

天然有机质与矿物间的吸附及其环境效应的研究进展

李爱民, 冉 炜, 代静玉

(南京农业大学 资源与环境科学学院 环境工程系, 江苏 南京 210095)

摘要: 本文综述了天然有机质与矿物间吸附行为的研究进展。具体介绍了天然有机质与矿物间的吸附机理, 包括配位交换、范德华力、静电引力、疏水作用、离子交换及阳离子桥; 阐述了不同分子大小及亲疏水性组分的天然有机质在矿物上的吸附行为; 讨论了影响吸附行为的环境条件(pH, 离子强度)及天然有机-矿物体系对全球碳循环、重金属和有机污染物产生的环境效应, 并提出了研究展望。

关键词: 天然有机质; 矿物; 吸附; 环境效应; 研究进展

中图分类号: P579; O647.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2005)06-0671-10

Advances in the study of adsorption of natural organic material on minerals and its environmental effects

LI Ai_min, RAN Wei and DAI Jing_yu

(College of Resources and Environmental Sciences, Nanjing Agricultural University, Nanjing 210095, China)

Abstract: This paper gives a review of interrelationships between the adsorption behavior and chemical structures of natural organic material (NOM) associated with minerals. The interaction mechanisms of NOM on minerals such as ligand exchange, Van der Waals interaction, electrostatic force, hydrophobic effects, ionic exchange and cation bridge are dealt with in detail, and the effects of compositional heterogeneities inherently existing in NOM like hydrophobic properties and molecular sizes upon the adsorption process are also investigated. Generally, the fractions with components of higher hydrophobe and molecular weight are preferentially absorbed by minerals. Solution chemical factors affecting the adsorption such as pH and ionic strength, and environmental effects of NOM-mineral complexation on the global carbon cycle, heavy metals and organic contaminants are described on the basis of abundant information from previous researches. The prospects for future researches in this aspect are given in the end of this paper.

Key words: natural organic material; minerals; adsorption; environmental effect; research advance

天然有机质(natural organic material, 简称 NOM)是土壤、水体和沉积物中的重要组成部分, 控制着重金属、疏水性有机污染物(hydrophobic organic material, 简称 HOM)的迁移和生物毒性, 影响着矿物的絮凝动力学, 也是微生物的主要碳源。天然有机质主要来源于死亡的动植物和微生物残体, 一般可分为两类, 一类是组成有机体的各种有机化合物, 称为非腐殖物质, 如蛋白质、糖类、树脂、有机酸等; 另一类是成为腐殖质的有机化合物。65%~75%的土壤有机质(soil organic material, 简称 SOM)、约80%的水溶性有机质(dissolved organic material, 简称 DOM)均由腐殖质组成(Schnitzer, 1982)。天然水体中50%左右的天然有机质由胡敏酸和富里酸组成(Thurman *et al.*, 1981), 其他为脂肪酸和简单有机化

合物类。天然有机质的成分中含有大量的苯环、酚羟基、羧基等官能团。在不同的溶液化学条件下, 它们的解离及质子化程度相差悬殊, 导致其极性、亲疏水性、水溶性及荷电性均不同。

表生环境中的粘粒矿物主要由粘土矿物和粘粒水合氧化物所组成。粘土矿物主要指粘粒层状硅酸盐矿物, 包括蒙脱石、高岭石、蛭石、间层矿物; 粘粒水合氧化物有水铝英石和铁、锰、铝、硅、钛等氧化物及其水合物, 包含了土壤母质中矿物的残屑和矿物的风化产物(熊毅, 1985)。在自然环境条件下, 天然有机质可以单独存在, 但大部分是通过各种理化作用与矿物紧密结合在一起。研究(Keil *et al.*, 1994; Bergam-
aschi *et al.*, 1997)表明, 沉积物中90%以上的有机碳不能用

收稿日期: 2005-01-17; 修订日期: 2005-04-19

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(40231016)

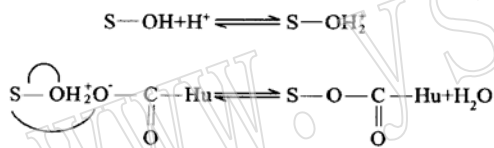
作者简介: 李爱民(1980-), 男, 汉, 硕士, 环境工程专业, E-mail: lamhn@163.com。

简单的物理方法从矿物上分离。结合在矿物上的天然有机质能改变矿物的理化性质,使原本亲水的矿物表面具有不同程度的疏水性,促进或抑制矿物对环境中的某些有机及无机污染物的吸附,从而影响它们在环境中的迁移和归属,同时也给环境监测及环境质量评价带来了许多潜在困难。国外对天然有机质与矿物间的吸附规律相当关注,国内吴宏海等(2003)对矿物腐殖质体系界面作用研究如矿物、腐殖质及矿物腐殖质复合体对重金属离子的吸附机理和有毒有机物的影响,做了相应的报道。本文旨在详细地综述天然有机质和矿物间的作用规律及其影响因素,比较研究者在观点上的分歧,总结天然有机质-矿物体系对环境所产生的效应。

1 吸附

1.1 基本机理

天然有机质在矿物上的吸附机理总体上可分为6种(Greenland, 1971):配位交换、范德华力、静电引力、疏水作用、离子交换及阳离子桥。配位交换主要是天然有机质的羧基($-\text{COO}^-$ 或 $-\text{COOH}$)、酚羟基($-\text{OH}$)等酸性官能团与矿物表面的羟基($-\text{OH}$)通过配位反应形成配合物。腐殖质与矿物配位交换的反应式为:



其中SOH为矿物表面的羟基,Hu $-\text{COO}^-$ 为腐殖质的羧基。第1个关系式反映了矿物表面的羟基吸附溶液的 H^+ ,完成表面质子化的基本过程,与溶液中的pH值及腐殖质的羧基等酸性官能团有关。质子化的矿物表面羟基先与腐殖质中的羧基形成外圈化合物,然后 OH_2^+ 与Hu $-\text{COO}^-$ 配位交换形成内圈化合物(第2个反应式)。

高价阳离子在带负电荷的矿物表面和有机质的阴离子或极性基团之间形成桥,起到连接作用,这就是所谓的“阳离子桥”(Greenland, 1971),阳离子和天然有机质的官能团间通常存在一层水分子,称之为“水桥”,这种结合方式大部分由氢键作用引起。阳离子的化合价越高,越容易形成“阳离子桥”,因而,多价阳离子对有机质在矿物上的化学作用的影响比单价阳离子大(Theng, 1979)。

天然有机质是聚分散电解质,一般情况下整个分子带负电,能够与某些正电荷的矿物表面通过库仑引力互相吸引。这种体系中,静电吸引作用对矿物对有机质的吸附有利。Parks(1965)认为,pH低于8时,铝氧化物和铁氧化物表面带正电荷,天然有机阴离子可以通过静电引力与矿物结合。但是,这种结合方式不是很稳定,pH 8~9时,由于电性中和,矿物表面的电荷性质发生改变,而且以这种方式结合的有机离子容易被溶液中的 Cl^- 和 NO_3^- 等无机阴离子取代。对于一些带负电荷的矿物,反应体系则会产生静电排斥作用,对吸附

表现出负面影响。

范德华力对吸附的贡献一般不大,只是在离子强度较强的体系中对吸附表现出相对重要的作用。通过模拟海水中有有机聚合物在沉积物上的吸附,发现范德华力是主要的吸附机理之一(Rashid *et al.*, 1972; Preston *et al.*, 1982)。由于海水中盐分含量很高,离子强度大,有机胶体受到压缩,双电层变薄,聚合物与沉积物表面的静电斥力减少,使得有机聚合物更容易接近矿物表面,氢键作用变得更加重要。

疏水作用是由于天然有机质中一些非极性组分固有的憎水性导致其疏远水分子,促使它吸附在矿物表面。研究发现(Hur *et al.*, 2003),磷酸盐竞争作用对吸附的影响与体系中的pH值紧密相关。pH值大于电荷零点(PZC)时,竞争作用对吸附的影响并不明显,此时的吸附可能是由疏水作用引起的。

1.2 天然有机质在矿物上的吸附

天然有机质中的羧基、醇基及酚基等酸性官能团能够与矿物表面羟基配合,形成配合物,被广泛认为是天然有机质和矿物间主要的作用机理。Tipping等(1983)和Mazet等(1990)通过实验发现,pH值对天然有机质在矿物上的吸附影响十分明显,并且溶液中某些无机阴离子如硫酸根、磷酸根与天然有机质竞争吸附位点,同时反应体系中释放出大量的 OH^- ,说明通过配位交换发生表面复合是天然有机质在矿物相中重要的吸附方式。Hur等(2003)报道了相似的结果,磷酸盐的加入,使得大部分不同分子量的PAHA(Purified Aldrich humic acid)在矿物上的吸附量会出现减少的趋势。他们还发现胡敏酸在赤铁矿石上的吸附量是在高岭石上的3.7倍,而富里酸在两种矿物上的吸附量的差别要大得多,同比达6.7倍,意味着腐殖质在赤铁矿上的吸附主要发生在酸性官能团位置上,因为富里酸的酸性官能团比胡敏酸的酸性官能团多。Parffit等(1977)Jekel(1986)和Gu等(1994, 1995)的研究结果显示,芳香环对位上的两个有机配位体与氧化物或氢氧化物表面的金属离子相互作用,形成稳定的二齿螯合结构。通过这种化学吸附所形成的键,其键能很大。由木质纤维素转化而来的天然有机质中羧基含量较高,容易被氧化物吸附,相反,由多聚糖转化而来的天然有机质脂肪碳含量高,很难被吸附,容易降解。利用 ^{13}C -NMR核磁共振,Kaiser等(2000)研究了从土壤提取的疏水性有机物在针铁矿和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 上的吸附,发现与吸附前的胡敏酸成分相比,吸附后溶液中的残留组分的芳香碳、羰基和酰基碳的含量减少许多。他们还比较了吸附前后胡敏酸结构的红外光谱,发现区别在于吸附前 1715 cm^{-1} 表征羧基振动的峰,吸附后其强度均有不同程度地减弱,甚至消失,说明羧基对吸附的贡献是相当大的。另外,被矿物吸附的胡敏酸的 1270 cm^{-1} 峰明显加强,意味着酚基也对吸附有重要作用。

影响配位反应的因素一方面是天然有机质官能团的属性,另一方面则是矿物表面羟基的数量和空间排列方式。Murphy等(1990)认为赤铁矿上的羟基排列较均匀,结构开放,而且单位表面上的羟基数大于高岭石,而高岭石的羟基基

本上集中在边缘及断裂的铝氢氧片间。当天然有机质的浓度较大时,有限的矿物表面羟基数量制约着天然有机质的最大吸附量。吸附反应相对均匀地发生在赤铁矿的表面及高岭石表面的边缘地带,因而胡敏酸和富里酸在赤铁矿上的吸附量大于在高岭石上的吸附量。Hur等(2003)从矿物表面积考虑,通过计算得出胡敏酸、富里酸在高岭石上的吸附量分别是在赤铁矿上吸附量的27%和15%,这与Sutheimer等(1999)的研究结果一致,表面边缘吸附位所占面积为总表面积的20%左右。李爱民等(2005)通过平衡吸附试验,运用X衍射、红外光谱和热重等分析方法发现吸附也主要发生在矿物表面的羟基位。

除了配位反应外,天然有机质本身具有的疏水性对有机质、矿物间的吸附有着重要作用。Jardine等(1989)研究了天然有机质在土壤中的吸附,指出反应达到平衡时残留在溶液中的是一些亲水性组分,而疏水性组分会被矿物吸附而从溶液中消失。Ochs等(1994)通过检测腐殖质在理想的疏水性水银表面吸附的方法,证实了疏水作用对腐殖酸在矿物上吸附的潜在重要性,认为疏水作用有利于增加HA_Mercury表面复合,是腐殖酸在矿物上的主要吸附机理,进一步解释了胡敏酸在矿物上的吸附量大于富里酸吸附量的原因。

矿物表面的荷电性质决定了静电作用对吸附贡献的相对大小。高岭石、赤铁矿的电荷零点分别为4.2和8.2(Hur *et al.*, 2003),如果只考虑高岭石的边缘电荷,它的电荷零点也在7.3(Murphy *et al.*, 1990)左右,因此自然条件下,高岭石表面带负电荷,赤铁矿带正电荷,而天然有机质的大部分胶体带负电荷。显然,静电引力是一个影响天然有机质在赤铁矿上吸附的积极因素,而天然有机质与高岭石间的负电排斥作用会对吸附产生抑制效应,这意味着在一些带正电荷的金属氧化物表面静电引力对吸附有着不可忽视的作用。

因此,天然有机物质在矿物表面的吸附行为是由多种因素引起的,在不同的环境条件下,其吸附机制各异,有着各种不同的吸附优势。把握这种吸附作用对于正确认识天然有机质的环境意义有着重要的作用。

1.3 天然有机质在不同环境体系中的优先吸附

在不同的环境体系中,天然有机质在矿物上的吸附规律与分子大小和组分官能团的种类、数量、极性等理化性质有着非常重要的联系。同种体系中,不同组分对矿物表现出的亲和力也不一样。Davis等(1981)认为淡水中的天然有机质在水合氧化物表面的吸附及城市污泥中的天然有机质在蒙脱石上的吸附主要是分子量大于100 kDa蛋白质或类蛋白质物质,而那些小分子组分很难被吸附。Arnarson等(2000)根据Stumm等(1996)的结论进行了解释,分子量越大,疏水性越强,含有能与矿物表面结合的官能团越多,越容易被吸附。大量实验结果(Tomaic *et al.*, 1988; McCarthy *et al.*, 1993; Arnarson *et al.*, 2000)表明,天然有机质的分子量越大,相应的疏水性就越强,因而,更容易吸附在矿物表面。Meir等(1999)通过平衡吸附实验也报道了水体中较大分子量的胡敏

酸对高岭石表现出更强的亲合力。Wang等(1997)认为,吸附在针铁矿上的腐殖酸比那些没有被吸附的腐殖酸具有分子量更大的特点。

实验结果(Hur *et al.*, 2003)表明,在赤铁矿体系中,分子量小的PAHA会被优先吸附,腐殖酸在赤铁矿上的吸附主要由配位交换反应引起。Shin等(1999)指出,小分子组分的酸性官能团及芳香碳含量比大分子组分高,而大分子组分的脂肪碳含量高。这就意味着小分子天然有机质通过配位交换、静电应力作用对吸附的贡献比疏水作用对吸附的贡献大;在NOM_高岭石体系中,疏水作用是影响吸附的主导因素,因而大分子组分对吸附有决定性作用。然而,SRFA(Suwannee River fulvic acid)在两种矿物上的吸附特征表现为分子量大的组分容易被吸附,原因是大分子SRFA组分的芳香碳含量和酸性官能团都要比小分子组分多。Gu等(1994)报道,在pH低于矿物的PZC时,天然有机质的疏水性组分比亲水性组分对铁氧化物表现出更强的亲和力,配位反应主导着吸附过程。

体系中天然有机质自身的浓度对天然有机质在矿物上的吸附有相当的影响。浓度较低时,体系中没有竞争和取代等现象发生,吸附过程在短时间内完成;浓度较高时,矿物的表面吸附位有限,决定了对天然有机质组分亲和力的强度会因吸附量的大小发生改变。利用高压体积排阻色谱法(High-pressure Size Exclusion Chromatography, HPSEC)将XAD_8树脂提取的富里酸(FA)进行分级。Zhou(2001)发现在低pH条件下大分子量组分会优先被吸附在针铁矿表面,高pH条件下大部分是中等分子量的FA吸附在矿物表面。他还将吸附过程划分成低浓度、较高浓度(吸附未达饱和)及吸附饱和3个阶段。低浓度阶段,针铁矿表面的吸附位点较多,FA组分之间不存在竞争或取代等现象,除某些小分子组分(这些组分大多是一些羧基含量很高的组分)即使在没有竞争的体系中也很难被矿物吸附(Fairhurst *et al.*, 1995)外,几乎所有的天然有机质都被吸附。在较高浓度阶段,所有的大分子组分和一部分小分子组分会被吸附在矿物表面。另一些小分子组分则由于矿物表面的吸附位点被大分子组分占有且已经达到饱和而余留在溶液中。当吸附接近饱和时,随着大分子组分量的增多,竞争作用的增强,即使一些在低天然有机质浓度阶段已经被吸附的小分子组分,也将被那些对矿物具有更强亲和力的大分子组分所取代,因而,又重新回到溶液中去。参考Gu等(1994)的实验数据和模拟的方法,Weerd等(1999)认为,在短时间内小分子有机组分会先占有矿物表面的吸附位,但是,长时间内这些小分子物质会被大分子组分取代。从Weerd的结论不难推测,悬浮液中的溶解态和吸附态胡敏酸的吸附动力时间大大超出了被认为已经达到吸附平衡所需的时间。

然而,Johnson等(2002)和Sutheimer等(1999)的对照实验表明,小分子量的PAHA会优先被赤铁矿吸附,而那些分子量更大的组分留在溶液中,相反,分子量越大的PAHA会越容易被高岭石优先吸附。这种现象发生的原因,一方面是

矿物表面的理化性质不同,另一方面是腐殖酸巨大的结构变化。Hur 等(2003)认为在高 pH 值条件下,分子量越大的 PAHA 越容易被吸附在针铁矿和高岭石上,余留在溶液中的是一些分子量相对较小的组分。但是,pH 值在矿物的电荷零点左右时,他们与 Illés 等(2004)持有相同的观点,矿物会偏好于吸附小分子组分。Abate 等(2003)的观点是,小分子量的胡敏酸更容易吸附在蛭石上,原因是小分子组分容易进入蛭石的孔状间隙。此外,Johannsen 等(1993)还发现亲水性强的的小分子腐殖质容易被活性炭吸附。值得注意的是,Wang 等(2005)首次利用核磁共振直接对吸附在矿物表面上的胡敏酸组分进行检测,发现脂肪族物质会优先被高岭石和蒙脱石吸附(体系 pH 为 5.0),而芳香碳含量高、极性强的组分留在溶液中。随着体系中胡敏酸被高岭石和蒙脱石吸附量的增加,溶解态胡敏酸的 E₄/E₆ 逐渐减小,表征溶液中芳香碳的含量越来越高。这与 Murphy 等(1990)的结论完全相反,认为胡敏酸在高岭石上的吸附与胡敏酸的芳香碳的含量成正比,与 O/C 和极性成反比。结合 Shin 等(1999)的结论,我们认为 Wang 等(2005)的研究结果可能是大分子胡敏酸被吸附在矿物上,但吸附的主导因素不是配位作用,而是疏水作用,这类类似于前面提到的 Hur 等(2003)的部分结果,大分子胡敏酸被吸附在高岭石上,而具体原因尚不清楚。

综合以上分析不难发现,通常大分子天然有机质组分比小分子有机组分容易被矿物吸附,原因主要有:一方面,天然有机质的酸性官能团通过配位体、静电应力作用与矿物表面的羟基配合,形成有机复合物;另一方面,大分子组分比小分子化合物具有更强的疏水性,或者更容易形成氢键。然而,羧基等酸性官能团能够促进天然有机质与矿物通过配位交换相互作用,但也正是这些酸性官能的出现导致有机基质本身的含氧量增加,极性增强,水溶性提高,使得矿物对有机质亲和力减弱。相对酸性基团组分,脂肪族物质中配位反应位减少了许多,不利于吸附,不过高含量的烷基组分必然导致天然有机质的疏水性增强,这又决定着吸附程度的变化。事实上,两种主要机理在吸附过程中的相对贡献似乎并没引起太多研究者的注意。

2 影响天然有机质在矿物表面上吸附的环境条件

天然有机质成分复杂,在不同的环境条件下各种机理对整个天然有机质-矿物体系贡献大小发生变化,这与溶液化学条件如体系 pH、离子强度和温度紧密相关。

2.1 pH 对吸附的影响

pH 的变化不仅直接影响到天然有机质的分子形态、极性 & 空间排列方式,还会影响到矿物表面的荷电性质,进而改变天然有机质与矿物间的作用机理。一些酸性官能团含量很少的非极性有机组分的疏水作用受到 pH 值影响相对较小,而那些既含有疏水性组分又含有亲水性组分的天然有机组分

的亲疏水性,会因 pH 的改变反应活性发生显著变化。pH 值降低引起酸性官能团质子化,疏水性增强,水溶性减弱,天然有机质-矿物体系中的静电排斥作用也随之减弱,结果有利于天然有机质在矿物上的吸附。Liu 等(1999)及 Filius 等(2000)指出, pH 4.5~7.0 时,大部分羧基以离子化(R-COO⁻)的形式存在,腐殖质与矿物间的作用归因于表面羟基与离子化的羧基和质子化的酚基,通过配位交换与矿物表面复合。另一部分是矿物表面与非离子化的腐殖质官能团(R-COOH, 酚羟基或烯醇 R-OH)通过疏水作用及氢键结合。

图 1 反映了 PAHA 在高岭石上的吸附量随体系 pH 值变化的基本规律。由图上看出, pH 值升高,吸附量下降,在 pH 值 3.5~5.5 范围内,尤其突出。在 pH 7.0 以后的弱碱性环境, pH 对吸附的影响相对较小。这表明不同的 pH 值条件,胡敏酸与高岭石之间的作用机理是不同的。降低 pH 值,不仅可增强有机质与矿间的氢键作用,而且可以减少它们间的静电斥力。Reillera 等(2002)的研究结果表明,不管哪种腐殖质,体系 pH 值降低,在针铁矿和磁铁矿上的吸附量均有不同程度的增加。Johannsen 等(1993)的研究佐证了这一点,认为 pH 值升高,腐殖质的离子化程度加深,导致氧化铁矿物表面与腐殖质中官能团之间的引力减小,斥力增大。当 pH 值低于电荷零点时,随着质子化表面(-SOH₂⁺)的出现,赤铁矿表面呈现出较强的正电性。

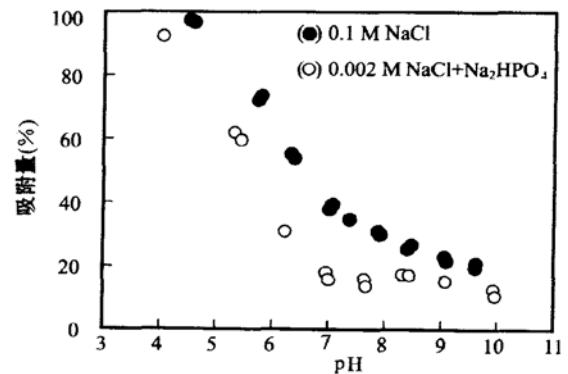


图 1 pH 值对 PAHA 在高岭石上吸附的影响
(Hur *et al.*, 2004)

Fig. 1 pH dependence of PAHA adsorption on kaolinite

需要指出的是, pH 值降低时,覆盖在矿物上的天然有机质的增加并不意味着吸附量总是增加,因为当 pH 值低于一定值时天然有机质中的某些组分如腐殖质会发生沉淀(不是吸附作用所致),也就是说,天然有机质在特定矿物上的吸附不会一味地随 pH 值的下降而呈现增加的趋势,只是在某个固定的 pH 值表现出最强的吸附。依据 Specht 等(2000)的实验结果,腐殖质在高岭石上的最大吸附量发生在 pH 值为电荷零点附近,但 PZC 是不是天然有机质与矿物吸附达到最强的 pH 值? 需要进一步印证。

2.2 离子强度

离子强度对天然聚电解质在矿物上的吸附有双重作用,一方面可增大矿物表面及聚电解质上同种电荷间的斥力,另一方面可以增大带正电荷的矿物表面与带负电荷的聚电解质分子间的引力。Abate等(2003)发现,pH值为5.0时,离子强度为0.020的体系中被吸附的胡敏酸量超过离子强度为0.002时蛭石的吸附量,而在pH值为7.0时,后者的吸附量大于前者。Bjeloplavic等(1998)认为,天然有机质在活性炭上的吸附也有相似的结论。离子强度的增大导致双电层的厚度受到压缩而变薄,也会发生电性中和,使得天然有机质更加容易接近矿物,有利于配位交换反应。此外,增强离子强度除了中和部分负电荷,减轻天然有机质与矿物间的静电斥力外,还可以压缩天然有机质空间结构,使有机分子尺寸变小,单位矿物表面容纳的有机分子数增加。高价离子的这种趋势比单价离子表现更加明显。Vermöhlen等(2000)的实验结果表明二价阳离子 Ca^{2+} 比单价阳离子更能提高聚电解质在氧化铝上的吸附, Ca^{2+} 起到桥梁的作用, $(\text{R}-\text{COO}^- - \text{Ca}^{2+} - \text{OOC}-\text{R})$ 把溶解态天然有机质与吸附态的天然有机质连接起来,使得聚电解质的结构弯曲成卷状,更加稳固。Johannsen等(1993)认为活性炭对天然有机质的吸附体系中,加入 Ca^{2+} 或 Mg^{2+} 对吸附有正面影响。

如果聚电解质吸附在带正电荷的矿物表面,吸附量应该随离子浓度的增加而减少,反之,若吸附量随体系离子强度的升高出现增大的趋势,就可能存在其他非静电引力作用参与反应过程。Vermöhlen等(2000)发现天然聚电解质在氧化铝上的最大吸附量随溶液中的离子强度提高而增加,Abate等(2003)也证实了胡敏酸在蛭石上的吸附会出现相同的规律,说明静电引力作用并不主导有机质在矿物上的吸附。

3 天然有机质在矿物上吸附的环境效应

3.1 碳的固定

天然有机质与矿物结合是全球碳固定的一个重要过程。在植物、土壤、藻类及细菌构成的基本生态系统中,绿色植物通过光合作用吸收大气中的 CO_2 ,转化为植物体内的糖类、有机酸等有机物。死亡后的植物,在酶的作用下腐烂的植物组织氧化、降解,形成一系列成分和理化性质不同的聚合物(McKnight *et al.*, 1998)。其中的简单化合物如醌亚胺(Kumke *et al.*, 2001)是组成天然有机质的主要成分。自然环境中,通过上述各种机理天然有机质与矿物及沉积物结合,有效地减轻有机质被微生物降解的程度。Giardina等(2001)分析了美国一些定位试验结果后认为,即使升高土壤温度,森林矿质土壤的有机碳分解并不见得提高。周运超等(2003)报道了太湖地区3种不同水稻土对升温的有机碳分解变化的响应不一,富粘粒和氧化铁的土壤显得迟钝。这说明有机质与矿物结合后,对抑制有机质的分解或微生物降解性有一定的积极作用。同位素研究结果表明(Spaccini *et al.*, 2000),矿物表面和有机

质的相互作用会降低水溶性有机质的分解。同时,水溶性有机质的化学性质也会影响其微生物分解,疏水性水溶性有机质比亲水性水溶性有机质更容易被土壤矿物表面吸附,因此不容易被微生物分解,这对保存土壤-水体两相间的碳有着十分重要的影响。

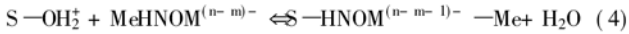
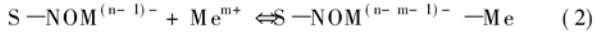
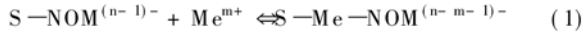
袁道先(1997)从地球化学角度和生态系统角度考虑,指出陆地表层分别存在着 CO_2 -有机碳- CaCO_3 三相不平衡系统和大气 CO_2 -植物光合作用固定碳-土壤有机碳的不平衡系统。一些学者(Pan *et al.*, 1999;潘根兴等,2000,2001,2002;周运超等,2003)提出了土壤与陆地生态系统碳转移概念模型(Soil Carbon Transfer Conceptual Model),认为地球表层系统各库间的碳交换与循环实际上由土壤碳转移过程所控制。土壤有机碳尤其是那些与矿物或沉积物结合的有机碳,具有不同的更新和周转速率,其碳转移方向与强度在不同时间尺度上决定着大气 CO_2 的浓度。巴西氧化土免耕下极高的碳固定效应可能与该土壤中丰富的氧化物与有机碳的稳定结合有关(周运超等,2003)。Saggar等(1996)用标记技术研究了黑麦草的分解,认为粘粒矿物类型控制着矿化速率,因而与有机碳的稳定作用有密切的关系。许多培养试验研究(Jastrow, 1996; Torn *et al.*, 1997)均显示了新碳进入土壤后的矿质保护作用。

3.2 对金属迁移转化的影响

吸附在矿物上的有机质能改变矿物的表面性质。一方面体系中溶解性天然有机质与重金属竞争矿物上的吸附位,导致矿物本身对重金属的吸持作用减弱,使得重金属的流动性、致毒性增加。另一方面由于吸附在矿物上的天然有机质与重金属之间存在较强的亲和力,对抑制金属在环境中的迁移转化有一定的贡献,一般情况下,溶解态有机阴离子和细小的有机质可强化重金属在水体环境中的迁移(吴宏海等,2003)。Alcacio等(2001)发现天然有机质-矿物广泛存在于土壤和沉积物中,而且 Cu^{2+} 与天然有机质-矿物形成的三相复合体系影响着 Cu^{2+} 的固持。Airtton等(2000)指出,污水中的Cu与天然有机质的结合方式控制着Cu的形态。Plavsic等(1999)发现吸附在氧化铝上的腐殖质能提高Cu的吸附量。Frimmel等(1996)表示,天然有机质能提高Pb的溶解度,促进有机质对Cd的吸附作用。Gagnon等(1992)认为天然有机质中的酚类化合物能增强矿物对金属离子的吸附作用。Wu等(2003)研究了富里酸对Cu和Pb在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上吸附行为的影响,结果发现,溶液在pH值4~6、富里酸的浓度为0.15、10 mg/L时,Cu(II)的吸附量分别为0%~55%、0%~65%、10%~80%、20%~80%,Pb的吸附量分别为0%~55%、0%~60%、10%~80%、20%~80%,这表明富里酸对Cu(II)和Pb的吸附有明显的促进作用。类似的研究有Vermeer等(1999)观察到Cd在胡敏酸/赤铁矿体系中的吸附量要比在纯赤铁矿上的吸附量大,Dalang等(1984)也指出,吸附在高岭石上的富里酸能使Cu的吸附总量增加。

重金属在胡敏酸-矿物上的复合反应机理涉及到螯合、内

外圈配合物的形成、物理吸附和沉淀等过程。综合 Stumm (1992) 和 Petrović 等 (1998) 的研究, 重金属在天然有机质、矿物和天然有机质-矿物复合体三相体中的行为一般可简单地用如下关系表示:



式中, S、Me、HNOM 分别表示矿物表面、重金属离子和天然有机质中的有机酸。

Stumm 等 (1996) 认为, 重金属与有机-矿物复合体间可能有两种结合方式, 一种是 $S-Me-NOM$ 即 (1) 式, 另一种是 $S-NOM-Me$ 也就是 (2) 式。笔者认为, 第一种的结合方式类似于阳离子桥, 金属离子能够把一些原来结合不稳定的有机-矿物复合体 (以氢键或范德华力结合的) 拆开, 改变原有天然有机质与矿物间的结合方式, 这种键能相对较大, 复合物稳定。二价金属离子在胡敏酸-蒙脱石上通常存在的结构应该是 $S-Me-NOM$ 。戴树桂 (1997) 研究了谷氨酸、皮考啉酸和 2,3-PDCA 存在时, $Fe(OH)_3$ 对 $Cu(II)$ 吸附, 发现皮考啉酸妨碍了溶液中因配合作用所致的铜迁移。谷氨酸和 2,3-PDCA 可作为表面配合剂在表面与 $Cu(II)$ 形成 $Cu(II)$ 、谷氨酸- $Fe(OH)_3$ 和 $Cu(II)$ 、2,3-PDCA- $Fe(OH)_3$ 配合物。第二种结合方式主要是吸附在矿物上的天然有机质中的羧基、酚羟基等官能团与重金属形成配合物。(3)、(4) 式表示重金属先与溶解态天然有机质的酸性官能团发生螯合反应, 生成的螯合物与矿物表面羟基发生类似图 1 表示的过程。从图上还可以看出, 溶液中的重金属可以与吸附在矿物上的胡敏酸直接结成配合物生成 $S-Me-NOM^{(n-m-1)-}$ 或 $S-NOM^{(n-m-1)-}$, 也可先与游离的有机酸结合, 形成 $Me-HNOM$ 螯合物, 再与矿物发生配位反应形成 $S-HNOM^{(n-m-1)-}-Me$ 复合物。无论那种结合方式都将使重金属的迁移受到制约。

天然有机质-矿物体系对重金属迁移转化的影响与重金属和矿物的种类有关。Takahashi 等 (1999) 研究了 Be、Na、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Zn、Ga、S、Se、Rb、Sr、Y、Zr、Tc、Ru、Rh、Ag、Te、Ba、Ce、Pm、Eu、Gd、Tm、Yb、Lu、Hf、Re 和 Pt 32 种阳离子在纯矿物及胡敏酸-矿物上的吸附规律, 结果发现胡敏酸的出现对稀土元素吸附行为的影响不仅体现在水体环境中, 而且也体现在吸附有胡敏酸的矿物表面上。吸附在矿物上的胡敏酸能促进大部分碱金属在高岭石和硅石上的吸附, 但是, 相对于纯矿物, 复合矿物中的胡敏酸对抑制五价钒 (V^V)、五价砷 (As^V)、四价硒 (Se^{IV})、Zr、Ru、Rh、Hf 和 Pt 的吸附有显著作用, 导致它们在环境中更容易迁移。复合物对铜系元素在矿物上的吸附影响相对要弱些, 对 Ag 的作用比对过渡元素的吸附影响大。对于碱金属, 胡敏酸与它们竞争吸附位, 对锶 (Sr) 和钡 (Ba) 存在形态影响可以忽略。Petrović 等 (1998) 研究了 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 3 种重金属离子在胡敏酸-矿物 (沙砾、方解石、高岭石) 体系中的吸附行为, 结果发现, 随胡敏酸

在硅石上吸附量的增加, 被吸附 Pb^{2+} 的量减少, 而在高岭石上的趋势相反, Pb^{2+} 的吸附量增加 15% ~ 20%。相同溶液化学条件下, 增加胡敏酸浓度都将导致 Zn^{2+} 在实验矿物上的吸附量减少。

吸附在矿物上的天然有机质对吸着重金属的影响很大程度上取决于环境条件。体系的 pH 条件对吸附有强烈影响, 一般情况 pH 值越低复合物越不稳定, 重金属越容易解吸到溶液中去 (Guy *et al.*, 1975)。Petrović 等 (1998) 指出, 与高 pH 环境条件相比, 在 pH 4.0 体系中, Zn^{2+} 在 3 种 HA-矿物复合体系中的吸附量明显减少; pH 值为 5.5 时, Zn^{2+} 的吸附量随矿物上胡敏酸量增加而增加, 与体系 pH 值相关显著。某些重金属会出现相反的规律, Labonne-Wall 等 (1997) 发现, 随着 pH 值的增大, $Am(III)-HA$ 一硅石体系中, $Am(III)$ 的吸附量呈下降趋势。

体系中天然有机质的浓度也影响重金属的归宿。Petrović 等 (1998) 还发现, HA 的浓度大于 3 mmol CL^{-1} 时, Cu^{2+} 基本上从溶液中消失, Cu^{2+} 在 3 种矿物上的吸附量与体系中 HA 的平衡浓度成正相关。Wu 等 (2003) 还发现, 在低 pH 条件下, 浓度大于 5 mg/L 时, 富里酸显著影响重金属在矿物上的吸附。Zachara 等 (1994) 也发现了类似的现象, 腐殖酸与矿物没有达到吸附平衡前, 增加腐殖酸在矿物上的量, 将导致 $Co(II)$ 在矿物上的吸附量有所增加。然而, 当腐殖酸在矿物上的吸附量超过饱和吸附量时, $Co(II)$ 的吸附量并不因为腐殖质量的增加而增加, 甚至有减小的趋势。另有资料 (Buffle *et al.*, 1977; Leppard *et al.*, 1986; Hering *et al.*, 1988) 表明, 在 DOC 浓度为 0~100 mg/L 时, 天然有机配位体与重金属主要形成 1:1 或 1:2 型重金属-配位体复合物, 浓度大于 100 mg/L 时, 形成 MeL_n 型配合物, 这意味着高浓度条件下, 吸附态胡敏酸可能与溶液中重金属之间发生聚集作用形成不溶性胶体, 进一步形成絮状物, 导致聚沉现象。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 (吴宏海等, 2003)。

由此可见, 被矿物吸附的天然有机质对矿物表面吸着一些重金属起着重要作用, 被吸附的配位体官能团可能是矿物上的新吸附点。因此, 存在于矿物表面上的有机质改变了界面处的化学微观环境。

3.3 对有机污染归宿的影响

被矿物吸附的天然有机质控制着环境中有机污染物在土壤及沉积物上的分配/吸附过程。水体中的天然有机质可起到中间载体的作用, 能吸附疏水性有机污染物, 促进其在环境中的迁移。相反, 与矿物结合的天然有机质可以增强矿物的疏水性, 使矿物更能吸附水体环境中的有机污染物, 减弱其流动性。

疏水性有机化合物在矿物中的吸着存在两种机制, 其一是分配作用于 (戴树桂, 1997) 水溶液中, 在土壤有机质的整个溶解度范围内, 吸附等温线是线性的, 与表面吸附位无关, 只与有机化合物的溶解度有关。另一种是吸附作用, 有机-矿物

对非极性有机污染物的表面吸附作用, 其吸附等温线是非线性的, 并存在着竞争吸附。若是前者, 只要知道了矿物中有机质的含量, 便可得到相应的分配系数 (K_p), $K_p = C_s / C_w$, 式中 C_s 、 C_w 分别为有机毒物、沉积物在水中的平衡浓度。为了便于比较疏水性有机污染物与在不同沉积物上的分配系数, 可采用标化的分配系数 K_{oc} , $K_{oc} = K_p / f_{oc}$, 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} 为沉积物中有机碳的含量。也可运用与辛醇-水分配系数 K_{ow} 相互关系 $K_{oc} = 0.63 K_{ow}$ (Karichhoff *et al.*, 1979) 计算 K_{oc} 。从上述公式看出, 有机质在矿物上的含量对有机污染物在有机-矿物体系中的分配状况有决定性作用。Karichhoff 等 (1979) 研究了 10 种芳香烃与氯烃在池塘和河床沉积物的吸着, 结果表明, 当各种沉积物的颗粒一致是时, 其分配系数与沉积物中的有机碳含量成正相关。Rebhun 等 (1992) 研究了一些疏水性有机污染物在纯矿物和胡敏酸-矿物复合物上的吸附/分配机理, 结果表明有机污染物在胡敏酸上的吸附常数 K_{oc} 高出在纯矿物上的吸附常数 K_m 的 8~20 倍。当有机组分 $f_{oc} < 0.05$ 时, 尽管一些吸附位被胡敏酸占有, 但矿物本身对吸附的贡献还是相当大的。但是, $f_{oc} > 0.05$ 时, 有机污染物基本上是分配在胡敏酸-矿物复合物上。图 2 是吲哚在不同有机质浓度的胡敏酸-矿物复合物上的吸附。

从图 2 看出, 胡敏酸-矿物复合物对吲哚的吸附量随胡敏酸浓度的增大而增加, 在实验浓度范围内, 吸附等温线体现出良好的线性关系。Chiou 等 (1983) 的研究结果也认为, 疏水性有机污染物是分配在矿物的有机质中, 而不是吸附在表面。Chiou 进一步指出, 当有机物在水中的含量增高到接近其溶解度时, 憎水有机污染物在土壤上的吸附等温线仍为直线。

Terashima 等 (2003) 对酚在胡敏酸-高岭石上的分配行为进行了研究, 结果发现, 酚在胡敏酸-高岭石上的分配系数 K_{ocw} 与吸附在高岭石表面上的有机碳含量正相关。图 3 中, $[Pyr]_{in}$ 为酚的初始浓度, $[Pyr]_{aq}$ 为平衡体系中溶解态酚的浓度, $[Pyr]_{in} / [Pyr]_{aq} = 1 + K_{oc}^{ads} [OC_{aq}]$ 反映了 $[Pyr]_{in} / [Pyr]_{aq}$ 与溶液中胡敏酸浓度关系的线性关系。通过计算直线的斜率, 可以得出酚在溶解态和吸附态胡敏酸上的 K_{oc}^{dis} 及 K_{oc}^{ads} 的大小, 结果发现, 酚在被高岭石吸附的胡敏酸上的分配系数 K_{oc}^{ads}

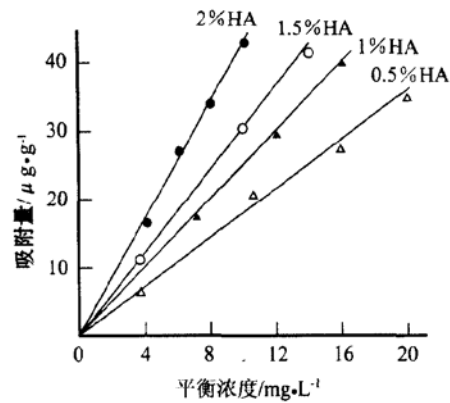


图 2 吲哚在土壤中腐殖酸-矿物上的吸附 (Rebhun, 1991)
Fig. 2 Sorption of indole on clay-humate complexes in soil (Rebhun, 1991)

是在溶液中的胡敏酸的分配系数 K_{oc}^{dis} 的 4~9 倍。对照实验显示, 空白高岭石本身对酚的吸附很少, 可以忽略。表明胡敏酸被高岭石吸附后, 对酚的亲合力大大提高。Murnhv 等 (1990) 研究了吸附有不同腐殖质量 (0.01%~0.5%) 的赤铁矿和高岭石对疏水性有机物的吸附作用, 发现矿物上腐殖质的含量越高, 矿物对疏水性有机污染物的吸附量越大。不难推测, 酚在 HA-高岭石复合物上的分配主要归结于 HA 的贡献。

前面谈到天然有机质在矿物上的吸附与有机质本身的官能团如羧基和芳香碳含量有关。一般情况下, 芳香碳含量越高越容易被矿物吸附。由此提出质问, 酚对吸附态胡敏酸的亲合力是否与胡敏酸芳香碳有关? Chin 等 (1997) 等报道, K_{oc}^{ads} 随一个表征芳香碳含量 $\text{Log}E_{280}$ 的值增加而增加。这一现象在 Terashima 等的研究中也得到了证实。不同的是, 后者还发现随 K_{oc}^{dis} 的增大, K_{oc}^{ads} 值减小, 这说明吸附在高岭石上的胡敏酸的芳香碳与 K_{oc} 没有直接关系。他还认为, K_{oc} 与分子量的对数值正相关。Hayano 等 (1982) 认为, 胡敏酸的聚合效应会因分子量的增大而明显增强。此外, Shinozuka 等 (1991) 指出胡敏酸浓度大于临界胶体浓度时 (CMC, critical micelle concentration), 酚在溶液中的溶解度会大大提高。

有机-矿物体系中, 矿物及其所含阳离子的种类也左右着

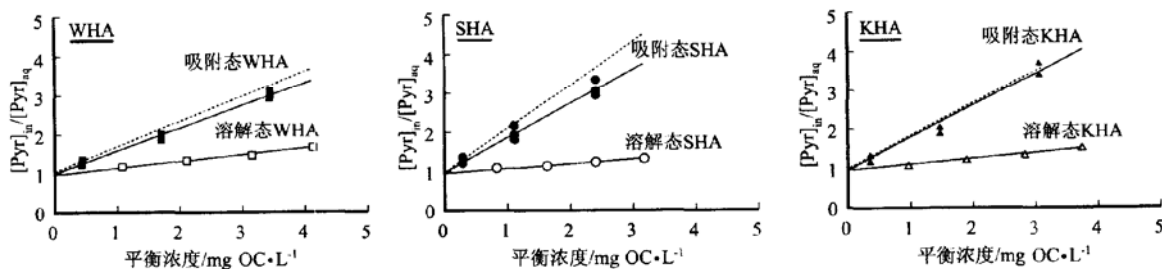


图 3 酚在溶液中不同种类的胡敏酸和与高岭石结合的胡敏酸上吸附等温线 (Terashima *et al.*, 2003)

Fig. 3 Comparisons of affinities of pyrene to dissolved and adsorbed humic acids (HAs)

疏水性有机污染物在环境中的存在形态。Li等(2003)研究了4,6-二硝基甲酚和敌草腈在钾基蒙脱石、钙基蒙脱石及胡敏酸-蒙脱石复合物的吸附解吸实验,结果发现,有机污染物在钾饱和蒙脱石上的吸附并不因为胡敏酸的出现而增加。Sheng等(2001)解释,这种现象可能归因于矿物本身对杀虫剂表现了很强的吸附量,同时,蒙脱石的质量比胡敏酸的质量大许多。然而,与空白钙饱和蒙脱石相比,高电荷密度的胡敏酸-钙饱和蒙脱石对4,6-二硝基甲酚和敌草腈都表现出更大吸附量。Celis等(1998)发现了阿特拉津和西玛津两种除草剂在胡敏酸-钙饱和蒙脱石上的吸附出现类似的规律。相反,低电荷密度的4,6-二硝基甲酚在胡敏酸-钙饱和蒙脱石上的吸附会受到抑制,胡敏酸浓度很高时,又还原到溶解状态。

4 展望

(1) 尺寸相当的天然有机质可能在某些物理性质上表现出共性,根据分子大小分级的方法有一定的合理性,事实上,即使对于尺寸相当的天然有机质,它们的极性、芳香性等化学性质也存在巨大的差异,这似乎更能体现不均质性,更能影响天然有机质-矿物体系的化学行为。这可能是进展中产生分歧的关键所在。因此,基于极性分组的方法,探讨有机质-矿物间的作用规律将是今后的研究内容之一。

(2) 天然有机质本身是由大量含碳官能团组成,通过与矿物结合,能够吸附土壤、水体及沉积物的有机物,形成一个天然碳库,这对研究全球碳固定的有着十分重要的意义。因此,以天然有机质为主流的研究也是未来的研究趋势所在。

(3) 天然有机质-矿物对研究中的重金属、机污染物有着强烈的亲和作用,是一个庞大的污染物浓缩体系,但是这些被浓缩的有机无机污染物并没有从环境中消失,相反增加了对环境的潜在危害性。利用微生物来降解有助于这一问题的解决。微生物、有机污染和天然有机质-无机矿物多元体系对环境的影响可能受到研究者的高度重视。

References

- Abate G and Masini J C. 2003. Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 226: 25~ 34.
- Airton K and Wilson F J. 2000. Complexation and adsorption of copper in raw sewage[J]. *Water Res.*, 34: 2 061~ 2 068.
- Alcacio T A, Hesterberg D, and Chou J W. 2001. Molecular scale characteristics of Cu(II) bonding in goethite- humate complexes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(9): 1 355~ 1 366.
- Arnarson T S and Keil R G. 2000. Mechanisms of pore water organic matter adsorption to montmorillonite[J]. *Marine Chemistry*, 7: 309 ~ 320.
- Bergamaschi B A, Tsamakis E, Keil R G, *et al.* 1997. The effect of grain size and surface area on organic matter, lignin and carbohydrate concentration, and molecular compositions in Peru Margin sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61: 1 247~ 1 260.
- Bjelopavlic M, Newcombe G and Hayes R. 1998. Adsorption of NOM onto activated carbon: Effect of surface charge, ionic strength and pore volume distribution[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 210: 271~ 280.
- Buffle J, Greter F L and Haerdi W. 1977. Measurement of complexation properties of humic and fulvic acids in natural waters with lead and copper ion-selective electrodes[J]. *Anal. Chem.*, 49: 216~ 221.
- Celis R, Cornejo J, Hermosin M C, *et al.* 1998. Sorption of atrazine and simazine by model associations of soil colloids[J]. *Soil Sci. Soc. Am.*, 62: 165~ 171.
- Chin Y P, Aiken G R, and Danielsen K M. 1997. Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1 630~ 1 635.
- Chiou C T, Poter P E and Schmedding D W. 1983. Partition equilibria of nonionic compounds between soil organic matter and water[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 227~ 231.
- Dai Shugui. 1997. *Environmental Chemistry*[M]. Beijing: Higher education press: 159~ 162 (in Chinese with English abstract).
- Dalang F, Buffle J and Haerdl 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: 135~ 141.
- Davis J A and Gloor R. 1981. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminum oxide. Effect of molecular weight[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 15: 1 223~ 1 229.
- Fairhurst A F, Warwick P and Richardson S. 1995. Influence of humic acids on the adsorption of europium onto inorganic colloids as a function of pH[J]. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 99: 187~ 199.
- Filius J D, Lumsdon D G, Meeussen, J C L, *et al.* 2000. Adsorption of fulvic acid on goethite[J]. *Geochim. et Cosmochim. Acta*, 64: 51 ~ 60.
- Frimmel F H and Huber L. 1996. Influence of humic substances on the aquatic adsorption of heavy metals on defined mineral phases[J]. *Environ. Int.*, 22: 507~ 17.
- Gagnon C, Arnac M and Brindle J R. 1992. Sorption interactions between trace metals (Cd and Ni) and phenolic substances on suspended clay minerals[J]. *Water Res.*, 26: 1067~ 72.
- Giardina C P, Ryan M. 2001. Evidence that decomposition rates of organic carbon in mineral soil do not vary with temperature [J]. *Nature*, 404(20): 858~ 861.
- Greenland D J. 1971. Interactions between humic and fulvic acids and clays[J]. *Soil Sci.*, 111: 34~ 41.
- Gu B, Schmitt J, Chen Z, *et al.* 1994. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 38~ 46.
- Gu B, Schmitt J, Chen Z, *et al.* 1995. Adsorption and desorption of different organic matter fractions on iron oxide[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59: 219~ 229.
- Guy R D, Chakrabarti C L and Schramm L L 1975. *Can. J. Chem.* 53: 661.
- Hayano D, Shinozuka N, and Hering H G, *et al.* 1982. Surface active properties of marine humic acids[J]. *Yukagaku*, 31: 357~ 362.
- Hering T G and Morel F M M. 1988. Humic acid complexation of calcium and copper[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 1234~ 1237.
- Hur J and Schlautman M A. 2003. Molecular weight fractionation of humic substances by adsorption onto minerals[J]. *Colloid and Interface Science*, 264: 313~ 321.

- Illés E and Tombácz E. 2004. The role of variable surface charge and surface complexation in the adsorption of humic acid on magnetite [J]. *Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects*, 230: 99~ 109.
- Jardine P M, Weber N L and McCarthy J F. 1989. Mechanisms of dissolved organic carbon adsorption on soil[J]. *Soil Sci. Soc. Am.*, 53: 137~ 138.
- Jastrow J D. 1996. Soil aggregate formation and the accrual of particulate and mineral associated organic matter[J]. *Soil Science Society of America Journ.*, 60: 801~ 807.
- Jekel M R. 1986. Interactions of humic acids and aluminum salts in the flocculation process[J]. *Water Research*, 20: 1 535~ 1 542.
- Johannsen K, Assenmacher M, Kleiser M, *et al.* 1993. Effect of molecular size on the adsorbability of humic substances[J]. *Vom Wasser*, 8: 185~ 196.
- Johnson Y P, Bao G and John W W. 2002. Specific UV absorbance of Aldrich humic acid: changes during transport in aquifer sediment[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 608~ 616.
- Karichoff S W, Brown D S and Scott T A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[J]. *Water Res.*, 13: 241~ 248.
- Kaiser K and Guggenberger G. 2000. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils[J]. *Organic Geochemistry*, 31: 711~ 725.
- Keil R G, Montlucon D B, Prahl F R, *et al.* 1994. Sorptive preservation of labile organic matter in marine sediments[J]. *Nature*, 370: 549~ 552.
- Kumke M C, Specht CH, Brinkmann T, *et al.* 2001. Alkaline hydrolysis of humic substances spectroscopic and chromatographic investigation[J]. *Chemosphere*, 45: 1 023~ 1 031.
- Labonne_Wall N, Moulin V, Villarem J P. 1997. Retention properties of humic substances onto amorphous silica: consequences for the sorption of cations[J]. *Radiochim. Acta*, 79: 37~ 49.
- Leppard G G, Buffle J and Baudat R. 1986. A description of the aggregation properties of aquatic pedogenic fulvic acids: Combining physico_chemical data and microscopical observations[J] *Wat. Res.*, 20: 185~ 196.
- Li Aimin, Zhu Yan and Dai Jingyu. 2005. Adsorption behavior of humic acid on kaolinite[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(2): 145 ~ 150(in Chinese with English abstract).
- Li H, Sheng G Y, Teppen B J, *et al.* 2003. Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes[J]. *Soil Sci. Soc. Am.*, 67: 122~ 131.
- Liu A, Gonzalez R D. 1999. Adsorption/desorption in a system consisting of humic acid, heavy metals, and clay minerals[J]. *Coll. Interf. Sci.*, 218: 225~ 232.
- Mazet M, Angbo L and Serpaud B. 1990. Adsorption de substances humiques sur floes d'hydroxide d'aluminium preformes[J]. *Water Research*, 24: 1 509~ 1 518.
- McKnight D M and Aiken G R. 1998. Source and age of aquatic humus [A]. Hesse D O, Tranvic I J. *Aquatic Humic_substances_ecology and Biogeochemistry*[C]. Springer, Berlin, 9~ 39.
- McCarthy J F, Williams T M, Liang L Y, *et al.* 1993. Mobility of natural organic_matter in a sandy aquifer[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 667~ 676.
- 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: 1 507~ 1 516.
- Ochs M, Cosovic B and Stumm W. 1994. Coordinative and hydrophobic interactions of humic substances with hydrophilic Al₂O₃ and hydrophobic mercury surfaces[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 639~ 650.
- Pan G and Guo T. 1999. Pedogenic carbonates in aridic soils of China and significance for terrestrial carbon transfer[A]. Lal R, Kimble J, Eswaran H. *Global Climate Change and Pedogenic Carbonates*[C]. New York: Lewis Publishers: 135~ 148.
- Pan Genxing, Li Lianqing and Zhang Xuhui. 2002. Perspectives on issues of soil carbon pools and global change—With suggestions for studying organic carbon sequestration in paddy soils of China[J]. *Nanjing Agricultural University*, 25(3): 10~ 109 (in Chinese with English abstract).
- Pan Genxing, Sun Yuhua, Teng Yongzhong, *et al.* 2000. Distribution and transferring of carbon in kast soil system of peak forest depression in humid subtropical region[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 11(1): 69~ 72(in Chinese with English abstract).
- Parfitt R L, Fraser A R and Farmer V C. 1977. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite[J]. *Soil Science*, 28: 289~ 296.
- Parks G A. 1965. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems[J]. *Chem. Revs.*, 65: 177~ 198.
- Petrović M, Kastelan_macan M and Horvata J. 1998. Interaction sorption of metal ions and humic acids onto mineral particles[J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 111: 41~ 56.
- Plavsic M and Cosovic B. 1999. Voltammetric study of the role of organic acids on the sorption of Cd and Cu ions by alumina particles[J]. *Colloid Surface A*, 151: 189~ 200.
- Preston M R and Riley J P. 1982. The interactions of humic compounds with electrolytes and three minerals under simulated estuarine conditions[J]. *Estuarine Coastal Shelf Sci.*, 14: 567~ 576.
- Rashid M A, Buckley D E and Robertson K R. 1972. Interactions of a marine humic acid with clay minerals and a natural sediment[J]. *Geoderma*, 8: 11~ 27.
- Rebhun M, Kalabo R, Grossman L, *et al.* 1992. Sorption of organics on clay and synthetic humic—clay complexes simulating aquifer processes[J]. *Water Res.*, 26: 79~ 84.
- Reiller P, Moulin V, Casanova F, *et al.* 2002. Retention behavior of humic substances onto mineral surfaces and consequences upon thorium (IV) mobility: case of iron oxides[J]. *Applied Geochemistry*, 17: 1 551~ 1 562.
- Saggar S, Parshotam A, Sparling G P, *et al.* 1996. ¹⁴C-labelled ryegrass turnover and residence times in soils varying in clay content and mineralogy [J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 28: 1 677~ 1 686.
- Schnitzer M. 1982. Methods of soil analysis chemical and microbiological properties[J]. *American Society of Agronomy, Madison*, 2: 581~ 594.
- Sheng G, Johnston C T, Teppen B J, *et al.* 2001. Potential contribution of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soil [J]. *Agri. Food Chem.*, 49: 2 899~ 2 907.
- Shin H S, Monsallier J M, Choppin G R, *et al.* 1999. Spectroscopic and chemical characterizations of molecular size fractionated humic acid[J]. *Talanta*, 50: 641~ 647.
- Shinozuka N and Lee C. 1991. Aggregation of humic acids from Marine sediments[J]. *Mar. Chem.*, 33: 229~ 241.
- Spaccini R, Piccolo A, Haberhauer G, *et al.* 2000. Transformation of organic matter from maize residues into labile and humic fractions of three European soils as revealed by ¹³C distribution and CPMASON-

- MR spectra[J]. *European Journal of Soil Science*, 51: 583~ 594.
- Specht C H, Kumkemu M U and Frimmel F H. 2000. Characterization of NOM adsorption to clay minerals by size exclusion chromatography[J]. *Wat. Res.*, 34: 4 063~ 4 069.
- Stumm W. 1992. *Chemistry of the Solid-Water Interface*[M]. New York, NY, U. S. A: Wiley.
- Stumm W and Morgan J J. 1996. *Aquatic Chemistry*[M]. Wiley, New York, 1022.
- Sutheimer S H, Maurice P A and Zhou Q, 1999. Comparison of surface characteristics and dissolution kinetics of two standard kaolinites. *Am. Mineral.*, 84: 620~ 928.
- Takahashi Y, Minai Y, Ambe S, *et al.* 1999. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(6): 815~ 836.
- Terashima M, Tanaka S and Fukushima M. 2003. Distribution behavior of phrene to adsorbed humic acid on kaolinite[J]. *Environ. Qual.*, 32: 591~ 598.
- Theng B K G. 1979. Formation and properties of clay-polymer complexes[J]. *Dev. Soil Sci.* 9 Elsevier, Amsterdam, 362.
- Thurman E M and Malcolm R L. 1981. Preparative isolation of aquatic humic substances[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 15(4): 463~ 466.
- Tipping E, Griffith J R and Hilton J. 1983. The effect of adsorbed humic substances on the uptake of copper(II) by goethite[J]. *Croat. Chem. Acta*, 56: 613~ 621.
- Torn M S, Trumbore S E, Chadwick O A, *et al.* 1997. Mineral control of soil organic carbon storage and turnover[J]. *Nature*, 389: 170~ 173.
- Tomaic J and Zutic V. 1988. Humic material polydispersity in adsorption at hydrous alumina/seawater interface[J]. *Colloid Interface Sci.*, 26: 482~ 492.
- Vermeer A W P, McCulloch J K, Van Riemsdijk W H, *et al.* 1999. Metal ion adsorption to complexes of humic acid and metal oxides: deviation from the additivity rule[J]. *Environ Sci Technol.*, 33: 3 892~ 3 897.
- Vermöhlen K, Lewandowski H, Narres H D, *et al.* 2000. Adsorption of polyelectrolytes onto oxides—the influence of ionic strength, molar mass, and Ca^{2+} ions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 163: 45~ 53.
- Wang K and Xing B S. 2005. Structural and Sorption Characteristics of Adsorbed Humic Acid on Clay Minerals [J]. *Environmental Quality*, 34: 342~ 349.
- Wang L, Chin Y P and Traina S J. 1997. Adsorption of (poly) maleic acid and aquatic fulvic acid by goethite[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 5 313~ 5 324.
- Weerd H V D, Riemsdijk W H V and Leijnse A. 1999. Modeling the dynamic adsorption/desorption of NOM mixture: effects of physical and chemical heterogeneity[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 1 675 ~ 1 681.
- Wu Honghai, Zhang Qiuyun, Lu Ping, *et al.* 2003. Advances in the study of mineral-humic acid interactions in soils and waters[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 22(4): 429~ 432 (in Chinese with English abstract).
- Wu C H, Linb C F, Ma H W, *et al.* 2003. Effect of fulvic acid on the sorption of Cu and Pb onto $\text{g-Al}_2\text{O}_3$ [J]. *Water Research*, 37: 743~ 752.
- Xiong Yi. 1985. *Soil Colloid*[M]. Beijing: Scientific Publishing House, 2: xix (in Chinese with English abstract).
- Yuan Daoxian. 1997. *Modern Karstology and Global Change Study*[J]. *Earth Science Frontiers*, 4(1~ 2): 17~ 24 (in Chinese).
- Zachara J M, Resch C T and Smith S C. 1994. Influence of humic substances on Co^{2+} sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58: 553 ~ 566.
- Zhou Q, Maurice P A and Cabaniss S E. 2001. Size fractionation upon adsorption of fulvic acid on goethite: Equilibrium and kinetic studies [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65: 803~ 812.
- Zhou Yunchao, Pan Genxing, Li Lianqing, *et al.* 2003. Change of Organic Carbon Pools and the Responses to Soil Warming during Laboratory Incubations under Different Temperatures of 3 Kinds of Paddy Soils in Tai Lake Region, China[J]. *Environmental Science*, 24 (1): 47~ 51.

附中文参考文献

- 戴树桂. 1997. *环境化学*[M]. 北京: 高等教育出版社, 159, 161~ 162.
- 李爱民, 朱燕, 代静玉. 2005. 胡敏酸在高岭石上的吸附行为[J]. *岩石矿物学杂志*, 24(2): 145~ 150.
- 潘根兴, 何师意, 曹建华, 等. 2001. 桂林丫吉村表层岩溶土壤系统中 $\delta^{13}\text{C}$ 值的变异[J]. *科学通报*, 46 (22): 1 919~ 1 922.
- 潘根兴, 李恋卿, 张旭辉. 2002. 土壤有机碳库与全球变化研究的若干前沿问题——兼开展中国水稻土有机碳固定研究的建议[J]. *南京农业大学学报*, 25 (3): 100~ 109.
- 潘根兴, 孙玉华, 滕永忠, 等. 2000. 湿润亚热带峰丛洼地岩溶土壤系统中碳分布及其转移[J]. *应用生态学报*, 11 (1): 69~ 72.
- 熊毅. 1985. *土壤胶体*[M]. 北京: 科学出版社, 第二册: xix.
- 吴宏海, 张秋云, 卢平, 等. 2003. 土壤和水体环境中矿物-腐殖质交互作用的研究进展[J]. *岩石矿物学杂志*, 22(4): 429~ 432.
- 袁道先. 1997. *现代岩溶学与全球变化*[J]. *地学前缘*, 4(1~ 2): 17 ~ 24.
- 周运超, 潘根兴, 李恋卿, 等. 2003. 太湖地区3种水稻土不同温度培养中有机碳库变化及对升温的响应[J]. *环境科学*, 24(1): 47 ~ 51.