

矿物微孔对有机污染物吸附的机理和影响因素

程和发¹, 胡二丹¹, 韦昌富²

1. 中国科学院 广州地球化学研究所, 有机地球化学国家重点实验室, 广州 510640
2. 中国科学院 武汉岩土力学研究所, 岩土力学与工程国家重点实验室, 武汉 430071

摘要: 有机污染物对地表和地下水环境的污染是当前环境保护领域的重要问题之一。矿物的微孔结构 (<2.0 nm) 对有机污染物在地下水环境中的长期迁移与归宿以及吸附处理污染水体方面具有重要的意义和应用价值。本文在介绍矿物微孔吸附机理的基础上, 探讨了矿物孔道的表面化学性质, 有机污染物本身的物理化学性质, 以及水环境中的共存溶解性有机质和金属离子对有机污染物在矿物微孔中吸附的影响。

关键词: 矿物微孔; 有机污染物; 吸附; 影响因素; 地下水污染

中图分类号: P574.1 文章编号: 1007-2802(2015)02-0250-07 doi: 10.3969/j.issn.1007-2802.2015.02.004

Sorption of Organic Contaminants in Mineral Micropores: Mechanism and Major Controlling Factors

CHENG He-fa¹, HU Er-dan¹, WEI Chang-fu²

1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;
2. State Key Laboratory of Geomechanics and Geotechnical Engineering, Institute of Rock and Soil Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430071, China

Abstract: Pollution of surface water and groundwater by organic contaminants has become an increasing environmental concern. The micropores (<2.0 nm) of minerals can play an important role in controlling the long-term transport and fate of organic contaminants in groundwater aquifers, and can be potentially applied in sorptive removal of organic contaminants from polluted water. This paper gives an overview on the mechanism of organic contaminant sorption in mineral micropores and discusses the major factors controlling the sorption process, including surface chemistry of the pore wall, physical and chemical properties of the organic contaminants, and dissolved organic matter and metal ions in the aquatic environment.

Key words: mineral micropores; organic contaminants; sorption; controlling factors; groundwater pollution

随着工农业的迅猛发展, 有机污染物对土壤、大气、地表水和地下水所造成的污染对生态环境和人类健康构成了日益严重的威胁, 这越来越引起人们的关注。天然矿物中有一部分具有多孔结构, 对有机污染物表现出一定的吸附能力, 这类矿物对有机污染物在深层土壤和地下水环境中的长期迁移与归宿起着重要的作用, 并且在环境修复领域具有广泛的应用前景。

按照国际理论与应用化学联合会(IUPAC)的分类, 多孔材料分为微孔材料(<2.0 nm)、介孔材料(2.0~50 nm)和宏孔材料(>50 nm)3种类型。

微孔结构在地下水含水层介质中广泛存在, 对有机污染物的吸附可以起着重要的作用(Curtis *et al.*, 1986; Ball and Roberts, 1991; 王震宇等, 2009)。因此, 探讨有机污染物在矿物微孔中的吸附机理, 揭示控制有机污染物与微孔矿物相互作用的关键因素具有重要的理论价值和现实意义。

1 矿物的微孔结构

土壤和含水层介质是天然的多孔固体, 其孔隙度及孔径大小分布可以影响有机污染物的吸附和解吸行为(王震宇等, 2009)。矿物质是土壤和含水

收稿日期: 2014-10-29 收到, 2014-11-23 改回

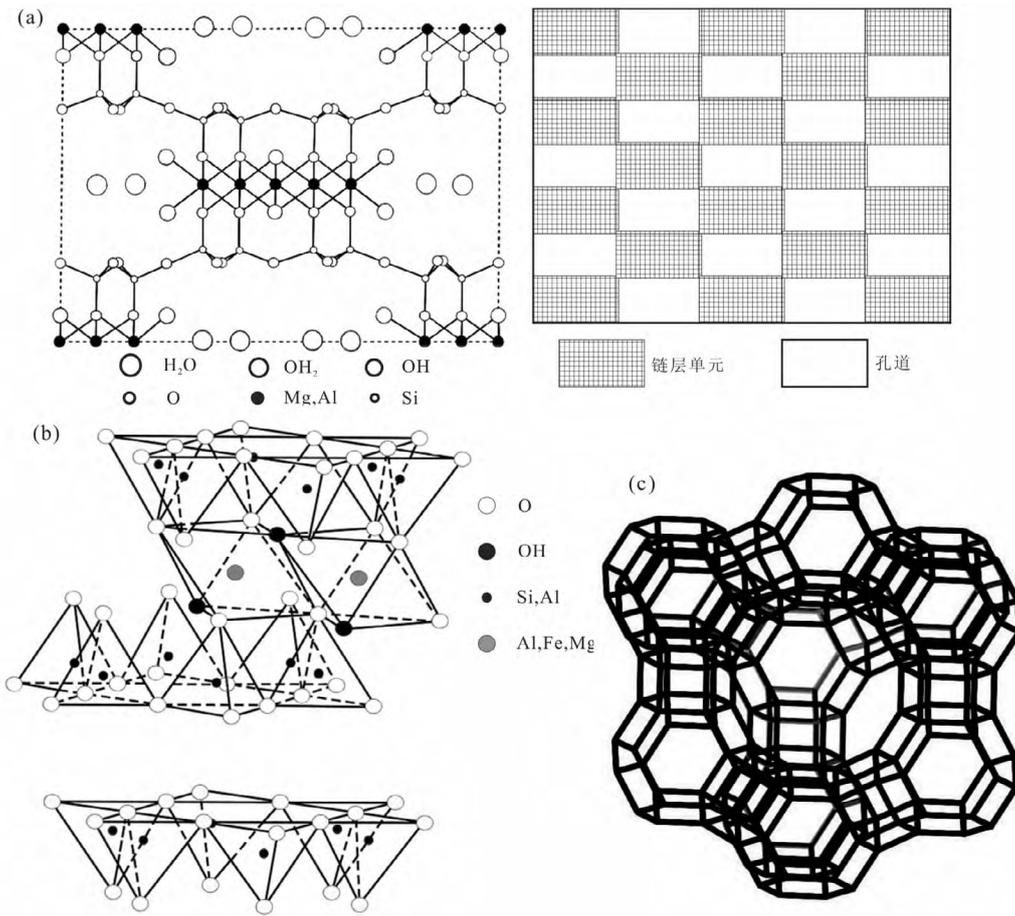
基金项目: 有机地球化学国家重点实验室开放基金项目(OGL-201204)

第一作者简介: 程和发(1976-), 男, 研究员, 博士生导师, 研究方向: 环境地球化学, 获第15届侯德封奖, E-mail: cheng@gig.ac.cn.

层介质的重要组分,同时也是环境有机污染物重要的吸附场所。在有机质含量低于0.1%的深层土壤(通常>60 cm)和地下水含水层中,污染物的迁移和归宿行为几乎完全由其与矿物质之间的作用控制(Curtis *et al.*,1986; Ball and Roberts,1991)。据估计,自然界中多孔矿物90%以上的表面积存在于纳米级的孔隙中(Wang *et al.*,2003)。近期的研究表明土壤和沉积物的微孔体积与其黏土含量存在线性关系,说明它们的微孔主要分布于黏土矿物中(Aringhieri,2004)。大量的实验研究结果证实有机物在矿物组分中的吸附主要发生在微孔结构中,且有机物在微孔内的强烈截留会使吸附呈现不可逆(即解吸速率极其缓慢),可以显著降低污染物的生物有效性(bioavailability)(Hatzinger and Alexander,1997; Cornelissen *et al.*,1998; Nam and Alexander,1998; Cheng and Reinhard,2006a,2006b,2007,2008; Cheng *et al.*,2012)。因此,当土壤和含水层介质的有机质含量很低时(<0.1%),矿物微孔决定着有机污染物的吸附、解吸及其在环境中的迁移、生物有

效性以及最终归宿等一系列环境行为和过程。

许多天然矿物具有多孔结构且内部孔结构的形态多种多样,以凹凸棒石、海泡石等为代表的层链结构硅酸盐矿物具有独特的一维柱状孔结构(图1a),表面积大,化学稳定性好,吸附能力强,在吸附有机物方面表现出良好的性能(刘转年等,2003;张以河,2013)。各种类型的黏土矿物,包括蒙脱石、高岭石、蛭石等层状硅酸盐矿物由Si-O四面体和Al-O八面体彼此连接组成结构层,其中蒙脱石和蛭石属于2:1型结构矿物(图1b),四面体中的Si⁴⁺可被Al³⁺取代,八面体中的Al³⁺可被Mg²⁺、Fe³⁺等取代。这种不等价的类质同相置换使得晶层产生永久性负电荷,晶层负电性主要通过K⁺、Na⁺、Ca²⁺等层间阳离子来平衡。高岭石属1:1型结构,单元结构层由一个Si-O四面体层和一个Al-(O,OH)八面体层通过共用的氧互相连接形成一个晶层单元,每个结构单元层的氧可以与相邻单元层的八面体层的氢氧基团形成氢键。高岭石几乎无晶格取代现象,晶胞中电荷基本平衡,晶层间阳离子极少。这



(a) 凹凸棒石的一维柱状孔结构(0.4 nm);(b) 蒙脱石的二维层状孔结构(0.7 nm);(c) 八面沸石的三维孔道结构(0.74~1.2 nm)

图1 典型天然多孔矿物材料的微孔结构

Fig.1 Examples of microporous structures in natural porous minerals

些层状黏土矿物的层间距通常为零点几纳米,而一些直径较大的阳离子(如 Cs^+)和有机阳离子(如长链烷基铵)存在时可以显著增加黏土矿物的层间距,使有机污染物更加容易进入到层间而被吸附(王菲菲等,2006;张以河,2013)。此外,硅酸盐矿物如沸石、硅藻土等具有三维孔道结构,对有机污染物也具有较强的吸附能力(刘转年等,2003;张以河,2013)。其中沸石结构中腔及通道的内径大小均匀固定(图 1c),直径约在 0.3~1 nm 之间,其均匀的微孔与一般物质的分子大小相当,由此形成了分子筛的选择吸附特性(张以河,2013)。

矿物的微孔结构在环境治理方面具有一定的意义,目前对应用黏土矿物吸附环境中有机污染物已有较多的研究。黏土矿物尤其是经有机改性后的黏土矿物,对水体中有机污染物具有良好的吸附去除效果(朱利中等,1999;王菲菲等,2006)。通过阳离子交换反应,把黏土矿物中原有的无机阳离子交换成有机阳离子,使其成为疏水性有机黏土矿物,可显著提高黏土矿物从水中去除疏水性有机污染物的能力。此外,经有机柱撑改性后,黏土矿物层间域微环境的空间尺寸、孔隙大小与分布、表面物理化学性质等可发生改变,由原来的亲水性转变为疏水性,能更好地去除水中的有机污染物,在吸附处理污水方面具有广泛的应用潜力(李万山等,1999;朱利中等,1999;王菲菲等,2006;吴伟民等,2008)。

2 矿物微孔吸附机理

吸附的发生是由于吸附质与吸附剂表面发生相互作用。根据这种相互作用的强弱,一般把吸附过程分为两大类:化学吸附和物理吸附。当相界面上存在不平衡的物理作用力时发生物理吸附,而当相邻相的原子和分子在界面形成化学键或准化学键时则发生化学吸附。化学吸附的特征是有大的相互作用位能(即高的吸附热),通常是不可逆的吸附,是单层的和定域化的吸附。与化学吸附相反,物理吸附的吸附热很低,接近于吸附质的冷凝热。物理吸附时不会发生吸附质的结构变化,而且吸附可以是多层的,以至于吸附质能充满孔道空间。物理吸附通常是可逆的,吸附速率很快,吸附速率主要为扩散速率所限制,以至于无需活化能就能很快达到平衡(陈诵英等,2001)。

通常矿物对有机污染物的吸附作用表现为多种机制并存,不同黏土矿物吸附有机污染物的机制不同,同一种矿物在不同 pH 值条件下也可能以不

同的机制为主(张金等,2001)。对于中性和非极化的有机污染物分子,以物理吸附为主,主要通过表面疏水性作用及范德华作用力吸附于孔道或层间域中;极性有机污染物既可与矿物层间或孔道阳离子水化层上的 H_2O 形成氢键被吸附,也可通过物理静电作用而被吸附(高海英等,2006;王劲文等,2009)。此外,阳离子型的有机污染物还可通过离子交换的方式被吸附;有机阴离子可由矿物边缘上的带正电位点的静电引力而被吸附(张金等,2001);某些有机污染物还可通过与矿物表面特定金属阳离子或表面羟基的配位作用形成具有强共价键的稳定表面络合物而被吸附(滕飞等,2009;吴大清等,2000)。

通常情况下有机分子在矿物微孔中的吸附属于物理吸附。在微孔矿物中,孔道只有几个分子大小,孔壁形成重叠的强位能,分子通过微孔填充(micropore filling)发生吸附,在很低的相对压力下(如 $P/P_0 < 0.05$)就表现出较大的吸附量。在较高的相对压力下,因孔道已被吸附质分子充满,增加的吸附量很少,所以其通常表现为 I 型吸附等温线(陈诵英等,2001)。在非均相的矿物表面存在一系列具有不同吸附能的吸附位点,在不同位点上的吸附机理也有所不同(陈诵英等,2001; Cheng *et al.*, 2012)。在非常低的相对压力下,首先被覆盖的是孔道中的高能量位。微孔中由于孔壁的作用,孔径较小的孔道与吸附质分子的相互作用位能高于较大孔中的位能,因而在相同相对压力下具有较高的吸附量(陈诵英等,2001)。有机物分子吸附到微孔中后较难摆脱孔壁的作用力,并且因为受阻分子扩散(hindered molecular diffusion)的作用,解吸变得非常缓慢,在一定程度上出现“不可逆解吸”现象(Cheng and Reinhard, 2008; Cheng *et al.*, 2012)。研究表明,吸附到矿物微孔中的有机物分子甚至在很强的萃取条件下也很难被有机溶剂萃取出来,而吸附到矿物外表面、宏孔以及介孔中的有机物分子则很容易被萃取出来(Hu *et al.*, 2012; Hu and Cheng, 2013)。因此,矿物微孔对有机物分子的束缚作用要远大于宏孔和介孔。

3 矿物微孔对有机污染物吸附的影响因素

3.1 孔道的表面化学性质与有机污染物的极性

水在土壤和地下水含水层中广泛存在,而水分子与有机污染物分子之间的竞争吸附可以对污染物的迁移与归宿产生显著的影响。矿物表面极性

控制着它与水和其他极性溶剂的相互作用,并决定矿物表面的疏水性(hydrophobicity)和可湿润性(wettability),而矿物表面的极性主要由表面电荷(surface charge)和表面羟基(surface hydroxyl)决定(Sposito *et al.*, 1983, 1999; Fuerstenau *et al.*, 1988; Jaynes and Boyd, 1991; Yariv, 1992)。天然矿物表面通常因带有金属阳离子、羟基基团、表面电荷等表现出强的亲水性,而当矿物孔道表面的亲水性基团,如阳离子或表面羟基密度较低时,与水分子的相互作用就会减弱,表现出一定的疏水性。天然硅酸盐矿物表面基本都是亲水性的,但也有一些高硅的矿物材料,如脱铝的长石及沸石,因为表面硅氧烷基团不带电荷表现出较强的疏水性(Cheng *et al.*, 2012)。由于亲水性表面对水分子有极强的吸附能力,在有水条件下,具有疏水性的有机污染物分子只能吸附在疏水性表面上(Schwarzenbach *et al.*, 2002; Cheng and Reinhard, 2010)。吸附于矿物微孔内的水分子可以被分为两部分:与表面极性官能基团紧密结合的“束缚态”水(tightly bound water)和在微孔中处于相对游离状态的“游离态”水(loosely bound water)(Brauner and Preisinger, 1956; Breck, 1974; van Reeuwijk, 1974; Chen, 1976; Leherte *et al.*, 1991)。不同形态的水分子具有不同的移动性(mobility),显然,束缚态水分子相对不可移动且很难脱附(van Reeuwijk, 1974; Ruiz-Hitzky, 2001; Majzlan *et al.*, 2003)。

大量的实验及分子模拟数据表明,微孔的亲疏水性在有机污染物的吸附中起着重要的作用(Jaynes and Boyd, 1991; Muller and Gubbins, 1998; Muller *et al.*, 2000; Luo and Farrell, 2003; Cheng and Reinhard, 2006a, 2006b; Cheng *et al.*, 2012; Hu *et al.*, 2012; Hu and Cheng, 2013)。水的竞争吸附作用极大地影响有机物在天然及人工合成的微孔矿物材料上的吸附,水在亲水性微孔中的吸附可以阻止其对有机物的吸附(Muller and Gubbins, 1998; Muller *et al.*, 2000; Luo and Farrell, 2003; Hu and Cheng, 2013),而在疏水性微孔中有机污染物则比“游离态”水优先被吸附(Muller and Gubbins, 1998; Muller *et al.*, 2000; Luo and Farrell, 2003; Cheng and Reinhard, 2006b; Hu and Cheng, 2013)。在没有水的情况下,由于受到孔壁重叠位能的作用,有机物分子既可以吸附到疏水性表面,也可以吸附到亲水性表面上,而当水存在时有机物分子必须与水分子竞争吸附空间位点。Cheng和Reinhard(2006b)通过研究三氯乙烯在被水饱和的3种不同亲疏水性的脱铝

Y型沸石上的吸附发现三氯乙烯通过排斥吸附于疏水性微孔空间的游离态水而发生吸附,随着沸石表面阳离子密度的降低,亲水性位点的减少,三氯乙烯的吸附量明显增大。Luo和Farrell(2003)通过分子模拟揭示,当三氯乙烯的浓度相当于水中饱和浓度的1%时,它可以完全置换出表面不带电荷的微孔孔道中的水分子,其对于表面亲水性的微孔孔道中的水的置换量也可以达到50%。Cheng等(2012)研究表明水体中芳香烃类化合物苯、烷基苯及富马酸二甲酯在蒙脱石上的吸附与疏水性的硅氧烷表面(siloxane surface)密切相关,并且当用有机阳离子(三甲基苯基铵离子)交换出亲水性的表面无机阳离子后,芳香烃类化合物的吸附量显著提高。笔者近期对阿特拉津在Y型脱铝沸石上的吸附实验也证实阿特拉津通过排斥掉疏水性微孔中的游离态水而发生吸附(Hu *et al.*, 2012; Hu and Cheng, 2013, 2014)。随着微孔中阳离子密度的升高,微孔对水分子的亲和力显著增强,对阿特拉津的吸附能力相应地降低(Hu *et al.*, 2012; Hu and Cheng, 2013, 2014)。

孔道表面与有机物分子之间可能有静电力、范德华力、氢键等多种作用力,因而分子的极性大小对其在矿物微孔中的吸附也具有较大的影响。一般认为含有极性基团如-OH, -CO-, -NH₂或可极化的基团如C=C, -C₆H₅的分子能够与微孔表面发生较强的作用,当矿物微孔的孔口处含有阳离子时,作用更为明显(Venuto and Landis, 1975; Chiou and Kile, 1998)。对于非极性的有机物分子,其与矿物孔道之间主要是以色散力为主,而色散力由分子的极化率决定,分子的极化率越大,吸附能力越强(Li and Werth, 2001; Avila and Breiter, 2008)。

3.2 水体中的共存溶解性有机质(DOM)

DOM通常指溶解于天然水体中(一般定义为可以通过0.45 μm孔径滤膜),来自于植被凋落物及根系分泌物、动物和微生物残体及其分泌物和它们分解产物的一系列天然有机物质。DOM的分子量在几百到几万道尔顿之间,含有酚基、羟基、羧基、羰基和硫醇基等官能团,是水环境中重要的配位体和吸附载体(Leenheer and Croue, 2003; Cheng *et al.*, 2005; 吴沙沙, 2014)。DOM在地表水体中广泛存在,腐殖酸是其中的典型代表,浓度通常可达几到几百mg/L(Wall and Choppin, 2003)。共存DOM可以通过竞争吸附而抑制目标有机污染物在矿物微孔中的吸附。在孔径为1.5~5.0 nm的孔道中DOM的吸附作用比较强,当孔径小于1 nm时,大部

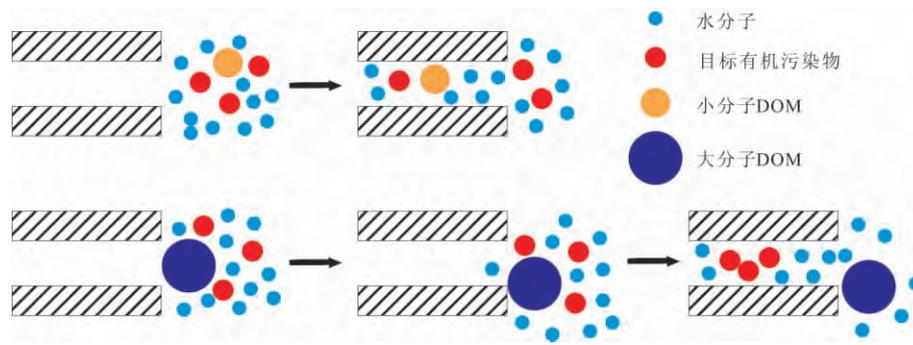


图2 不同分子大小的 DOM 分子对有机污染物在矿物微孔中吸附影响的示意图

Fig.2 Schematic illustration on the effect of DOM molecules of different sizes on the sorption of organic contaminants in mineral micropores

分 DOM 分子因为微孔的空间位阻效应而难以进入到微孔中(Li *et al.*, 2008)。如图 2 所示,共存 DOM 对有机污染物吸附的抑制作用包括两方面:竞争吸附位点和堵塞孔道。分子量相对较小、与孔道作用力较强、跟有机污染物分子大小接近的 DOM 分子主要通过竞争吸附位点的方式影响有机污染物的吸附;大分子的 DOM 分子虽然无法进入到较小孔径的微孔中,但可以通过吸附到孔径相对较大的介孔中对微孔孔道造成堵塞,使得有机污染物分子通过这些较大的孔进入较小的孔中的吸附速率减慢(Wall and Choppin, 2003; Li *et al.*, 2003, 2008)。因此,共存 DOM 对有机污染物吸附的影响与其分子量密切相关,小分子 DOM 对吸附量的影响更明显,但不影响吸附动力学,而大分子 DOM 对吸附量几乎没有影响,但会在一定程度上减缓有机污染物在孔道表面的扩散速率(Li *et al.*, 2003)。此外,共存 DOM 还可以通过共吸附或累积吸附作用促进目标有机污染物的吸附(pei *et al.*, 2012; 吴沙沙, 2014)。

3.3 水体中的金属离子

天然水体中存在的金属离子也会对有机污染物在矿物微孔中的吸附产生影响。当金属离子与有机污染物共存时,金属离子可通过络合、竞争吸附、以及改变矿物表面酸度,影响有机污染物分子的质子化等作用对其吸附产生影响(Morillo *et al.*, 1997; Herwig *et al.*, 2001; 陶庆会和汤鸿霄, 2004; Abate and Masini, 2005, 2007; Aggarwal *et al.*, 2006; Chatterjee *et al.*, 2008; Hu and Cheng, 2014)。一般认为金属离子吸附到孔道中后,在离子周围可形成水合层,占据较大的孔道吸附位,进而抑制有机污染物的吸附,因此,金属离子对有机污染物吸附的影响与其水合能力密切相关(Aggarwal *et al.*, 2006; Chatterjee *et al.*, 2008)。当金属离子与有机污染物的络合能力较强时,可通过桥键合效应(cation

bridging)影响有机污染物的吸附,这种影响通常由金属离子的性质以及有机污染物本身的化学性质决定(Morillo *et al.*, 1997; Herwig *et al.*, 2001; Abate and Masini, 2005, 2007; Aggarwal *et al.*, 2006; Chatterjee *et al.*, 2008; Hu and Cheng, 2014)。Morillo 等研究了水体中 Cu^{2+} 对农药草甘膦(GPS)在蒙脱石上吸附的影响,由于 Cu-GPS 络合物较单独的 GPS 吸附能力弱, Cu^{2+} 的存在对 GPS 在蒙脱石上的吸附具有抑制作用(Morillo *et al.*, 1997)。

对于黏土矿物而言,表面羟基和酸性位点是其 2 大重要表面功能基团,在有机污染物吸附中发挥着重要作用(吴大清等, 2000)。黏土矿物表面阳离子周围吸附的水分子的解离程度比水溶液中要高几个数量级,通常的水分子几乎对所有的有机碱都不具备提供质子的酸性,但金属阳离子周围的水分子由于极化效应,可产生水解并形成质子。水溶液中的有机碱可直接通过表面酸碱反应吸附在黏土矿物表面酸位上。当可交换阳离子的酸度接近或低于吸附有机物的 pK_a 时,可使有机污染物分子质子化,增强其与水的竞争吸附能力(高海英等, 2006; 赵统刚等, 2006; 李雪梅等, 2007)。黏土矿物交换阳离子的价态越高,半径越小,对周围吸附水的极化作用越强,表面酸度就越高,与有机物分子间形成的氢键就越强,进而越有利于有机污染物的吸附(张金等, 2001)。研究表明当 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等易水解的多羟基阳离子存在于黏土矿物孔道中时,可通过水解产生 H^+ ,使得阿特拉津分子质子化而带正电荷,从而受到矿物孔道表面静电场的作用,使得吸附量显著提高(Abate and Masini, 2005, 2007)。这一效应导致了阿特拉津在 Fe^{3+} 交换后的蒙脱石上的吸附明显高于 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 及 Cu^{2+} 交换后的蒙脱石(Herwig *et al.*, 2001)。在 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 交换后的脱铝 Y 型沸石上,由于 Cu^{2+} 的络合作用及 Fe^{3+} 的强水

解作用,阿特拉津的吸附量较交换前均有显著增加 (Hu and Cheng 2014)。因此,利用负载金属离子对微孔矿物材料进行改性,可以极大地改善其对特定有机污染物的吸附能力及吸附选择性,进而增强这类矿物材料在污水处理和土壤与地下水污染修复领域的应用效果。

4 小结

矿物的微孔由于孔壁重叠的强位能作用,使得对有机污染物的吸附能力显著增强。在地下水中有有机污染物分子通过排斥掉含水层介质疏水性微孔中的“游离态”水分子而发生吸附。孔道表面化学性质是控制有机污染物吸附的关键因素,当孔道表面疏水性较强时,更有利于有机污染物的吸附。同时,极性较强或极化率较大的小分子有机物会优先被吸附。此外,溶解性有机碳和金属离子通常在地表水体中广泛存在,一方面它们会和有机污染物分子竞争吸附位点,抑制有机污染物的吸附,其中小分子溶解性有机碳的抑制作用更明显;另一方面,溶解性有机碳又可通过共吸附作用促进有机污染物的吸附,某些金属离子可与有机污染物络合或提高矿物的表面酸度甚至将有机污染物质子化,使得有机污染物的吸附增强。研究矿物微孔对有机污染物吸附的机理及影响因素,对于阐明有机污染物在环境中的迁移与归宿机理,开发新型高效的环境吸附材料、提高多孔矿物材料吸附性能有着重要的指导作用。

参考文献 (References):

Abate G, Masini J C. 2005. Adsorption of atrazine, hydroxyatrazine, deethylatrazine, and deisopropylatrazine onto Fe(III) polyhydroxy cations intercalated vermiculite and montmorillonite. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(5): 1612-1619

Abate G, Masini J C. 2007. Influence of thermal treatment applied to Fe(III) polyhydroxy cation intercalated vermiculite on the adsorption of atrazine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(9): 3555-3560

Aggarwal V, Li H, Boyd S A, Teppen B J. 2006. Enhanced sorption of trichloroethene by smectite clay exchanged with Cs⁺. *Environmental Science & Technology*, 40(3): 894-899

Aringhieri R. 2004. Nanoporosity characteristics of some natural clay minerals and soils. *Clays and Clay Minerals*, 52(6): 700-704

Avila M A S, Breiter R. 2008. Competitive sorption of cis-DCE and TCE in silica gel as a model porous mineral solid. *Chemosphere*, 72: 1807-1815

Ball W P, Roberts P V. 1991. Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environmental Science and Technology*, 25(7): 1237-1249

Brauner K, Preisinger A. 1956. Struktur und entstehung des sepioliths. *Tschermaks Mineralogische and Petrographische Mitteilungen*, 6: 120-140

Breck D W. 1974. Zeolite molecular sieves, structure, chemistry and use. John Wiley: New York: 771

Chatterjee R, Laird D A, Thompson M L. 2008. Interactions among K⁺-Ca²⁺ exchange, sorption of m-dinitrobenzene, and smectite quasicrystal dynamics. *Environmental Science and Technology*, 42(24): 9099-9103

Cheng H, Hu E, Hu Y. 2012. Impact of mineral micropores on transport and fate of organic contaminants: A review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 129-130: 80-90

Cheng H, Reinhard M. 2006a. Measuring hydrophobic micropore volumes in geosorbents from trichloroethylene desorption data. *Environmental Science and Technology*, 40(11): 3595-3602

Cheng H, Reinhard M. 2006b. Sorption of trichloroethylene in hydrophobic micropores of dealuminated Y zeolites and natural minerals. *Environmental Science and Technology*, 40(24): 7694-7701

Cheng H, Reinhard M. 2007. Sorption and inhibited dehydrohalogenation of 2,2-dichloropropane in micropores of dealuminated Y zeolites. *Environmental Science and Technology*, 41(6): 1934-1941

Cheng H, Reinhard M. 2008. The rate of 2,2-dichloropropane transformation in mineral micropores: Implications of sorptive preservation for fate and transport of organic contaminants in the subsurface. *Environmental Science and Technology*, 42(8): 2879-2885

Cheng H, Reinhard M. 2010. In-line gas chromatographic apparatus for measuring the hydrophobic micropore volume (HMV) and contaminant transformation in mineral micropores. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1-3): 596-603

Chen N Y. 1976. Hydrophobic properties of zeolites. *Journal of Physical Chemistry*, 80(1): 60-64

Chiou C T, Kile D E. 1998. Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environmental Science and Technology*, 32(3): 338-343

Cheng W, Dastgheib S, Karanfil T. 2005. Adsorption of dissolved natural organic matter by modified activated carbons. *Water Research*, 39: 2281-2290

Cornelissen G, Van Noort P C M, Govers H A J. 1998. Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents. *Environmental Science and Technology*, 32(20): 3124-3131

Curtis G P, Roberts P V, Reinhard M. 1986. A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer. 4. Sorption of organic solutes and its influence on mobility. *Water Resources Research*, 22(13): 2059-2067

Fuerstenau M C, Lopez-Valdiviezo A, Fuerstenau D W. 1988. Role of hydrolyzed cations in the natural hydrophobicity of talc. *International Journal of Mineral Processing*, 23(3-4): 161-170

Hatzinger P. B., Alexander M. 1997. Biodegradation of organic compounds sequestered in organic solids or in nanopores within silica particles. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 16(11): 2215-2221

Herwig U, Klumpp E, Narres H D, Schwuger M J. 2001. Physicochemical interactions between atrazine and clay minerals. *Applied Clay Science*, 18(5-6): 211-222

Hu E, Cheng H, Hu Y. 2012. Microwave-induced degradation of atrazine sorbed in mineral micropores. *Environmental Science and Technology*, 46(9): 5067-5076

- Hu E, Cheng H. 2013. Rapid extraction and determination of atrazine and its degradation products from microporous mineral sorbents using microwave-assisted solvent extraction followed by ultra-HPLC-MS/MS. *Microchimica Acta*, 180 (7-8): 703-710
- Hu E, Cheng H. 2013. Impact of surface chemistry on microwave-induced degradation of atrazine in mineral micropores. *Environmental Science and Technology*, 47 (1): 533-541
- Hu E, Cheng H. 2014. Catalytic effect of transition metals on microwave-induced degradation of atrazine in mineral micropores. *Water Research*, 57: 8-19
- Jaynes W F, Boyd S A. 1991. Hydrophobicity of siloxane surfaces in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays and Clay Minerals*, 39(4): 428-436
- Leherte L, Andre J M, Derouane E G, Vercauteren D P. 1991. Self-diffusion of water into a ferrierite-type zeolite by molecular dynamics simulations. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 87(13): 1959-1970
- Leenheer J, Croue J P. 2003. Characterizing dissolved aquatic organic matter: Understanding the unknown structures is key to better treatment of drinking water. *Environmental Science and Technology*, 37(1): 18A-26A
- Li J, Werth C J. 2001. Evaluating competitive sorption mechanisms of volatile organic compounds in soils and sediments using polymers and zeolites. *Environmental Science and Technology*, 35(3): 568-574
- Li D, Snoeyink V L, Marinas B J, Zhongren Y, Economy J. 2008. Effects of powdered activated carbon pore size distribution on the competitive adsorption of aqueous atrazine and natural organic matter. *Environmental Science and Technology*, 42(4): 1227-1231
- Li Q L, Snoeyink V L, Marinas B J, Campos C. 2003. Pore blockage effect of NOM on atrazine adsorption kinetics of PAC: The roles of PAC pore size distribution and NOM molecular weight. *Water Research*, 37: 4863-4872
- Luo J, Farrell J. 2003. Examination of hydrophobic contaminant adsorption in mineral micropores with grand canonical Monte Carlo simulations. *Environmental Science and Technology*, 37(9): 1775-1782
- Morillo E, Undabeytia T, Maqueda C. 1997. Adsorption of glyphosate on the clay mineral montmorillonite: Effect of Cu(II) in solution and adsorbed on the mineral. *Environmental Science and Technology*, 31(12): 3588-3592
- Majzlan J, Lang B E, Stevens R, Navrotsky A, Woodfield B F, Boerio-Goates J. 2003. Thermodynamics of Fe oxides: Part I. Entropy at standard temperature and pressure and heat capacity of goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), and maghemite (γ -Fe₂O₃). *American Mineralogy*, 88(5-6): 846-854
- Muller E A, Gubbins K E. 1998. Molecular simulation study of hydrophilic and hydrophobic behavior of activated carbon surfaces. *Carbon*, 36(10): 1433-1438
- Nam K, Alexander M. 1998. Role of nanoporosity and hydrophobicity in sequestration and bioavailability: Tests with model solids. *Environmental Science and Technology*, 32(1): 71-74
- Muller E A, Hung F R, Gubbins K E. 2000. Adsorption of water vapor-methane mixtures on activated carbons. *Langmuir*, 16(12): 5418-5424
- Pei Z, Kong J, Shan X, Wen B. 2012. Sorption of aromatic hydrocarbons onto montmorillonite affected by norfloxacin. *Journal of Hazardous Materials*, 203-204: 137-144
- Ruiz-Hitzky E. 2001. Molecular access to intracrystalline tunnels of sepiolite. *Journal of Materials Chemistry*, 11(1): 86-91
- Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M. 2002. *Environmental organic chemistry*. John Wiley & Sons: 1200
- Sposito G, Prost R, Gaultier J P. 1983. Infrared spectroscopic study of adsorbed water on reduced-charge Na/Li-montmorillonites. *Clays and Clay Minerals*, 31(1): 9-16
- Sposito G, Skipper N T, Sutton R, Park S H, Soper A K, Greathouse J A. 1999. Surface geochemistry of the clay minerals. *Proceedings of the National Academy of Sciences U. S. A.*, 96(7): 3358-3364
- van Reeuwijk L P. 1974. *The thermal dehydration of natural zeolites*. H. Veenman and Zonen B.V. Wageningen: The Netherlands: 88
- Wall N A, Choppin G R. 2003. Humic acids coagulation: influence of divalent cations. *Applied Geochemistry*, 18: 1573-1582
- Wang Y, Bryan C, Xu H, Gao H. 2003. Nanogeochemistry: Geochemical reactions and mass transfers in nanopores. *Geology*, 31(5): 387-390
- Yariv S. 1992. Wettability of clay minerals. In: Schrader M E, Loeb G I (eds.). *Modern approaches to wettability: Theory and applications*. New York: Plenum Press, 279-326
- 陈诵英 孙予罕 丁云杰 周仁贤 罗孟飞. 2001. 吸附与催化. 郑州: 河南科学技术出版社, 2-7
- 高海英 杨仁斌 龚道新. 2006. 蒙脱石的吸附行为及其环境意义. *农业环境科学学报* 25(增刊): 438-442
- 李万山 高斌 冯建坊 王晓蓉. 1999. TMA 改性黏土矿物对模拟地下水中苯系物的吸附. *环境化学*, 18(5): 404-407
- 李雪梅 廖立兵 曾青云 安建成 陶炎鑫. 2007. 蛭石的有机改性研究进展. *矿物岩石地球化学通报* 26(4): 410-417
- 刘转年 周安宁 金奇庭. 2003. 黏土吸附剂在废水处理中的应用. *环境污染治理技术与设备* 4(2): 54-58
- 陶庆会 汤鸿霄. 2004. 共存污染物对阿特拉津在天然沉积物上吸附的影响. *环境科学学报* 24(4): 696-701
- 滕飞 李福春 吴志强 何为红 李学林 代静玉. 2009. 高岭石和蒙脱石吸附胡敏酸的对比研究. *中国地质*, 36(4): 892-897
- Venuto P B, Landis P S. 1975. 分子筛上的有机催化作用. 南开大学化学系石油化学教研室译. 北京: 石油化学工业出版社, 12-14
- 王菲菲 吴平霄 党志 谢先法. 2006. 蛭石矿物柱撑改性及其吸附污染物研究进展. *矿物岩石地球化学通报* 25(2): 177-182
- 王劲文 刘文 巩莹 张国华 王曼 汪磊 孙红文. 2009. 菲与吡啶在沉积物及黏土矿物上的吸附行为. *环境化学*, 28(2): 185-190
- 王震宇 于晓冬 许颖 高冬梅 李锋民 Xing B. 2009. 土壤微孔对有机污染物吸附/解吸的影响及其表征. *生态学报* 29(4): 2087-2096
- 吴大清 刁桂仪 魏俊峰 袁鹏. 2000. 矿物表面基团与表面作用. *高校地质学报* 6(2): 225-232
- 吴沙沙. 2014. 可溶性腐殖酸对典型黏土矿物吸附诺氟沙星的影响研究. 北京: 中国地质大学地下水科学与工程系
- 吴伟民 吴平霄 党志 朱能武. 2008. TDTMA⁺柱撑蒙脱石吸附硝基苯的实验研究. *矿物岩石* 28(2): 17-21
- 张金 鲁安怀 郑红 廖立兵. 2001. 富含 Na⁺、Ca²⁺、Cu²⁺、Al³⁺ 和 Cr³⁺ 的蒙脱石对苯酚的吸附性能研究. *非金属矿* 24(3): 45-47
- 张以河. 2013. *矿物复合材料*. 北京: 化学工业出版社 9-30
- 赵统刚 吴德意 何圣兵 孔海南. 2006. 硅酸盐黏土矿物的表面酸性研究进展. *土壤*, 38(1): 17-22
- 朱利中 陈宝梁 李铭霞 张孙玮. 1999. 双阳离子有机膨润土吸附水中有机物的特征及机理研究. *环境科学学报* 19(6): 597-603