

# 红壤中矿物表面对腐殖质吸附萘的影响

吴宏海, 卢燕莉, 杜娟, 何广平

(华南师范大学 化学与环境学院, 广东 广州 510006)

**摘要:** 矿物表面可改变土壤腐殖质对疏水性有机污染物的结合能力。采用红壤和高岭石分别与胡敏酸结合制备得到的两种复合体对萘的吸附等温线非线性显著, 其  $n = 0.76$  或  $0.74$ , 并且有机碳归一化吸附分配系数的实验值  $K_{oc}^{ads}$  是采用  $K_{ow}$  计算得出的理论值  $K_{oc}$  的 5 倍以上, 表明红壤、高岭石均对腐殖质吸附萘有强化作用, 且红壤较之高岭石对腐殖质吸附萘的影响稍强些。主要原因是, 红壤中除了高岭石外, 还有与腐殖质结合力很强的铁氧化物, 而且很可能是吸附态腐殖质组成结构形态发生了有利于对萘吸附的改变。

**关键词:** 吸附; 萘; 腐殖质反应性; 矿物表面; 红壤

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2007)06-0539-05

## The effects of mineral surfaces in red soils upon the sorption of naphthalene by humics

WU Hong-hai, LU Yan-li, DU Juan and HE Guang-ping

(School of Chemistry and Environment, South China Normal University, Guangzhou 510006, China)

**Abstract:** Mineral surfaces can alter the capacity of soil humic substances for binding hydrophobic organic contaminants. In this paper, two types of organo-mineral complexes of red soil and kaolinite bound respectively with humic acid were prepared. The sorption isotherms of naphthalene by the two complexes were nonlinear significantly,  $n = 0.76$  and/or  $0.74$ , and the organic carbon-normalized sorption partitioning coefficient ( $K_{oc}^{ads}$ ) values of naphthalene by experimental determination were 5 times higher than the  $K_{oc}$  values by theoretical calculation with simple  $K_{ow}$  partitioning models. This shows that the sorption affinity of naphthalene to humics can be enhanced by the sorption of humics on the mineral surfaces of red soil and kaolinite. Moreover, the red soil is slightly stronger than kaolinite in affecting the sorption affinity of naphthalene to humics. The main reasons seem to be that, besides kaolinite, red soils contain iron oxide minerals that can strongly bind humics, and the changes might occur in composition and conformation of the humics adsorbed on mineral surfaces, which is in favor of the sorption of naphthalene on these organo-mineral complexes.

**Key words:** sorption; naphthalene; humics reactivity; mineral surface; red soil

土壤是疏水性有机污染物 (hydrophobic organic compounds, HOCs) 的源与汇, 研究表明, 土壤中 HOCs 的迁移、转化与归宿以及环境效应和生物可给性, 在很大程度上受土壤有机质结构性质的影响 (Chiou *et al.*, 1983; Karickhoff, 1984; Weber *et al.*, 1999; Xing, 2001; Kang and Xing, 2005; Pan *et al.*, 2007)。由于矿物表面对土壤有机质 (soil organic matter, SOM) 的选择性吸附, 从而引起土壤中 SOM 发生吸附分异 (Meier *et al.*, 1999), 使得矿物吸附态 SOM 与非吸附

游离态 SOM 之间产生对 HOCs 不同的吸附特性, 并导致土壤中 HOCs 的环境行为变得更加复杂 (Hur and Schlautman, 2004)。土壤 SOM 的异质性很显著, 其表现为 SOM 包括演化程度低的生物化合物 (如类脂、多糖、蛋白质、木质素等) 中等演化程度的大分子聚合物 (如腐殖质) 演化程度高的地质聚合物 (如干酪根等) 以及生物质或燃料不完全燃烧的黑碳 (如烟尘、焦炭等) (Allen-King *et al.*, 2002)。“黑碳 (black carbon)”对 HOCs 的亲合力强, 但对矿物表面呈惰性 (Koel-

收稿日期: 2007-07-04; 修订日期: 2007-10-12

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (40773080, 40373042); 广东省自然科学基金资助项目 (05944, 031504)

作者简介: 吴宏海 (1965-) 男, 博士, 教授, 研究方向: 环境生态地球化学、环境生态矿物学与环境化学, E-mail: wuhonghai@sclu.edu.cn

mans *et al.*, 2006) 生物化合物在土壤中保持时间较短, 而且除了类脂外, 大都对 HOCs 的亲合力较小。很显然, 在矿物学因素对 HOCs 环境行为影响的研究中, 土壤腐殖质表面反应性及其矿物学调控机制是需要重点解决的关键性课题。土壤腐殖质也是 SOM 的主要组分, 约占 SOM 的 70%, 而且 50% 以上的 SOM 是与矿物表面紧密结合并稳定保持的胡敏素。许多研究表明, 土壤中腐殖质对营养元素、重金属离子、毒害有机污染物的环境化学与生态地球化学行为起着重要的调控作用(吴宏海等, 2007)。土壤腐殖质是土壤化学与环境科学研究中重要的研究对象, 而且也是评价土壤肥力与土壤环境质量以及农业可持续发展的重要指标。矿物与腐殖质之间的交互作用机制是研究矿物调控 HOCs 环境行为的切入点, 尽管矿物表面本身通常对 HOCs 的吸附能力有限, 但可通过改变有机质特别是腐殖质在矿物表面吸附的组成与结构形态来影响 HOCs 的环境行为与命运。

近年来, 矿物学因素对 HOCs 环境行为的影响受到了国内外学者的关注, 有的学者很早就开展矿物对 HOCs 吸附性能的研究, 并发现只有当 SOM 含量很低 ( $< 0.01\%$ ) 时, 矿物吸附才发挥作用。由于矿物表面对水分子的强烈吸附, HOCs 也因此受到吸附水分子的排挤, 吸附强度降低, 矿物表面对 HOCs 的吸附呈线性分配特征, 是无选择性的物理吸附, 因此当有机质含量较高时矿物对 HOCs 的吸附作用可以忽略。Rebhun 等(1992) 研究 HOCs 在矿物、胡敏酸-矿物复合体上的吸附分配机理, 结果表明, HOCs 在胡敏酸上的吸附分配系数  $K_{oc}^{ads}$  高出在纯矿物上吸附常数  $K_m$  的 8~20 倍。Murphy 等(1990, 1994) 研究腐殖质吸附量不同 (0.01%~0.05%) 的赤铁矿和高岭石对 HOCs 的吸附, 发现两种矿物上吸着的腐殖质含量越高, 矿物表面对 HOCs 的吸附量越大, 而且最大的吸附量出现在芳香碳含量最高的矿物中。  $K_{oc}^{ads}$  高于或低于预测值, 反映了腐殖质在矿物表面上的结合方式或结构形态改变, 并影响到腐殖质对 HOCs 的吸附性能。当腐殖质与矿物表面结合后, 泥炭腐殖质(PHA)对葱的  $K_{oc}^{ads}$  高于  $K_{oc}$  (采用  $K_{ow}$  计算的预测值), 而水体腐殖质(SRHA)的  $K_{oc}^{ads}$  却低于  $K_{oc}$ 。Terashima 等(2003) 对茈在复合体上吸附行为的研究中则发现, 茈在胡敏酸-高岭石复合体的分配系数  $K_{oc}^{ads}$  与吸附在高岭石表面上的有机碳含量呈正相关, 吸附态腐殖质对茈的  $K_{oc}^{ads}$  高于水溶态的  $K_{oc}^{aq}$  的 4~9 倍。Hur 等(2004) 的研究进一步说明, 矿物与腐殖质的性质均影响 HOCs 的归趋: 对于土壤腐殖质, 吸附态胡敏酸对茈的  $K_{oc}^{ads}$  高于水溶态的  $K_{oc}^{aq}$ ; 对于水体腐殖质, 吸附态对茈的  $K_{oc}^{ads}$  低于水溶态的  $K_{oc}^{aq}$ ; 而且赤铁矿较高岭石对腐殖质吸附性能影响的程度大。可见, 土壤 SOM 对 HOCs 的吸附起主导作用, 土壤中 SOM 性质对 HOCs 在土壤体系中的吸附行为影响很大。HOCs 在矿物-天然有机质(natural organic matter, NOM)复合体上的吸附, 不仅与 NOM 的分子大小有关, 而且还与 NOM 的官能团和极性有关。然而, 土壤中 SOM 的结构性质受矿物表面性质的制约。目前人们对土壤矿物表面结合态 SOM 对 HOCs 吸附行为的

影响机理与贡献的认识并不很深入, 所以, 此方面的系统研究有待于今后加强。本文结合红壤样品、高岭石的研究, 初步考察腐殖质对 HOCs 吸附作用中矿物学因素的影响与贡献。

## 1 实验

### 1.1 腐殖质溶液的配制

采用生化试剂的腐殖质, 先用 0.1 mol/L 氢氧化钠溶解, 之后用微孔滤膜 (0.45  $\mu\text{m}$ ) 过滤, 滤液过滤 3 次之后再加盐酸将 pH 值调至  $< 1.5$ , 此时胡敏酸沉淀析出, 经离心去除上层清液, 后用纯净水清洗 3 次, 接着用氢氧化钠溶液溶解, 并将 pH 值调至 8 左右, 之后用微孔滤膜过滤, 便可获得红棕色的胡敏酸即腐殖酸溶液, 重复过滤 3 次之后密封保存、备用。

### 1.2 土壤和高岭石及其腐殖质复合体

土壤样品采自广州火炉山的红壤, 红褐色, 几乎不含有机质, 晾干经磨碎, 后用水清洗, 倒掉上层清液, 再加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  去除有机质, 当观察不再有气泡冒出之后, 再用纯净水浸洗 6 次。抽滤, 烘箱里经 105 $^{\circ}\text{C}$  烘干, 磨碎过 60 目筛备用。高岭石样品采自广东茂名, 经选矿精制后用 HCl 酸洗再用纯净水浸洗, 洗至清液用  $\text{AgNO}_3$  试验无  $\text{AgCl}$  白色沉淀生成, 过滤再经 105 $^{\circ}\text{C}$  烘干备用。高岭石样品的比表面积和平均粒径的分析结果(吴宏海等, 2005) 分别为 13  $\text{m}^2/\text{g}$  和 1.3  $\mu\text{m}$ 。

复合体的制备: 准确称取 100 g 土壤、高岭石分别置于 3 L 的烧杯中, 加入 15 g 的  $\text{CaCl}_2$  与之混合。加入稀释的胡敏酸溶液, 搅拌至均匀, 静置, 观察上清液的颜色变化, 如果上清液澄清, 就继续加入胡敏酸溶液至上清液的颜色不再澄清为止, 此时红壤、高岭石吸附胡敏酸达到饱和。吸取 50 mL 的上清液放在冰箱里保存待测其含碳量。复合体经抽滤之后放到干燥箱里 45 $^{\circ}\text{C}$  烘干, 后用纯净水洗至被吸附的胡敏酸不再溶出为止。复合体再过滤, 经 45 $^{\circ}\text{C}$  烘干和研磨过 60 目筛, 便获得土壤-胡敏酸、高岭石-胡敏酸两种矿物-腐殖质复合体。

复合体中有机碳含量采用国家专业标准容量法测定, 测定腐殖质母液的浓度, 同时采用 TOC 仪测定 TOC 进行校核, 然后采用紫外分光光度法做出腐殖质浓度对吸光值的标准工作曲线。矿物对胡敏酸的吸附实验中, 可以通过测定吸光值得溶液中有有机碳浓度(吴宏海等, 2003)。本实验研究中测得的结果是高岭石、红壤复合体的有机碳含量分别为 0.392% 和 0.427%。

### 1.3 吸附实验方法

复合体对萘的吸附反应是在 20 mL 用聚四氟乙烯胶垫密封的玻璃瓶中进行的。采用批量振荡吸附平衡法, 通过一定时间的吸附作用后测定土壤(矿物)-腐殖质复合体对萘的吸附量。准确称取一定量的萘, 溶于甲醇(HPLC 级)中配制成 10 mg/L 和 100 mg/L 的标准溶液。背景溶液: 5 mmol/L  $\text{CaCl}_2$  的浓度以保持溶液中一定的离子强度, 加入 100 mg/L 的  $\text{NaN}_3$  以抑制微生物降解, 5 mg/L 的  $\text{NaHCO}_3$  以保证溶液 pH 值为 7 左右。分别移取一定量的萘标准溶液于 200 mL 的

容量瓶中,用背景溶液定容,配制成含不同浓度的萘溶液(50~1500 μg/L)。准确称取过 60 目筛的复合体样品 0.50 g 于 20 mL 的玻璃瓶中,移取加入 20 mL 含不同浓度的萘溶液,并密封。每个萘浓度均设 3 个平行并设空白实验。将密封后的玻璃瓶放在 150 r/min 的恒温振荡器里避光条件下(以防止萘挥发和光解)连续恒温(25±2℃)振荡 21 d,之后离心,吸取上清液 20 μL 测定平衡溶液萘的含量,保证萘的吸附率在 30%~70% 之间。萘的测定采用高效液相色谱仪(HPLC Waters 1525)ODSC18 反相色谱柱分离,HITACHIL-1700 型的紫外检测器测定上清液萘的浓度,利用萘标准溶液做外标定量,流动相为甲醇:水为 70:30,流动相流速为 1.0 mL/min,检测波长为 245 nm。

## 2 结果与讨论

HOCs 在土壤/沉积物、矿物上的吸附控制其在环境中的分布、迁移和归趋。描述有机污染物吸附的方程通常有 Freundlich 型、Langmuir 型和 Henry 型等吸附等温方程,本文采用 Freundlich 型和 Henry 型两种方程拟合上述两种复合体对萘的吸附特征。

土壤、矿物等固体吸附剂对吸附质的吸附量可以采用下式计算:

$$q_e = (C_0 - C_e)V/W \quad (1)$$

式中  $q_e$  为平衡吸附量(μg/kg), $C_0$  为萘在水相中的初始质量浓度(μg/L), $C_e$  为平衡时萘在水相中的质量浓度(μg/L), $V$  为溶液体积(L), $W$  为复合体的质量(kg)。

根据土壤/矿物-腐殖质复合体中有机污染物的吸附含量  $q_e$  和溶液中浓度  $C_e$ ,可以计算相应的分配系数( $K_p$ ):

$$K_p = q_e/C_e \quad (2)$$

有机质含量对有机污染物在有机-无机矿物体系中的吸附分配起决定性作用。疏水性有机物在土壤上的吸附主要取决于土壤有机质的含量,如果不考虑土壤有机质类型的影响,就可以采用有机碳标化分配系数  $K_{oc}$  表示疏水性有机污染物被土壤吸附的能力:

$$K_{oc} = K_p/f_{oc} \quad (3)$$

式中  $K_{oc}$  为标化的分配系数,即以有机碳为基础的分配系数; $f_{oc}$  为复合体中有机碳的含量。而且,还可以运用吸附分配系数  $K_{oc}$  与正辛醇-水分配系数  $K_{ow}$  的关系( $K_{oc} = 0.63K_{ow}$ )计算  $K_{oc}$  值。

图 1 仅显示用 Freundlich 经验方程拟合获得的上述两种复合体对萘的吸附等温拟合曲线, Henry 型线性拟合图略。表 1 则列出两种方程拟合参数。从表 1 可以看出,  $r^2$  值 0.990/0.996 好于 0.963/0.984,所以采用 Freundlich 经验方程拟合的吻合程度较之 Henry 线性方程高,说明腐殖质与矿物表面结合后,腐殖质表面反应性发生了变化。两种复合体的吸附等温线均呈现出了明显的非线性吸附特征,  $n = 0.76$

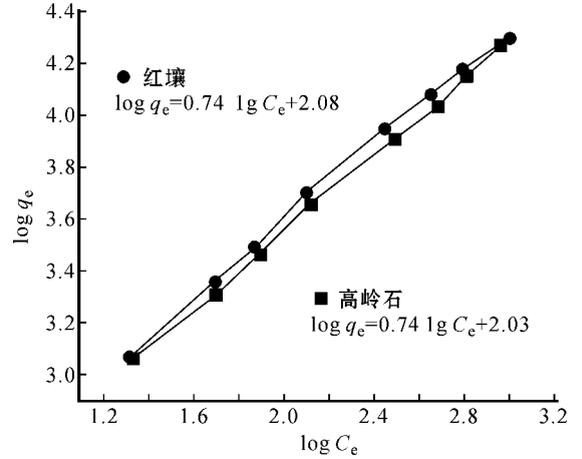


图 1 土壤/高岭石-腐殖质复合体对萘的 Freundlich 等温曲线

Fig. 1 Freundlich isotherms of naphthalene sorption by complexes of soil/kaolinite-humics

或 0.74 均小于 1。由于吸附等温线的非线性,故不能直接比较  $n$  值不同的有机矿质复合体间的吸附性能,而且不同复合体样品有机碳含量也不同,那么需要进行有机碳归一化,即吸附分配系数除以有机碳百分含量获得有机碳归一化分配系数  $K_{oc}$ 。为了比较不同复合体的吸附分配系数的大小,可以选择某特定的液相浓度,分别计算其各自的有机碳归一化分配系数,然后进行比较。本实验选择萘浓度为 100 μg/L,并计算  $K_{oc}^{ads}$  实验值。由表 1 可以看出,供试复合体的  $K_{oc}^{ads}$  值相差不多,说明两种复合体对萘的吸附性能相当,不过红壤-腐殖酸复合体的吸附性能稍强些,而且这两种矿物-腐殖酸复合体对萘的吸附机理基本一致,复合体有机质含量是决定萘吸附量的重要因素,矿物表面对有机质吸附萘有一定的增强作用。本研究实验所测得的  $\log K_{oc}^{ads}$  值约 3.9,高于采用正辛醇-水分配系数  $K_{ow}$  计算值(萘的  $\log K_{oc}$  理论值为 3.17)。红壤-腐殖酸复合体  $\log K_{oc}^{ads}$  略大一点,说明土壤矿物表面特性不同于高岭石。此外, Freundlich 方程拟合得到的  $K_f$  也是反映萘与复合体表面吸附亲和力强弱的指标,  $K_f$  值越大说明复合体对萘的吸附越强。本实验中红壤-腐殖酸复合体对萘的吸附能力较之高岭石-腐殖酸复合体稍强些,主要原因是两种复合体中的腐殖质含量与形态有所差异,红壤/高岭石-腐殖质复合体中有机碳含量分别为 0.427% 和 0.392%。

目前一般认为土壤/沉积物中存在 3 种类型吸附区(domain),即矿物表面、橡胶态有机质和玻璃态有机质,前两者的吸附符合线性分配模式,玻璃态的吸附符合非线性双相模式。橡胶态有机质称为“软碳”,如胡敏酸与富里酸,玻璃态有机质则称为“硬碳”,如胡敏素、干酪根、硬煤软煤以及碳黑(如烟尘、焦炭等)。仍然存在争论的是对“硬碳”HOCs 非线性吸附机理的解释。非线性吸附,多种分子之间存在竞争吸附、解吸滞后以及吸附老化锁定现象。Xing 和 Pignatelli (1997) 认为

表 1 土壤/高岭石-腐殖质复合体对萘的吸附等温曲线拟合结果

Table 1 Simulating result of sorption of naphthalene by complexes of soil/kaolinite-humics

复合体	Freundlich 经验方程				Linear 方程	
	$\log K_f$	* $\log K_{oc}^{ads}$	$n$	$r^2$	$K_d$	$r^2$
高岭石-腐殖质复合体	2.03	3.87	0.76	0.990	28.87	0.963
红壤-腐殖质复合体	2.08	3.90	0.74	0.996	33.56	0.984

\*注 溶液萘质量浓度 100  $\mu\text{g/L}$  下计算得到的  $K_{oc}^{ads}$  实验值 ;由  $K_{ow}$  计算得到的  $K_{oc}$  理论值为 3.17。

存在不同的孔隙分布导致孔隙填充的差异 ,Huang 等(1997) 认为不同凝聚态中的分子扩散存在差异。实际上孔隙填充与内部扩散机制都可能影响污染物的吸附动力学过程。

本实验采用的腐殖质是胡敏酸 ,属于“ 软碳 ”。复合体有机碳的含量约 0.4% ,高于 0.01% 的临界值 ,矿物表面对萘的直接吸附贡献率很小 ,因而可忽略不计。复合体中吸附态腐殖质对萘的吸附 ,若不考虑矿物吸附贡献的话 ,腐殖质对萘的吸附等温曲线应是线性的 ,即遵循吸附分配理论。但实验结果却恰恰相反 ,不仅非线性程度显著 ,而且吸附分配系数有所增大 ,说明矿物对胡敏酸吸附萘具有强化作用。从实验测定与理论估算的结果来看 ,高岭石和红壤对腐殖质吸附萘的强化作用很明显 ,即实验测定值  $\log K_{oc}^{ads}$  从 3.17 增至 3.90 (增幅 5 倍以上) ,增加幅度较大。这跟 Terashima 等(2003) 研究中发现高岭石对腐殖质吸附萘增强了 4~9 倍类似。

红壤、高岭石与腐殖质形成的复合体对萘吸附机理大体上相同。但由于矿物表面性质差异 ,增强程度、吸附非线性程度有所不同。红壤中主要矿物组分是高岭石 ,同时还有部分长石和石英 ,铁氧化物膜包被于矿物颗粒上。由于红壤样品的颗粒较粗 ,尽管铁氧化物对胡敏酸的吸附较强 ,但红壤对腐殖质的吸附量较之高岭石高得并不多 ,所以两种复合体吸附碳含量差别不大。不过 ,矿物组分的影响有待进一步深入研究。从吸附分配常数大小可以看出 ,红壤中铁氧化物仍发挥了明显作用 ,这是因为铁氧化物与高岭石表面性质的差异较大 ,导致两种矿物表面胡敏酸的性质、吸附含量与形态有一定的差别 (Vermeer *et al.* , 1998 ; Tombacz *et al.* , 2004 ; Wang and Xing , 2005 )。

铁氧化物在  $\text{pH} < 7$  时表面通常带正电性 ,而且荷电基团在表面分布均匀 ,高岭石主要端面带电 ,通常  $\text{pH}$  值小于 6.5 ~7 时荷正电性 ,基面荷少量的负结构电荷。铁氧化物与胡敏酸以配体交换结合为主 ,高岭石与胡敏酸除了端面以配体交换结合外 ,基面还发生弱的疏水性作用 ,若加入  $\text{CaCl}_2$  还可以可以通过阳离子“ 桥键 ”增强对胡敏酸的吸附作用。不过 ,  $\text{CaCl}_2$  对铁氧化物吸附胡敏酸的增强效果没有高岭石那样显著。据研究表明 ,胡敏酸在铁氧化物表面结合得较之高岭石更为紧密有序 ,而且还可能在矿物表面内层发生有序“ 结晶化 ” (Gunasekara & Xing , 2003) ,并在矿物表面内层形成了纳米孔隙结构 ,用来解释腐殖质特别是胡敏酸-矿物复合体对 HOCs 的非线性吸附。另外 ,高价阳离子可增加腐殖质分子间的交联程度 ,使得腐殖质对 HOCs 的吸附非线性程度提高。

本实验研究结果表明 ,红壤中矿物/高岭石-腐殖质复合体对萘的吸附分配系数  $K_{oc}^{ads}$  的实验值是采用  $K_{ow}$  理论计算得到的  $K_{oc}$  的 5 倍以上 ,吸附非线性程度也明显 ,  $n = 0.76$  或 0.74。说明吸附过程中腐殖质组成与结构形态改变 ,目前比较好的解释是矿物表面形成了具有微孔介孔结构紧密层 ,此外矿物表面发生吸附分异可能导致被吸附的腐殖质组分变得分子量高和疏水性强 ,因而有利于对萘的吸附。由于高岭石、蒙脱石等粘土矿物存在结构恒电荷 ,加入  $\text{Ca}^{2+}$  可发生电性中和 ,促使粘土矿物-腐殖质大分子的聚集 ,增大疏水区并可能形成孔隙结构 ,从而大大提高对 HOCs 的吸着固定 ,减缓释放速率 ,降低 HOCs 的生物有效性与生态风险。这方面有待于深入研究。

### 3 结论

红壤矿物和高岭石对腐殖质吸附萘的强化作用显著 ,吸附分配系数的实验值  $K_{oc}^{ads}$  是采用  $K_{ow}$  计算获得的理论值  $K_{oc}$  的 5 倍以上 ,吸附非线性也很明显 ,  $n = 0.76$  或 0.74 ;红壤较之高岭石稍强些 ,主要归因于土壤中除了高岭石外 ,还有与腐殖质结合能力很强的铁氧化物 ,而且很可能是矿物表面吸附态腐殖质的组成与结构形态发生了有利于对萘吸附的改变。铁氧化物对腐殖质的吸附主要是表面配体交换 ,铁氧化物表面基团分布均匀 ,从而形成较之高岭石紧密并且可能具有纳米孔隙结构的腐殖质有序化层 ,进而强化对萘的吸附。微界面结构需要今后深入研究。

### References

- Allen-King R M , Grathwohl P and Ball W P. 2002. New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils , sediments , and rocks [ J ]. *Advances in Water Resources* , 25 : 985~1 016.
- Chiou C T , Porter P E and Schmedding D W. 1983. Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water [ J ]. *Environ. Sci. Technol.* , 17 : 227~231.
- Gunasekara A S and Xing B. 2003. Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter : Importance of aromatic and aliphatic components [ J ]. *J. Environ. Qual.* , 32 : 240~246.
- Huang W , Young T M , Schlautman M A , *et al.* 1997. A distributed

- reactivity model for sorption by solids and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model[ J ]. Environ. Sci. Technol. , 31 : 1703~1710.
- Hur J and Schlautman M A. 2004. Effects of mineral surfaces on pyrene partitioning to well-characterized humic substances[ J ]. J. Environ. Qual. , 33 : 1733~1742.
- Kang S H and Xing B. 2005. Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humans[ J ]. Environ. Sci. Technol. , 39 : 134~140.
- Karickhoff S W. 1984. Organic pollutant sorption in aquatic system[ J ]. J. Hydraul. Eng. , 110 : 707~735.
- Koelmans A A , Jonker M T O , Cornelissen G , *et al.* 2006. Black carbon : The reverse of its dark side[ J ]. Chemosphere , 63 : 365~377.
- Meier M K , Namjesnik-Dejanovic K , Maurice P A , *et al.* 1999. Fractionation of aquatic natural organic matter upon sorption to goethite and kaolinite[ J ]. Chem. Geol. , 157 : 275~284.
- Murphy E M , Zachra 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 : 1507~1516.
- Murphy E M , Zachra J M , Smith S C , *et al.* 1994. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances[ J ]. Environ. Sci. Technol. , 28 : 1291~1299.
- Pan B , Xing B , Tao S , *et al.* 2007. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption[ J ]. Chemosphere , 68 : 1262~1269.
- Rebhun M , Kalabo M R and Grossman L. 1992. Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes[ J ]. Water Res. , 26 : 79~84.
- Terashima M , Tanaka S and Fukushima M. 2003. Distribution behavior of pyrene to adsorbed humic acids on kaolin[ J ]. J. Environ. Qual. , 32 : 591~598.
- Tombacz E , Libor Z , Illes E , *et al.* 2004. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles[ J ]. Organic Geochemistry , 35 : 257~267.
- Vermeer A W P , van Riemsdijk W H and Koopal L K. 1998. Adsorption of humic acid to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions[ J ]. Langmuir , 14 : 2810~2819.
- Wang K J and Xing B. 2005. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals[ J ]. J. Environ. Qual. , 34 : 342~349.
- Weber Jr W J , Huang W L and LeBoeuf E J. 1999. Geosorbent organic matter and its relationship to the binding and sequestration of organic contaminants[ J ]. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects , 151 : 167~179.
- Wu Honghai , Guo Xingmei , Du Juan , *et al.* 2007. The theories and methods for study of mineralogical mechanisms of NOM stability in soils and sediments[ J ]. Earth Science Frontiers ( in Chinese with English abstract )( in press ).
- Wu Honghai , Liu Peihong , Zhang Qiuyun , *et al.* 2005. Mechanisms of adsorption of heavy metal ions on kaolinite and their solution as a function of pH[ J ]. Geological Journal of China Universities , 11( 1 ) : 85~91( in Chinese with English abstract ).
- Wu Honghai , Zhang Qiuyun , Fang Jianzhang , *et al.* 2003. An experimental study of humic acid sorption on kaolinite and Si/Al-oxide minerals[ J ]. Acta Petrologica et Mineralogica , 22( 2 ) : 173~176 ( in Chinese with English abstract ).
- Xing B. 2001. Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids[ J ]. Environ. Pollut. , 111 : 303~309.
- Xing B and Pignatello J J. 1997. Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly( vinyl chloride ) and soil organic matter[ J ]. Environ. Sci. Technol. , 31 : 792~799.

#### 附中文参考文献

- 吴宏海, 郭杏妹, 杜娟, 等. 2007. 土壤和沉积物中 NOM 稳定性矿物学机制研究的理论与方法[ J ]. 地学前缘( 待刊 ).
- 吴宏海, 刘佩红, 张秋云, 等. 2005. 高岭石对重金属离子的吸附机理及其溶液的 pH 条件[ J ]. 高校地质学报, 11( 1 ) : 85~91.
- 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 2003. 高岭石和硅/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.