

环境科学

(HUANJING KEXUE)

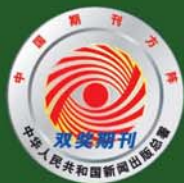
ENVIRONMENTAL SCIENCE

第37卷 第6期

Vol.37 No.6

2016

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

双级虚拟撞击采样器应用于固定污染源 PM₁₀ 和 PM_{2.5} 排放测量 蒋靖坤, 邓建国, 李振, 马子珍, 周伟, 张强, 段雷, 郝吉明 (2003)

黄山夏季气溶胶吸湿性及与化学组分闭合 陈卉, 杨素英, 李艳伟, 银燕, 张泽锋, 于兴娜, 康娜, 严殊祺, 夏航 (2008)

沈阳大气气溶胶中水溶性无机离子的观测研究 苗红妍, 温天雪, 王璐, 徐慧 (2017)

南京夏秋季节大气干沉降水溶性离子特征及来源分析 秦阳, 朱彬, 邹嘉南, 庞博 (2025)

太原市大气颗粒物粒径和水溶性离子分布特征 曹润芳, 闫雨龙, 郭利利, 郭文帝, 何秋生, 王新明 (2034)

2014 年北京市城区臭氧超标日浓度特征及与气象条件的关系 程念亮, 李云婷, 张大伟, 陈添, 王欣, 邹宁, 陈晨, 孟凡 (2041)

机动车尾气烟尘中烷烃和有机酸的组成 袁佳雯, 刘刚, 李久海, 徐慧 (2052)

DOC/CCRT 老化对柴油公交车气态物排放特性的影响 楼狄明, 贺南, 谭丕强, 胡志远 (2059)

紫外辐照改性生物炭对 VOCs 的动态吸附 李桥, 雍毅, 丁文川, 侯江, 高屿涛, 曾晓岚 (2065)

三峡库区内陆腹地典型水库型湖泊中 DOM 吸收光谱特征 江韬, 卢松, 王齐磊, 白薇扬, 张成, 王定勇, 梁俭 (2073)

三峡库区典型农业小流域水体中溶解性有机质的光谱特征 王齐磊, 江韬, 赵铮, 梁俭, 木志坚, 魏世强, 陈雪霜 (2082)

高分辨率降水氧同位素变化及洞穴水响应: 以河南鸡冠洞为例 孙喆, 杨琰, 张萍, 刘肖, 梁沙, 张娜, 聂旭东, 梁胜利, 李建仓, 凌新有, 张志钦 (2093)

不同雨强条件下河流水质对流域土地利用类型与格局空间响应 季香, 刘红玉, 李玉凤, 皋鹏飞, 孙一鸣, 李玉玲 (2101)

丹江口水库沉积物重金属背景值的确定及潜在生态风险评估 赵丽, 王雯雯, 姜霞, 王书航, 李佳璐, 陈俊伊 (2113)

滴水湖及其环湖水系沉积物、土壤中多氯联苯的空间分布特征及风险评价 王薛平, 黄星, 毕春娟, 贾晋璞, 郭雪, 陈振楼 (2121)

粤桂水源地有机氯农药的污染特征及生态风险 阳宇翔, 刘昕宇, 詹志薇, 解启来, 汤嘉骏, 欧阳培毓, 陈镇新, 徐晨 (2131)

鄱阳湖浮游植物叶绿素 a 及营养盐浓度对水位波动的响应 刘霞, 刘宝贵, 陈宇炜, 高俊峰 (2141)

周期性的温度扰动对藻类群落结构演替的影响 贡丹丹, 刘德富, 张佳磊, 杨正健, 朱晓明, 谭纤茹 (2149)

溴酸盐对普通小球藻的生长以及生理特性的影响 王执伟, 刘冬梅, 张文娟, 崔福义 (2158)

微囊藻水华对水体中氮转化及微生物的影响 李洁, 张思凡, 肖琳 (2164)

城市污染河道沉积物碳氮赋存对有机质分解的影响 唐千, 刘波, 王文林, 邢鹏, 袁婧雯, 嵇玮, 沈晓宇, 季家乐 (2171)

两亲性共聚物共混 PVDF 超滤膜的界面性质与抗蛋白质污染的研究 孟晓荣, 鲁冰雪, 付东会, 辛晓强, 唐卫婷 (2179)

巯基改性海泡石吸附水中的 Hg(II) 谢婧如, 陈本寿, 张进忠, 刘江 (2187)

改性芦苇生物炭对水中低浓度磷的吸附特征 唐登勇, 黄越, 胥瑞晨, 胡洁丽, 张聪 (2195)

UiO-66 对废水中二氯苯氧乙酸的吸附特性 任天昊, 杨智临, 郭琳, 陈海, 杨琦 (2202)

对硝基苯酚在高炉水淬渣上的吸附机制及表面形研究 王哲, 黄国和, 安春江, 陈莉荣, 张思思 (2211)

高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性 牛鹏举, 魏世勇, 方敦, 但悠梦 (2220)

硫铁比对再生水深度脱氮除磷的影响 周彦卿, 郝瑞霞, 王珍, 朱晓霞, 万京京 (2229)

单质硫颗粒尺寸及反应器类型对硫自养反硝化反应器启动的影响 马航, 朱强, 朱亮, 李祥, 黄勇, 魏凡凯, 杨朋兵 (2235)

钛盐混凝剂调理对活性污泥絮体理化性质的影响作用机制 王彩霞, 张伟军, 王东升, 王庆飞, 喻德忠 (2243)

城市污水管网中产甲烷菌的分布特性规律 孙光溪, 金鹏康, 宋吉娜, 王先宝, 杨柯瑶 (2252)

低 DO 下 AGS-SBR 处理低 COD/N 生活污水长期运行特征及种群分析 信欣, 管蕾, 姚艺朵, 羊依金, 郭俊元, 程庆锋 (2259)

微丝菌 (*Microthrix parvicella*) 原位荧光杂交 (FISH) 定量过程的条件优化 王润芳, 张红, 王琴, 王娟, 顾剑, 齐嵘, 杨敏 (2266)

基于高通量测序解析碳化温度对麻杆电极微生物群落影响 吴义诚, 贺光华, 郑越, 陈水亮, 王泽杰, 赵峰 (2271)

1 株高效去除氨氮的红假单胞菌的分离鉴定及特性 黄雪娇, 杨冲, 倪九派, 李振刚 (2276)

长期保护性耕作制度下紫色土剖面无机磷变化特征 韩晓飞, 高明, 谢德体, 王子芳 (2284)

有机物料对两种紫色土氮素矿化的影响 张名蒙, 卢吉文, 赵秀兰 (2291)

生物质炭和秸秆配合施用对土壤有机碳转化的影响 张婷, 王旭东, 逢萌雯, 刘思新, 白如霞, 黎妮, 王钰莹 (2298)

多元统计与铅同位素示踪解析旱地垂直剖面土壤中重金属来源 孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 苏光明, 王晓明 (2304)

苏南某镇土壤重金属污染的景观格局特征 陈昕, 潘剑君, 王文勇, 李炳亚 (2313)

河南洛阳市不同功能区土壤重金属污染特征及评价 刘亚纳, 朱书法, 魏学锋, 苗娟, 周鸣, 关凤杰 (2322)

杭州蔬菜基地重金属污染及风险评价 龚丹丹, 朱维琴, 顾燕青, 李淑英, 加那提·吐尼克 (2329)

土壤溶解性有机质荧光特征及其与铜的络合能力 田雨, 王学东, 陈潇霖, 华珞 (2338)

添加稳定剂对尾矿土中砷形态及转换机制的影响 陈志良, 赵述华, 钟松雄, 桑燕鸿, 蒋晓璐, 戴玉, 王欣 (2345)

应用 SHIME 模型研究肠道微生物对土壤中镉、铬、镍生物可给性的影响 尹乃毅, 都慧丽, 张震南, 蔡晓琳, 李泽烽, 孙国新, 崔岩山 (2353)

不同基因型杨树的光合特征与臭氧剂量的响应关系 辛月, 高峰, 冯兆忠 (2359)

芘胁迫对 5 种羊茅属植物根系分泌的几类低分子量有机物的影响 潘声旺, 袁馨, 刘灿, 李亚闾, 杨婷, 唐海云, 黄方玉 (2368)

维管束植物樟树和马尾松叶组织氮、硫含量指示贵阳地区大气氮、硫沉降的空间变化 徐宇, 肖化云, 郑能建, 张忠义, 瞿玲露, 赵晶晶 (2376)

苏北潮滩温室气体排放的时空变化及影响因素 许鑫王豪, 邹欣庆, 刘晶茹 (2383)

g-C₃N₄/Bi₂S₃ 复合物的制备及可见光催化降解 MO 张志贝, 李小明, 陈飞, 杨麒, 钟宇, 徐秋翔, 杨伟强, 李志军, 陈寻峰, 谢伟强 (2393)

海南省淘汰落后产能政策的污染物协同减排效应评价 耿静, 任丙南, 吕永龙, 王铁宇 (2401)

《环境科学》征订启事(2130) 《环境科学》征稿简则(2251) 信息(2178,2344)

高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的吸附特性

牛鹏举¹, 魏世勇^{1,2*}, 方敦¹, 但悠梦¹

(1. 湖北民族学院化学与环境工程学院, 恩施 445000; 2. 湖北民族学院生物资源保护与利用湖北省重点实验室, 恩施 445000)

摘要: 研究了高岭石、针铁矿及其混合物(KGM)和复合物(KGC)的表面性质及吸附胡敏酸的特性. 结果表明, 4种物质的比表面积(SSA)表现为针铁矿 > KGC > KGM > 高岭石, KGM的SSA接近两种纯物质的平均值, 而KGC的SSA明显升高. 高岭石、针铁矿、KGM和KGC的等电点(IEP)分别为3.2、7.9、6.1和6.7; 初始pH=5.0时, 其表面Zeta电位分别为-13.9、38.2、14.3和19.7 mV. 4种样品对胡敏酸的动力学吸附过程适合用准二级动力学模型描述, 表明化学吸附是主要作用机制. 一、二位Langmuir模型可较好地拟合等温吸附数据(R^2 为0.962~0.993), 其中二位Langmuir模型对KGM和KGC吸附数据的拟合度 R^2 分别为0.989和0.993; Freundlich模型对等温吸附数据的拟合度较低, 但两种二元体的拟合度高于两种纯物质. 初始pH=5.0时, 高岭石、针铁矿、KGM和KGC对胡敏酸的吸附容量(q_{\max})分别为6.02、61.83、35.13和42.10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$; 两种二元体的 q_{\max} 都高于两种纯物质 q_{\max} 的平均值, 其中KGC的 q_{\max} 明显升高. 热力学参数表明, 4种样品对胡敏酸的吸附均属于吸热反应, 其中高岭石的吸附为非自发过程, 其余样品的吸附为自发过程.

关键词: 高岭石-针铁矿混合物; 高岭石-针铁矿复合物; 表面性质; 吸附; 胡敏酸

中图分类号: O614.81; S153.6; P578.4 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2016)06-2220-09 DOI: 10.13227/j.hjxx.2016.06.027

Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite

NIU Peng-ju¹, WEI Shi-yong^{1,2*}, FANG Dun¹, DAN You-meng¹

(1. Department of Chemistry and Environmental Engineering, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China; 2. Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province, Hubei University for Nationalities, Enshi 445000, China)

Abstract: In this study, the binary systems of kaolinite-goethite mixture (KGM) and kaolinite-goethite complex (KGC) were prepared by different methods, and the surface properties and humic acid adsorption of the samples were investigated. Results showed that the specific surface area (SSA) of the samples followed the order of goethite > KGC > KGM > kaolinite, and the SSAs increased significantly for KGC while slightly for KGM when compared to the average value of kaolinite and goethite. The isoelectric point (IEP) of kaolinite, goethite, KGM and KGC appeared around 3.2, 7.9, 6.1 and 6.7, and the Zeta potential at pH 5.0 was -13.9, 38.2, 14.3 and 19.7 mV, respectively. The adsorption kinetic data for humic acid were well fitted using the pseudo-second-order kinetic models, suggesting that chemisorption was important in the adsorption process. Both one-site and two-site Langmuir models were suitable to describe the isotherm adsorption data (R^2 0.962-0.993), and the correlation coefficients of two-site model for the binary systems were relatively higher ($R^2 > 0.989$). The R^2 values of Freundlich model fitting the adsorption data were low for the four samples, especially for the two pure samples. This indicated that the adsorption with various sites and mono-layer model was important in adsorbing humic acid onto the binary systems. At the initial pH of 5.0, the adsorption capacity (q_{\max}) of kaolinite, goethite, KGM and KGC was 6.02, 61.83, 35.13 and 42.10 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. The q_{\max} values of KGC and KGM increased to different extents when compared to the average of kaolinite and goethite. Thermodynamic parameters indicated that the adsorption of humic acid were endothermic for the four samples and non-spontaneous for kaolinite while spontaneous for the other samples.

Key words: kaolinite-goethite mixture; kaolinite-goethite complex; surface properties; adsorption; humic acid

腐殖质是土壤有机质的主体, 胡敏酸通常占土壤腐殖质总量的50%左右^[1,2]. 腐殖质结构中含羧基、羟基、羰基、醌基等官能团, 常表现出表面负电荷量高、粘结性能及络合能力强等特性, 对土壤的物理性状、肥力特征、环境功能等有重要影响^[2~5]. 土壤中黏粒矿物可与腐殖质发生多种作用, 其中界面吸附最为常见^[3~8]. 黏粒矿物与腐殖质之间的相互作用, 可改变土壤胶体的表面特性, 进而影响土壤

的结构和理化性质^[3,5,7,9]. 腐殖质包被于黏粒矿物表面, 可影响矿物表面的活性位、电化学等理化特

收稿日期: 2015-12-01; 修订日期: 2016-02-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(41261060, 41561053); 生物资源保护与利用湖北省重点实验室开放基金项目(PKLHB1315); 湖北省高校优势特色学科群建设计划资助项目(鄂学位[2015]5号)

作者简介: 牛鹏举(1991~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为土壤化学与环境, E-mail: niupj1986@126.com

* 通讯联系人, E-mail: weishiyong2007@126.com

性;黏粒矿物通过表面吸附、表面沉淀、表面催化等作用,影响腐殖质在土壤中的固液分配、迁移转化和环境效应^[3,5-8,10-13]。因此,研究黏粒矿物对胡敏酸的吸附特性,可深入认识土壤重要固相组分的地球化学行为,有助于理解土壤胶体表面的吸附/解吸、溶解/沉淀、氧化还原、配合作用等物理化学过程,这在农业生产、土壤环境等领域都有重要意义。

高岭石广泛分布于各类土壤中,是红壤、砖红壤的主要黏土矿物^[14-17]。自然环境中高岭石矿物颗粒较大,比表面积一般在 $7 \sim 30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$;表面功能团主要为铝羟基 ($\equiv \text{Al}-\text{OH}$)、硅羟基 ($\equiv \text{Si}-\text{OH}$)和 Lewis 酸点位,其中 $\equiv \text{Al}-\text{OH}$ 是较活跃的表面位点;等电点 (IEP) 一般在 pH 3 ~ 5 间,土壤中高岭石表面通常带一定量的可变负电荷^[15-19]。氧化铁是土壤中重要的活性氧化物,对土壤的结构和性质有显著影响。针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$) 是土壤中最常见的晶质氧化铁,它具有颗粒细小、比表面积大、吸附能力强等特性^[14,20-22]。针铁矿表面功能团主要是两性铁羟基 ($\equiv \text{Fe}-\text{OH}$) 和边缘不饱和的铁原子,其 IEP 通常在 pH 6.5 ~ 10 间,表面羟基密度、电荷特性等理化性质与其形成条件、相伴离子等因素有关^[20,21,23,24]。土壤中黏土矿物和氧化铁常彼此共存、相伴而生,相互胶结形成不同的复合体系。有研究表明,氧化铁与黏土矿物间的胶结作用可改变矿物表面的物理化学特性,从而影响土壤中营养元素、有机质和环境污染物的迁移转化过程^[25-33]。

目前高岭石和针铁矿作为单一纯物质与腐殖质的作用特性已有较多报道^[3-8,12,34-37],但复合矿物体系与腐殖质相互作用的研究却较少。土壤中有些氧化铁与黏土矿物之间的胶结作用弱,它们只是处于共存的状态;但有些氧化铁与黏土矿物相伴而生,形成包被效果明显的复合物^[9,18,28,29]。根据土壤中黏土矿物和氧化铁的共存状况,本研究采用不同的技术路线制备了两种高岭石-针铁矿二元体:一是用已合成的高结晶态针铁矿与高岭石在悬浮液中搅拌混合,获得高岭石-针铁矿混合物 (KGM);二是在高岭石悬浮液中加入 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} 盐溶液,调节其 pH 后在一定温度下老化,形成弱晶质针铁矿与高岭石的复合物 (KGC)。然后,以对比的方式研究了高岭石、针铁矿以及两种二元体的基本性质和对胡敏酸的吸附特性。这些研究有助于深入理解土壤中不同赋存形态的矿物质与腐殖质的作用过程,以期农业、环境等领域提供有价值的基础信息。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

本研究中所用化学试剂均为分析纯 (AR),蒸馏水和超纯水均由艾科浦超纯水系统仪器制备。高岭石购于广东茂名高岭土有限公司,根据沉降虹吸法提取粒径小于 $2 \mu\text{m}$ 的黏粒。将高岭石黏粒制备成钠质胶体,超纯水洗涤至上清液电导率小于 $6 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 后, 50°C 烘干、碾磨过 100 目筛、保存于干燥器。腐殖质 (H16752) 购于 Sigma-aldrich 公司,根据 Vermeer 等^[34]推荐的方法分离、提纯胡敏酸。用超纯水分散洗涤胡敏酸沉淀物 3 次,然后将胡敏酸用少量的超纯水搅拌成悬液,装入透析袋 (M_w 8 000 ~ 14 000, USA) 中进行透析,直至透析袋外的渗滤液电导率小于 $6 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,将透析袋中样品于 50°C 烘干,保存于干燥器。

1.2 样品制备

针铁矿的制备:将 100 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液移入 1 L 塑料烧杯中,搅拌条件下滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液至 pH = 6.0,加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 溶液 6 mL。10 min 后用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液将体系的 pH 调回至 6.0,用超纯水定容至 1 L,封闭塑料烧杯, 55°C 条件下老化 5 d。离心悬浮液,用超纯水清洗至电导小于 $6 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。样品 50°C 烘干,碾磨过 100 目筛,保存于干燥器。针铁矿-高岭石混合物 (KGM) 的制备:取高岭石和针铁矿粉末样品各 1.0 g 于 100 mL 塑料烧杯中,加入 50 mL 蒸馏水,超声分散后用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 或 HCl 溶液将悬浮液 pH 调至 6.0,定容至 200 mL,磁力搅拌 2 d,然后静置 30 d。其余步骤参照针铁矿的制备方法。针铁矿-高岭石复合物 (KGC) 的制备:取 8.0 g 高岭石粉样于 1 L 塑料烧杯中,加入 100 mL 蒸馏水,搅拌均匀后超声波分散 30 min。磁力搅拌条件下,向悬浮液中加入 100 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液 (针铁矿的理论产量和高岭石的质量比为 1:1)。向体系中滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液至 pH = 6.0,然后加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_2 溶液 6 mL。产物在 55°C 老化 5 d 并室温静置 30 d。其余步骤参照针铁矿的制备方法。上述有 Fe (II) 的反应体系均在氮气保护下进行。

1.3 样品分析

用体积比为 2:1 的 HNO_3 (95%) 和 HF (40%) 溶液溶解粉末样品, $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速下离心 20 min,然后用 ICP 测定仪 (Vista-MPX ICP-OES) 测定上清液中 Fe 的含量,并计算粉末样品的含铁量,基于

化学组成 FeOOH 换算样品中针铁矿含量. 比表面积分析在 Quantachrome Autosorb-1 型全自动比表面积分析仪上进行, 样品 80℃ 脱气处理约 4 h, 然后在 77 K 条件下进行 N₂ 等温吸附实验. 根据多点 BET 方法计算样品的比表面积. 样品表面电位用 Zeta 电位及纳米粒度仪 (ZETAPALS) 测定, 称取 7 份 0.01 g 的供试样品, 加入 15 mL 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液, 超声分散后, 24 h 内用 0.01 mol·L⁻¹ KOH 和 HCl 溶液反复将样品悬浮液的 pH 值分别调至 3、4、5、6、7、8、9 左右, 用 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液定容至 20 mL, 再次超声分散后取 2 mL 悬液测定其 Zeta 电位.

1.4 吸附实验

储备液制备: 称取 2 g 矿物样品于 1 L 塑料烧杯中, 加入 200 mL 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液, 超声分散后用 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液将悬浮液体积调至 800 mL, 搅拌条件下用 0.01 mol·L⁻¹ KOH 或 HCl 溶液将悬浮液的 pH 值调至 5.0, 然后用 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液定容至 1 L, 获得 2 g·L⁻¹ 矿物样品悬浮液. 称取 1 g 胡敏酸样品于 1 L 塑料烧杯中, 加入 200 mL 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液, 超声分散后用 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液将悬浮液体积调至 800 mL, 搅拌条件下用 0.01 mol·L⁻¹ KOH 溶液将悬浮液的 pH 值调至 9.0, 使胡敏酸充分溶解, 然后用 0.01 mol·L⁻¹ HCl 溶液将其 pH 调至 5.0 (HCl 溶液必须缓慢滴加以防止胡敏酸沉淀), 总体积定容至 1 L, 获得 1 g·L⁻¹ 的胡敏酸溶液.

吸附动力学实验: 取 100 mL、2 g·L⁻¹ 的矿物悬浮液于 500 mL 烧杯中, 搅拌条件下加入 100 mL、200 mg·L⁻¹ 的胡敏酸溶液. 反应体系中矿物样品浓度为 1 g·L⁻¹, 胡敏酸初始浓度为 100 mg·L⁻¹. 在设定的时间定期取样, 立即在 10 000 r·min⁻¹ 的转速下离心分离, 取上清液, 用 TOC 测定仪测定可溶性碳的浓度. 根据吸附前后碳浓度之差计算矿物样品对胡敏酸的吸附量, 实验设置重复 3 次取平均值.

等温吸附实验: 取若干份 2 g·L⁻¹ 的矿物悬浮液 10 mL 注入 50 mL 离心管中, 加入不同体积的胡敏酸溶液, 用 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液调至总体积为 20 mL, 使悬浮液中矿物样品浓度均为 1 g·L⁻¹, 胡敏酸初始浓度依次为 2、5、10、20、30、50、100、200、300、500 mg·L⁻¹. 在 25℃、转速 250 r·min⁻¹ 条件下振荡 24 h. 其余步骤参照吸附动力学实验.

热力学吸附实验: 取若干份 2 g·L⁻¹ 的矿物悬浮液 10 mL 注入 50 mL 离心管中, 加入 5 mL、200

mg·L⁻¹ 的胡敏酸溶液, 用 0.01 mol·L⁻¹ KCl 溶液调至总体积为 20 mL, 使悬浮液中矿物样品浓度均为 1 g·L⁻¹, 胡敏酸初始浓度均为 50 mg·L⁻¹. 在设定温度 (分别为 10、20、30 和 40℃)、转速 250 r·min⁻¹ 条件下振荡 24 h. 其余步骤参照吸附动力学实验.

2 结果与讨论

2.1 样品分析

高岭石-针铁矿混合物 (KGM) 和复合物 (KGC) 粉末样品中针铁矿所占的质量分数分别为 48.7% 和 46.4%. 可见, 两种二元体中针铁矿的含量都接近 50%, 在 KGC 中的含量略低于 KGM. 高岭石、针铁矿、KGM 和 KGC 的比表面积分别为 16.62、51.24、34.15 和 39.57 m²·g⁻¹. 高岭石和针铁矿两种纯物质的比表面积符合已有报道数据^[10,15,19,27]. KGM 的比表面积接近两种纯物质的平均值, 表明 KGM 中高岭石与针铁矿之间的交互作用没有明显改变矿物表面的孔隙特性. KGC 的比表面积略高于 KGM, 其主要原因可能有: ①高岭石能够显著抑制晶质氧化铁的形成, 在高岭石存在条件下形成的针铁矿为弱晶态, 具有更小的颗粒尺寸和更大的比表面积^[20,29,32]; ②在 KGC 形成过程中, 聚合羟基铁离子及纳米氧化铁粒子可填充高岭石矿物中的部分孔隙而形成更小孔隙, 致使比表面积增大^[29,31~33].

样品的表面 Zeta 电位与 pH 的关系曲线见图 1. 高岭石、针铁矿、KGM 和 KGC 的等电点 (IEP) 分别为 3.2、7.9、6.1 和 6.7. 高岭石和针铁矿两种纯物质的 IEP 与已有报道数据较一致^[15,17,20,21], KGM 和 KGC 的 IEP 介于两种纯物质的 IEP 间, 但都高于其平均值. 这主要是由于在二元体中一定量针铁矿颗粒包被在高岭石表面, 致使二元体表面电化学特性更接近针铁矿^[18,25,29,32]. KGC 的 IEP 略高于 KGM, 这是因为 KGC 中有更多的针铁矿颗粒包被在高岭石表面^[29,32]. 在 pH 3~9 范围内, 4 种样品的表面 Zeta 电位都随 pH 升高而持续降低, 其中高岭石和针铁矿表面 Zeta 电位分别变化于 2.3~-39.1 mV 和 51.7~-21.5 mV, KGM 和 KGC 表面 Zeta 电位分别变化于 28.9~-29.2 mV 和 32.1~-31.5 mV. 矿物样品表面 Zeta 电位受 pH 的影响可归属于样品表面两性羟基的质子化和去质子化作用^[15,20,32]. 当体系 pH 升高, 样品表面羟基的质子化作用减弱、去质子化作用增强, 致使样品表面 Zeta 电位不断降低、逐渐由正变负. 样品的 Zeta 电位变

化幅度表明,4 种样品表面的羟基密度表现为针铁矿 > KGC > KGM > 高岭石。pH = 5.0 时,高岭石、针铁矿、KGM 和 KGC 的表面 Zeta 电位分别为 -13.9、38.2、14.3 和 19.7 mV。可见,pH = 5.0 时 4 种样品表面的电位状况明显不同,这对样品表面的吸附特性势必产生重要影响。

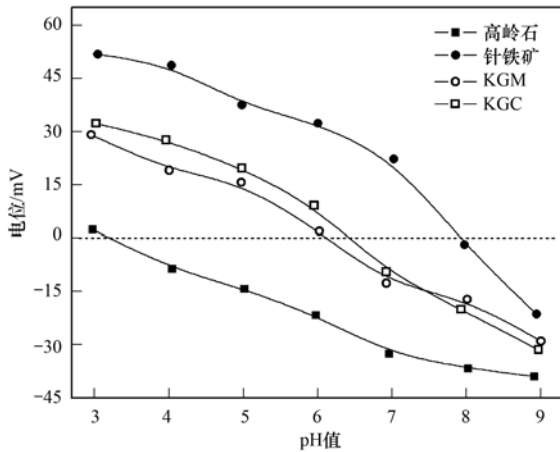


图 1 样品表面 Zeta 电位与 pH 的关系曲线

Fig. 1 The pH-Zeta potential curves of the samples

2.2 样品对胡敏酸的吸附动力学

反应时间对样品吸附胡敏酸的影响见图 2。在最初 30 min 内,吸附容量随时间延长而急剧升高;在 30 ~ 120 min 间,吸附容量随时间延长仍然不断升高;在 120 ~ 240 min 间,吸附容量随时间延长而升高的趋势逐渐变缓。吸附时间达 240 min 以后,吸附容量趋于平稳,达到吸附饱和状态。为了使吸附达到平衡状态,本研究中的等温平衡吸附实验设定吸附时间为 24 h。

选用准一级和二级动力学模型对样品吸附胡敏酸的动力学数据进行了拟合。两种模型的表达式分

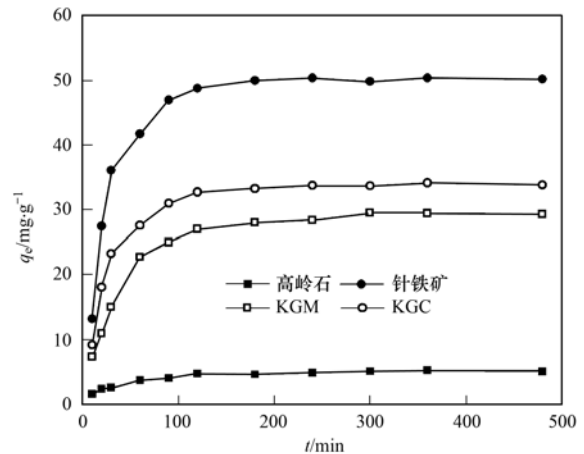


图 2 高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的动力学吸附曲线

Fig. 2 Adsorption kinetic data of humic acid by kaolinite, goethite, KGM and KGC

别见方程(1)和(2):

$$\lg(q_e - q_t) = \lg(q_e) - (k_1/2.303) \cdot t \quad (1)$$

$$t/q_t = 1/(k_2 \times q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (2)$$

式中, q_t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 表示反应时间 t (min) 时吸附剂对吸附质的吸附量; q_e ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 表示吸附达饱和时的平衡吸附量; k_1 (min^{-1}) 和 k_2 [$\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$] 分别为准一级和二级动力学平衡速率常数^[16,21,22,31,33]。

准一级和二级动力学模型对样品吸附胡敏酸的动力学数据拟合参数见表 1。准一级模型对 4 种样品的动力学吸附数据拟合度都较低 (R^2 为 0.799 ~ 0.868), 拟合平衡吸附量 q_e 都明显低于吸附趋于饱和时的实验数据。可见,样品对胡敏酸的动力学吸附过程不遵循准一级动力学反应机制。准二级模型可较好地拟合样品对胡敏酸的动力学吸附数据 ($R^2 > 0.998$), 4 种样品的拟合平衡吸附量 q_e 也接近其吸附饱和时的实验数据,表明准二级动力学模型可较好地描述 4 种样品对胡敏酸的动力学吸附过程。

表 1 供试样品吸附胡敏酸的动力学模型拟合参数

Table 1 Kinetic parameters of humic acid adsorption by the samples

样品	准一级动力学模型			准二级动力学模型		
	k_1/min^{-1}	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2	$k_2/\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1}$	$q_e/\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	R^2
高岭石	0.003 4	2.77	0.863	6.18	5.52	0.998
针铁矿	0.005 1	15.21	0.846	1.20	52.63	0.999
KGM	0.002 9	13.08	0.799	1.37	29.39	0.997
KGC	0.004 8	12.16	0.868	1.61	35.72	0.999

2.3 样品对胡敏酸的等温平衡吸附

图 3 为样品对胡敏酸的等温吸附曲线。当胡敏酸的平衡浓度相同时,不同样品对胡敏酸的吸附量表现为针铁矿 > KGC > KGM > 高岭石。4 种样品的吸附量随胡敏酸平衡浓度变化的趋势比较类似,当

胡敏酸的平衡浓度较低时 ($< 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 吸附量随胡敏酸平衡浓度的升高而明显增加; 胡敏酸的平衡浓度在 $100 \sim 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 范围时, 吸附量随胡敏酸平衡浓度的升高而缓慢增加; 当平衡浓度较高时 ($> 300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 样品的吸附量趋于稳定, 并逐渐

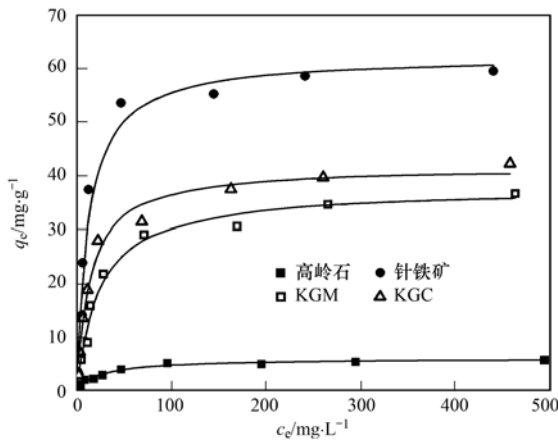


图3 高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的等温吸附曲线
Fig. 3 Adsorption isotherms of humic acid by kaolinite, goethite, KGM and KGC

达到吸附饱和状态。

选用一位 Langmuir、二位 Langmuir 和 Freundlich 吸附模型对等温吸附数据进行拟合。3 种模型的表达式分别见方程(3)~(5)：

$$q_e = q_{max} \cdot b \cdot c_e / (1 + b \cdot c_e) \quad (3)$$

$$q_e = q_1 \cdot b_1 \cdot c_e / (1 + b_1 \cdot c_e) + q_2 \cdot b_2 \cdot c_e / (1 + b_2 \cdot c_e) \quad (4)$$

$$q_e = k \cdot c_e^{1/n} \quad (5)$$

式中, q_e 表示单位质量吸附剂对吸附质的吸附量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), c_e 是吸附质的平衡浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$); 一位 Langmuir 模型中 q_{max} 表示最大吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), b 为与吸附结合能及亲和力相关的常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); 二位 Langmuir 模型中 q_1 和 q_2 分别表示高能量吸附位和低能量吸附位的吸附容量 ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), 总吸附容量 (q_t , $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 为 q_1 与 q_2 之和, b_1 和 b_2 分别为高能量吸附位和低能量吸附位的吸附亲和力常数 ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$); Freundlich 模型中 k 为与吸附容量有关的常数 ($\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$), n 为与吸附强度相关的经验系数^[13,22,31~33]。

3 种等温吸附模型对样品吸附胡敏酸的实验数据拟合结果见表 2。一位 Langmuir 模型拟合结果中, 针铁矿对胡敏酸的最大吸附量 q_{max} 约为高岭石

的 10 倍, KGM 的 q_{max} 略高于两纯物质 q_{max} 的平均值, KGC 的 q_{max} 明显高于两纯物质的平均值。4 种样品对胡敏酸的吸附亲和力常数 b 表现为针铁矿 > KGC > KGM > 高岭石, 这与它们的最大吸附容量大小关系一致。拟合相关系数 R^2 表明, 一位 Langmuir 模型可较好地拟合 4 种样品对胡敏酸的等温吸附数据 ($R^2 \geq 0.962$), 其中两种纯物质的拟合相关系数 $R^2 \geq 0.973$ 。

二位 Langmuir 模型拟合结果中, 高岭石总吸附容量 q_t 接近一位 Langmuir 模型拟合结果中的 q_{max} , 其余样品的 q_t 高于一位 Langmuir 模型拟合结果中的 q_{max} 。供试样品吸附胡敏酸时, 4 种样品表面高能量位的吸附容量与低能量位的吸附容量之比 (q_1/q_2) 在 0.80 ~ 1.57 间变化, 说明不同样品表面高、低能量位对吸附胡敏酸的贡献有一定差异。高岭石吸附胡敏酸时的 b_1/b_2 值较大, 说明表面高能量吸附位对胡敏酸的吸附亲和力强; 其余样品的 b_1/b_2 值在 1.00 ~ 1.40 间, 说明这些样品表面高、低能量位对胡敏酸的吸附亲和力比较接近。拟合相关系数 R^2 表明, 二位 Langmuir 模型可较好地描述样品对胡敏酸的等温吸附过程 ($R^2 \geq 0.973$), 其中两种二元体的拟合度更高 ($R^2 \geq 0.989$)。

Freundlich 模型拟合结果中, 不同样品的吸附容量常数 k 的相对大小与一位 Langmuir 模型拟合的最大吸附容量 q_{max} 一致。可见, 样品吸附胡敏酸时, Freundlich 吸附容量常数 k 值越高则意味着吸附容量越大。不同样品的 Freundlich 吸附强度系数 n 值在 3.25 ~ 3.78 范围内, 说明 4 种样品表面对胡敏酸的吸附强度比较接近。Freundlich 模型对 4 种样品等温吸附胡敏酸的拟合度都比较低 (R^2 为 0.854 ~ 0.958), 其中两种二元体的拟合相关系数 R^2 略高于两种纯物质。

2.4 样品对胡敏酸的吸附热力学

反应温度对样品吸附胡敏酸的影响见图 4。在 10 ~ 40℃ 范围内, 随着反应温度升高 4 种样品的吸附量均表现为增加趋势, 表明升高温度促进了胡敏

表 2 供试样品吸附胡敏酸的等温模型拟合参数

Table 2 Equilibrium isotherm parameters of humic acid adsorption by the samples

样品	一位 Langmuir 模型			二位 Langmuir 模型				Freundlich 模型		
	q_{max} / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	b / $\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$	R^2	q_t / $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	q_1/q_2	b_1/b_2	R^2	k / $\text{mg}^{1-(1/n)} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$	n	R^2
高岭石	6.02	0.039	0.982	6.06	0.80	44.69	0.973	1.23	3.33	0.903
针铁矿	61.83	0.120	0.969	63.81	0.89	1.00	0.974	13.68	3.78	0.854
KGM	35.13	0.057	0.962	38.46	1.40	1.02	0.989	6.16	3.25	0.958
KGC	42.10	0.072	0.969	49.43	1.57	1.40	0.993	8.98	3.73	0.941

酸与矿物样品表面的交互作用. 根据文献[13,16,22,31],物理吸附是一种快速作用过程,受温度影响较小;化学吸附作用明显受温度控制,温度升高往往可促进其作用过程. 可见,化学吸附是样品与胡敏酸相互作用的重要方式. 本研究的悬浮液吸附体系中,温度可影响吸附剂和吸附质的表面电位、活性官能团、溶解性等,从而影响矿物样品与胡敏酸的交互作用. 总体上,吸附量随温度升高而增加的现象可归属于样品表面吸附胡敏酸活性位的增加. 为了研究吸附过程的可能性,由方程(6)~(8)计算获得吸附热力学参数,包括标准自由能变(ΔG^0)、焓变(ΔH^0)和熵变(ΔS^0).

$$K_c = c_s/c_e \quad (6)$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_c \quad (7)$$

$$\ln K_c = \Delta S^0/R - \Delta H^0/RT \quad (8)$$

式中, c_s 表示平衡时吸附质的固相浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); c_e 表示平衡时吸附质的液相浓度($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$); R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$; T 表示吸附反应的温度(K); ΔS^0 、 ΔH^0 和 ΔG^0 分别表示吸附标准熵变、焓变和自由能变^[13,16,21,33].

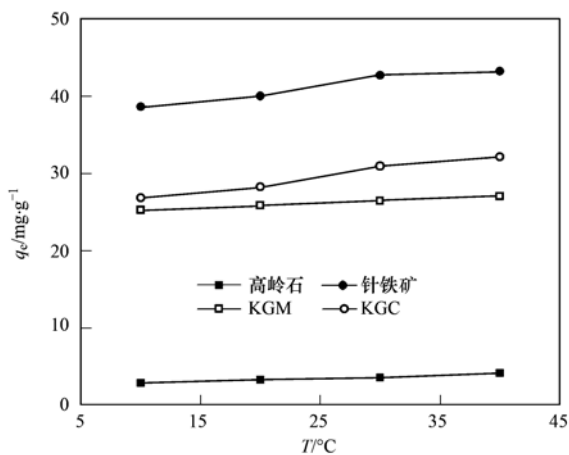


图4 高岭石、针铁矿及其二元体对胡敏酸的热力学吸附曲线

Fig. 4 Adsorption thermodynamic data of humic acid by kaolinite, goethite, KGM and KGC

方程(6)中 K_c 根据吸附数据计算获得,不同温度条件下的 ΔG^0 根据方程(7)计算. 根据方程(8)用 $\ln K_c$ 对 $1/T$ 作图(图略),其截距和斜率分别为 $\Delta S^0/R$ 和 $-\Delta H^0/R$. 样品吸附胡敏酸的热力学参数结果见表3. 根据吸附反应的标准自由能变 ΔG^0 的正负值判断,高岭石吸附胡敏酸为非自发过程,其它3种样品的吸附作用为自发过程. 吸附作用的标准焓变 $\Delta H^0 > 0$,表明吸附过程是吸热反应. 因此,吸附体系中升高温度有利于吸附作用符合化学平衡移动

原理. 根据文献[16,21,22],物理吸附的 ΔH^0 通常小于 $4.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,而化学吸附的 ΔH^0 一般大于 $21.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 可见,样品吸附胡敏酸是物理作用和化学作用的综合结果. 高岭石表面带负电荷,对胡敏酸根离子有静电排斥力,界面吸附时物理作用不明显,所以吸附焓变 ΔH^0 较大($23.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);针铁矿表面有较高的正电位,对胡敏酸根离子有明显的静电引力作用,吸附时物理作用较重要,所以吸附焓变 ΔH^0 较小($9.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). 两种二元体的吸附焓变 ΔH^0 介于高岭石和针铁矿的 ΔH^0 之间,其中KGM的 ΔH^0 略高于KGC. 4种样品吸附胡敏酸时的标准熵变 $\Delta S^0 > 0$,表明吸附过程升高了固液界面的无序状态. 根据 ΔS^0 数值推断,4种样品表面对胡敏酸的亲和性表现为针铁矿>KGC>KGM>高岭石,这与一位Langmuir模型拟合结果中最大吸附量 q_{max} 和吸附亲和力常数 b 的大小关系一致.

表3 样品吸附胡敏酸的热力学参数

Table 3 Thermodynamic parameters for the adsorption of humic acid onto the samples

样品	温度 / $^{\circ}\text{C}$	ΔG^0 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	ΔS^0 / $\text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	ΔH^0 / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
高岭石	10	2.89	8.34	23.81
	20	2.84		
	30	2.83		
	40	2.73		
针铁矿	10	-1.25	33.26	9.15
	20	-1.47		
	30	-1.93		
	40	-2.09		
KGM	10	-0.02	21.84	19.97
	20	-0.07		
	30	-0.12		
	40	-0.18		
KGC	10	-0.15	29.93	17.30
	20	-0.27		
	30	-0.53		
	40	-0.66		

3 讨论

样品吸附胡敏酸时,达到吸附平衡状态需要约240 min左右. 根据文献[21,22,31,33],悬浮液体系中固液界面的吸附平衡时间通常小于60 min. 可见,样品吸附胡敏酸是一个相对缓慢的作用过程. 准一级动力学吸附模型对4种样品的吸附数据拟合度都较低(R^2 为0.799~0.868),准二级模型可较好地描述4种样品对胡敏酸的动力学吸附过程. 热力学吸附显示,升高温度增加了样品对胡敏酸的吸

附量,且吸附焓变 $\Delta H^{\circ} > 9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 这些结果表明,液膜扩散和表面物理吸附过程不是样品吸附胡敏酸的主要速率控制步骤,化学吸附和颗粒内部扩散是样品与胡敏酸相互作用的重要机制^[13,21,22,31]. 针铁矿和高岭石表面的 Fe、Al 金属原子可分别与胡敏酸分子中 O、N、S 等非金属元素形成配位键,发生固液界面的专属吸附作用; Fe、Al 羟基可与胡敏酸根离子发生阴离子交换作用,实现固液界面的离子交换吸附^[3,4,6-8,14]. 可见,矿物样品对胡敏酸的化学吸附作用主要有表面配位和阴离子交换,这些吸附作用发生在胶体双电层的内层(Stern 层).

与高岭石和针铁矿两种纯物质的平均吸附容量比较,KGM 和 KGC 对胡敏酸的吸附容量(q_{max})都有所升高. 其主要原因有: ①根据文献[17,18,25],在氧化铁与铝硅酸盐矿物二元体中氧化铁颗粒包被于铝硅酸盐矿物表面,致使二元体表面性质更接近氧化铁的表面性质,表现出较强的阴离子吸附容量. ②Murphy 等^[3]和 Kloster 等^[7]研究表明,在悬浮液体系中,胡敏酸分子可充当氧化铁和铝硅酸盐矿物两固相界面间的连接“桥”,这也是二元体吸附胡敏酸的一种方式. ③本研究中样品表面电位分析显示,pH=5.0 时 KGM 和 KGC 的表面电位均为正值,这有利于矿物表面通过静电引力吸附胡敏酸根离子. 与 KGM 比较,KGC 对胡敏酸的吸附容量明显偏高. 其主要原因有: ①针铁矿-高岭石二元体的微观结构分析表明,KGC 中针铁矿的结晶度较弱,这种弱晶态针铁矿比 KGM 中高结晶态针铁矿的表面吸附能力强;此外,KGC 中更多的针铁矿颗粒包被于高岭石表面,致使 KGC 表面具有更强的阴离子吸附容量^[29,30,32]. ②KGC 的比表面积、表面羟基密度和 pH=5.0 时的表面正电位量都高于 KGM,这有利于 KGC 对胡敏酸的表面物理吸附、阴离子交换吸附和静电引力作用. ③相对 KGM 而言,KGC 吸附胡敏酸的热力学参数 ΔS° 和 ΔH° 都更接近针铁矿的这些参数. 这表明 KGC 对胡敏酸的吸附特性也更接近针铁矿,因此其吸附量较高. 总之,在不同条件下形成的高岭石-针铁矿二元体具有不同的表面吸附特性. 土壤中黏粒矿物-氧化铁复合物的形成是一个复杂的过程,Fe(II)、硅酸盐矿物等土壤组分对其形成和理化性质有重要影响^[20,29,33]. 因此,本研究中 KGC 的表面性质及其对胡敏酸吸附特性应该更能反映自然土壤中高岭石-针铁矿复合物的真实特性.

3 种等温吸附模型对样品的等温吸附数据的拟

合结果与样品表面性质、吸附机制等因素密切相关. 高岭石表面吸附阴离子的反应位点主要是表面羟基 ($\equiv\text{Al}-\text{OH}$ 、 $\equiv\text{Si}-\text{OH}$)、水合基 ($\equiv\text{Al}-\text{OH}_2$) 和 Lewis 酸点位^[15-18]. 针铁矿表面对阴离子的吸附机制主要涉及到表面铁羟基 ($\equiv\text{Fe}-\text{OH}$) 与阴离子的配位交换、表面正电荷与阴离子间的静电引力、边面铁原子与阴离子间的络合作用^[20,21,24,35]. 这说明高岭石和针铁矿两种纯物质对胡敏酸根离子的吸附属于多位点、匀质性表面单层吸附模式,所以吸附过程适合用二位 Langmuir 模型描述^[22,31-33]. 尽管高岭石和针铁矿表面有多种活性位,但 $\equiv\text{Al}-\text{OH}$ 和 $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ 是各自最主要的表面功能团,是吸附胡敏酸的主要贡献者^[14,34-37]. 因此,一位 Langmuir 模型对两种纯物质吸附胡敏酸的拟合相关性也较好.

高岭石-针铁矿二元体对胡敏酸的吸附作用比较复杂. 已有研究表明,铝硅酸盐矿物-氧化铁二元体外表面主要是氧化铁表面, $\equiv\text{Fe}-\text{OH}$ 是其表面活性位^[17,18,25,31]. 因此,一位 Langmuir 方程对其表面等温吸附数据拟合度较高. 从理论上分析,氧化铁-铝硅酸盐矿物二元体表面既有氧化铁表面的吸附位点,也包括层状铝硅酸盐表面的活性位点. 因此,两种二元体对胡敏酸的等温吸附数据更适合用二位 Langmuir 方程拟合. 二元体中除了针铁矿和高岭石的表面羟基位以外,高岭石与针铁矿间的交互作用还可产生新的表面吸附位点和吸附机制,如胡敏酸可在高岭石与针铁矿间起键“桥”作用,以及腐殖酸还可沉积于两矿物间促使微团聚体的形成^[6-9,26]. 另外,矿物样品的表面分形度也可影响表面吸附特性,通常认为表面分形度升高则意味着矿物表面均匀性变差、粗糙度增加,有利于表面发生多层吸附模式^[20,25]. Wei 等^[32]研究表明,高岭石-针铁矿二元体的表面分形度明显大于两种纯物质. 可见,相对两种纯物质而言,高岭石-针铁矿二元体表面活性位点种类较多,表面异质性增强. 因此,异质性的多层吸附模型 Freundlich 方程对两种二元体等温吸附数据的拟合度高于两种纯物质.

4 结论

两种高岭石-针铁矿二元体(KGM 和 KGC)表现出了不同的表面性质和胡敏酸吸附特性. 与高岭石和针铁矿两种纯物质的平均值比较,KGM 的比表面积(SSA)无明显变化,而 KGC 的 SSA 明显升高. 两种高岭石-针铁矿二元体的等电点(IEP)和表面 Zeta

电位都介于两种纯物质之间,其中 KGC 的这两种表面电化学参数高于 KGM. 准一级模型对 4 种样品的动力学吸附数据拟合度较低,准二级模型可较好地拟合样品对胡敏酸的动力学吸附数据. 一位 Langmuir 模型对两种纯物质的等温吸附数据的拟合度最高,两种二元体的吸附数据最适合用二位 Langmuir 模型拟合; Freundlich 模型对等温吸附数据的拟合度较低,但两种二元体的拟合相关系数高于两种纯物质. 4 种样品对胡敏酸的吸附容量 (q_{\max}) 表现为针铁矿 > KGC > KGM > 高岭石,其中 KGC 的 q_{\max} 明显高于两种纯物质的平均值. 4 种样品对胡敏酸的吸附过程均属于吸热反应,其中高岭石的吸附为非自发过程,其余样品的吸附为自发过程. KGM 和 KGC 吸附胡敏酸是物理作用和化学作用的综合结果,静电引力、表面配位、阴离子交换、键“桥”作用等是其主要作用机制.

参考文献:

- [1] Tan K H. Humic matter in soil and the environment: principles and controversies[M]. London: CRC Press, 2014. 1-72.
- [2] Li Y, Tan W F, Koopal L K, *et al.* Influence of soil humic and fulvic acid on the activity and stability of lysozyme and urease [J]. Environment Science & Technology, 2013, **47** (10): 5050-5056.
- [3] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C, *et al.* The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding[J]. Science of the Total Environment, 1992, **117-118**: 413-424.
- [4] Koesnarpati S, Santosa S J, Siswanta D, *et al.* Synthesis and characterization of magnetite nanoparticle coated humic acid ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{HA}$)[J]. Procedia Environmental Sciences, 2015, **30**: 103-108.
- [5] Liu J F, Zhao Z S, Jiang G B. Coating Fe_3O_4 magnetic nanoparticles with humic acid for high efficient removal of heavy metals in water[J]. Environment Science & Technology, 2008, **42**(18): 6949-6954.
- [6] Elfarissi F, Pefferkorn E. Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2000, **168** (1): 1-12.
- [7] Kloster N, Avena M. Interaction of humic acids with soil minerals: adsorption and surface aggregation induced by Ca^{2+} [J]. Environmental Chemistry, 2015, **12**(6): 731-738.
- [8] Solarte A M F, Fernández M A, Afonso M D S, *et al.* Humic acid interaction with clay minerals. Modification of the surface properties by calcium presence [J]. International Journal of Environment and Health, 2015, **7**(3): 215-230.
- [9] Zhou S G, Xu J L, Yang G Q, *et al.* Methanogenesis affected by the co-occurrence of iron (III) oxides and humic substances[J]. FEMS Microbiology Ecology, 2014, **88**(1): 107-120.
- [10] Peng H B, Liang N, Li H, *et al.* Contribution of coated humic acids calculated through their surface coverage on nano iron oxides for ofloxacin and norfloxacin sorption[J]. Environmental Pollution, 2015, **204**: 191-198.
- [11] Angelico R, Ceglie A, He J Z, *et al.* Particle size, charge and colloidal stability of humic acids coprecipitated with ferrihydrite [J]. Chemosphere, 2014, **99**: 239-247.
- [12] Murphy E M, Zachara J M, Smith S C. Influence of mineral bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds[J]. Environmental Science & Technology, 1990, **24** (10): 1507-1516.
- [13] Kandil M M, El-Aswad A F, Koskinen W C. Sorption-desorption of imidacloprid onto a lacustrine egyptian soil and its clay and humic acid fractions[J]. Journal of Environmental Science and Health, Part B, 2015, **50**(7): 473-483.
- [14] 王慎阳, 饶伟, 王代长, 等. 蒙脱土、高岭土和针铁矿对 DNA 吸附与解吸特征[J]. 环境科学, 2012, **33** (5): 1737-1743.
- [15] Liu X D, Lu X C, Sprik M, *et al.* Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2013, **117**: 180-190.
- [16] Sari A, Tuzen M. Cd (II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite [J]. Applied Clay Science, 2014, **88-89**: 63-72.
- [17] Hou T, Xu R K, Zhao A Z. Interaction between electric double layers of kaolinite and Fe/Al oxides in suspensions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, **297**(1-3): 91-94.
- [18] Ioannou A, Dimirkou A. Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite-hematite (k-h) systems as described by a constant capacitance model [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997, **192**(1): 119-128.
- [19] Fernández M, Curutchet G, Sánchez R M T. Removal of humic acid by organo-montmorillonites: influence of surfactant loading and chain length of alkylammonium cations[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2014, **225**: 1987.
- [20] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions occurrences, uses (2nd ed) [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 95-130, 221-407.
- [21] Guo X T, Yang C, Dang Z, *et al.* Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite[J]. Chemical Engineering Journal, 2013, **223**: 59-67.
- [22] Kemer B, Ozdes D, Gundogdu A, *et al.* Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009, **168**(2-3): 888-894.
- [23] Liang N, Zhang D, Wei C X, *et al.* Comparative adsorption of phenanthrene, bisphenol A, and sulfamethoxazole on humic acid-iron oxide nanoparticle complexes [J]. Environmental Engineering Science, 2015, **32**(8): 703-712.
- [24] Abdala D B, Northrup P A, Arai Y, *et al.* Surface loading effects on orthophosphate surface complexation at the goethite/water interface as examined by extended X-ray Absorption Fine

- Structure (EXAFS) spectroscopy [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, **437**: 297-303.
- [25] Dimirkoua A, Ioannoub A, Doulaa M. Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, **97**(1-3): 37-61.
- [26] Wang D J, Zhang W, Zhou D M. Antagonistic effects of humic acid and iron oxyhydroxide grain-coating on biochar nanoparticle transport in saturated sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(10): 5154-5161.
- [27] Wang D J, Bradford S A, Harvey R W, *et al.* Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand [J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, **46**(5): 2738-2745.
- [28] Saidy A R, Smernik R J, Baldock J A, *et al.* Microbial degradation of organic carbon sorbed to phyllosilicate clays with and without hydrous iron oxide coating[J]. *European Journal of Soil Science*, 2015, **66**(1): 83-94.
- [29] Wei S Y, Tan W F, Zhao W, *et al.* Microstructure, interaction mechanisms, and stability of binary systems containing goethite and kaolinite [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, **76**(2): 389-398.
- [30] Zhuang J, Yu G R. Effects of surface coatings on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals [J]. *Chemosphere*, 2002, **49**(6): 619-628.
- [31] Yan L G, Xu Y Y, Yu H Q, *et al.* Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **179**(1-3): 244-250.
- [32] Wei S Y, Tan W F, Liu F, *et al.* Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite[J]. *Geoderma*, 2014, **213**: 478-484.
- [33] Ararem A, Bouras O, Arbaoui F. Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, **172**(1): 230-236.
- [34] Vermeer A W P, van Riemsdijk W H, Koopal L K. Adsorption of humic acid to mineral particles. I. Specific and electrostatic interactions[J]. *Langmuir*, 1998, **14**(10): 2810-2819.
- [35] Weng L P, Koopal L K, Hiemstra T, *et al.* Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2005, **69**(2): 325-339.
- [36] Weng L P, van Riemsdijk W H, Hiemstra T. Adsorption of humic acids onto goethite: Effects of molar mass, pH and ionic strength[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **314**(1): 107-118.
- [37] Chekli L, Phuntsho S, Roy M, *et al.* Characterisation of Fe-oxide nanoparticles coated with humic acid and Suwannee River natural organic matter [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, **461-462**: 19-27.

CONTENTS

Application of a Two-stage Virtual Impactor in Measuring of PM ₁₀ and PM _{2.5} Emissions from Stationary Sources	JIANG Jing-kun, DENG Jian-guo, LI Zhen, <i>et al.</i> (2003)
Hygroscopic Properties and Closure of Aerosol Chemical Composition in Mt. Huang in Summer	CHEN Hui, YANG Su-ying, LI Yan-wei, <i>et al.</i> (2008)
Characteristics of Water-soluble Inorganic Ions in Atmospheric Aerosols in Shenyang	MIAO Hong-yan, WEN Tian-xue, WANG Lu, <i>et al.</i> (2017)
Characteristics and Source Apportionment of Water-soluble Ions in Dry Deposition in the Summer and Autumn of Nanjing	QIN Yang, ZHU Bin, ZOU Jia-nan, <i>et al.</i> (2025)
Distribution Characteristics of Water-soluble Ions in Size-segregated Particulate Matters in Taiyuan	CAO Run-fang, YAN Yu-long, GUO Li-li, <i>et al.</i> (2034)
Characteristics of Ozone over Standard and Its Relationships with Meteorological Conditions in Beijing City in 2014	CHENG Nian-liang, LI Yun-ting, ZHANG Da-wei, <i>et al.</i> (2041)
Chemical Composition of Alkanes and Organic Acids in Vehicle Exhaust	YUAN Jia-wen, LIU Gang, LI Jiu-hai, <i>et al.</i> (2052)
Effect of DOC/CCRT Aging on Gaseous Emission Characteristics of an In-used Diesel Engine Bus	LOU Di-ming, HE Nan, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (2059)
Studies of Dynamic Adsorption Behavior of VOCs on Biochar Modified by Ultraviolet Irradiation	LI Qiao, YONG Yi, DING Wen-chuan, <i>et al.</i> (2065)
Absorption Spectral Characteristic Dynamics of Dissolved Organic Matter (DOM) from a Typical Reservoir Lake in Inland of Three Gorges Reservoir Areas: Implications for Hg Species in Waters	JIANG Tao, LU Song, WANG Qi-lei, <i>et al.</i> (2073)
Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter (DOM) in Waters of Typical Agricultural Watershed of Three Gorges Reservoir Areas	WANG Qi-lei, JIANG Tao, ZHAO Zheng, <i>et al.</i> (2082)
High-resolution Variations of Oxygen and Hydrogen Isotopes of Precipitation and Feedback from Cave Water: An Example of Jiguan Cave, Henan	SUN Zhe, YANG Yan, ZHANG Ping, <i>et al.</i> (2093)
Spatial Response of River Water Quality to Watershed Land Use Type and Pattern Under Different Rainfall Intensities	JI Xiang, LIU Hong-yu, LI Yu-feng, <i>et al.</i> (2101)
Determination of Background Value and Potential Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of the Danjiangkou Reservoir	ZHAO Li, WANG Wen-wen, JIANG Xia, <i>et al.</i> (2113)
Spatial Distribution Characteristics and Risk Assessment of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Sediments and Soils from the Dishui Lake and Its River System	WANG Xue-ping, HUANG Xing, BI Chun-juan, <i>et al.</i> (2121)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Organochlorine Pesticides in Water Source Areas of Guangdong and Guangxi	YANG Yu-xiang, LIU Xin-yu, ZHAN Zhi-wei, <i>et al.</i> (2131)
Responses of Nutrients and Chlorophyll a to Water Level Fluctuations in Poyang Lake	LIU Xia, LIU Bao-gui, CHEN Yu-wei, <i>et al.</i> (2141)
Influence of Periodic Temperature Disturbance on the Succession of Algal Community Structure	GONG Dan-dan, LIU De-fu, ZHANG Jia-lei, <i>et al.</i> (2149)
Effects of Bromate on the Growth and Physiological Characteristics of <i>Chlorella vulgaris</i>	WANG Zhi-wei, LIU Dong-mei, ZHANG Wen-juan, <i>et al.</i> (2158)
Effect of Water Bloom on the Nitrogen Transformation and the Relevant Bacteria	LI Jie, ZHANG Si-fan, XIAO Lin (2164)
Effect of Carbon and Nitrogen Forms on Decomposition of Organic Matter in Sediments from Urban Polluted River	TANG Qian, LIU Bo, WANG Wen-lin, <i>et al.</i> (2171)
Interfacial Property of Amphiphilic Copolymer Blending PVDF UF Membrane and Protein Anti-fouling	MENG Xiao-rong, LU Bing-xue, FU Dong-hui, <i>et al.</i> (2179)
Adsorption of Hg(II) in Water by Sulfhydryl-Modified Sepiolite	XIE Jing-ru, CHEN Ben-shou, ZHANG Jin-zhong, <i>et al.</i> (2187)
Adsorption Behavior of Low Concentration Phosphorus from Water onto Modified Reed Biochar	TANG Deng-yong, HUANG Yue, XU Rui-chen, HU Jie-li, <i>et al.</i> (2195)
Adsorption Characteristics of 2,4-D on UiO-66 from Wastewater	REN Tian-hao, YANG Zhi-lin, GUO Lin, <i>et al.</i> (2202)
Mechanism and Surface Fractal Characteristics for the Adsorption of <i>p</i> -nitrophenol on Water-quenched Blast Furnace Slag	WANG Zhe, HUANG Guo-he, AN Chun-jiang, <i>et al.</i> (2211)
Adsorption Characteristics for Humic Acid by Binary Systems Containing Kaolinite and Goethite	NIU Peng-ju, WEI Shi-yong, FANG Dun, <i>et al.</i> (2220)
Effects of Sulfur/sponge Iron Ratio for Deep Denitrification and Phosphorus Removal of Reclaimed Water	ZHOU Yan-qing, HAO Rui-xia, WANG Zhen, <i>et al.</i> (2229)
Effect of Element Sulfur Particle Size and Type of the Reactor on Start-up of Sulfur-based Autotrophic Denitrification Reactor	MA Hang, ZHU Qiang, ZHU Liang, <i>et al.</i> (2235)
Influencing Mechanism of Titanium Salt Coagulant Chemical Conditioning on the Physical and Chemical Properties of Activated Sludge Floes	WANG Cai-xia, ZHANG Wei-jun, WANG Dong-sheng, <i>et al.</i> (2243)
Distribution Characteristics of Methanogens in Urban Sewer System	SUN Guang-xi, JIN Peng-kang, SONG Ji-na, <i>et al.</i> (2252)
Long-term Performance and Bacterial Community Composition Analysis of AGS-SBR Treating the Low COD/N Sewage at Low DO Concentration Condition	XIN Xin, GUAN Lei, YAO Yi-duo, <i>et al.</i> (2259)
Optimization for <i>Microthrix parvicella</i> Quantitative Processing of Fluorescence <i>in situ</i> Hybridization (FISH)	WANG Run-fang, ZHANG Hong, WANG Qin, <i>et al.</i> (2266)
Influence of Carbonization Temperature on Bacterial Community of the Biological Carbon Electrode Based on High-throughput Sequencing Technology	WU Yi-cheng, HE Guang-hua, ZHENG Yue, <i>et al.</i> (2271)
Isolation, Identification and Characteristics of a <i>Rhodospseudomonas</i> with High Ammonia-nitrogen Removal Efficiency	HUANG Xue-jiao, YANG Chong, NI Jiu-pai, <i>et al.</i> (2276)
Variation Characteristics of Inorganic Phosphorus in Purple Soil Profile Under Different Conservation Tillage Treatments	HAN Xiao-fei, GAO Ming, XIE De-ti, <i>et al.</i> (2284)
Effect of Different Organic Materials on Nitrogen Mineralization in Two Purple Soils	ZHANG Ming-hao, LU Ji-wen, ZHAO Xiu-lan (2291)
Impacts of Biochar and Straw Application on Soil Organic Carbon Transformation	ZHANG Ting, WANG Xu-dong, PANG Meng-wen, <i>et al.</i> (2298)
Tracing Sources of Heavy Metals in the Soil Profiles of Drylands by Multivariate Statistical Analysis and Lead Isotope	SUN Jing-wei, HU Gong-ren, YU Rui-lian, <i>et al.</i> (2304)
Landscape Patterns Characteristics of Soil Heavy Metal Pollution in a Town of Southern Jiangsu	CHEN Xin, PAN Jian-jun, WANG Wen-yong, <i>et al.</i> (2313)
Assessment and Pollution Characteristics of Heavy Metals in Soil of Different Functional Areas in Luoyang	LIU Ya-na, ZHU Shu-fa, WEI Xue-feng, <i>et al.</i> (2322)
Evaluation on Heavy Metal Pollution and Its Risk in Soils from Vegetable Bases of Hangzhou	GONG Meng-dan, ZHU Wei-qin, GU Yan-qing, <i>et al.</i> (2329)
Fluorescence Spectroscopic Characteristics and Cu ²⁺ -complexing Ability of Soil Dissolved Organic Matter	TIAN Yu, WANG Xue-dong, CHEN Xiao-lin, <i>et al.</i> (2338)
Effect of Stabilizer Addition on Soil Arsenic Speciation and Investigation of Its Mechanism	CHEN Zhi-liang, ZHAO Shu-hua, ZHONG Song-xiong, <i>et al.</i> (2345)
Effects of Human Gut Microbiota on Bioaccessibility of Soil Cd, Cr and Ni Using SHIME Model	YIN Nai-yi, DU Hui-li, ZHANG Zhen-nan, <i>et al.</i> (2353)
Photosynthetic Characteristics and Ozone Dose-response Relationships for Different Genotypes of Poplar	XIN Yue, GAO Feng, FENG Zhao-zhong (2359)
Effects of Pyrene on Low Molecule Weight Organic Compounds in the Root Exudates of Five Species of <i>Festuca</i>	PAN Sheng-wang, YUAN Xin, LIU Can, <i>et al.</i> (2368)
N% and S% in Leaves of Vascular Plants <i>Cinnamomum camphora</i> and <i>Pinus massoniana</i> Lamb. for Indicating the Spatial Variation of Atmospheric Nitrogen and Sulfur Deposition	XU Yu, XIAO Hua-yun, ZHENG Neng-jian, <i>et al.</i> (2376)
Temporal and Spatial Dynamics of Greenhouse Gas Emissions and Its Controlling Factors in a Coastal Saline Wetland in North Jiangsu	XU Xin-wanghao, ZOU Xin-qing, LIU Jing-ru (2383)
Preparation of Visible-light-induced g-C ₃ N ₄ /Bi ₂ S ₃ Photocatalysts for the Efficient Degradation of Methyl Orange	ZHANG Zhi-bei, LI Xiao-ming, CHEN Fei, <i>et al.</i> (2393)
Estimation of Co-benefits from Pollution Emission Reduction by Eliminating Backward Production Capacities in Hainan Province	GENG Jing, REN Bing-nan, LÜ Yong-long, <i>et al.</i> (2401)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 赵进才

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 刘 毅 汤鸿霄 孟 伟 周宗灿 林金明
赵进才 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2016年6月15日 第37卷 第6期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 37 No. 6 Jun. 15, 2016

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	赵进才	Editor-in -Chief		ZHAO Jin-cai
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 120.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行