

五氯苯酚在矿物表面吸附

——实验、表面反应模式及其环境意义

吴大清, 刁桂仪, 袁 鹏, 彭金莲

(中国科学院 广州地球化学研究所, 广东 广州 510640)

摘 要: 利用批量平衡技术研究了石英、高岭石、伊利石、蒙脱石和铁氧化物对五氯苯酚(PCP)吸附的 pH 关系等温线和浓度关系等温线,发现所有矿物的 pH 关系等温线都表现出典型的峰形曲线特征,峰位在 pH= 5~ 6 之间,依矿物不同而不同。基于矿物表面羟基位化合态和 PCP 的化合态考虑,提出一种包含表面络合反应和表面静电吸附反应的模式,对 pH 关系等温线计算拟合发现有很好的相关性。模式计算还表明,石英和层状硅酸盐矿物对 PCP 吸附以表面络合反应为主,而氧化铁矿物则包含表面络合反应和表面静电吸附反应,但以后者占主导,其反应平衡常数比前者大 1~ 3 个数量级。高岭石和氧化铁矿物的浓度吸附等温线可用 Langmuir 方程很好拟合,最大吸附量的大小顺序是:赤铁矿> 纤铁矿> 针铁矿> 高岭石> 石英> 蒙脱石≈伊利石,并可以用矿物表面羟基位浓度和反应机制加以解释。PCP 在矿物表面可观的吸附量说明矿物表面吸附对憎水性可降解有机化合物(HIOCs)在天然水相体系和沉积中的迁移转化过程起着相当重要的作用。

关键词: 五氯苯酚; 吸附; 表面反应模式; 铁氧化物; 石英; 层状硅酸盐矿物

中图分类号: O647. 3; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000- 6524 (2005) 06- 0556- 07

Sorption of pentachlorophenol on minerals: experiments, surface reaction model and environmental implications

WU Daqing, DIAO Guiyi, YUAN Peng and PENG Jinlian

(Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The adsorption of pentachlorophenol (PCP) on quartz, kaolinite, illite, montmorillonite and iron oxides were investigated by batch equilibrium techniques. The pH-dependence isotherms are curves with a peak value, whose position is at about pH= 5~ 6 depending on the mineral species. Based on the distribution of both speciation of surface hydroxyls on minerals and PCP in solution, the authors put forward a surface reaction model involving surface complexation and surface electrostatic attraction to fit the pH-dependence isotherms, and calculated both reaction constants. The results show that on quartz and phyllosilicate minerals the predominant adsorption reaction is surface complexation, whereas both surface electrostatic attraction and surface complexation are involved in the iron oxide minerals. The reaction constants of surface electrostatic adsorption are usually one to three orders of magnitude larger than that of surface complexation. The concentration-dependence isotherms can be well fitted by Langmuir equation with correlation coefficient $R > 0.93$ for kaolinite and iron oxides. The maximum adsorption has been found in order of hematite > lepidocrocite > goethite > kaolinite > quartz > montmorillonite ≈ illite, which can be interpreted by consideration of both reaction mechanism and surface hydroxyl density. The significant adsorption of PCP on mineral surfaces suggests that clay and iron oxide minerals can play an important role as HIOCs adsorption in laterite or lateritoid soil, which is widely spread in south China.

Key words: pentachlorophenol (PCP); adsorption; surface reaction model; iron oxide minerals; quartz; phyllosilicate minerals

收稿日期: 2005-07-01; 修订日期: 2005-08-31

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40373045); 广东省自然科学基金资助项目(030461)

作者简介: 吴大清(1941-), 男, 研究员, 主要从事矿物学研究, E-mail: daqingwu@gig.ac.cn。

欲揭示有机污染物在沉积物及水系中迁移转化规律, 必须了解其在土壤中吸附与解吸特性。吸附是影响污染物在环境中退化与生物活性的重要过程。在土壤中, 污染物既可吸附于有机质中, 又可吸附于无机组分中, 其吸附数量的大小取决于这些组分的含量、分布和理化特性以及污染物的化学特性。目前普遍认同的是非极性有机化合物在土壤中的吸附与土壤中总有机碳(TOC)浓度相关(Chiou *et al.*, 1979; Briggs, 1981; Schwarzenbach and Westall, 1981; Talley *et al.*, 2002)。但由于矿物表面可变电荷作用和相应的界面反应, 如静电相互作用、离子交换或表面络合, 极性(或离解型)有机化合物在矿物表面的吸附变得十分重要(Schindler, 1990; Brownwell *et al.*, 1990; Cellis *et al.*, 1999; Clausen and Fabricius, 2001)。通常离解型有机化合物在水中有相对大的溶解度和迁移性, 这意味着易于为生物所吸收(Talley *et al.*, 2002; Vasudevan *et al.*, 2002)。五氯苯酚(PCP)曾被广泛应用于杀菌剂和木材防腐剂, 它属于憎水性可离解有机化合物(HIOCs), 离解常数 $pK_a = 4.71$ (Makay *et al.*, 1995)。这意味着它在通常地表水和土壤的 pH 值范围可被离解成阴离子。许多研究发现, 溶液 pH 值可影响 PCP 在土壤、沉积物和水体颗粒物中的吸附-解吸行为及其生物吸收性(Bruemmer, 1999; Chen *et al.*, 2004; 迟杰等, 2001)。Di Vincenzo 和 Spark (2001) 的实验证实, 中性分子态 PCP 在土壤中吸附等温线属线性型, 解吸行为完全可逆, 与此同时, 阴离子态 PCP 的吸附等温线属 Langmuir 型, 具不可逆解吸特性。目前一些正在广泛应用的农药(如杀菌剂和除草剂)、药品(如广为应用的抗菌素)、化工产品(如表面活性剂和染料)中有相当多属于 HIOCs 化合物。这类化合物的特点是在水中溶解度大, 易于迁移和为生物所吸收, 并趋向吸附于富铁氧化物的含可变电荷的土壤中, 受土壤中矿物学成分强烈影响(Clausen and Fabricius, 2001; Dubus *et al.*, 2001; Clausen *et al.*, 2001; Vasudevan *et al.*, 2002; Talley *et al.*, 2002)。

本文重点研究土壤中最重要矿物——石英、粘土矿物和铁氧化物对 PCP 的吸附行为, 目的是了解可离解型有机化

合物 PCP 在不同类型矿物表面的吸附特点, 探讨 pH 关系等温线与矿物表面的化合态和 PCP 化合态的关系, 建立表面反应模式, 并从表面反应机制和结晶学角度考察浓度吸附等温线。研究结果对探讨 HIOCs 类化合物在矿物表面反应机制有重要意义, 对探讨该类污染物在天然土壤及沉积物中迁移转化行为也有重要的意义。

1 材料与实验方法

1.1 材料

粘土矿物高岭石、蒙脱石和伊利石采自广东省茂名、封开、阳山等地, 原样经手选和沉降处理以去除杂质石英、长石等, 收集颗粒小于 $2 \mu\text{m}$ 的粘粒部分在 60°C 烘箱中烘干作为试样。试样经化学分析和 X 射线衍射分析证实粘土矿物含量不少于 95% (魏俊峰等, 2002; 吴大清等, 2003; 何宏平等, 2001)。粉石英样采自贵州省贵定粉石英矿, 样品经水洗和过 200 目筛网。针铁矿、纤铁矿和赤铁矿分别采用 Coughlin 等 (1995) 和 马子川 (1998) 报道的方法合成。合成产物经多次离心和蒸馏水洗涤, 最后制成悬浮液, 固体矿物含量分别是: 针铁矿 28.8 g/L , 纤铁矿 15.0 g/L , 赤铁矿 16.0 g/L 。取部分悬浮液经离心干燥后用 X 射线衍射分析确定为纯相矿物针铁矿($\alpha\text{-FeOOH}$)、纤铁矿($\gamma\text{-FeOOH}$)和赤铁矿($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)。基于衍射数据, 应用 Sheer 公式计算其平均粒度为: 针铁矿 $0.24 \mu\text{m}$, 纤铁矿 $0.34 \mu\text{m}$ 和赤铁矿 $0.27 \mu\text{m}$ 。

1.2 方法

比表面积 $S_A (\text{m}^2/\text{g})$ 用 N_2 吸附 BET 法测定, 结果如表 1。非连续酸碱滴定法用于测定粘土矿物的表面质子化特性, 条件: 0.4 g 矿物分散于 50 mL 离子强度 $I = 0.1 \text{ M}$ 的 KNO_3 溶液中, 用 0.01 M 的 KOH 和 HNO_3 溶液进行滴定, $t = 25^\circ\text{C}$ (魏俊峰等, 2002; 吴大清等, 2003)。与此同时, 氧化物矿物表面质子化特性用连续法测定(Staler and Schindler, 1993)。由酸碱滴定数据计算的表面质子化常数也列于表 1。

PCP 母液用化学纯试剂配制, 溶于 KOH 溶液 ($\text{pH} \approx 10$),

表 1 实验矿物的表面特性

Table 1 Surface characteristics of tested minerals

矿物名称	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$N_{\text{t, Al}}$ $/10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	铝醇基位 质子化常数	$N_{\text{t, Si}}$ $/10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	硅醇基位 质子化常数	参考文献
高岭石	18	15.5	$pK_{a1} = 1.78, pK_{a2} = 8.47$	1.7	$pK_{a2} = 5.12$	魏俊峰等(2002)
蒙脱石	57	2.8	$pK_{a1} = 2.3, pK_{a2} = 8.2$	1.6	$pK_{a2} = 5.4$	Staler 等(1993), 本研究
伊利石	12	3.3	$pK_{a1} = 5.95, pK_{a2} = 9.45$	0.44	$pK_{a2} = 3.85$	吴大清等(2003)
石英	1.3			1.11	$pK_{a2} = 5.95$	本研究
矿物名称	比表面积 $/\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$	$N_{\text{t, Fe}}$ $/10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	铁矿物表面羟基位 质子化常数			参考文献
针铁矿	65	0.11	$pK_{a1} = 6.26, pK_{a2} = 9.48$			本研究
纤铁矿	53	0.13	$pK_{a1} = 6.38, pK_{a2} = 9.30$			本研究
赤铁矿	34	0.27	$pK_{a1} = 6.34, pK_{a2} = 8.88$			本研究

注: 表中矿物表面羟基位的密度 N_{t} 是基于表面酸碱滴定计算的。

保存于暗色容量瓶中备用。吸附实验应用批量反应平衡法, 0.4 g 矿物粉末或 4 mL 氧化铁悬浮液加入含 PCP 溶液的比色管中, PCP 的初始浓度 $C_0 = 0 \sim 45 \times 10^{-6}$ mol/L, 体积 $V_0 = 25$ mL, 离子强度 $I = 0.1$ M (NaCl), $t = 25$ °C, 加 Teflon 盖, 振荡反应 24 h。溶液的 pH 值用 0.01 M 的 HCl 溶液或 NaOH 溶液调节。反应后含矿物的悬浮液在 3.8 G 下离心 20 min, 取 10 mL 清液应用 4-氨基吡啶络合比色法测定 PCP 浓度 C_e (Gremaud and Turesky, 1997), 并经标准溶液和空白实验校正。另 10 mL 用 Rex PHS_3C 数字酸度计测定 pH 值。

2 结果与讨论

2.1 pH 变化等温线及表面反应模式

pH 关系等温线实验条件是: PCP 的初始浓度 $C_0 = 11.6$

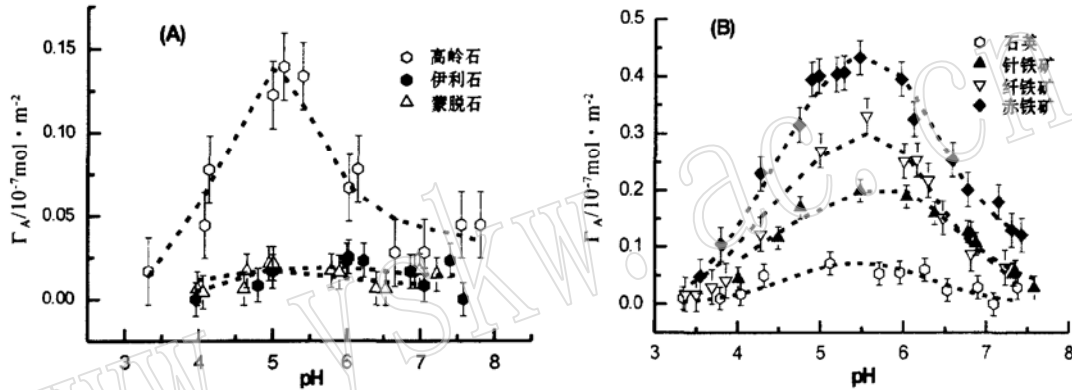


图 1 PCP 在矿物表面吸附的 pH 关系等温线

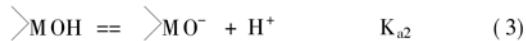
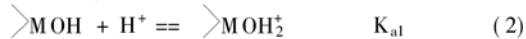
Fig. 1 pH-dependence isotherms of PCP adsorbed on minerals

A—层状硅酸盐矿物(高岭石、伊利石和蒙脱石); B—氧化物矿物(石英、针铁矿、纤铁矿和赤铁矿); 图中虚线为表面反应模式的拟合曲线

A—phyllosilicate minerals (kaolinite, illite and montmorillonite), B—oxides (quartz, goethite, lepidocrocite and hematite);

Dash lines signify fitting curves derived from the surface reactive model

当溶液 pH 值变化时, 矿物表面羟基常发生如下的质子化反应 (Schindler, 1990):



这里 >MOH 、 >MOH_2^+ 和 >MO^- 分别是矿物表面羟基及其质子化或退质子化合态, K_{a1} 和 K_{a2} 分别是质子化或退质子化常数。依照表 1 所列的质子化常数, 可以构绘出溶液 pH 值变化时实验矿物的表面羟基化合态分布图。图 2 中有意省去纤铁矿和赤铁矿表面化合态分布图, 因为其与针铁矿非常类似。从图可看得出, 在实验的 pH 值范围, 氧化铁矿物表面仅有一种羟基 >FeOH 及其质子化形态 >FeOH_2^+ 。与此同时, 粘土矿物则有两种表面羟基, 铝醇基 >AlOH 和硅醇基 >SiOH 以及它们的质子化形态 >AlOH_2^+ 和退质子化形态 >SiO^- 。同样, 当溶液从酸性区变为中性或碱性区, 分子态的 PCP ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$, 标记为 HL) 将变为离子态 $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{O}^-$ (标记为

$\times 10^{-6}$ mol/L, $I = 0.1$ M (NaCl), $t = 25$ °C。吸附量 τ_A (mol/m²) 用下式计算, 结果见图 1。

$$\tau_A = (C_0 - C_e) V_0 / W_m S_A \quad (1)$$

这里 C_0 和 C_e 为 PCP 的初始浓度和反应平衡时浓度, W_m (g) 和 S_A (m²/g) 是实验中矿物用量和矿物比表面积。

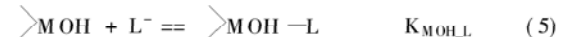
图 1 清楚表明, 所有矿物的吸附 PCP 的 pH 关系等温线均是峰型曲线, 峰位大约在 pH = 5~6 之间, 依矿物不同而不同。氧化物矿物的峰位几乎都在 5.5, 峰值大小是 (10^{-7} mol/m²): 赤铁矿 0.45, 纤铁矿 0.30, 针铁矿 0.21, 石英 0.076。粘土矿物的峰位有差别, 高岭石与蒙脱石峰位基本相同, 在 5 左右, 峰值分别为 (10^{-7} mol/m²): 0.13 和 0.023, 而伊利石在 6 左右, 峰值几乎与蒙脱石相近, 0.026。

大多矿物吸附无机离子的 pH 关系等温线均表现出吸收边型特征, 而矿物吸附 PCP 的曲线却是峰型曲线。实际上,

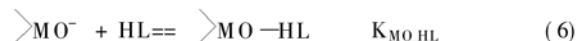
L^-), 并有如下平衡方程式:

$$[\text{H}^+][\text{L}^-]/[\text{HL}] = K_a \quad (4)$$

这里 K_a 是 PCP 的离解常数, $\text{p}K_a = 4.71$, 随溶液 pH 值变化 PCP 的化合态见图 2。考察图 2 可发现, 离子态 PCP 的酚基中的氧原子可与粘土矿物表面和氧化物矿物表面的铝醇基 >AlOH 、硅醇基 >SiOH 或 >FeOH 羟基中的氢原子形成氢键, 并有如下表面络合反应:



这里 >MOH 代表矿物表面羟基 >AlOH 、 >SiOH 或 >FeOH , $K_{\text{MOH-L}}$ 是表面络合反应常数。此外, 退质子化羟基 >MO^- (如石英和粘土矿物表面的 >SiO^-) 中氧原子也可与分子态 PCP 的酚基中氢原子发生氢键反应:



这里 $K_{\text{MO-HL}}$ 是上式的表面络合反应常数。同时, 表面静电吸

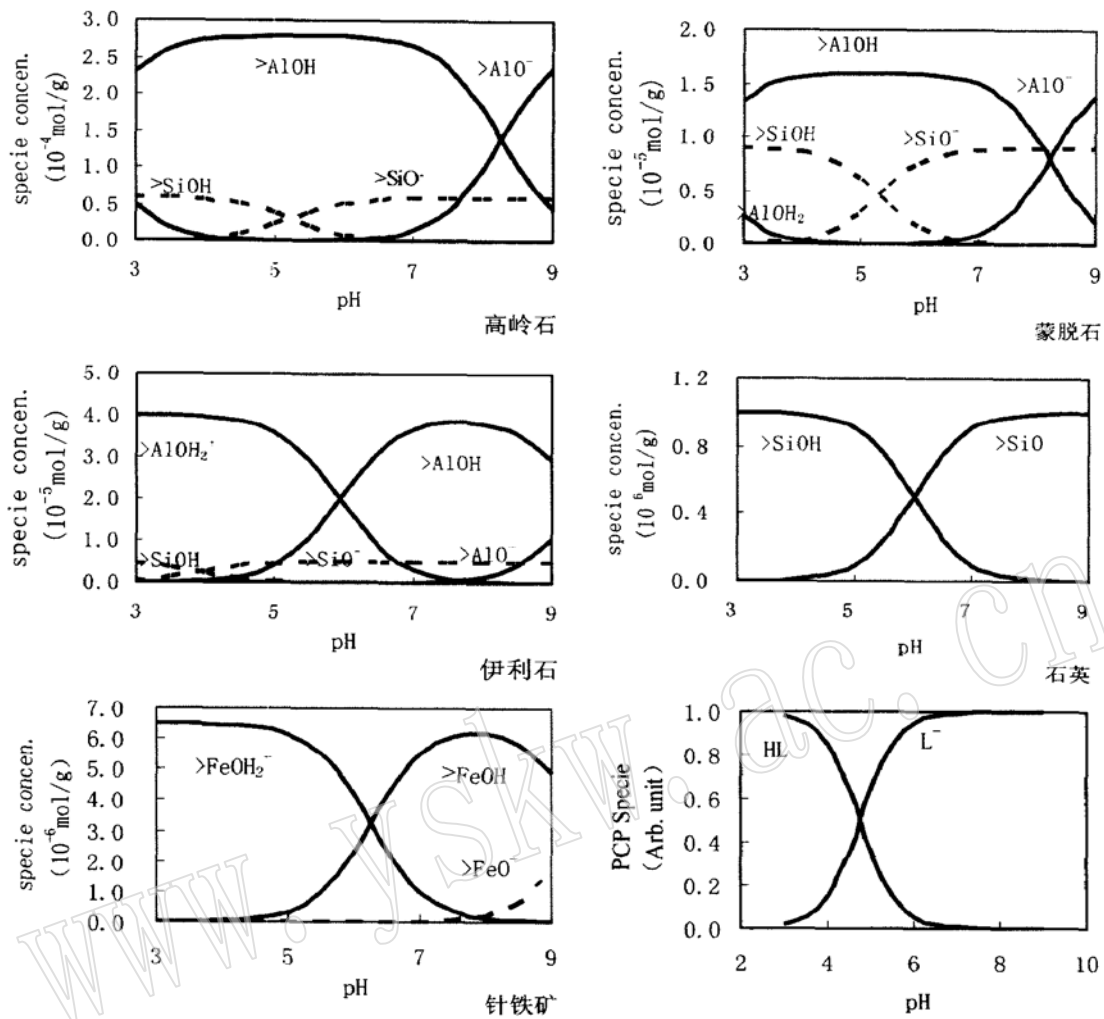


图 2 矿物表面羟基基位的化合态和五氯苯酚化合态与溶液 pH 值的关系
 Fig. 2 Speciation of PCP and surface hydroxyls on minerals in relation to solution pH value

附反应可发生于离子态 L^- 与质子化羟基 $>MOH_2^+$ (如伊利石表面 $>AlOH_2^+$ 或氧化铁矿物表面 $>FeOH_2^+$) 之间:



这里 K_{MHLL} 是静电吸附反应常数。当系统处于吸附平衡时, 总吸附量 τ_A (mol/m^2) 为:

$$\tau_A = [>MOH-L] + [>SiO-HL] + [>MOH_2L] \quad (8)$$

这里括号内的表达式代表某一吸附态的浓度。当体系仅有 PCP 一种吸附质时, 矿物表面的总表面位密度 Nt (mol/m^2) 为:

$$Nt = [>MOH_2^+] + [>MOH] + [>MO^-] + \tau_A \quad (9)$$

这里括号内的表达式是矿物表面羟基某一化合态的浓度 (mol/m^2)。把实验数据代入方程(1~9), 可以计算反应平衡常数, 并对 pH 变化等温线进行拟合, 计算结果如表 2, 拟合曲线如图 1 中虚线。拟合曲线与实验值相关系数 R 除伊利石和蒙脱石外都大于 0.9, 而伊利石和蒙脱石相关系数 R 仅 0.6

左右, 这是因为这两种矿物对 PCP 的吸附量相对较小, 实验相对误差较大。拟合曲线和实验值高度的相关性证明该表面反应模式的良好适用性。

通常, 吸附峰位应在活性表面位和被吸附离子 L^- 或分子 HL 浓度的最大乘积处。粘土矿物表面的主要活性表面位是 $>AlOH$ 、 $>SiOH$ 和 $>SiO^-$, 对高岭石和蒙脱石而言, 其吸附峰位应在 $[>AlOH]$ 或 $[>SiOH]$ 与 $[L^-]$ 最大乘积和 $[>SiO^-]$ 与 $[HL]$ 最大乘积之和处, 即在 $pH \approx 5$ 处, 而伊利石应在 $pH \approx 6$ 处(见图 2)。对于氧化铁矿物, 虽然同时存在表面络合反应和表面静电吸附反应, 但由于表面静电吸附反应常数比表面络合反应常数大 1~2 个数量级, 占主导, 因此最大乘积取决于表面态 $[>FeOH_2^+]$ 和 $[L^-]$ 最大乘积处, 即在 $pH \approx 5.5$ 。石英表面吸附 PCP 也是以表面络合反应占主导, 其最大吸附取决于 $[HL]$ 与 $[>SiO^-]$ 及 $[L^-]$ 与 $[>SiOH]$ 乘积之和, 应在 $pH \approx 5$ 。从表 2 可看得出, 不同表面态的络合反应常

表2 矿物表面吸附PCP的反应平衡常数

Table 2 Surface reactive equilibrium constants of PCP adsorbed on minerals

矿物名称	表面络合反应平衡常数(L/mol)			表面静电吸附反应平衡常数(L/mol)	相关系数 R
	铝醇基位	硅醇基位			
	K_{AlOH-L}	K_{SiOH-L}	K_{SiO-HL}	K_{AH-L}	
高岭石	2.03×10^3		1.87×10^5		0.9002
蒙脱石	1.3×10^3	1.4×10^4	2.0×10^4		0.6817
伊利石	2.2×10^3	7.4×10^3	1.6×10^4	$\sim 3.4 \times 10^3$	0.6017
石英		1.3×10^3	1.4×10^4		0.6979
矿物名称	铁羟基位		相关系数		
	K_{FeOH-L}	K_{FeH-L}			
针铁矿 ^a	5.29×10^5	1.76×10^6	0.9344		
纤铁矿 ^a	1.56×10^4	6.15×10^5	0.9561		
赤铁矿 ^a	2.65×10^4	2.09×10^5	0.9573		

数不同, $K_{FeOH-L} \approx K_{SiOH-L} > K_{AlOH-L}$, 说明不同表面羟基位对酚基的亲合力不同。

2.2 Langmuir 吸附等温线及结晶学关系

高岭石和氧化铁矿物对 PCP 吸附的浓度关系等温线是在控制 pH 条件下测定, 离子强度 $I = 0.1 M (NaCl)$, $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由于分析方法精度限制, 误差较大, 石英、伊利石和蒙脱石的浓度等温线未测。实验结果见图 3, 并用如下 Langmuir 方程进行拟合。

$$\tau_A = \tau_{A,max} K_L C_e / (1 + K_L C_e) \quad (11)$$

这里 $\tau_{A,max}$ 是能与吸附剂结合的最大吸附质数量或最大吸附量 (mol/m^2), K_L 是 Langmuir 常数 (L/mol)。

从图 3 和表 3 可看得出来, 对高岭石和铁氧化物矿物吸附等温线都可以用 Langmuir 方程很好地拟合, 最大吸附量 $\tau_{A,max}$ 大小顺序是 (10^{-7} mol/m^2): 赤铁矿 (0.58) > 纤铁矿 (0.44) > 针铁矿 (0.43) > 高岭石 (0.23) > 石英 (0.1) > 蒙脱石和伊利石 (~ 0.03)。后 3 个矿物最大吸附量是从 pH 变化

表3 矿物对PCP的最大吸附量与Langmuir常数

Table 3 Maximum adsorption values and Langmuir constants of PCP adsorbed on minerals

矿物名称	最大吸附量 / $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	Langmuir 常数 / $L \cdot \text{mol}^{-1}$	实验溶液 pH 值	相关系数 R
高岭石	0.234	0.0324	5.2	0.9670
针铁矿	0.430	0.0581	5.3	0.9703
纤铁矿	0.439	0.0756	5.7	0.9639
赤铁矿	0.578	0.121	5.7	0.9264

等温线估算。

Langmuir 吸附等温线是基于仅有一种表面吸附位时得出。结晶学研究表明, 在氧化铁矿物表面的羟基可与一个(单位) 2 个(孪位) 和 3 个铁原子配位 (Barron and Torrent, 1990)。某些研究指出, 仅有单位羟基可发生吸附 (Torrent *et al.*, 1990)。针铁矿的单位羟基密度大约 $3 \text{ 个/nm}^2 (5 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$, 纤铁矿 $4 \sim 5 \text{ 个} (6 \sim 8 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$, 赤铁矿 $5 \text{ 个} (8 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$, 石英 $2.3 \sim 4 \text{ 个} (4 \sim 6 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$ (Venema *et al.*, 1998; Koresky *et al.*, 1998)。高岭石是层硅酸盐矿物, 由一层 SiO_4 四面体和一层 $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ 八面体构成, pH 值变化表面电荷计算和酸碱滴定实验结果表明, 其表面硅醇基 >SiOH 是 $2 \text{ 个/nm}^2 (3 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$, 铝醇基 >AlOH (包括内表面羟基位 >AlOH_{inner} 和外表面羟基位 >AlOH_{outer}) 是 $6.5 \sim 9.5 \text{ 个} (10 \sim 14 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$, 其中 $3/4$ 来自端面 (Huertas *et al.*, 1998; 魏俊峰等, 2002)。蒙脱石和伊利石均属 2:1 层硅酸盐矿物, 由两层 SiO_4 四面体夹一层 $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ 八面体, 在 (001) 面上, 所有硅原子为 4 个氧原子饱和配位, 没有羟基位可进行吸附, 其羟基位主要来自端面 (110) 和 (010), 铝醇基 >AlOH $1.7 \sim 2 \text{ 个/nm}^2 (3 \sim 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$, 硅醇基 >SiOH 大约为 $0.3 \sim 1 \text{ 个} (0.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2)$ (吴大清等, 2003; Staler and Scindler, 1993)。这样, 上述 7 种实验矿物的单位羟基位密度顺序是: 高岭石 >

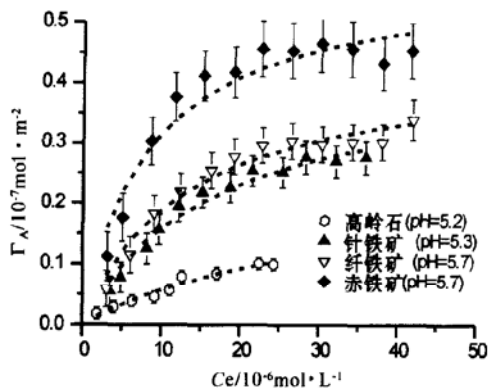


图3 五氯苯酚在高岭石和铁氧化物矿物表面吸附的浓度等温线

Fig 3 Concentration dependent isotherms of PCP adsorption on minerals

赤铁矿> 纤铁矿> 石英> 针铁矿> 蒙脱石 \approx 伊利石。从表3可发现,无论是最大吸附量或是大小顺序,实验结果与理论预期存在较大差别。前面指出,在吸附机制上,铁氧化物矿物与石英、层硅酸盐矿物有较大差别,前者包括表面络合反应和表面静电吸附,且以静电吸附为主,而后者以表面络合反应为主。同时表面静电吸附反应常数比表面络合反应常数大1~3个数量级。如果把矿物分为两组,氧化铁矿物为一组,其他为另一组,第一组的吸附顺序将是:赤铁矿> 纤铁矿> 针铁矿,第二组的顺序是:高岭石> 石英> 蒙脱石 \approx 伊利石。这样就完全符合实验值的大小顺序。

另一个问题是来自实验最大吸附量均低于理论预期值。Clausen 和 Fabricius (2001) 通过电解质 CaCl_2 的浓度变化实验认为,低的吸附量是由于电解质阴离子在矿物表面羟基位的竞争吸附。高浓度的电解质阴离子 Cl^- 有可能吸附于荷正电的氧化铁矿物表面,而与 PCP 离子态 L^- 竞争吸附,或者形成 Stern 屏障层影响有机阴离子吸附于矿物表面(吴大清等,1999)。实验结果清楚表明,吸附量不但与表面羟基位化学态有关,而且与吸附质化合态有关,均为溶液 pH 值变化所控制。这表明,最大吸附量不但取决于表面羟基位浓度,更应与溶液 pH 值、电解质类型和离子强度等有关。

3 环境意义

PCP 在层硅酸盐矿物、石英和氧化铁矿物表面的吸附实验说明,离解型有机化合物在矿物表面的吸附在含可变电荷的土壤的吸附中起着重要作用,特别在低有机质水相沉积物中更为重要。Dubus 等(2001)曾指出,土壤中荷正电的氧化物表面对除草剂哥洛芬(clofencet)、水杨酸和 2,4-D 酸有着强烈的吸附。Vasudevan 等(2002)曾报道离解型 2,4-D 酸和 quimerac (7_氯_3_甲基喹啉_8_甲酸)趋向吸附于富铁氧化物的可变电荷土壤中,并强烈受矿物成分,特别受铁铝氧化物制约。Clausen 和 Fabricius (2001) 发现酸性杀菌除草剂,如 2_甲基_4_氯苯丙酸(mecoprop)、2,4-D 酸、灭草松(bentazene)在纯铁氧化物上的分配系数 K_d 值比石英、方解石、高岭石和 α 氧化铝等高 1~3 个数量级。实验证明,这是由于氧化铁矿物表面静电吸附有较大的反应常数。有一点应指出,虽然本研究中也发现氧化铁矿物对 PCP 吸附量大于石英和层硅酸盐矿物,但却稍低。这是由于 PCP 有两种化合态:中性分子态和阴离子态,而酸性杀菌除草剂 2_甲基_4_氯苯丙酸、2,4-D 酸、灭草松有较大的离解常数 pK_a (2.6~3.8) (Mackay *et al.*, 1995),在通常实验条件下仅有离子态存在。结果是,由于反应(6)缺失,酸性杀菌除草剂在矿物表面将有更大的静电吸附和更少的表面络合吸附。研究清楚表明,当离解型有机化合物吸附于铁氧化物时,同时存在着表面静电吸附和表面络合两种反应,而吸附于石英和层硅酸盐矿物时,在通常土壤 pH 条件,只有表面络合反应。由于表面静电吸附常数 K_{MHL} 比表面络合反应常数 K_{MOHL} 和 K_{MOHL} 大 1~3 个数量级,其结果

是,在土壤中离子型有机化合物趋向于吸附在氧化铁矿物表面,并强烈受土壤铁铝氧化物矿物影响。

层硅酸盐矿物、石英和氧化铁矿物都是土壤中最重要矿物成分,特别在南方红壤和赤红壤中。而矿物吸附 PCP 的 pH 关系等温线研究表明,其吸附峰位多在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 范围,这正好与热带亚热带土壤的 pH 范围相近。这表明南方土壤中这些矿物对 PCP,以及 HIOCs 类有机污染物的吸附相当重要。同时解吸主要发生于酸性条件 ($\text{pH} < 4$) (DiVincenzo and Sparks, 2001)。这也就是为什么在酸性土壤中 PCP 有较大迁移性和毒性(Brummer, 1999)的原因。

4 结论

(1) 五氯苯酚吸附于层硅酸盐矿物(高岭石、蒙脱石和伊利石)和氧化物矿物(石英、针铁矿、纤铁矿和赤铁矿)的 pH 关系等温线实验研究表明,等温线具有典型的峰形特征,峰位在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 之间,依矿物种类不同而不同。

(2) PCP 吸附于高岭石和氧化铁矿物表面的浓度关系等温线可用 Langmuir 方程很好拟合,其相关系数 R 值大于 0.93。

(3) 矿物表面羟基化合态和 PCP 的溶液化合态分析表明,PCP 在石英和层硅酸盐矿物表面吸附以表面络合为主,而氧化铁矿物表面兼有表面络合和表面静电吸附,以后者为主。这种反应模式用于模拟 pH 关系等温线,得到结果与实验数据有极好的相关性。计算表明,表面静电吸附反应常数 K_{MHL} 比表面络合反应常数 K_{MOHL} 、 K_{MOHL} 要大 1~3 个数量级。

(4) 基于矿物表面羟基位浓度和表面反应机制的两种理论考虑,可以解释矿物表面对 PCP 最大吸附量的顺序,并可把实验矿物分两组,一组是以表面静电吸附反应为主的氧化铁矿物,另一组是以表面络合反应为主的石英和层硅酸盐矿物。

致谢: 本研究得到国家自然科学基金(No40373045)和广东省自然科学基金(No030461)资助。笔者特别感谢何宏平博士和王杨传工程师为本研究提供粘土矿物样品。

References

- Barrón V and Torrent J. 1996. Surface hydroxyl configuration of various crystal faces of hematite and goethite[J]. *J. Colloid Interface Science*, 177(2): 407~410.
- Briggs G G. 1981. Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol/water partition coefficients, water solubility, bio-concentration factors, and the parachor[J]. *J. Agric. Food Chemistry*, 24: 1050~1059.
- Brownwell B J, Chen H, Collier J M, *et al.* 1990. Adsorption of organic cations to natural materials[J]. *Environ Science Technology*, 24: 1234~1241.

- Bruemmer W G. 1999. Effects of organic pollutions on soil microbial activity: The influence of sorption, solubility, and speciation [J]. *Biotoxicology and Environ. Safety*, 43(1): 83~ 90.
- Ceilis R, Hermosin M C, Cox L, *et al.* 1999. Sorption of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by model particles simulating naturally occurring soil colloids[J]. *Environ Science Technology*, 33: 1 200~ 1 206.
- Chen Yingxu, Chen Hualin, Xu Yuntai, *et al.* 2004. Irreversible sorption of pentachlorophenol to sediments: Experimental observations [J]. *Environ International*, 30(1): 31~ 37.
- Chi Jie, Huang Guolan and Xiong Zhenhu. 2003. Effect of pH on sorption of pentachlorophenol on suspended particulate materials in water [J]. *J. Tianjin Institute of Urban Construction*, 9(1): 1~ 3 (in Chinese with English abstract).
- Chiou C T, Peters L J and Freed V H. 1979. A physical concept of soil-water equilibrium for nonionic organic compounds[J]. *Science*, 206: 831~ 832.
- Clausen L and Fabricius I. 2001. Atrazine, isoproturon, 2, 4-D, and Bentazone adsorption onto iron oxides[J]. *J Environ Quality*, 30(3): 858~ 869.
- Clausen L, Fabricius I and Madsen L. 2001. Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and α -alumina[J]. *J Environ Quality*, 30(3): 846~ 857.
- Coughlin B R and Stone A T. 1995. Nonreversible adsorption of divalent metal ions (Mn^{II} , Co^{II} , Ni^{II} , Cu^{II} , and Pb^{II}) onto goethite: Effect of acidification, Fe^{II} addition, and picolinic acid addition[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 29(11): 2 445~ 2 455.
- DiVincenzo J P and Sparks D L. 2001. Sorption of the neutral and Charged forms of pentachlorophenol on soil: Evidence for different mechanisms[J]. *Environ Contamination Toxicology*, 40(4): 445~ 450.
- Dubus I G, Barriuso E and Calvet R. 2001. Sorption of weak organic acids in soils: Clofenacet, 2, 4-D and salicylic acid[J]. *Chemosphere*, 45(4): 767~ 774.
- Gremaud E and Turesky R J. 1997. Rapid analytical methods to measure pentachlorophenol in wood[J]. *J Agric Food Chemistry*, 45(4): 1 229~ 1 233.
- He Hongping, Guo Jiugao, Zhu Jianxi, *et al.* 2001. An experimental study of adsorption capacity of montmorillonite, kaolinite and illite for heavy metals[J]. *Acta Petrol. et Mineral.*, 20(4): 573~ 578 (in Chinese with English abstract).
- Huertas F J, Chou L, Wollast, R. 1998. Mechanism of kaolinite dissolution at room temperature and pressure: part 1, surface speciation [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62(3): 417~ 431.
- Koresky C M, Sverjensky D A and Sahai N. 1998. A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: Implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy, and dissolution kinetics[J]. *Am J. of Science*, 298: 349~ 438.
- Ma Zichuan. 1998. The mechanism and technology on the crystallization of α - Fe_2O_3 mono-dispersed particles[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 103 (in Chinese with English abstract).
- Mackay D, Shiu W Y and Ma K C. 1995. *Illustrated Handbook of Physical and Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals: Vol. IV, Oxygen, Nitrogen and Sulfur Containing Compounds*[M]. Boca Raton, FL. Lewis Pub., 976.
- Schindler P W. 1990. Co-adsorption of metal ions and organic ligands: formation of ternary surface complexes[A]. Hochella Jr M F, White A F. *Mineral-water Interface Geochemistry*[C]. Washington DC: Mineral Society of Am., 281~ 307.
- Schwarzenbach R P and Westall J. 1981. Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater: Laboratory sorption studies[J]. *Environ. Science. Technology*, 15: 1 360~ 1 367.
- Staler, M and Schindler P W. 1993. Modeling of H^+ and Cu^{2+} adsorption on calcium-montmorillonite[J]. *Clays and Clay Mineral*, 41(3): 288~ 296.
- Talley J M, Ghosh U, Tucker S G, *et al.* 2002. Particle of scale understanding of bioavailability of PAHs in sediment[J]. *Environ Science Technology*, 36(3): 477~ 483.
- Vasudevan D, Cooper E M and VanEren O L. 2002. Sorption-desorption of ionogenic compounds at mineral-water interface: Study of metal oxide-rich soils and pure-phase minerals[J]. *Environ Science Technology*, 36(3): 501~ 511.
- Torrent J, Barrón V and Schwertmann U. 1990. Phosphate adsorption and desorption by goethite differing in crystal morphology[J]. *Solid State Science Society. Am J.*, 54(4): 1 007~ 1 012.
- Venema P, Weidler P G, van Riemsdijk W H, *et al.* 1998. Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides: Application to iron-oxides[J]. *J. of Colloid and Interface Science*, 198(2): 282~ 295.
- Wei Junfeng and Wu Daqing. 2002. Surface acid-base properties of kaolinite[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 22(3): 207~ 210 (in Chinese with English abstract).
- Wu Daqing, Diao Guiyi and Peng Jinlian. 2003. Surface chemical properties and speciation of illite[J]. *J. Mineral and Petrol*, 23(3): 1~ 4 (in Chinese with English abstract).
- Wu Daqing, Peng Jinlian, Diao Guiyi, *et al.* 1999. Adsorption changes on the mineral surfaces under the conversion of fresh-water to saltwater[J]. *Geochemica*, 28(2): 155~ 162 (Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 迟 杰, 黄国兰, 熊振湖. 2003. pH 对五氯酚在水体悬浮颗粒物上吸附行为的影响[J]. *天津市建设学院学报*, 9(1): 1~ 3.
- 何宏平, 郭九皋, 朱建喜, 等. 2001. 蒙脱石、高岭石、伊利石对重金属离子吸附容量的实验研究[J]. *岩石矿物杂志*, 20(4): 573~ 578.
- 马子川. 1998. 均分散 α - Fe_2O_3 微粒的结晶技术及其机理研究[D]. 广州: 华南理工大学, 103.
- 魏俊峰, 吴大清. 2002. 高岭石的表面酸碱性[J]. *矿物学报*, 22(3): 207~ 210.
- 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲. 2003. 阳山伊利石表面化学特性及化合态[J]. *矿物岩石*, 23(3): 1~ 4.
- 吴大清, 彭金莲, 刁桂仪, 等. 1999. 淡-咸水界面切换中矿物表面吸附性变化研究[J]. *地球化学*, 28(2): 155~ 162.