河口水体沉积物界面作用的研究积累不多,特别是矿物-腐殖质间的交互作用机理研究还未见报道,与之类似的工作也有限(Du *et al.*, 1999)。至于对重金属的研究,除了重金属结合形态研究之外,只限于沉积物中的含量与分布,对重金属在颗粒物微界面水质过程中的环境行为及其控制因素的研究则很少。对有毒有机物的研究,较多的是沉积物中的含量记录,沉积物对有毒有机物的吸附研究也只限于分配模式。洪华生、张干等开展了珠江河口沉积物中优控有机物的分布与归趋的研究(Hong *et al.*, 1999; Zhang *et al.*, 2002),认为尽管有些有毒有机物已禁止使用多年,但珠江河口水体沉积物中仍有较高的含量记录,这与珠江河口水体接纳大量的陆源土壤的侵蚀有关。因为有毒污染物和营养性物质的环境化学行为受到环境中矿物-腐殖质复合体的结构特性和表面反应性的调控,矿物-腐殖质间的交互作用已成为当前环境水质学研究的热点,研究的重点是深入研究矿物-腐殖质复合体的结构及其与颗粒物表面活性的关系,并应向微观层次深入发展。

References

- Alcacio T M, Hesterberg, D and Chou J W, *et al.* 2001. Molecular scale characteristics of Cu(II) bonding in goethite-humate complexes [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(9): 1355~1366.
- Bai Lingyu, Chen Shibao, Hua Luo, *et al.* 2000. Studies on characteristics of complexation of Cd and Zn with humic acids[J]. *Acta Agriculturae Nucleatae Sinica*, 14(1): 44~48 (in Chinese with English abstract).
- Bowman J C, Zhou J L and Readman J W. 2002. Sediment-water interactions of natural oestrogens under estuarine conditions[J]. *Marine Chemistry*, 77: 263~276.
- Dalang F, Buffle J and Haerdi W. 1984. Study of the influence of fulvic substances on the adsorption of copper(II) ions at the kaolinite surface[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 18(3): 135~141.
- Du Q, Sun Zh X, Forsling W, *et al.* 1999. Complexations in illite-fulvic acid-Cu²⁺ systems[J]. *Wat. Res.*, 33: 693~706.
- Elfarissi F and Pefferkorn E. 2000. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion [J]. *Colloids and Surfaces (A): Physicochemical and Engineering Aspects*, 168: 1~12.
- Hedges J I and Keil R G. 1999. Organic geochemical perspectives on estuarine processes: sorption reactions and consequences[J]. *Marine Chemistry*, 65: 55~65.
- Hochella jr M F. 1990. Mineral-Water Interface Geochemistry. Review in Mineralogy[M]. Washington D C: Min. Society of Am.
- Hong H Sh, Chen W Q, Xu L, *et al.* 1999. Distribution and fate of organochlorine pollutants in the Pearl River estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 39: 376~382.
- Jambers W, DeKov V and Grieken R V. 1999. Single particle characterization of inorganic and organic North Sea suspension[J]. *Marine Chemistry*, 67: 17~32.
- Koretsky C. 2000. The significance of surface complexation reactions in hydrological systems: a geochemist's perspective[J]. *J. of Hydrolo-*

- gy, 230: 127~ 171.
- Laor Y and Rebhun M. 2002. Evidence for nonlinear binding of PAHs to dissolved humic acids[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 36(5): 955~ 961.
- Liu A and Gonzalez R D. 1999. Adsorption/ desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals[J]. *J. Colloid and Interface Sci.*, 218: 225~ 232.
- Martino M, Turner A and Nimmo M, *et al.* 2002. Resuspension, reactivity and recycling of trace metals in the Mersey Estuary, UK[J]. *Marine Chemistry*, 77: 171~ 186.
- McCarthy J F and Zachara J M. 1989. Subsurface transport of contaminants[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 23(5): 496~ 502.
- Meier M, Dejanove K N, Maurice P A, *et al.* 1999. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite [J]. *Chemical geology*, 157: 275~ 284.
- Monika A, Kedziorek M, Alain C, *et al.* 1996. Acidification and solubilisation of heavy metals from single and dual- component model solids[J]. *Applied Geochemistry*, 11: 299~ 304.
- Murphy E M, Zachara J M and Smith S C. 1990. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 24(10): 1 507~ 1 516.
- Murphy E M, Zachara J M, Smith S C, *et al.* 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 28(7): 1 291~ 1 299.
- Myneni S C B, Brown J T, Martines G A, *et al.* 1999. Imaging of humic substance macromolecular structures in water and soils[J]. *Science*, 286(5443): 1 335~ 1 337.
- Niitsu Y, Sato S, Ohashi H, *et al.* 1997. Effects of humic acid on the sorption of neptunium (V) on kaolinite[J]. *Journal of Nuclear Materials*, 248: 328~ 332.
- Rawling M C, Turner A and Tyler A O. 1998. Particle-water interactions of 2, 2', 5, 5'-tetrachloro-biphenyl under simulated estuarine conditions[J]. *Marine Chemistry*, 61: 115~ 126.
- Reiller P, Moulin V, Casanova F, *et al.* 2002. Retention behaviour of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: Case of iron oxides[J]. *Applied Geochemistry*, 17: 1 551~ 1 562.
- Shen YunHwei. 1999. Sorption of humic acid to soil: The role of soil mineral composition[J]. *Chemosphere*, 38(11): 2 489~ 2 499.
- Stipp S L, Hochella jr M F, Parks G A, *et al.* 1992. Cd²⁺ uptake by calcite, solid-state diffusion, and the formation of solid-solution: interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES) [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 56: 1 941~ 1 954.
- Sverjensky D A. 1993. Physical surface-complexation models for sorption at mineral-water interface [J]. *Nature*, 364: 776~ 780.
- Tao Z Y, Chu T W, Du J ZH, *et al.* 2000. Effect of fulvic acids on sorption of U (VI), Zn, Yb, I and Se(IV) onto oxides of aluminum, iron and silicon[J]. *Applied Geochemistry*, 15: 133~ 139.
- Turner A and Rawling M C. 2001. The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries[J]. *Wat. Res.*, 35(18): 4 379~ 4 389.
- Vermeer A W P and Koopal L K. 1998a. Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. Polydispersity effects with polyelectrolyte Adsorption[J]. *Langmuir*, 14: 4 210~ 4 216.
- Vermeer A W P, van Riemsdijk W H and Koopal L K. 1998b. Adsorption of humic acids to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions[J]. *Langmuir*, 14: 2 810~ 2 819.
- Weber W J jr, McGinley P M and Katz L E. 1992. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1 956~ 1 962.
- Wei Junfeng. 2000. The study of interfacial reactions of major sediment minerals and its environmental significance [D]. Guangzhou: Guangzhou Institute of Geochemistry Chinese Academy of Sciences (in Chinese).
- Wu Honghai, Wu Daqing and Peng Jinlian. 1999. Experimental study on the surface reactions of heavy metal ions with calcite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 18(4): 301~ 308 (in Chinese with English abstract).
- Wu Honghai, Zhang Qiuyun, Fang Jianzhang, *et al.* 2003. An experimental study of the humic acid sorption on kaolinite and Si/Al-oxide minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(2): 173~ 176 (in Chinese with English abstract).
- Wu J, West L J and Stewart D I. 2002. Effect of humic substances on Cu (II) solubility in kaolin-sand soil[J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 94: 223~ 238.
- Yoko Furukawa. 2000. Energy-filtering transmission electron microscopy (EFTEM) and electron energy-loss spectroscopy (EELS) investigation of clay-organic matter aggregates in aquatic sediments [J]. *Organic Geochemistry*, 31: 735~ 744.
- Zhang G, Parker A, House A, *et al.* 2002. Sedimentary records of DDT and HCH in the Pearl river Delta, south China[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 36(17): 3 671~ 3 677.
- Zhou J L and Liu Y P. 2000. Kinetics and equilibria of the interactions between diethylhexyl phthalate and sediment particles in simulated estuarine systems[J]. *Marine Chemistry*, 71: 165~ 176.
- Zhou J L and Rowland S J. 1997. Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters[J]. *Wat. Res.*, 31(7): 1 708~ 1 718.
- Zhou J L, Rowland S J, Fauzi R, *et al.* 1994. The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions -A mechanistic study[J]. *Wat. Res.*, 28: 571~ 579.

附中文参考文献

- 白玲玉, 陈世宝, 华 珞, 等. 2000. 腐殖酸与 Cd、Zn 的络合特性研究[J]. *核农学报*, 18(1): 48~ 48.
- 魏俊峰. 2000. 重要沉积矿物界面反应研究及其环境意义[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所.
- 吴宏海, 吴大清, 彭金莲. 1999. 重金属离子与方解石表面反应的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 18(4): 301~ 308.
- 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 2003. 高龄石和硅/铝-氧化物对腐殖酸的吸附实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(2): 173~ 176.