

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2017.03.2016070601

郭惠莹, 梁妮, 周丹丹, 等. 天然有机质模型化合物在无机矿物表面的吸附[J]. 环境化学, 2017, 36(3): 564-571.

GUO Huiying, LIANG Ni, ZHOU Dandan, et al. Adsorption mechanisms of natural organic matter model compounds on inorganic minerals[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(3): 564-571.

## 天然有机质模型化合物在无机矿物表面的吸附\*

郭惠莹 梁妮\*\* 周丹丹 刘洋 吴敏 潘波

(昆明理工大学环境科学与工程学院, 环境土壤科学重点实验室, 昆明, 650500)

**摘 要** 天然有机质(NOM)在全球碳循环中扮演重要角色, 而无机矿物对有机碳稳定具有重要作用. 本实验以  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (纳米和微米颗粒) 和高岭土为吸附剂, 探讨复杂多组分 NOM 模型化合物(单宁酸、没食子酸、富马酸钠和油酸钠)在无机矿物表面的吸附稳定机理. 结果表明, 4 种不同性质的模型化合物在矿物表面均呈现明显的非线性吸附. 纳米氧化铁较大的比表面积能够提供更多的吸附位点, 有利于其对模型化合物的吸附, 但是其比表面积的有效性最低, 显示其极大的吸附潜力. 不管是芳香性还是脂肪性化学物质, 大分子模型化合物的吸附显著高于小分子模型化合物, 说明 NOM 的模型化合物中大分子组分更倾向于吸附在无机矿物表面, 这一现象提示 NOM 在无机矿物表面发生选择性吸附时, 有可能优先吸附大分子组分.

**关键词** 天然有机质, 模型化合物, 无机矿物, 吸附机理.

## Adsorption mechanisms of natural organic matter model compounds on inorganic minerals

GUO Huiying LIANG Ni\*\* ZHOU Dandan LIU Yang WU Min PAN Bo

(Key Laboratory of Environmental Soil Science, Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, 650500, China)

**Abstract:** Natural organic matters (NOM) play an essential role in global carbon cycles. Their interactions with inorganic minerals are a very important process for carbon stabilization. This study used iron oxide particles (nano and micron ferric oxide) and kaolinite as model adsorbents to investigate the adsorption mechanisms of NOM model compounds with different properties (tannin acid, gallic acid, fumaric acid sodium and sodium oleate) on inorganic minerals. The results showed that the four model compounds exhibited obvious non-linear adsorption on the surface of the minerals. The larger surface area of nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  may provide more sorption sites, which is beneficial to its adsorption to the model compounds, but the lowest effectiveness of surface area, showing its great potential for adsorption. The sorption of the compounds with high molecular weight was significantly higher than that of the small molecular compounds, indicating their preferential adsorption when the selective adsorption of NOM occurs on inorganic mineral surface.

**Keywords:** natural organic matter, model compounds, inorganic mineral, adsorption mechanism.

2016 年 7 月 6 日收稿 (Received: July 6, 2016).

\* 国家自然科学基金(41473116)和云南省应用基础研究计划(2013FZ004)资助.

**Supported by** the National Natural Science Foundation of China (41473116) and Applied Basic Research Program of Yunnan Province (2013FZ004).

\* \* 通讯联系人, Tel: 13700671707, E-mail: 751047048@qq.com

**Corresponding author**, Tel: 13700671707, E-mail: 751047048@qq.com

土壤中的天然有机质(NOM)是全球最大的有机碳库之一,大约有 1500 Gt 的碳分布在 1 m 的土层内<sup>[1]</sup>,是大气碳库 2 倍,陆地生物量 2—3 倍,是陆地表层系统参与全球碳循环和影响全球变化的主要碳储库<sup>[2]</sup>.几乎所有关于重要有机碳存储和埋藏案例都表明有机质与无机矿物之间的相互作用在保护有机质不被降解过程中扮演着重要的角色<sup>[3]</sup>,并有研究者强调,NOM 在无机矿物表面的吸附是其稳定的最有效方式<sup>[4-6]</sup>.目前,对于不同性质和结构的 NOM 与无机矿物表面的作用机理,这些作用对有机质保护的持续性,仍然令研究者感到疑惑,许多未知领域有待探索.因此,研究 NOM 在无机矿物上的吸附稳定性有着重要的意义.

有研究指出,铁和有机碳在地球化学循环中是紧密相连的<sup>[7]</sup>,活性铁给有机碳提供了一个有效的汇(Rusty sink),是有机碳长时间储存的一个关键因素<sup>[8-9]</sup>.据报道,纳米颗粒的大量生产和广泛应用<sup>[10]</sup>,使得纳米颗粒进入到环境中,目前使用较多的纳米颗粒主要是纳米金属,如纳米氧化铁、纳米银、纳米氧化锌和纳米氧化钛,尤其在现有的沉积物中,活性铁通常是纳米针铁矿<sup>[7]</sup>,纳米金属颗粒在土壤中的行为将控制它们对于土壤有机物质的迁移和生物有效性<sup>[10]</sup>.土壤中颗粒大小不均,包含各种形态大小的无机矿物组分,除纳米颗粒以外,微米颗粒及层状结构矿物也占一定比例.

由于 NOM 本身的结构和化学组成上的复杂性,为了系统探讨其在矿物表面的吸附稳定性,本研究选择模型化合物单宁酸、没食子酸、油酸钠和富马酸钠分别代表 NOM 中芳香族和脂肪族两大组分中的芳香族大分子、芳香族小分子、长链脂肪族大分子和短链脂肪族小分子,以纳米氧化铁和微米氧化铁及高岭土对单一模型有机质吸附稳定性进行对比,为诠释复杂 NOM 的吸附机理提供理论支撑.

## 1 材料与方 法 (Materials and methods)

### 1.1 实验材料

本研究无机矿物选用纳米三氧化二铁( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , 30 nm, 纯度为 99.5%, 阿拉丁)、微米三氧化二铁( $<5\ \mu\text{m}$ , 纯度为 $>99\%$ , Sigma-Aldrich)、高岭土(3.5  $\mu\text{m}$ , 阿拉丁).NOM 模型化合物选择单宁酸(T)、没食子酸(G)、富马酸钠(F)和油酸钠(O)(阿拉丁),具体性质参数见表 1.

### 1.2 NOM 模型化合物储备液

分别称取 1 g 单宁酸、没食子酸、富马酸钠和油酸钠,用 100 mL 去离子水溶解(搅拌后静置 2 h),加入 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的  $\text{NaN}_3$ 溶液至 1000 mL,0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,制为总有机碳(TOC)含量约 1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的模型化合物储备液,并用 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 或 0.1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液调节 pH 值至 6.5.

### 1.3 批量吸附实验

根据预备实验确定的水土比 1:20(质量比,  $W:W$ ),将 NOM 模型化合物分别配制其适合的浓度范围,每个吸附曲线设 9 个浓度水平(0、10、13、19、26、37、51、71、100  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ),2 个平行样,与纳米氧化铁、微米氧化铁和高岭土在 15 mL 玻璃瓶内常温 25  $^\circ\text{C}$  下进行吸附实验.平衡 3 d 后,离心固液分离,用 TOC 分析仪测定上清液中的 TOC 以确定 NOM 模型化合物的浓度,统计数据,绘制 NOM 在无机矿物表面的吸附等温线.

### 1.4 数据处理

根据实验数据绘制吸附等温线,采用 Freundlich、Langmuir、Polanyi-Manes 模型对吸附数据进行拟合.3 种模型方程如下:

$$\text{Freundlich 模型: } \lg S_e = \lg K_F + N \lg C_e$$

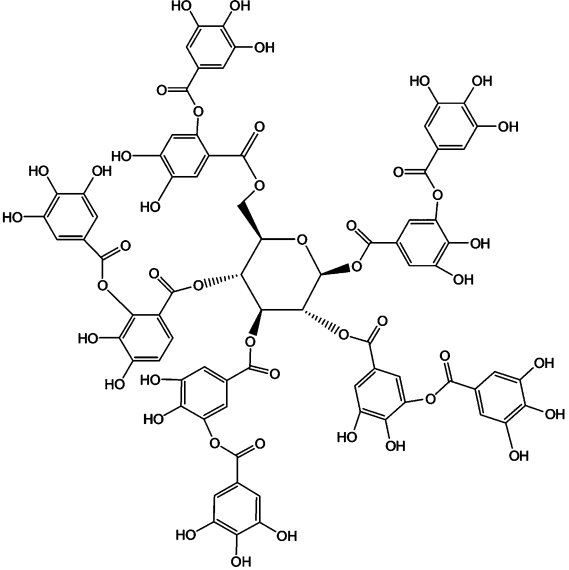
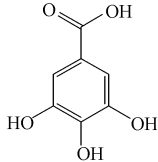
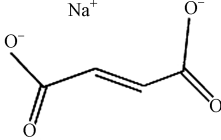
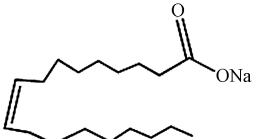
$$\text{Langmuir 模型: } S_e = S^0 b C_e / (1 + b C_e)$$

$$\text{Polanyi-Manes 模型: } \lg S_e = \lg S^0 + Z (RT \ln(C_s / C_e))^{-a}$$

式中,  $K_F [(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})^N]$  为 Freundlich 吸附常数,  $N$  为 Freundlich 非线性系数;  $S_e (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$  为吸附质固相吸附浓度,  $C_e (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$  为吸附质液相平衡浓度;  $S^0 (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$  为 Langmuir 和 Polanyi-Manes 模型的吸附质最大吸附量,  $b (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$  为 Langmuir 吸附系数;  $RT \ln(C_s / C_e) (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$  为有效吸附电势,其中  $R [8.314 \times 10^{-3} \text{kJ}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}]$  为摩尔气体常数,  $T (\text{K})$  为绝对温度;  $C_s (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$  为溶解度,  $Z$  和  $a$  为 Polanyi-Manes 模型的拟合参数.

表 1 模型化合物物化性质

Table 1 Selected chemical properties of model compound

模型化合物 Model compounds	缩写 Abbreviation	溶解度 (25 °C) Solubility/ (g·L <sup>-1</sup> )	分子量 Molecular weight (Da)	化学分子式 Chemical formula	化学结构式 Chemical structure
单宁酸	T	300	1701	C <sub>76</sub> H <sub>52</sub> O <sub>46</sub>	
没食子酸	G	11.2	170	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>5</sub>	
富马酸钠	F	68.9	138	C <sub>4</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>4</sub>	
油酸钠	O	100	304	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> NaO <sub>2</sub>	

拟合效果通过可调可决系数  $R_{\text{adj}}^2$  来进行比较.

$$R_{\text{adj}}^2 = 1 - \frac{(m-1)(1-r^2)}{m-n-1}$$

式中,  $m$  是拟合曲线中数据点的个数;  $n$  是拟合方程中的参数个数<sup>[11]</sup>.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 无机矿物和模型化合物的特性表征

无机矿物表征结果显示 nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、micro-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及高岭土等 3 种矿物质自身来说,其有机元素含量极少,表现在各元素含量的数值较低(表 2).相对于 micro-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以及高岭土,nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>并没有表现出纳米颗粒的极大比表面积(39.83 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>),可能是由于其普遍发生的聚合作用所致<sup>[12]</sup>.

表 2 无机矿物和模型化合物的有机组分元素组成、原子比和比表面积

Table 2 Elemental compositions, atomic ratios and surface areas of model inorganic minerals and model compounds

样品名称 Samples	元素组成 Elemental compositions/%					(N+O)/C	O/C	H/C	比表面积 Surface area/ (m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )
	C	N	S	H	O				
nano-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22	0.04	0.20	0.69	1.53	5.37	5.22	37.6	39.8
micro-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.09	0.32	0.44	0.20	3.79	2.50	88.0	0.92
高岭土	0.07	0.09	0.28	0.42	3.34	36.9	35.8	72.0	4.32
单宁酸	45.7	0.15	0.14	4.13	49.8	0.82	0.82	1.08	—
没食子酸	45.2	0.03	0.06	4.28	50.4	0.84	0.84	1.14	—
富马酸钠	30.3	0.01	0.11	1.46	68.1	1.68	1.68	0.58	—
油酸钠	68.9	0.02	0.02	5.32	25.8	0.28	0.28	0.93	—

单宁酸由含芳香环的结构构成,没食子酸是其单体构成,两者性质差异不大,主要存在分子量大小的差异,单宁酸的分子量是没食子酸的 10 倍.富马酸钠和油酸钠分子内均存在一个碳碳双键,主要的区别在于油酸钠属脂肪族长链物质.通过元素分析(N+O)/C、O/C 值比较可以得到极性从高到低顺序为富马酸钠>没食子酸≈单宁酸>油酸钠.

## 2.2 模型化合物在无机矿物表面的吸附等温线

模型化合物在不同无机矿物上的吸附等温线如图 1 所示,实验数据分别采用了 Freundlich、Langmuir、Polanyi-Manes 等 3 种等温模型拟合,相应的拟合参数见表 3.用 Freundlich 和 Polanyi-Manes 拟合的吸附等温线,可调可决系数  $R_{adj}^2$  基本在 0.90 以上,相对误差分布呈随机分布(图 2),而 Langmuir 拟合的吸附等温线的可调可决系数  $R_{adj}^2$  在 0.764 以上,相对误差分布呈现为系统分布(图 2),可见 Freundlich 和 Polanyi-Manes 模型对等温线具有较好的拟合效果,但是由于 Polanyi-Manes 模型有 3 个参数,参数的拟合结果往往偏差较大,不利于机制分析,故后续讨论均基于 Freundlich 拟合结果.

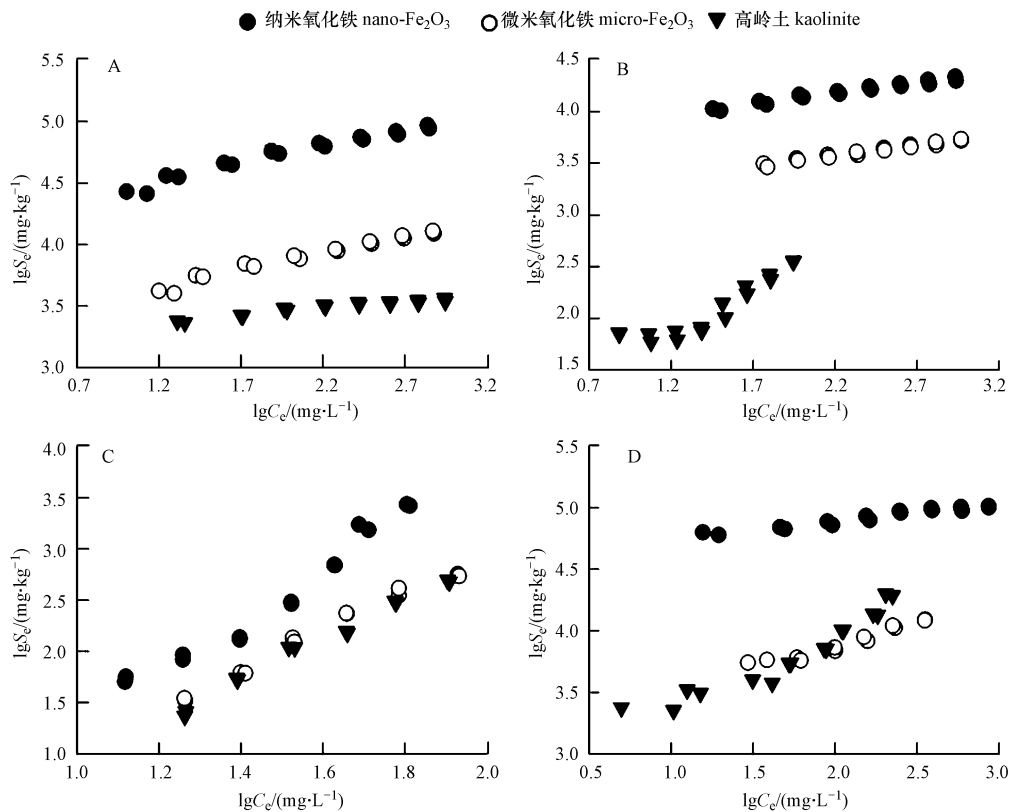


图 1 单宁酸(A)、没食子酸(B)、富马酸钠(C)、油酸钠(D)分别在纳米氧化铁、微米氧化铁和高岭土上的吸附等温线

Fig.1 Adsorption isotherms of tannin acid, gallic acid, fumaric acid sodium and sodium oleate on nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, micro-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and kaolinite, respectively

表3 吸附等温线 Freundlich、Langmuir 和 Polanyi-Manes 模型拟合参数

Table 3 Freundlich, Langmuir and Polanyi-Manes model parameters of sorption isotherm

模型化合物 Model compounds	无机矿物 Inorganic minerals	$R_{adj}^2$			Freundlich 拟合		
		Freundlich 拟合	Langmuir 拟合	Polanyi- Manes 拟合	$\lg K_F$	$N$	$K_d /$ ( $L \cdot kg^{-1}$ )
单宁酸	nano- $Fe_2O_3$	0.964	0.929	0.978	$4.18 \pm 0.03$	$0.28 \pm 0.01$	905.19
	micro- $Fe_2O_3$	0.966	0.921	0.974	$3.32 \pm 0.29$	$0.28 \pm 0.01$	124.95
	高岭土	0.920	0.905	0.941	$3.24 \pm 0.02$	$0.11 \pm 0.01$	53.45
没食子酸	nano- $Fe_2O_3$	0.962	0.885	0.965	$3.74 \pm 0.02$	$0.20 \pm 0.01$	240.34
	micro- $Fe_2O_3$	0.966	0.891	0.964	$3.14 \pm 0.02$	$0.20 \pm 0.01$	60.37
	高岭土	0.831	0.950	0.852	$1.03 \pm 0.13$	$0.73 \pm 0.08$	3.73
富马酸钠	nano- $Fe_2O_3$	0.955	0.933	0.957	$-1.29 \pm 0.23$	$2.57 \pm 0.15$	23.84
	micro- $Fe_2O_3$	0.981	0.954	0.984	$-0.82 \pm 0.13$	$1.88 \pm 0.08$	4.73
	高岭土	0.986	0.976	0.987	$-1.04 \pm 0.11$	$1.97 \pm 0.07$	4.06
油酸钠	nano- $Fe_2O_3$	0.943	0.764	0.939	$4.61 \pm 0.02$	$0.14 \pm 0.01$	1408.92
	micro- $Fe_2O_3$	0.938	0.873	0.946	$3.17 \pm 0.06$	$0.36 \pm 0.03$	120.96
	高岭土	0.904	0.939	0.927	$2.80 \pm 0.09$	$0.58 \pm 0.05$	122.02

注:  $C_e = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时单点吸附系数  $K_d$  值.  $K_d$ : the simple adsorption coefficient at  $C_e = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ .

计算  $C_e = 50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时的单点吸附系数  $K_d$  用于定量比较吸附强弱. 根据非线性指数  $N$  值, 模型化合物单宁酸、没食子酸和油酸钠均表现出明显的非线性 (单宁酸非线性指数在 0.11—0.28 之间, 没食子酸非线性指数在 0.20—0.73 之间, 油酸钠非线性指数在 0.14—0.58 之间). 富马酸钠的吸附等温线的非线性指数  $N$  值都在 1.88 以上, 表明富马酸钠在无机矿物表面为多层吸附.

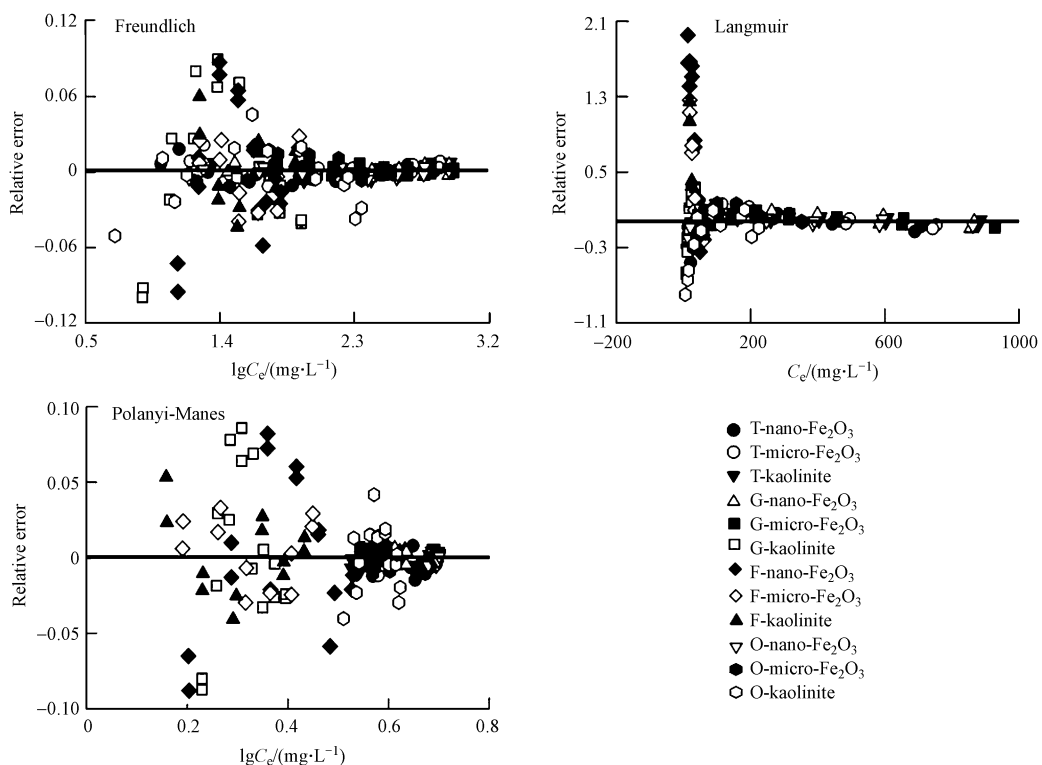


图2 单宁酸、没食子酸、富马酸钠、油酸钠分别在纳米氧化铁、微米氧化铁和高岭土上的吸附的相对误差, 相对误差 = (预测值 - 观测值) / 观测值

Fig.2 Relative error of tannin acid, gallic acid, fumaric acid sodium and sodium oleate adsorption on nano- $Fe_2O_3$ , micro- $Fe_2O_3$  and kaolinite. Relative error = (Predictive value - Observations) / Observations

### 2.3 无机矿物表面特性对模型化合物吸附的影响

4 种模型化合物在无机矿物上的吸附均表现为 nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附最高的现象,可能与其较高的比表面积有关<sup>[1, 4]</sup>.根据表 2 无机矿物特性表征结果,3 种不同类型无机矿物的比表面积具有较大的差异性,图 3 为固相浓度( $S_e$ )利用比表面积(SA)进行了标准化的吸附等温线.标准化前后结果显示,nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的吸附最低,表明其比表面积的有效性最低,可能是因为这些模型化合物无法进入 nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 聚合体内部孔隙<sup>[13-14]</sup>.micro-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 虽然比表面积最低,但其对 4 种模型化合物的吸附普遍高于高岭土,用表面积对吸附进行标准化以后,micro-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 4 种模型化合物的吸附显著高于高岭土. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的表面活性羟基位点对 NOM 的吸附起到了非常重要的作用<sup>[15]</sup>.因此,无机矿物表面理化性质是影响有机质在其表面的吸附的重要因素.

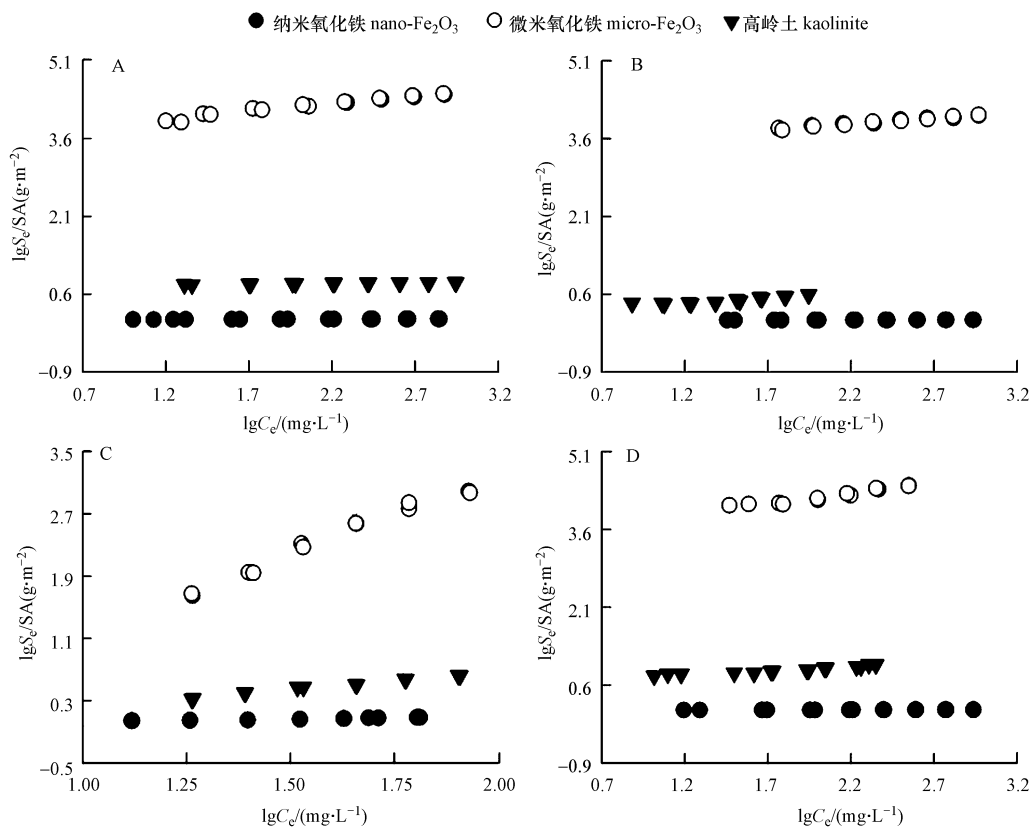


图 3 单宁酸(A)、没食子酸(B)、富马酸钠(C)、油酸钠(D)在纳米氧化铁、微米氧化铁和高岭土上的吸附等温线(固相浓度采用 BET 方法测定的比表面积标准化)

Fig.3 Adsorption isotherms of tannin acid, gallic acid, fumaric acid sodium and sodium oleate on nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, micro-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and kaolinite, respectively. Solid-phase concentrations were normalized to the BET surface area

### 2.4 模型化合物的结构性质对其在无机矿物表面吸附的影响

如图 4 所示,4 种模型化合物在 3 种无机矿物上的吸附都呈现大分子模型化合物(单宁酸和油酸钠)明显高于小分子模型化合物(没食子酸和富马酸钠)的现象,说明大分子组分在无机矿物表面的吸附更具亲和力,有机大分子在黏土矿物高岭土和金属氧化铁上具有吸附优势.Gu 等<sup>[16]</sup>认为,大分子有机组分可能有大量与无机矿物相互作用的配体,导致有机分子与矿物表面之间的结合非常稳定.对于芳香性大分子模型化合物单宁酸而言,其极性较强,分子量较大,羟基数量较多,吸附位点较多,与无机矿物表面羟基容易发生氢键作用或表面配位交换作用<sup>[17-18]</sup>.对于油酸的吸附行为可能归结于其长链式结构能够在无机矿物表面形成包裹或捆绑作用.同时,油酸的亲水端也可与无机矿物亲水表面形成氢键<sup>[19]</sup>.此外,小分子模型化合物在无机矿物上的吸附比较弱,尤其是富马酸钠,这主要是因为短链的脂肪族小分子物质无法包裹在无机矿物表面,只能通过较弱的范德华力与无机矿物表面相互作用<sup>[20]</sup>.有研究指出,高岭土与有机质相互作用过程中,物理吸附是一个过渡吸附,化学吸附是它们形成稳定复合体的主要方

式<sup>[21]</sup>,且吸附作用主要发生在高岭土中 AlOH 吸附位点上<sup>[22-23]</sup>.因此,芳香族模型化合物的羧基与高岭土表面的羟基可形成外圈化合物<sup>[15]</sup>,油酸和富马酸通过羧酸基团与高岭土结合,此外油酸长链结构在高岭土表面形成包裹是它们形成复合体的重要原因.另外,高岭土对模型有机分子的吸附明显低于氧化铁,这可能与高岭土永久电荷较少和氧化铁活性位点较多有关.可见,有机质的结构性质对其在无机矿物表面的吸附具有重要作用.

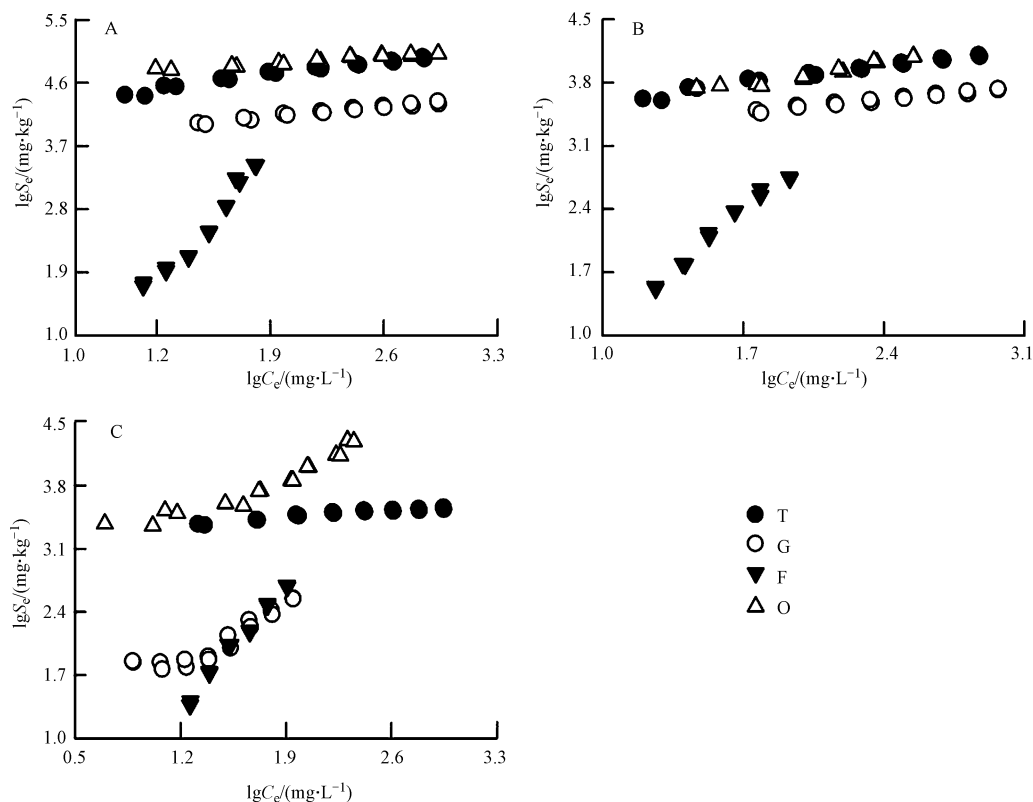


图4 模型化合物在纳米氧化铁(A)、微米氧化铁(B)和高岭土(C)上的吸附等温线

Fig.4 Adsorption isotherms of model compounds on nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(A), micro-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(B) and kaolinite (C)

### 3 结论 (Conclusion)

(1) 不同性质的 NOM 模型化合物通过范德华力、氢键、物理包裹等吸附在矿物表面,都呈现明显的非线性.无机矿物表面特性对模型化合物的吸附具有重要影响,纳米氧化铁较大的比表面积能够提供更多的吸附位点,有利于其对模型化合物的吸附.

(2) 大分子模型化合物的吸附显著高于小分子模型化合物,说明 NOM 的模型化合物中大分子组分更倾向于吸附在无机矿物表面,这一现象提示 NOM 在无机矿物表面发生选择性吸附时,有可能优先吸附大分子组分.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] KAISER K, GUGGENBERGER G. Mineral surfaces and soil organic matter [J]. European Journal of Soil Science, 2003, 54(2): 219-236.
- [ 2 ] SAENGER A, C CILLON L, POULENARD J, et al. Surveying the carbon pools of mountain soils: A comparison of physical fractionation and Rock-Eval pyrolysis [J]. Geoderma, 2015, 241: 279-288.
- [ 3 ] KEIL R G, MAYER L M. Mineral matrices and organic matter [J]. Nature, 2014, 12: 337-357.
- [ 4 ] KAHLE M, KLEBER M, JAHN R. Retention of dissolved organic matter by phyllosilicate and soil clay fractions in relation to mineral properties [J]. Organic Geochemistry, 2004, 35(3): 269-276.
- [ 5 ] MIKUTTA R, MIKUTTA C, KALBITZ K, et al. Biodegradation of forest floor organic matter bound to minerals via different binding

- mechanisms[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(10): 2569-2590.
- [ 6 ] KALBITZ K, SCHWESIG D, RETHEMEYER J, et al. Stabilization of dissolved organic matter by sorption to the mineral soil[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2005, 37(7): 1319-1331.
- [ 7 ] LALONDE K, MUCCI A, OUELLET A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483(7388): 198-200.
- [ 8 ] BERNER R A. The long-term carbon cycle, fossil fuels and atmospheric composition[J]. *Nature*, 2003, 426(6964): 323-326.
- [ 9 ] 衡利沙, 王代长, 蒋新, 等. 黄棕壤铁铝氧化物与土壤稳定性有机碳和氮的关系[J]. *环境科学*, 2010, 31(11): 2748-2755.  
HENG L S, WANG D C, JIANG X, et al. Relationship between Fe, Al oxides and stable organic carbon, nitrogen in the yellow-brown soils[J]. *Environmental Science*, 2010, 31(11): 2748-2755 (in Chinese).
- [ 10 ] TOURINHO P S, VAN GESTEL C A, LOFTS S, et al. Metal-based nanoparticles in soil: Fate, behavior, and effects on soil invertebrates[J]. *Environmental Toxicology And Chemistry*, 2012, 31(8): 1679-1692.
- [ 11 ] WANG Z, YU X, PAN B, et al. Norfloxacin sorption and its thermodynamics on surface-modified carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, 44(3): 978-984.
- [ 12 ] LALL A A, RONG W Z, MADLER L, et al. Nanoparticle aggregate volume determination by electrical mobility analysis: Test of idealized aggregate theory using aerosol particle mass analyzer measurements[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2008, 39(5): 403-417.
- [ 13 ] PAN B, XING B. Adsorption kinetics of 17 $\alpha$ -ethinyl estradiol and bisphenol A on carbon nanomaterials. I. Several concerns regarding pseudo-first order and pseudo-second order models[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(5): 838-844.
- [ 14 ] PAN B, XING B. Adsorption mechanisms of organic chemicals on carbon nanotubes[J]. *Environmental Science & Technology*, 2008, 42(24): 9005-9013.
- [ 15 ] 刘茜. 胡敏酸-氧化铁-高岭石复合体的形成与表征 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2009.  
LIU Q. Interaction between humic acid, iron oxides and kaolinite, and their characteristics [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2009 (in Chinese).
- [ 16 ] GU B, SCHMITT J, CHEN Z, et al. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: Mechanisms and models[J]. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(1): 38-46.
- [ 17 ] YANG K, LIN D, XING B. Interactions of humic acid with nanosized inorganic oxides[J]. *Langmuir*, 2009, 25(6): 3571-3576.
- [ 18 ] 韩兰芳, 孙可, 康明洁, 等. 有机质官能团及微孔特性对疏水性有机污染物吸附的影响机制[J]. *环境化学*, 2014, 33(11): 1811-1820.  
HAN L F, SUN K, KANG M J, et al. Influence of functional groups and pore characteristics of organic matter on the sorption of hydrophobic organic pollutants[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(11): 1811-1820 (in Chinese).
- [ 19 ] 吴宏海, 张秋云, 方建章, 等. 高岭石和硅/铝-氧化物对腐殖酸的吸附实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 2003, 22(2): 173-176.  
WU H H, ZHANG Q Y, FANG J Z, et al. A experimental study of the humic acid sorption on kaolinite and Si/Al-oxide minerals[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2003, 22(2): 173-176 (in Chinese).
- [ 20 ] KHALAF M, KOHL S D, KLUMPP E, et al. Comparison of sorption domains in molecular weight fractions of a soil humic acid using solid-state <sup>19</sup>F NMR[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(13): 2855-2860.
- [ 21 ] 张梦妍, 包承宇, 陈静文, 等. 化学氧化剂 (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, NaOCl) 作用下高岭土-胡敏酸复合体中有机碳的稳定性[J]. *环境化学*, 2014, 33(7): 1149-1154.  
ZHANG M Y, BAO C Y, CHEN J W, et al. The stabilization of organic carbon in humic acid-kaolin complex by chemical oxidants[J]. *Environmental Chemistry*, 2014, 33(7): 1149-1154 (in Chinese).
- [ 22 ] 李爱民, 朱燕, 代静玉, 等. 胡敏酸在高岭土上的吸附行为[J]. *岩石矿物学杂志*, 2005, 24(2): 145-150.  
LI A M, ZHU Y, DAI J Y, et al. The adsorption behavior of humic acid on kaolin[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 2005, 24(2): 145-150 (in Chinese).
- [ 23 ] BALCKE G U, KULIKOVA N A, HESSE S, et al. Adsorption of humic substances onto kaolin clay related to their structural features[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66(6): 1805-1812.