

# C/M 及 TCE 初始浓度对有机-矿物质复合体中有机质的吸附行为影响

张小亮, 何江涛, 石钰婷, 苏思慧

(中国地质大学 水资源与环境学院, 水资源与环境工程北京市重点实验室, 北京 100083)

**摘要:** 有机污染物在有机-矿物质复合体上的吸附行为, 是直接影响有机污染物在地质环境中迁移、转化及归宿的重要因素。为研究有机-矿物质复合体的形成及对有机污染物的吸附机理, 以蒙脱石和腐植酸分别模拟地质吸附剂中的粘土矿物和有机质, 制备成不同有机质含量与粘土矿物比率( $C/M$ )的有机-矿物质复合体, 对 TCE 进行吸附批实验。实验结果表明, 腐植酸与蒙脱石结合后提高了有机-矿物质复合体的界面疏水性, 同时两者之间的相互作用也可能使得复合体中部分腐植酸变的更加紧密, 从而在一定程度上影响了整个固相介质的吸附行为。源腐植酸的  $K_{om}$  值为  $0.587 \text{ L/g}$ , 形成有机-矿物质复合体后  $K_{om}$  值均大于源腐植酸, 随着复合体中  $C/M$  值的增加  $K_{om}$  值变化较小; TCE 初始浓度的高低影响  $K_{om}$  值, 以液相初始浓度  $500 \mu\text{g/L}$  为分界线, 在低浓度段  $K_{om}$  值随着浓度的增加而减小, 在高浓度段  $K_{om}$  值随着浓度的增加基本趋于稳定。此时 TCE 初始浓度对有机-矿物质复合体吸附行为的影响较小。  
**关键词:** 有机-矿物质复合体; 吸附; 有机质与无机矿物比率( $C/M$ ); 三氯乙烯

中图分类号: X783; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)06-0809-09

## The influence of $C/M$ and TCE initial concentrations on the organic adsorption behavior in simulated organo-mineral complexes

ZHANG Xiao-liang, HE Jiang-tao, SHI Yu-ting and SU Si-hui

(Beijing Key Laboratory of Water Resources and Environmental Engineering, School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** In geological environment, the adsorption behavior of organic pollutants in organo-mineral complexes influences considerably the migration, transformation and end result of organic pollutants. Batch sorption experiments with clay mineral (montmorillonite) and organic matter (humic acid) ratio were designed to adsorb trichloroethylene (TCE) with the purpose of studying the formation and adsorption mechanism of organo-mineral complexes. The results indicate that the interaction between organic and clay mineral improves the interface hydrophobicity of organo-mineral complexes. Meanwhile, the compositions, structures and properties of organic matter in the organo-mineral complexes may change, which can also affect its adsorption behavior. The  $K_{om}$  of adsorbed TCE in the organo-mineral complexes is higher than that of the source humic acid (HA) ( $0.587 \text{ L/g}$ ), and hardly changes with the increase of the  $C/M$  value. TCE initial concentration also has an influence on the  $K_{om}$  value. With  $C_0 = 500 \mu\text{g/L}$  as the boundary, the  $K_{om}$  value increases with the increase of  $C/M$  when the concentration is lower than  $C_0$ , and it tends to be stable when the concentration is higher than  $C_0$ , with

收稿日期: 2013-02-22; 修订日期: 2013-05-23

基金项目: 国家自然科学基金项目(40702060); 中央高校基本科研业务资助项目(2011PY0220)

作者简介: 张小亮(1987-), 男, 汉, 硕士研究生, 地下水科学与工程专业, E-mail: zxiaoliang1987@126.com; 通讯作者: 何江涛(1974-), 男, 副教授, 主要研究方向为土壤地下水污染控制与修复, E-mail: jthe@cugb.edu.cn

网络出版时间: 2003-07-19; 网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/11.1966.P.20130719.1052.003.html>

the TCE initial concentration having little effect on adsorption behavior.

**Key words:** organo-mineral complexes; adsorption; rate of organic matter and inorganic minerals ( $C/M$ ); TCE

有机污染物在土壤环境中的吸附行为,是直接影响有机污染物在环境中迁移、转化及其归宿的重要因素(Karickhoff *et al.*, 1979; Weber *et al.*, 1992; Johnson *et al.*, 2001)。在自然环境中,土壤中的有机质颗粒和矿物质颗粒很少单独存在,它们均是通过一定的作用力结合在一起,形成有机-矿物质复合物(熊毅等, 1990; Wang *et al.*, 2005)。土壤/沉积物对有机污染物的吸附实际上是由土壤/沉积物中有机质和矿物组分两者共同作用的结果。2007年 Kleber 等在研究土壤中有机-矿物质复合物相互作用过程中,提出了有机质的分子片段在矿物表面自组织形成带结构的模型,该模型认为有机质与粘土矿物表面相互作用会改变有机质的一些形状,按照其主要特征可划分出接触带(contact zone)、疏水反应带(zone of hydrophobic interactions)和动力带(kinetic zone)(Kleber *et al.*, 2007)。2003年 Gunasekara 等首次提出,有机质和无机矿物相互作用形成有机-矿物质复合物(Organo-Mineral Complex),可能会使靠近粘土矿物表面的无定形有机质重新排列成更为紧密的有机质,进而影响到有机质的吸附行为(Gunasekara *et al.*, 2003)。2005年 Wang 和 Xing 利用 $^{13}\text{C}$ 核磁共振的方法对腐植酸与粘土矿物进行了吸附特征研究,发现腐植酸中脂肪 C 组分更容易吸附在无机矿物表面,而芳香 C 组分则吸附的较少,这种选择性吸附使得有机-矿物质复合体的分子组成发生了变化(Wang and Xing, 2005)。这些现象表明,有机质和无机粘土矿物之间的相互作用会在一定程度上影响整个固相介质对有机污染物的吸附行为。目前,国内外针对有机质、矿物质以及模拟土样对有机污染物的吸附做出了大量的研究,而对于有机质与矿物质结合后两者结构性质变化的研究仍然较少,对有机-矿物质复合物在不同条件下对有机污染物的吸附机制仍不清楚。

TCE 是地下水中最常见的有机污染物之一(程能林, 2002),本文选择 TCE 为典型有机污染物,用蒙脱石和腐植酸分别模拟地质吸附剂中的粘土矿物和有机质,制备不同有机质含量与粘土矿物比率( $C/M$ )的有机-矿物质复合物,并将两者单纯混合体作为对照实验组,对 TCE 进行吸附批实验,探讨不同  $C/M$  的有机-矿物质复合物形成及对 TCE 的

吸附行为影响,同时探讨 TCE 不同初始浓度在吸附行为中对模拟土样有机-矿物质复合体的影响。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 模拟不同 $C/M$ 有机-矿物质复合物及混合体的制备

以蒙脱石模拟土壤粘土矿物,以腐植酸模拟土壤有机质,用筛分法(250 目筛)分离出  $< 2 \mu\text{m}$  粘土矿物组分,均分成 6 份,每份 50.00 g。分别称取 1、2、3、4、5、6 g 腐植酸溶解于 150 mL 超纯水中,用 0.1 mol/L NaOH 溶液调节其  $\text{pH}=9.0$ ,再分别加入蒙脱石 50.00 g,振荡浸泡 1 周后,冷冻干燥筛分过 250 目筛密封保存,制备成不同  $C/M$  的有机-矿物质复合物,编号依次为 HA-1、HA-2、HA-3、HA-4、HA-5 和 HA-6;分别称取 1、2、3、4、5、6 g 腐植酸分别与 50.00 g 蒙脱石混合均匀,制备成不同  $C/M$  的有机-矿物质混合体,编号依次为 HA'-1、HA'-2、HA'-3、HA'-4、HA'-5 和 HA'-6。纯蒙脱石和纯腐植酸编号为 MMT、HA。蒙脱石为国药集团化学试剂有限公司提供的分析纯,腐植酸为国药集团化学试剂有限公司提供的化学纯,三氯乙烯采用北京化工厂出品的分析纯,TCE 密度为  $1.47 \text{ g/cm}^3$ ,甲醇为 Burdick & Jackson 的色谱纯(Lahlou *et al.*, 2000; Leone *et al.*, 2002; 倪进治, 2008)。模拟土样参数见表 1。

### 1.2 吸附实验方法

采用批实验吸附方法。准确称取吸附剂样品 50.00 mg 于 20 mL 顶空瓶中,加入不同初始浓度梯度( $50 \sim 2000 \mu\text{g/L}$ )的 TCE 溶液(用  $C_0$  表示)20.00 mL(加入的溶液体积尽量使顶空瓶中上部空间很小),迅速压盖密封。每一 TCE 浓度组设置一组平行样及一个不加吸附剂样品的空白控制样,按同样操作步骤进行,以扣除挥发的影响。将顶空瓶置于空气浴振荡器中,在  $25^\circ\text{C}$  下以 200 r/min 振荡 24 h(吸附平衡时间通过吸附动力学实验确定)。平衡后,以 2000 r/min 离心 15 min,用移液枪取上清液 5 mL 注入 10 mL 顶空瓶中,迅速压盖密封。在气相色谱仪中测试 TCE 浓度,以实测浓度作为液相平衡浓度,以空白控制样平衡时的 TCE 浓度作为液相初

表 1 模拟土样参数表  
Table 1 Parameters of model samples

样品编号	$w_B/\%$				比表面积/( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$f_{cm}/\%$
	石英	石膏	方石英	粘土矿物总量		
MMT	1.1	—	0.8	98.1	65.720 3	0
HA-1	0.7	—	0.5	98.8	57.572 8	1.96
HA-2	0.6	—	0.6	98.8	58.046 3	3.85
HA-3	1.4	—	0.8	97.8	59.261 5	5.66
HA-4	1.0	0.3	0.4	98.3	52.798 1	7.41
HA-5	1.3	0.3	0.6	97.8	53.889 3	9.09
HA-6	1.1	0.3	0.7	97.9	55.081 6	10.71
HA <sup>1</sup> -1	1.2	—	0.7	98.1	56.658 2	1.96
HA <sup>2</sup> -2	1.3	—	0.5	98.2	59.212 8	3.85
HA <sup>3</sup> -3	0.9	—	0.6	98.5	51.008 4	5.66
HA <sup>4</sup> -4	0.9	—	0.6	98.5	49.041 2	7.41
HA <sup>5</sup> -5	1.2	—	0.6	98.2	58.932 5	9.09
HA <sup>6</sup> -6	1.2	—	0.6	98.2	52.555 2	10.71

—为未检出。

始浓度(扣除挥发的影响,挥发损失量不超过 5%) (Feng *et al.*, 2005; 刘菲等, 2007; 李涛等, 2010)。

### 1.3 分析方法

模拟土样比表面积分析采用 3H-2000 系列全自动氮吸附比表面积分析仪测定。比表面积分析主要用于有机-矿物质复合体/混合体制备前后粘土矿物比表面积表征(表 1)。扫描电镜使用附带 X 射线能谱仪的 S-450 型扫描电子显微镜,利用扫描电镜可以观察到模拟土样的原始表面,从微观形态上分析有机质与矿物质制备成有机-矿物质复合体/混合体前后的结构变化。傅里叶变换红外光谱分析方法作为一种定性分析的有效方法,可用于分析有机质的主要官能团。红外光谱分析法使用美国 Nicolet 5PC 红外光谱仪,按 1:200 的样品 KBr 比,采用压片法对纯蒙脱石和不同 C/M 的有机-矿物质复合体进行了红外光谱测试,分析不同 C/M 的有机-矿物质复合体中有机质部分官能团的变化。TCE 分析测试采用美国安捷伦公司 7694E 顶空进样器和 CertiQA-QC 化学工作站的 Agilent 6820 气相色谱仪,检出限为 0.05  $\mu\text{g}/\text{L}$ ,使用灵敏度较高的 HP-624 色谱柱,ECD 检测器,进样口温度 160 $^{\circ}\text{C}$ ,色谱柱流量 1.0  $\text{mL}/\text{min}$ ,炉温 70 $^{\circ}\text{C}$ (保持 10 min),检测器 ECD 温度 300 $^{\circ}\text{C}$ ,顶空进样器条件:Vial 60 $^{\circ}\text{C}$ (温度),Loop 70 $^{\circ}\text{C}$ (温度),Triline 80 $^{\circ}\text{C}$ (温度)。

### 1.4 数据分析

吸附实验数据用 Freundlich 模型进行拟合:

$$\log Q_e = \log K_F + N \log C_e \quad (1)$$

式中: $Q_e$  为平衡时吸附质在吸附剂中的浓度( $\mu\text{g}/\text{g}$ ), $C_e$  为平衡时液相溶质浓度( $\mu\text{g}/\text{L}$ ), $K_F$  是 Freundlich 模型下与吸附容量和吸附强度有关的常数,用来指示等温线吸附特征。

## 2 结果与讨论

### 2.1 扫描电镜与红外光谱分析

蒙脱石、源腐植酸和有机-矿物质复合体的扫描电镜形貌如图 1 所示。从图中可以发现,蒙脱石表面较粗糙,有很多微小裂隙存在,孔隙结构较大,具有较大的比表面积;源腐植酸表面较光滑,结构细腻,孔隙结构较小;蒙脱石与腐植酸结合形成有机-矿物质复合体后,腐植酸易覆盖在蒙脱石表面,使复合体表面较蒙脱石光滑,但仍有粗糙感,整体结构相对紧密(徐建民等, 1999; 李涛等, 2010)。

蒙脱石和不同 C/M 的有机-矿物质复合体的红外光谱分析结果(主要列出 MMT、HA-1、HA-2 和 HA-6)如图 2 所示。在不同 C/M 的有机-矿物质复合体图谱中,769  $\text{cm}^{-1}$  峰是醇或酚 O—H 的面外弯曲振动峰,随着腐植酸含量的增加,吸收强度发生变化;841  $\text{cm}^{-1}$  波峰为芳环 C—H 面外弯曲振动峰,吸收强度随腐植酸含量增加明显增强;914~916  $\text{cm}^{-1}$  为羧酸或羧酸二聚体成键的 O—H 键的面外弯曲振动峰,吸收峰明显增强。这说明蒙脱石与腐植酸结合后发生了化学键合,而非简单的机械混合。1 030  $\text{cm}^{-1}$  波峰为蒙脱石硅氧化物中 Si—O 伸缩振动,振动峰强

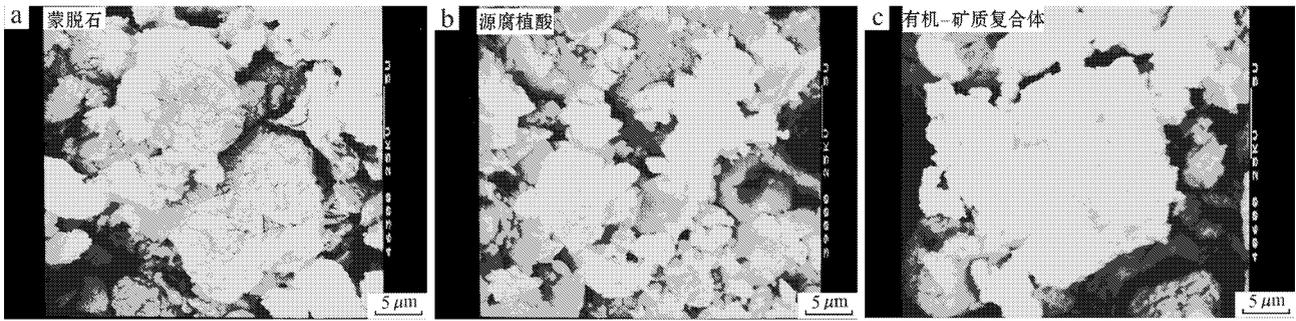


图 1 蒙脱石(a)、源腐植酸(b)及有机-矿物质复合体(c)的扫描电镜图

Fig. 1 Scanning electron microscope micrographs of the montmorillonite (a), humic acid (b) and organo-mineral complexes (c)

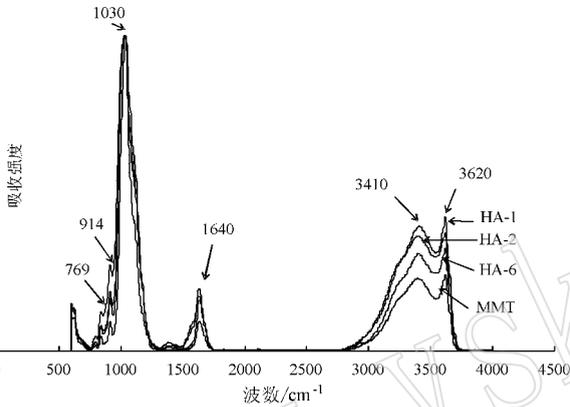


图 2 蒙脱石及不同  $C/M$  有机-矿物质复合体红外光谱图

Fig. 2 Infrared spectra of montmorillonite and different  $C/M$  of organo-mineral complexes

度没有发生明显变化;  $1380 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$  波段(脂肪族 C—H 伸展)相对较弱;  $1630 \sim 1660 \text{ cm}^{-1}$  波段是氨基化合物中的 C=O 伸缩振动随着  $C/M$  值增加而有所增强;  $3200 \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$  波段为水分子间自由羟基 O—H 伸缩振动, 吸收峰强度随着  $C/M$  值增加有明显减弱, 这表明层间水含量减少, 蒙脱石的羟基和腐植酸中的羟基发生了缔合, 使得蒙脱石表面疏水性增强。红外光谱分析表明, 腐植酸与蒙脱石结合后腐植酸的组成与结构发生变化, 且随着腐植酸含量的变化有机-矿物质复合体中有机质的组成和结构也有一定差异。

有机-矿物质复合体因有机质与矿物质类型及其含量的不同, 有机质与矿物质复合机理也会有所不同。有研究表明, 土壤中的有机质可通过与固定在蒙脱石表面、边缘及层间的羟基铝或羟基铝硅聚合物发生配位体交换反应与蒙脱石形成复合体, 腐植酸中分子质量较大、酸性及芳香性较高的组分更容易吸附在粘土矿物表面(Gauthier *et al.*, 1987;

Chorover and Amistadi., 2001)。

## 2.2 模拟土样有机-矿物质复合体/混合体对 TCE 的吸附

模拟土样有机-矿物质复合体对 TCE 的等温吸附线如图 3a 所示。实验结果表明, 采用 Freundlich 等温吸附模型拟合较好, 拟合参数如表 2 所示。从表中数据可知, 不同  $C/M$  模拟土样有机-矿物质复合体 Freundlich 模型中的  $N$  值和 1 均偏差较大,  $N$  值均明显小于 1, 非线性吸附现象明显(Pan *et al.*, 2007), 且随着  $C/M$  值的增加, 吸附容量因子  $K_F$  也逐渐增大。单纯蒙脱石和腐植酸对 TCE 的等温吸附表现出很好的线性。推测其原因可能是腐植酸与蒙脱石结合过程中腐植酸部分结构变成紧密态(Gunasekara *et al.*, 2003), 这与 Weber 等(1992)提出的多端员吸附模型较一致, 他们认为无论从宏观还是微观的角度, 土壤/沉积物都是高度不均一的吸附剂。在此基础上, 他们引入“硬碳(hard carbon)”和“软碳(soft carbon)”的概念, 并认为有机化合物与硬碳之间的吸附更接近于非线性吸附, 而与软碳之间的吸附则趋于线性分配过程。土壤/沉积物对有机污染物的吸附是由一系列的线性和非线性的吸附反应组合而成, 所观察到的宏观吸附现象实际上是由很多微观上机理各不相同的吸附行为共同作用的结果。

模拟土样有机-矿物质混合体对 TCE 的等温吸附线如图 3b 所示。不同  $C/M$  模拟土样有机-矿物质混合体的等温吸附线采用 Freundlich 等温吸附模型拟合, 各模拟土样的吸附方程及相关参数见表 2。从表中数据可以看出, 随着  $C/M$  值的增加, Freundlich 中的  $N$  值逐渐减小, 非线性吸附现象更加明显, 且容量因子  $K_F$  也有增大的趋势。产生这种现象的原因, 很可能是当  $C/M$  值较小时, 有机-矿物

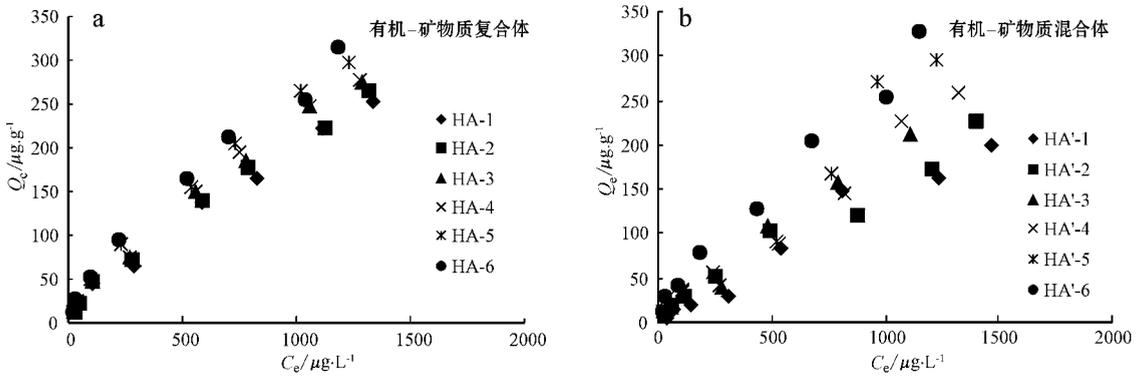


图 3 有机-矿物质复合体/混合体等温吸附线

Fig. 3 Sorption isotherms of TCE on model samples

表 2 模拟土样有机-矿物质复合体和混合体对 TCE 的 Freundlich 等温吸附方程

Table 2 Freundlich sorption isotherm functions of TCE to model samples

吸附剂	Freundlich 模型吸附方程	$R^2$	$N$	$K_f(\mu\text{g}^{1-N} \cdot \text{L}^N \cdot \text{g}^{-1})$	$f_{om}/\%$
HA	$y = 0.9321x - 0.0121$	0.9949	0.9321	0.9725	100
MMT	$y = 0.9605x - 0.7795$	0.9894	0.9605	0.1661	0.00
HA-1	$y = 0.76x + 0.0203$	0.9892	0.7600	1.0479	1.96
HA-2	$y = 0.7548x + 0.0594$	0.9908	0.7548	1.1466	3.85
HA-3	$y = 0.7478x + 0.1159$	0.9901	0.7478	1.3059	5.66
HA-4	$y = 0.7461x + 0.13$	0.9930	0.7461	1.3490	7.41
HA-5	$y = 0.7559x + 0.1498$	0.9949	0.7559	1.4119	9.09
HA-6	$y = 0.731x + 0.243$	0.9849	0.7310	1.7498	10.71
HA'-1	$y = 0.9477x - 0.6988$	0.9745	0.9477	0.2001	1.96
HA'-2	$y = 0.7508x - 0.0587$	0.9925	0.7508	0.8736	3.85
HA'-3	$y = 0.8683x - 0.3551$	0.9807	0.8683	0.4415	5.66
HA'-4	$y = 0.8022x - 0.1366$	0.9863	0.8022	0.7301	7.41
HA'-5	$y = 0.7383x + 0.0865$	0.9232	0.7383	1.2204	9.09
HA'-6	$y = 0.7205x + 0.2613$	0.9747	0.7205	1.8252	10.71

质混合体与 TCE 在 24 h 吸附平衡过程中,有机质与矿物质发生了相互作用,有机质在蒙脱石表面形成更加紧密态的聚合物。但是由于蒙脱石具有较大的比表面积(表 1),单纯蒙脱石对 TCE 的吸附表现出较强的线性吸附现象,因此在有机质含量较低时,有机-矿物质混合体对 TCE 线性吸附较明显;随着 C/M 值的增大,蒙脱石表面紧密态有机质含量可能逐渐增加,且混合体疏水性增强,有机-矿物质混合体的整体非线性吸附增强,与红外光谱表征结果相吻合(Gunasekara *et al.*, 2003; Wang and Xing, 2005)。混合体的 N 值整体比复合体的大,说明混合体复合程度较复合体弱。

土壤/沉积物对有机污染物的吸附宏观表现,是固相介质不同类型吸附域(Sorption domain)间吸附叠加的结果(Chiou *et al.*, 1983; Weber *et al.*, 1992; Johnson *et al.*, 2001)。模拟有机-矿物质复

合体则可以认为是由蒙脱石(MMT)和腐植酸(HA)两种吸附域的构成体。为了方便计算  $K_{om}$  值,采用吸附域的线性叠加原理来描述两种吸附域对有机污染物的吸附宏观表现,当有机-矿物质复合体对 TCE 的吸附达到平衡时,根据质量守恒定律可认为:

$$Q_e \cdot (M_{MMT} + M_{HA}) = Q_{eMMT} \cdot M_{MMT} + Q_{eHA} \cdot M_{HA} \quad (2)$$

$$Q_e = K_{d(MMT+HA)} \cdot C_e \quad (3)$$

$$Q_{eMMT} = K_{dMMT} \cdot C_e \quad (4)$$

$$Q_{eHA} = K_{dHA} \cdot C_e \quad (5)$$

式中  $Q_e$ 、 $Q_{eMMT}$  及  $Q_{eHA}$  分别为平衡时固相吸附态溶质浓度、蒙脱石吸附域吸附溶质浓度和腐植酸吸附域吸附溶质浓度;  $C_e$  为平衡时液相溶质浓度;  $M_{MMT}$  和  $M_{HA}$  分别为固相介质中蒙脱石和腐植酸的质量。根据(3~5)式代入(2)式可以得到理论上有机-矿物质复合体的  $K_{d(MMT+HA)}$  值:

$$K_{d(MMT+HA)} \cdot C_e \cdot (M_{MMT} + M_{HA}) = K_{dMMT} \cdot$$

$$C_e \cdot M_{\text{MMT}} + K_{\text{dHA}} \cdot C_e \cdot M_{\text{HA}} \quad (6)$$

最后化简为：

$$K_{\text{d}(\text{MMT}+\text{HA})} = K_{\text{dMMT}} \cdot f_{\text{MMT}} + K_{\text{dHA}} \cdot f_{\text{om}} \quad (7)$$

式中  $K_{\text{dMMT}}$  和  $K_{\text{dHA}}$  分别为纯蒙脱石和纯腐植酸通过线性等温吸附线拟合得出的分配系数(表 3),  $f_{\text{MMT}}$  和  $f_{\text{om}}$  分别为有机-矿物质复合体中蒙脱石和有机质的百分含量。通过(7)式可计算出有机-矿物质复合体对 TCE 吸附过程中蒙脱石和腐植酸吸附域理论上吸附量的贡献率(图 4)。从图上可以看出,

随着  $C/M$  值的增大,蒙脱石的吸附贡献逐渐减小但仍然占较大比例,因此在计算 TCE 不同初始浓度下  $K_{\text{om}}$  值时应采用平衡时腐植酸吸附域上实际吸附 TCE 的浓度  $Q_{\text{eHA}}^*$  来计算,由此可以得到  $K_{\text{om}}$  值:

$$Q_{\text{eHA}}^* = Q_e^* \cdot K_{\text{dHA}} \cdot f_{\text{om}} / K_{\text{d}(\text{MMT}+\text{HA})} \quad (8)$$

$$K_{\text{oc}} = Q_{\text{eHA}}^* / (C_e \cdot f_{\text{om}}) \quad (9)$$

式中  $Q_e^*$  为平衡时固相吸附态溶质实际浓度,  $Q_{\text{eHA}}^*$  为平衡时腐植酸吸附域上实际吸附浓度。

表 3 模拟土样纯蒙脱石和纯腐植酸线性等温吸附方程

Table 3 Linear sorption isotherm functions of TCE to model samples

吸附剂	线性等温吸附方程	$R^2$	$K_d/L \cdot \text{kg}^{-1}$	$K_{\text{om}}/L \cdot \text{kg}^{-1}$	$f_{\text{om}}/\%$
HA	$y=0.5871x+14.108$	0.9898	587.1	587.1	100
MMT	$y=0.1204x+4.0993$	0.9949	120.4	0	0.00

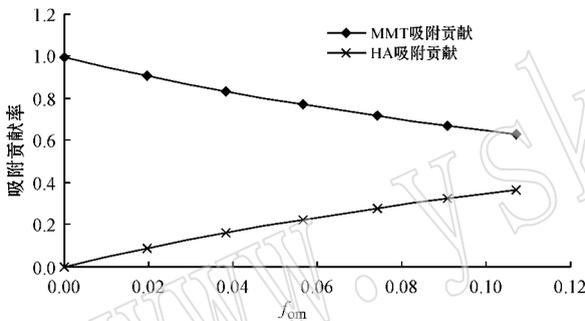


图 4 蒙脱石和腐植酸在吸附作用中的贡献率

Fig. 4 Respective contributions of MMT and HA to TCE sorption

### 2.3 模拟土样有机-矿物质复合体不同 $C/M$ 对 $K_{\text{om}}$ 的影响

根据公式(9)计算出了不同  $C/M$  及不同初始浓度条件下的  $K_{\text{om}}$  值。源腐植酸中  $K_{\text{om}}$  值通过线性等温吸附线拟合得出(如图 5 中黑圆点,  $K_{\text{om}}$  值仅对应纵坐标值)腐植酸与蒙脱石结合后复合体中  $K_{\text{om}}$  值均大于源腐植酸中的  $K_{\text{om}}$  值,说明腐植酸与蒙脱石结合后腐植酸的吸附性能有很大提高。从图 5 分析可知,在同一 TCE 初始浓度下,不同  $C/M$  有机-矿物质复合体中 TCE 的  $K_{\text{om}}$  值趋于稳定,而混合体中随着有机质含量的增加  $K_{\text{om}}$  值逐渐增大,且相同  $C/M$  有机质-矿质复合体的  $K_{\text{om}}$  值明显大于混合体所对应的  $K_{\text{om}}$  值。从蒙脱石及不同  $C/M$  有机-矿物质复合体/混合体的红外光谱图中,发现当有机质含量较低时,有机-矿物质复合体在  $3200 \sim 3650 \text{ cm}^{-1}$  波段的吸收峰强度明显高于有机-矿物质混合体;当

有机质含量较高时,有机-矿物质复合体在  $1380 \sim 1465 \text{ cm}^{-1}$  等波段吸收峰强度也高于有机-矿物质混合体(Gauthier *et al.*, 1987; Pan *et al.*, 2007; Conte *et al.*, 2011)。不同  $C/M$  有机-矿物质复合体/混合体对 TCE 的吸附所表现出来的现象,说明有机质与矿物质在结合过程中发生了相互作用,使得复合体中有机质的组成、结构和性质发生变化,进而在一定程度上影响了整个固相介质的吸附行为(Yang *et al.*, 2011)。

矿物表面吸附有机质主要有以下 6 种作用力:配位交换、阳离子桥键、阴离子交换、阳离子交换、范德华引力和疏水作用(Feng *et al.*, 2005)。表 1 中有机-矿物质复合体/混合体的比表面积显示,随着有机质含量的增加,有机-矿物质复合体/混合体比表面积变化较小。Arnarson 和 Keil(2001)在研究有机质与矿物质的相互作用过程中认为有机质被集中吸附在同一矿物表面上,随着有机质含量的增加,有机质在矿物表面的增加只是在同一覆盖面上厚度的增加,并且越靠近矿物表面那层有机质结构越紧密,远离矿物表面的有机质则结构变化较小。Ransom 等(1998)认为,有机质是以补丁的形式分布在矿物表面,并能粘合颗粒形成团聚体,从而得到保护。因此推测,有机质与矿物质结合形成有机-矿物质复合体后其有机质得到保护,随着  $C/M$  值的增大,表现出有机质在矿物表面厚度上的增加,其有机质结构性质变化较小,因此在对 TCE 进行吸附过程中  $K_{\text{om}}$  值较稳定;而混合体中有机质与矿物质仅仅是简单

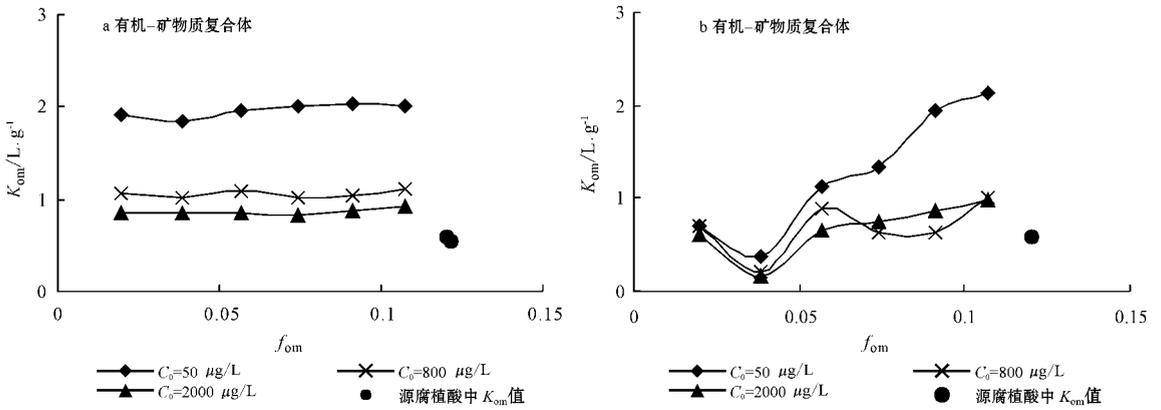


图 5 有机-矿物质复合体和混合体中 TCE 的  $K_{om}$  值与  $f_{om}$  值的关系

Fig. 5 Relationship between  $K_{om}$  and  $f_{om}$  to model samples

的混合,有机质部分稳定性相对较弱,随着 C/M 值的增加  $K_{om}$  值则变化较大。

### 2.4 TCE 浓度对 $K_{om}$ 的影响

模拟土样有机-矿物质复合体中不仅有有机质含量和有机质与矿物质之间的相互作用对 TCE 的吸附行为有影响, TCE 溶液初始浓度的高低也会影响到其自身的吸附行为。从图 6 中可以看出, TCE 浓度的高低会影响  $K_{om}$  值的变化。以液相初始浓度

500  $\mu\text{g/L}$  为分界线,在低浓度段, C/M 为定值的有机-矿物质复合体  $K_{om}$  值随着 TCE 溶液初始浓度的增加呈逐渐减小趋势,在高浓度段  $K_{om}$  值则基本趋于稳定。随着有机质含量增加,有机-矿物质复合体  $K_{om}$  值随 TCE 液相浓度的变化有所变缓,但整体趋势仍没有改变。这与图 6 中根据 Freundlich 等温式利用 Freundlich 等温吸附方程拟合参数(表 2)计算出的  $K_{om}$  值随 TCE 液相浓度的理论变化趋势基本

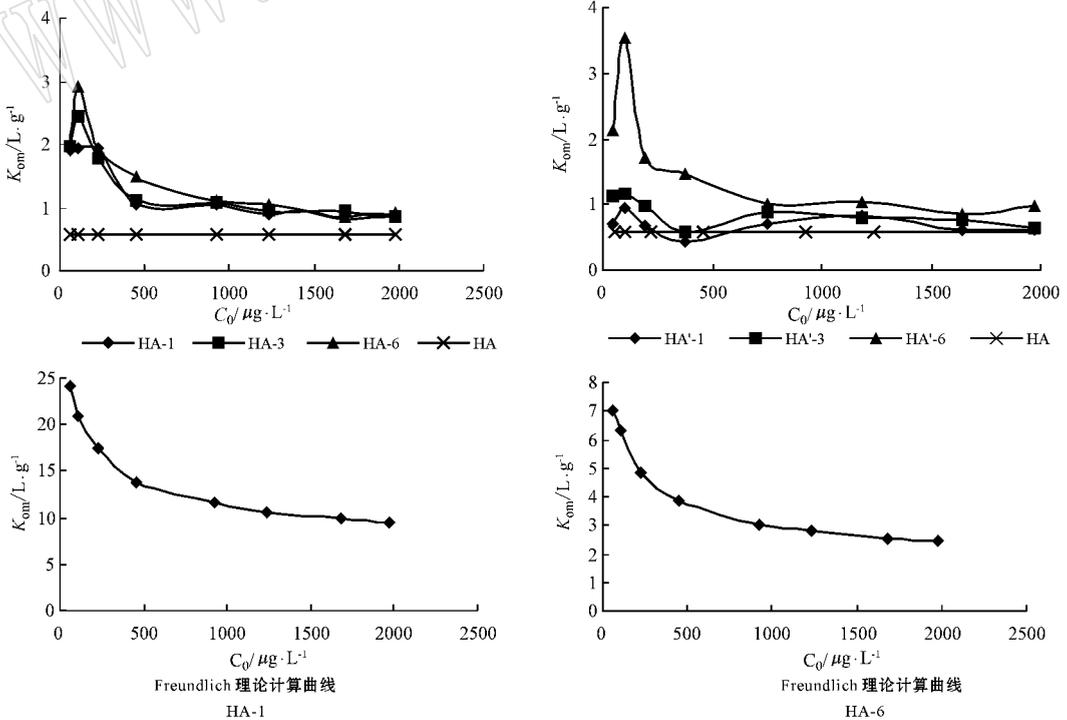


图 6 有机-矿物质复合体和混合体中 TCE 的  $K_{om}$  值与初始浓度的关系

Fig. 6 Relationship between  $K_{om}$  and  $C_0$  to model samples

一致。对于有机-矿物质混合物而言,当有机质含量一定时, $K_{om}$ 值随 TCE 浓度的变化并不明显,而随着有机质含量的增加, $K_{om}$ 值随 TCE 浓度的变化趋势与有机-矿物质复合体所表现出来的现象基本一致。说明 TCE 溶液初始浓度的高低在一定程度上也会影响固相介质对有机污染物的吸附能力。

分析其原因,蒙脱石本身具有较大比表面积,与有机质结合后复合体界面疏水性增强,增强其吸附能力,同时蒙脱石部分表面被有机质覆盖,靠近蒙脱石表面的有机质则可能由于相互作用而影响到吸附介质的  $K_{om}$  值。在 TCE 初始液相浓度较低和有机-矿物质复合体中有机质含量一定的条件下,复合体在对 TCE 的吸附过程中存在矿物质与有机质的竞争作用,有机质对 TCE 的亲水性表现增强, $K_{om}$  值较大。随着初始液相浓度的升高,固相介质对 TCE 的吸附以分配作用为主 (Chiou *et al.*, 2000), 此时竞争作用逐渐减弱,可以忽略 TCE 浓度对二者的影响,因此  $K_{om}$  值趋于稳定。Chiou 和 Kile (1998) 在研究不同液相溶质浓度与溶解度之间的比值 ( $C_e/S_w$ ) 对极性与非极性有机污染物的吸附影响中发现, $C_e/S_w$  值较低时非线性吸附较明显, $C_e/S_w$  值较高时则表现出线性吸附,表明了竞争吸附的存在。在不同初始液相浓度下,有机-矿物质复合体与混合物对 TCE 的吸附表现出不同的吸附现象,进一步证实了有机质和无机矿物之间的相互作用会在一定程度上影响到整个固相介质的吸附行为 (张坤峰等, 2001; 张晶等, 2010; 韩璐等, 2011), 这对于研究有机碳含量、有机质与矿物质之间的相互作用及有机污染物浓度对预测  $K_{om}$  值具有十分重要的意义。

### 3 结论

(1) 有机-矿物质复合体对 TCE 吸附的宏观表现,可以认为是由蒙脱石和腐植酸两种吸附域间吸附叠加的结果,当蒙脱石对 TCE 的吸附贡献不容忽视时,TCE 的  $K_{om}$  值应采用平衡时腐植酸吸附域上实际吸附溶质浓度来计算。

(2) 蒙脱石与腐植酸结合形成有机-矿物质复合体后  $K_{om}$  值明显大于源腐植酸,随着  $C/M$  值的增加,有机-矿物质复合体对 TCE 进行吸附过程中  $K_{om}$  值较稳定,有机-矿物质混合物中  $K_{om}$  值则随着  $C/M$  值的增加变化较大,分析原因可能是随着  $C/M$  值的增加有机-矿物质复合体中有机质在蒙脱

石表面表现出厚度上的增加而结构性质趋于稳定,混合物中腐植酸与蒙脱石仅仅是简单的混合在一起,有机质部分稳定性相对较弱。

(3) TCE 溶液初始浓度的高低也会影响模拟土样有机-矿物质复合体中不同吸附域对 TCE 的吸附能力,初始浓度较低时对模拟土样的影响较大,随着初始浓度的增大这种影响逐渐减弱。在  $C/M$  值一定的条件下, $K_{om}$  值在低浓度段较高且随着初始浓度的增加而减小,而在高浓度段  $K_{om}$  值则基本趋于稳定,此时 TCE 初始浓度对有机-矿物质复合体的影响可以忽略。

### References

- Arnarson T S and Keil R G. 2001. Organic-mineral interactions in marine sediments studied using density fractionation and X-ray photoelectron spectroscopy [ J ]. *Organic Geochemistry*, 32 ( 12 ): 1 401~1 415.
- Cheng Nenglin. 2002. *Handbook of Solvents* [ M ]. Beijing: Beijing Chemical Industry Press, 2X in Chinese.
- Chiou C T, Kile D E and Rutherford D W. 2000. Sorption of selected organic compounds from water to a peat soil and its Humic-acid and Humic fractions: potential sources of the sorption nonlinearity [ J ]. *Environment Science and Technology*, 34 ( 7 ): 1 254~1 258.
- Chiou C T and Kile D E. 1998. Deviations from sorption linearity on soil of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations [ J ]. *Environment Science and Technology*, 32 ( 3 ): 338~343.
- Chiou C T, Porter P E and Schmedding D W. 1983. Partition equilibriums of nonionic organic compounds between soil organic matter and water [ J ]. *Environment Science and Technology*, 17 ( 4 ): 227~231.
- Chorover J and Amistadi M K. 2001. Reaction of forest floor organic matter at goethite, birnessite and smectite surfaces [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65 ( 1 ): 95~109.
- Conte P, Abbate C, Baglieri A, *et al.* 2011. Adsorption of dissolved organic matter on clay minerals as assessed by infra-red, CPMAS 13C NMR spectroscopy and low field T1 NMR relaxometry [ J ]. *Organic Geochemistry*, 42 ( 8 ): 972~977.
- Feng X, Simpson A J and Simpson M J. 2005. Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces [ J ]. *Organic Geochemistry*, 36 ( 11 ): 1 553~1 566.
- Gauthier T D, Seltz W R and Grant C L. 1987. Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene Koc value [ J ]. *Environment Science and Technology*, 21 ( 3 ): 243~248.
- Gunasekara A S, Simpson M J and Xing B. 2003. Identification and characterization of sorption domains in soil organic matter using structurally modified humic acids [ J ]. *Environment Science and*

- Technology, 37(5): 852~858.
- Han Lu, He Jiangtao, Zhang Jing, *et al.* 2011. Laboratory study of the impact of model soil organic carbon content and mineral matter on TCE sorption behaviors[ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(6): 1118~1124( in Chinese with English abstract ).
- Johnson M D, Huang W and Weber W J. 2001. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediment[ J ]. 13. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria[ J ]. *Environment Science and Technology*, 35(8): 1680~1687.
- Karickhoff S M, Brown D S and Scott T A. 1979. Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments[ J ]. *Water Reserach*, 13(3): 241~248.
- Kleber K, Sollins P and Sutton R. 2007. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: Self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces[ J ]. *Biogeochemistry*, 85(1): 9~24.
- Lahlou M, Harms H, Springael D, *et al.* 2000. Influence of soil components on the transport of polycyclic aromatic hydrocarbon-degrading bacteria through saturated porous media[ J ]. *Environment Science and Technology*, 34(17): 3649~3656.
- Leone P, Negre M, Gennari M, *et al.* 2002. Adsorption of imidazolone herbicides on smectite-humic acid and smectite-ferrihydrite associations[ J ]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 50(2): 291~298.
- Li Tao, Wu Pingxiao and Chen Quqiang. 2010. Sorption of phenanthrene on a montmorillonite/DOM( dissolved organic matter ) complex[ J ]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 30(2): 383~389( in Chinese with English abstract ).
- Liu Fei, Liu Mingliang and He Jiangtao. 2007. The adsorption of trichlorinated hydrocarbon in the unsaturated zone[ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 26(6): 549~552( in Chinese with English abstract ).
- Ni Jinzhi, Luo Yongming, Wei Ran, *et al.* 2008. Sorption and desorption of phenanthrene by organo-mineral complexes with different bridge cations[ J ]. *Environmental Science*, 29(12): 3531~3535( in Chinese with English abstract ).
- Pan B, Xing B, Tao S, *et al.* 2007. Effect of physical forms of soil organic matter on phenanthrene sorption[ J ]. *Science Direct*, 68(7): 1262~1269.
- Ransom B, Kim D, Kastner M, *et al.* 1998. Organic matter preservation on continental slopes: Importance of mineralogy and surface area[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(8): 1329~1345.
- Wang K and Xing B. 2005. Structural and sorption characteristics of adsorbed humic acid on clay minerals[ J ]. *Journal of Environmental Quality*, 34(1): 342~349.
- Weber W J, McGinley P M and Katz L E. 1992. A distributed reactivity model for sorption by soil and sediments[ J ]. *Environment Science and Technology*, 26(10): 1955~1962.
- Xiong Yi and Chen Jiafang. 1990. *Soil Colloids - Properties of Soil Colloid*[ M ]. Beijing: Science Press, 487~513( in Chinese ).
- Xu Jianmin, Sai Fu and Yuan Keneng. 1999. Studies on organo-mineral complexes in soil IV. Characteristics in calcium-bound and ironaluminum-bound organo-mineral complexes in soil[ J ]. *Acta Pedologica Sinica*, 36(2): 168~177( in Chinese with English abstract ).
- Yang Y, Shu L, Wang X, *et al.* 2011. Impact of De-Ashing humic acid and humin on organic matter structural properties and sorption mechanisms of phenanthrene[ J ]. *Environment Science and Technology*, 45(9): 3996~4002.
- Zhang Jing, He Jiangtao, Qu Xueyan, *et al.* 2010. The influence of soil constitution on the sorption of trichloroethylene in the vadose zone[ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 29(4): 439~444( in Chinese with English abstract ).
- Zhang Kunfeng, Li Jufeng, He Jiangtao, *et al.* 2011. The adsorption behavior of trichloroethylene in simulation organo-mineral complexes[ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 30(6): 1099~1104( in Chinese with English abstract ).

## 附中文参考文献

- 程能林. 2002. *溶剂手册*[ M ]. 北京: 北京化学工业出版社, 22.
- 韩璐, 何江涛, 张晶, 等. 2011. 模拟土样有机碳和矿物质 TCE 的吸附贡献的实验研究[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 30(6): 1118~1124.
- 李涛, 吴平霄, 陈秋强. 2010. 蒙脱土/DOM 复合体对菲在吸附[ J ]. *环境科学学报*, 30(2): 383~389.
- 刘菲, 刘明亮, 何江涛. 2007. 包气带对三氯乙烯在吸附行为研究[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 26(6): 549~552.
- 倪进治, 骆永明, 魏然, 等. 2008. 不同离子桥键在有机矿质复合体对菲在吸附-解吸研究[ J ]. *环境科学*, 29(12): 3531~3535.
- 熊毅, 陈家坊. 1990. *土壤胶体(第三册)-土壤胶体的性质*[ M ]. 北京: 科学出版社, 487~513.
- 徐建民, 赛夫, 袁可能. 1999. 土壤有机矿质复合体研究 IV. 钙键复合体和铁铝键复合体中腐植酸的性状特征[ J ]. *土壤学报*, 36(2): 168~177.
- 张晶, 何江涛, 曲雪妍, 等. 2010. 包气带土壤组成对三氯乙烯的吸附影响研究[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 29(4): 439~444.
- 张坤峰, 李巨峰, 何江涛, 等. 2011. 三氯乙烯在模拟有机-矿质复合体中的吸附行为研究[ J ]. *岩石矿物学杂志*, 30(6): 1099~1104.