申连玉, 钱黎慧, 代静玉, 等. 钙、钠饱和处理的次生硅酸盐矿物对多环芳烃(菲)吸附与光解行为[J]. 农业环境科学学报, 2016, 35(2):294-304. SHEN Lian-yu, QIAN Li-hui, DAI Jing-yu, et al. Adsorption and photodegradation of phenanthrene on different cation-saturated secondary minerals under UV light[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(2):294-304.

# 钙、钠饱和处理的次生硅酸盐矿物 对多环芳烃(菲)吸附与光解行为

申连玉, 钱黎慧, 代静玉\*, 李嘉雨, 周 强

(南京农业大学资源与环境科学学院,南京 210095)

**摘 要**:分别对高岭石、蒙脱石和实验室合成水钠锰矿进行金属离子(Na\*和 Ca<sup>2+</sup>)饱和处理,比较三种矿物及其金属离子饱和处理 矿物对多环芳烃的吸附能力。以发射波长为 254 nm 的氙灯为光源,在上述矿物表面分别进行菲光化学降解实验,探讨不同矿物及 其金属离子饱和处理矿物对菲光化学降解能力的区别。比较多环芳烃光化学降解后不同矿物表面的傅里叶变换红外光谱,分析不 同矿物表面官能团的变化。利用气相色谱-质谱联用仪分析矿物表面多环芳烃光化学降解中间产物,并推测其降解途径。结果表明: 金属离子饱和处理的高岭石、蒙脱石、水钠锰矿对多环芳烃(菲)吸附能力均比其未加离子矿物的吸附能力强,但光化学降解速率 则相反;降解过程分别会产生酯类、羧酸类、醇类、烷烃类等物质,且随着光解时间的延长最后可能彻底被矿化为水和二氧化碳等小 分子物质。

关键词:高岭石;蒙脱石;合成水钠锰矿;金属离子饱和矿物;多环芳烃;吸附;光化学降解 中图分类号:X53 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2016)02-0294-11 doi:10.11654/jaes.2016.02.013

# Adsorption and photodegradation of phenanthrene on different cation–saturated secondary minerals under UV light

SHEN Lian-yu, QIAN Li-hui, DAI Jing-yu\*, LI Jia-yu, ZHOU Qiang

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

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are important organic pollutants in the environment. Soil minerals are critical to their transportation and degradation. In the present study, adsorption and photodegradation of phenanthrene on different clay minerals including kaolinite, smectite, and birnessite were investigated. Both bare minerals and those saturated with Ca and Na cations were used. The surface properties of clay minerals before and after 48 h photodegradation were further characterized by Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR). Photodegradation intermediates were analyzed by using a gas chromatography coupled with mass spectrometer (GC–MS). The transformation pathways and photolysis mechanisms were then proposed. Results indicated that cation–saturated clay minerals had higher adsorption capacity for phenanthrene than the corresponding original minerals. However, phenanthrene was less prone to be photodegraded on cation–saturated minerals. For smectite and birnessite ( $\delta$ –MnO<sub>2</sub>), the adsorption capacity followed an order of mineral–Na<sup>+</sup>>mineral–Ca<sup>2+</sup>>minerals alone; while for kaolinite the order was kaolinite–Ca<sup>2+</sup>>kaolinite–Na<sup>+</sup>>kaolinite–Na<sup>+</sup>>smectite–Na<sup>+</sup>, and smectite–Ca<sup>2+</sup>> kaolinite–Ca<sup>2+</sup> after saturation with cations. Moreover, kaolinite showed the highest photodegradati on potential for phenanthrene among cation–saturated minerals, followed by birnessite and smectite. However, increased aromaticity on mineral surface was found after UV irradiation. The main intermediate products of phenanthrene photodegradation were esters, carboxylic acids, alcohols, alkanols, alkane et al. All the intermediate organic compounds could be mineralized ultimately.

Keywords: kaolinite; smectite; birnessite  $(\delta - MnO_2)$ ; cation-saturated minerals; PAHs; adsorption; photodegradation

收稿日期:2015-09-29

作者简介:申连玉(1990—),女,硕士研究生,研究方向为有机污染物控制化学。E-mail:2013103034@njau.edu.cn

<sup>\*</sup> 通信作者:代静玉 E-mail: daijy@njau.edu.cn

多环芳烃(Polycyclic aromatic hydrocarbon, PAHs) 主要产生于机动车尾气排放、化石燃料的燃烧、石油 开采、化工原料生产等人类活动过程以及森林火灾或 火山爆发等有机污染物的不完全燃烧过程<sup>[1-2]</sup>。由于 PAHs具有致癌、致畸、致突变等危害以及较低的生物 降解性,许多国家都将其列入优先控制检测污染物的 黑名单中<sup>[3-4]</sup>。

通常,多环芳烃类化合物在水中的溶解性低且辛 醇-水分配系数高,进入到环境中的 PAHs 很容易吸 附在土壤或沉积物中进而富集。因此,土壤成为 PAHs 在自然环境中最重要的储库。在土壤环境中,低分子 量 PAHs 主要通过微生物降解和挥发作用去除,四环 或四环以上 PAHs 水溶性差,很难被微生物降解,但 其离域 π 键可以吸收太阳光的可见(400~700 nm)和 紫外(290~400 nm)等部分。因此,光降解作为环境中 PAHs 转化的一种重要途径而受到广泛重视<sup>[5-6]</sup>。

土壤矿物是土壤无机成分的重要部分,在有机污 染物的迁移转化降解过程中起到重要作用。土壤矿物 主要包括硅酸盐类粘土矿物和金属氧化物矿物。高岭 石和蒙脱石是典型的 1:1 型和 2:1 型层状结构硅酸盐 类粘土矿物<sup>[7]</sup>,特殊的晶体结构赋予其特殊的性质,因 具有纳-微米级的粒径、较大的比表面积和特殊的纳 米层间域而具有良好的吸附和负载性能。蒙脱石由两 层硅四氧四面体中间夹一层铝氧八面体构成<sup>18</sup>,且结 构中的高价元素可被低价元素置换导致结构体电荷 失衡,因此层间需要吸附阳离子来平衡电荷<sup>99</sup>。根据层 间阳离子种类和含量通常可分为钙基蒙脱石和钠基 蒙脱石<sup>[10]</sup>。根据国内外蒙脱石的分布,目前中国的蒙 脱石资源以钙基蒙脱石为主,钠基蒙脱石产量较少。 但与钙基蒙脱石相比,钠基蒙脱石具有更强的吸水 膨胀性、分散悬浮性、吸附性、粘结性、可塑性、热稳 定性、触变性、强度和润滑性、阳离子交换性等特 性[11]。因此,钠基蒙脱石较钙基蒙脱石具有更广阔的 应用前景和更高的经济价值。另外,水钠锰矿是土壤 中最为常见的金属氧化物类矿物,水钠锰矿的比表面 积大,在已知氧化锰矿物中,氧化能力最强。同时,水 钠锰矿还具有电荷零点(PZC)低,阳离子交换量高等 特性,对有机污染物在环境中的氧化还原和吸附解吸 过程起着重要的作用。相关研究证实[12-13],吸附在粘土 矿物表面的有机化合物比在其他矿物表面(氢氧化 铝、铁氧化物、锰氧化物等)具有更有效的光降解特 性。矿物表面负电荷与环境中普遍存在的可交换无机 阳离子因相互作用而被中性化,随后改变其表面物理 化学性质,同时影响有机化合物与矿物表面的相互作用<sup>114</sup>。

吸附和光化学过程是天然环境中有机污染物迁 移转化的重要过程之一,而普遍存在于自然界中的粘 土矿物对土壤环境中有机污染物多环芳烃的迁移转 化具有非常重要的作用。鉴于此,本文选择两种常见 的天然粘土矿物高岭石(1:1型)、蒙脱石(2:1型)和实 验室合成酸性水钠锰矿及金属离子饱和矿物,研究其 对多环芳烃不同吸附特性及紫外光辐射下光降解作 用的影响,并通过分析光解产物的种类,探讨可能存 在的反应机制,以期为认识粘土矿物和金属氧化矿物 在环境中有机污染物迁移转化过程中的作用且为其 在污染控制方面的应用提供指导。

#### 1 材料与方法

#### 1.1 矿物的制备与表征

为获得高结晶度的层状水钠锰矿,本文采用冯雄 汉等<sup>[15]</sup>的方法实验室合成酸性水钠锰矿。将合成的酸 性水钠锰矿粉末压片,采用 X 射线衍射仪(D<sub>max</sub>-B型, 日本理学)进行分析。测定条件为:Cu Kα 辐射,管电 压 30 kV,管电流 20 mA,扫描速度为 6°·min<sup>-1</sup>。

### 1.2 金属离子饱和矿物与污染矿物的制备

金属离子饱和矿物制备:参考并优化王玉军等<sup>[16]</sup>的方法,各称取2份150g高岭石(购自国药集团)、蒙脱石(购自阿拉丁,比表面积20~40m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)和合成水钠锰矿,分别置于0.2mol·L<sup>-1</sup>NaCl和0.2mol·L<sup>-1</sup>CaCl<sub>2</sub>溶液中饱和过夜,然后将样品进行离心,用去离子水(BECKMAN J2-MC)洗涤若干次至电导率<15 μS·cm<sup>-1</sup>,且直至上清液中无 Cl<sup>-</sup>(用 AgNO<sub>3</sub>检测)。用冷冻干燥机(Thermo HetoPowerDry LL3000,中国尚马科工贸)将样品冷冻干燥,磨碎,过80目筛备用。

污染矿物制备:在进行污染之前,为保证矿物被 均匀污染,所有矿物均玛瑙研钵研磨过 80 目筛,然后 将 1000 mg·L<sup>-1</sup> 菲(购自阿拉丁,纯度≥97%)、丙酮(色 谱纯)母液稀释后分别滴加至待光照的高岭石、蒙脱 石和水钠锰矿及其金属离子饱和矿物,使得其中菲理 论含量为 60 mg·kg<sup>-1</sup>,混合均匀,放置通风厨内避光待 有机溶剂丙酮挥发完全后,将矿物玛瑙研钵研磨过 80 目筛,混匀放入-4℃冰箱中避光保存待用。

#### 1.3 矿物对 PAHs(菲)吸附行为

以 0.005 mol·L<sup>-1</sup>CaCl<sub>2</sub>+100 mg·L<sup>-1</sup> NaN<sub>3</sub>+5 mg·L<sup>-1</sup> NaHCO<sub>3</sub> 混合液作为吸附背景溶液, 配制浓度分别为 0.05、0.1、0.2、0.3、0.4、0.6、0.8、1.0、1.2 mg·L<sup>-1</sup> 的菲标

准溶液,其中甲醇的浓度控制在 0.2%以下。称取 20 mg 高岭石、蒙脱石和水钠锰矿至 50 mL 玻璃离心管, 加入 25 mL 菲标准溶液,将离心管置于恒温(25±1 ℃)培养振荡器(ZWY-240,上海智城)中避光振荡, 吸附平衡后,将悬浮液在 3000 r・min<sup>-1</sup> 离心 10 min, 均取 10 mL 上清液, 加 10 mL 等体积甲醇适当稀释,过 0.22 µm 微孔滤膜后,用 HPLC(2489,美国 Waters)测定菲。

#### 1.4 菲光降解实验

根据前人研究结果,光穿透土层的平均厚度为 0.1~0.5 mm<sup>16</sup>,与在预实验获得结果相一致。在2片直 径为10 cm圆形石英玻璃片之间夹上外经为10 cm、 内径为8 cm的四种不同厚度(0.3、0.5、1.0、3.0 mm)聚 氟乙烯垫圈,在中间的(8 cm<sup>2</sup>×π)石英玻璃面上铺放 一定质量的矿物(图1),在254 nm 波长紫外光下进 行光照,比较不同厚度聚四氟乙烯垫圈下的光降解效 果。结果表明在0.3 mm 垫圈下菲去除率最高,因此选 择 0.3 mm 作为后续实验的聚四氟乙烯垫圈厚度。将 矿物样品随机摆放至密闭光解反应箱的有效光照区 域(光照均匀,光照强度恒定)进行光照。样品与光源 的垂直距离为150 mm,以功率为140 W 的氙灯作为





图 1 夹在两层圆形石英玻璃片间矿物样品的放置 Figure 1 Setup of minerals sandwiched between circle

quartz glass plates

#### 农业环境科学学报 第35卷第2期

光源,有效光照区的光强为 38.9 mW·cm<sup>-2</sup>、发射波长 为 254 nm。将所有含有菲的钙、钠饱和矿物及未加离 子矿物样品同时在紫外光辐射下进行光降解 80 h,定 时取样,从中取 1 g 移入带旋盖的 50 mL 玻璃离心管 中,加入 25 mL 色谱级甲醇,放置旋转培养混合器 (QB-128,中国 QILINBEIER)150 r·min<sup>-1</sup> 恒温避光振 荡解吸 12 h,3000 r·min<sup>-1</sup> 离心 10 min,取上清液过 0.22 μm 有机滤膜,用 HPLC 测定菲浓度,紫外检测器 波长为 245 nm,流动相为甲醇/水(体积比 9:1),流速 为 1.0 mL·min<sup>-1</sup>,进样体积为 10 μL,数据统计采用 Excel 2007 等分析软件。

#### 1.5 光降解中间产物分析

对光解 24 h 和 48 h 的矿物样品,利用气相色谱-质谱联用仪(320-MS,美国 Bruker)和 Nexus870 型傅 里叶变换红外光谱仪对降解过程中多环芳烃中间产 物进行鉴定。GC-MS 鉴定中间产物时,为了消除样品 中杂质的干扰,用二氯甲烷和正己烷(色谱纯)萃取, 并按照美国国家环保局方法(method 3630C)对得到 的萃取样品进行纯化处理。GC-MS 测定条件如下。

色谱条件:用 Thermo Trace GC Ultra 气相色谱 仪。色谱柱 DB-5 石英毛细柱(30 m×0.25 mm×0.25 μm),进样口温度 250 ℃。升温程序:初始温度 50 ℃, 保持 1 min,以 25 ℃·min<sup>-1</sup> 升至 200 ℃,以 8 ℃·min<sup>-1</sup> 升至 280 ℃,以 1 ℃·min<sup>-1</sup> 升至 283 ℃,以 2 ℃·min<sup>-1</sup> 升至 290 ℃。载气(He)流速 1 mL·min<sup>-1</sup>,进样量 1 μL, 不分流进样。

质谱条件:电子轰击(EI)离子源,电子能量 70 eV,传输线温度 260 ℃,离子源温度 230 ℃,质量扫描 范围(*m/z*)60~640 amu。

另外, 红外光谱数据统计采用 Sigmaplot 12.5 等 进行分析。

#### 2 结果与讨论

#### 2.1 合成水钠锰矿的表征和矿物物性分析

合成酸性水钠锰矿和高岭石、蒙脱石及其钙、钠 饱和处理矿物的粉晶 X 射线衍射图谱如图 2 所示。 图 2a 矿物样品的特征峰依次为 0.721 3、0.360 3、 0.289 3、0.243 2、0.224 6 nm,与 JCPDS 01-086-0666 相符,无其他矿相衍射峰,表明所合成水钠锰矿为单 相水钠锰矿。Na<sup>+</sup>-高岭石、Ca<sup>2+</sup>-高岭石(图 2b)的 XRD 主特征峰从衍射角 12.020°和 24.821°分别向右偏移 至 12.523°、25.066°(Na<sup>+</sup>处理)和 12.616°、25.199°(Ca<sup>2+</sup> 处理);Na<sup>+</sup>-蒙脱石、Ca<sup>2+</sup>-蒙脱石(图 2c)的 XRD 主特 征峰从衍射角 5.700°、17.759°、26.557°、29.340°分别 向左偏移至 4.347°、17.631°、26.367°、28.411°(Na+处 理)和4.673°、17.721°、26.461°、29.001°(Ca<sup>2+</sup>处理)。对 于蒙脱石,根据布拉格定律  $\lambda = 2 \times d \times \sin \theta$ , XRD 峰值 向左偏移表明衍射角变小,在入射波长λ保持不变 的条件下,说明蒙脱石平行原子平面间距 d 变大。这 可能是由于 Na<sup>+</sup>和 Ca<sup>2+</sup>等金属离子掺杂至蒙脱石晶格 间导致相应的晶格膨胀而发生衍射峰的偏移。相关文 献报道称<sup>[17]</sup>,钙基蒙脱石 doon 值约为 1.55 nm, 而钠基 蒙脱石约为 1.25 nm, 与图 2c 中未加离子蒙脱石 dom (1.5491nm)相比,可鉴定本实验所采用的蒙脱石为 钙基蒙脱石。高岭石与蒙脱石不尽相同,在钙、钠饱和 处理后其矿物主特征峰向右偏移,表明金属离子的掺 杂使得高岭石晶格发生收缩现象,导致衍射角变大, 因此平行原子平面间距变小。这是由于高岭石晶片与 晶片之间形成氢键而结合牢固,晶格距离(0.72 nm) 较蒙脱石(0.96~2.14 nm)小、晶层间联结力较蒙脱石 强、粘结性和可塑性较蒙脱石弱。在水钠锰矿及其钙、 钠饱和处理矿物XRD 图谱(图 2d)中,钙、钠饱和处理 的水钠锰矿主特征峰未发生明显变化,金属阳离子在 水钠锰矿层间主要以三齿共角顶(TCS)的内圈配合 物形式存在于八面体空位的上方和下方[18],水钠锰矿 如此特殊的金属离子嵌入方式,与硅酸盐类矿物不 同,在本实验的饱和浓度及处理条件下,进行金属离 子饱和处理后未发生平面层间距 d 的变化。

2.2 矿物及其金属离子饱和矿物对菲的吸附等温线

通常, 疏水性有机污染物 PAHs 在极性矿物表面 的吸附符合 Linear 和 Freundlich 吸附模型<sup>[19]</sup>。其吸附 模型等温式分别为:

 $q_{e} = K_{d}C_{e}$  和  $q_{e} = K_{f}C_{e}^{1/n}$ 

式中:K<sub>4</sub>为吸附质在液相溶液中和吸附剂之间的分 配吸附单位; $q_e$ 为单位质量吸附剂的吸附量, $mg\cdot g^{-1}$ ;  $C_e$ 为吸附平衡时溶液中的吸附质浓度, mg·L<sup>-1</sup>; 1/n为非线性吸附强度参数;K<sub>i</sub>为非线性吸附能力常数, K<sub>t</sub> 越高吸附能力就越强。

所有样品对菲水溶液的吸附等温线方程及拟合 参数见表1。

比较表 1 Freundlich 方程的吸附能力常数  $K_f$  可 知.钙、钠饱和处理高岭石对菲的吸附能力强于未加 金属离子的高岭石:同样的结果发现在蒙脱石与水钠 锰矿中。原因是当具有非常强离域 π-键的 PAHs 与 缺电子物种阳离子相互作用时形成供电子体系,此时



图 2 合成水钠锰矿和未加离子及钙、钠饱和矿物粉晶 X 射线衍射图谱 Figure 2 Powder XRD pattern of synthesized 8-MnO2 and cation saturated minerals

Table 1 Isotherms and model fitting parameters of phenanthrene adsorption by minerals										
矿物 -	Freundlich 吸附模型				Linear 吸附模型					
	方程	1/n	$K_{ m f}$	$R^2$	方程	$K_{ m d}$	$R^2$			
高岭石(未加离子)	$q_e = 0.884 \ 6C_e^{0.8195}$	0.819 5	0.884 6	0.916 7	$q_{\rm e}$ =1.075 3 $C_{\rm e}$ +0.013 7	1.075 3	0.873 8			
高岭石+Na⁺	$q_{e}$ =0.949 4 $C_{e}^{0.8635}$	0.863 5	0.949 4	0.958 5	$q_e = 1.146\ 2C_e + 0.000\ 06$	1.146 2	0.955 3			
高岭石+Ca <sup>2+</sup>	$q_{e}$ =0.902 4 $C_{e}^{0.8655}$	0.865 5	0.902 4	0.911 7	$q_e = 1.058C_e + 0.008$ 1	1.058 0	0.929 1			
蒙脱石(未加离子)	$q_{e}$ =0.883 6 $C_{e}^{0.790}$	0.790	0.883 6	0.915 5	$q_{e}$ =1.340 2 $C_{e}$ +0.022 2	1.304 2	0.907 8			
蒙脱石+Na⁺	$q_{e}$ =0.995 $2C_{e}^{0.8805}$	0.880 5	0.995 2	0.923 8	$q_{\rm e}$ =1.143 5 $C_{\rm e}$ +0.009 6	1.143 5	0.867 1			
蒙脱石+Ca <sup>2+</sup>	$q_{e}$ =1.142 8 $C_{e}^{0.9255}$	0.925 5	1.142 8	0.971 5	$q_e = 1.185 \ 6C_e - 0.000 \ 8$	1.185 6	0.879 1			
水钠锰矿(未加离子)	$q_{e}$ =0.943 7 $C_{e}^{0.810.8}$	0.810 8	0.943 7	0.920 9	$q_{\rm e}$ =1.229 4 $C_{\rm e}$ +0.001 3	1.229 4	0.877 6			
水钠锰矿+Na <sup>+</sup>	$q_{e}$ =1.005 6 $C_{e}^{0.8077}$	0.807 7	1.005 6	0.934 8	$q_e = 1.308 \ 7C_e + 0.005 \ 4$	1.308 7	0.890 7			
水钠锰矿+Ca <sup>2+</sup>	$q_e = 0.951 \ 5C_e^{0.812.2}$	0.812 2	0.951 5	0.951 8	$q_{\rm e}$ =1.066 8 $C_{\rm e}$ +0.033 9	1.066 8	0.953 6			

表1 不同矿物对菲吸附等温线方程及拟合参数

阳离子-π在 PAHs 吸附到矿物表面过程中起到重要 作用且改变矿物表面性质[14-15,17,20-21]。而比较相同类型 硅酸盐类粘土矿物高岭石与蒙脱石对菲的吸附能力 时发现(Linear 方程的 $K_d$ 值),未加离子的蒙脱石对 菲的吸附能力大于未加离子的高岭石(1.304 2>1.075 3). 原因是 2:1 型蒙脱石比 1:1 高岭石具有更大的比 表面积,从而提供更多的吸附位点使有机污染物吸附 至其表面;而 Na+-高岭石对菲的吸附能力强于 Na+-蒙脱石(1.146 2>1.143 5), Ca2+-高岭石对菲的吸附能 力弱于 Ca2+-蒙脱石(1.058 0<1.185 6)。这可能是不同 矿物之间不同吸附特性所引起。高岭石为典型的低电 荷或零电荷的层状硅酸盐类粘土矿物,相反,蒙脱石 为电荷结构矿物[21-23],在金属离子饱和过程中参杂至 层间域和扩散层的亲水性 Na<sup>+</sup>硬阳离子由于其水化 半径大,在蒙脱石表面起阻挡作用,相比在高岭石表 面, 使得疏水性有机污染物菲不容易在蒙脱石上吸 附。相反地,由于只受少量的水化离子的攻击,低电荷 矿物高岭石比电荷矿物蒙脱石具有低水化特性,使得 其形成不带电的疏水性表面<sup>[24]</sup>。因此, Na<sup>+</sup>-高岭石对 菲比蒙脱石具有更强的吸附能力和更快的降解速度。 这与 Jia 等<sup>[25]</sup>报道内容一致。另外,由于矿物表面 Ca<sup>2+</sup> 的存在会改变层间水分子的结构,使其矿物表面更容 易接收菲等疏水性溶质,而 Na+则刚好相反;且二价 阳离子比单价阳离子更容易被沉积物吸附,从而减弱 沉积物表面的负电性,减小对有机阴离子的排斥作 用<sup>[26]</sup>。因此, Ca<sup>2+</sup>-蒙脱石比 Ca<sup>2+</sup>-高岭石的吸附能力 强,也比 Na<sup>+</sup>-高岭石的吸附能力强。层状硅酸盐类矿 物或多或少地表现出一些专性吸附能力,但不及金 属氧化矿物四。自身具有较强氧化特性的水钠锰矿对 菲的吸附量均比高岭石和蒙脱石高。

#### 2.3 矿物-菲体系的光降解

矿物-菲体系降解曲线(图3)显示,光照对菲降 解起到不同程度的促进作用。高岭石中紫外辐射与避 光条件对菲的去除有明显的区别(图 3a),而蒙脱石 中区别并不大(图 3b)。在整个光照 80 h 内,进行紫外 辐射的高岭石及其钙、钠饱和处理的高岭石中菲的去 除率均达到 90%以上,而避光处理中最高去除率只有 39.7%;在相同的紫外辐射时间内,蒙脱石及其钙、钠 饱和处理的蒙脱石中菲的去除率最高只有 65.7%, 而 避光处理下最高去除率为 26.6%。其原因可能是在经 过金属离子饱和处理及冷冻干燥过程中, 菲通过 Na<sup>+</sup>-π 键吸附在脱水的 Na<sup>+</sup>-蒙脱石表面,在光照过程 中,矿物吸收环境中的水分子,蒙脱石表面的 Na+通 过水合作用很快形成表面水分子膜,导致菲快速脱离 矿物表面。因此,水合阳离子可阻碍菲靠近阳离子或 矿物表面,最后起到抑制光化学行为作用[28-29]。另外, 与上述吸附行为结合发现,蒙脱石具有层间电荷结 构,与高岭石不尽相同,掺杂至层间的金属离子对菲 起到了更强的吸附保护作用,使得未被光降解的菲留 在其蒙脱石内部孔隙中,不易被解吸出来。

在光照开始后前 30 h 内高岭石中菲的降解速率 较快,随着光照时间的延长,降解趋于平缓;而蒙脱石 中的菲在整个光照时间内随着反应时间的延长降解 速率增加缓慢。另外,在光照 80 h 过程中,菲残留率 的对数值 ln(*C<sub>i</sub>/C<sub>0</sub>*)与光照时间 *t* 之间呈线性关系,表 明菲在矿物表面的光降解为一级反应,而降解速率 *v* 等于一级反应动力学常数 *k* 与其浓度 *C<sub>i</sub>*的乘积,进 行拟合得到的动力学方程见图 3。高岭石、Na<sup>+</sup>-高岭 石、Ca<sup>2+</sup>-高岭石中菲在紫外辐射及其避光处理条件 下降解速率分别为:0.054、0.039、0.036 h<sup>-1</sup>(*R*<sup>2</sup> 分别为





Figure 3 Photodegradation curves of phenanthrene on different mineral surfaces

0.9307、0.8316、0.9587)和0.006、0.003、0.003h<sup>-1</sup>(R<sup>2</sup>分别为0.9182、0.9753、0.8842);蒙脱石、Na<sup>+</sup>-蒙脱石中分别为:0.014、0.0104、0.011h<sup>-1</sup>(R<sup>2</sup>分别为0.9895、0.9757、0.9841)和0.001、0.002、0.004h<sup>-1</sup>(R<sup>2</sup>分别为0.9654、0.9483、0.8722)。这说明在紫外辐射条件下菲在钙、钠饱和处理的高岭石和蒙脱石中的光降解速率均低于其未加离子矿物中的菲,其降解速率依次为:高岭石>Na<sup>+</sup>-高岭石>Ca<sup>2+</sup>-高岭石、蒙脱石>Ca<sup>2+</sup>-蒙脱石>Na<sup>+</sup>-蒙脱石。这可能是由于虽然钙、钠饱和处理使得其对菲吸附能力增强,但外加金属离子后矿物层间或表层存在水化阳离子层,而一般阳离子层可能会阻碍分子扩散迁移甚至阻位,从而影响菲在矿物表面的光降解速率。PAHs分子具有

平面结构,当 PAHs 接近一定几何形状的矿物时趋向 与矿物形成对齐的平行结构,因此"阳离子-π距离" 为阳离子与 PAHs 相互作用过程中最重要的影响因 素之一<sup>[30]</sup>。图 2c 中钙、钠饱和蒙脱石均比未加离子蒙 脱石原子平面间距 d 变大,当 PAHs 加入时,具有缺 电子和极化性的阳离子吸引芳香环 π-供体,促进了 电子转移<sup>[30]</sup>。强阳离子-π键表现更低的稳定性且转 化率高<sup>[31]</sup>,因此在紫外辐射条件下菲在 Ca<sup>2+</sup>-蒙脱石 去除率大于 Na<sup>+</sup>-蒙脱石。这与 Jia 等<sup>[32]</sup>结果一致。而 金属饱和蒙脱石对菲较未加离子蒙脱石中去除率 低与实验中钙基蒙脱石本身特性也有关。

Gollnick<sup>[33]</sup>等发现三环或三环以上的碳氢化合物 能有效吸收紫外波长而进行自身氧化光降解,因此在 本实验中碳氢化合物菲在具有强氧化特性的水钠锰 矿表面光降解可由以下两个步骤表示:

- $C_{14}H_{10}^{hv} \rightarrow (C_{14}H_{10})^{*hv} \rightarrow (C_{14}H_{10})^{*+} + e^{-}$ (1)
- $\delta MnO_2 + 2e^- + 4H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$  (2)

首先,菲吸收光子能量后发生电子转移产生电 子,随后具有强还原特性的"氧化剂"水钠锰矿接收菲 因吸收紫外光而释放的电子被还原成 Mn<sup>2+[34]</sup>,进一步 促进菲的氧化降解。这表明水钠锰矿具有独特的光化 学特性,且反应过程中被还原释放的 Mn<sup>2+</sup>是自然界中 锰元素的重要来源<sup>[35]</sup>。另外,水钠锰矿具有强氧化能 力可能与其层状结构内的八面体空穴、层间氢离子较 多以及容易接收更多电子有关。从图 3c 中可以看出, 光照 80 h 过程中水钠锰矿与硅酸盐类粘土矿物相 同,菲在钙、钠饱和处理水钠锰矿中的光降解速率均 低于未加金属离子的水钠锰矿中菲的光降解速率。菲 光降解速率分别为:0.038、0.036、0.022 h<sup>-1</sup>(R<sup>2</sup>分别为 0.807 7、0.972 7、0.983 6) 和 0.026、0.019、0.016 5 h<sup>-1</sup> (R<sup>2</sup>分别为 0.982 6、0.991 8、0.973 6),其降解速率(紫 外光照下)依次为水钠锰矿>Na+-水钠锰矿>Ca2+-水 钠锰矿。无光照时,菲在矿物表面的降解是吸附、氧 化、催化氧化等共同作用的结果。张嵚等[30]认为由 于锰矿物的电荷零点较低,在溶液环境 pH 值均高于 电荷零点时,反应过程中存在的锰矿物表面大量负电 荷将阻止有机物及其分解产物在锰矿物表面的吸附。 从图 3 可以看出,无光照时菲在水钠锰矿中的去除量 均较高岭石和蒙脱石中多。考虑到水钠锰矿电荷零点 和实际实验环境中 pH 的关系,在确定吸附作用不是 最主要的降解作用的基础上,由于本实验体系反应温 度为室温,催化氧化作用也可以排除,因为催化过程 一般是锰矿物在高温条件下(高于140℃)通过释放 晶格氧发生的<sup>[37]</sup>。因此,氧化作用是避光条件下水钠 锰矿对菲降解作用的主要原因,与Yu等<sup>[38]</sup>研究结果 一致。另外,水钠锰矿在无光照条件下对菲表现强降 解能力的原因可能与其层状结构内的八面体空穴多、 层间氢离子多、活性强等有关<sup>[39]</sup>。

图 4 为相同金属离子饱和处理的不同矿物对菲 光降解速率的比较。在紫外辐射条件下,在未加离子 及钙、钠饱和处理中菲在高岭石中光降解速率最快, 其次为水钠锰矿、蒙脱石;而在避光条件下,水钠锰矿 中菲去除速率最快,除了避光Ca<sup>2+</sup>饱和条件下,在其他 所有处理中菲在高岭石避光处理中的降解均比蒙脱 石中快。锰氧化物具有良好的吸附性质(吸附能力比 高岭石和蒙脱石均强),因此其对菲及降解中间产物 可能存在吸附作用,从而直接影响到水钠锰矿光催 化能力<sup>[36]</sup>,导致水钠锰矿表面菲进一步的光降解受 到抑制。图 5 为高岭石、蒙脱石及水钠锰矿分别经过 金属离子处理后在紫外辐射和避光条件下对菲光降 解速率的比较。除了蒙脱石避光条件,在所有矿物的











光照及避光条件下未加离子的矿物中菲去处速率最快。其次在光照条件下高岭石和水钠锰矿中,Na<sup>+</sup>饱和 矿物中菲降解速率大于 Ca<sup>2+</sup>饱和矿物中菲,蒙脱石则 相反。

本实验中,光照0h时菲浓度与其理论比值即为 回收率。污染矿物中菲的理论含量为 60 mg·kg<sup>-1</sup>, 而 污染过后获得的污染矿物中菲光照0h时实际菲含 量分别为 46.48、43.24、29.16 mg·kg<sup>-1</sup>(高岭石、Na<sup>+</sup>-高 岭石、Ca<sup>2+</sup>-高岭石);46.18、47.02、47.62 mg·kg<sup>-1</sup>(蒙脱 石、Na+-蒙脱石、Ca2+-蒙脱石);43.88、48.65、27.37 mg·kg<sup>-1</sup>(水钠锰矿、Na<sup>+</sup>-水钠锰矿、Ca<sup>2+</sup>-水钠锰矿)。 此结果与上述不同矿物吸附能力差别相符,表1的 Freundlich 方程中高岭石及钙、钠饱和处理高岭石的 吸附能力常数 K<sub>f</sub> 值分别为 0.884 6(高岭石)、0.949 4 (Na<sup>+</sup>-高岭石)、0.9024(Ca<sup>2+</sup>-高岭石),钙、钠饱和处理 的高岭石 $K_{\rm f}$ 值均比未加离子高岭石 $K_{\rm f}$ 值高。因此, 由于矿物对菲的吸附保护作用,矿物经菲污染后光照 前均比理论值 60 mg·kg-1 小,且未加离子高岭石中菲 含量均比钙、钠饱和处理的高岭石中菲含量高;而蒙 脱石则相反,在表1的Linear方程中蒙脱石及其金属 离子饱和处理的吸附常数 Ka 值分别为 1.304 2(蒙脱 石)、1.1435(Na+-蒙脱石)、1.1856(Ca2+-蒙脱石)。未 加离子的蒙脱石的 $K_a$  值比金属离子饱和处理的高, 所以实际光照0h时菲含量在未加离子蒙脱石中最 低。同样的规律可在水钠锰矿的 Linear 方程  $K_{d}$  值和 污染矿物在0h时菲含量比较中发现。不同菲初始含 量也可能是其在矿物表面光降解不同程度影响之 一,需要后期实验来证明。

#### 2.4 矿物中菲光降解过程的演变

选择硅酸盐粘土矿物蒙脱石和金属氧化物矿物 水钠锰矿物光照前后进行 FTIR 光谱分析,同时对菲 在矿物表面光照 24 h 的二氯甲烷萃取液进行 GC-MS 分析。图 6a 为未加金属离子的水钠锰矿中菲光降 解 48 h 前后的红外光谱图。由下往上矿物样品依次 为水钠锰矿光照 0 h、水钠锰矿光照 48 h、水钠锰矿避 光 48 h。三种不同样品的 FTIR 图谱峰型基本保持一 致,其中 3360 cm<sup>-1</sup>属于酚羟基或者脂肪族羟基上的 O-H 伸缩振动吸收,1460、745 cm<sup>-1</sup>分别为脂肪族 C-H 的弯曲振动吸收、芳香环上的 C=C 伸缩振动, 1276 cm<sup>-1</sup> 处为羧基上的 C-O 伸缩振动吸收<sup>[40]</sup>。从该 图中可以看出,光照 48 h 后水钠锰矿中的 1630 cm<sup>-1</sup> 处的吸收较光照前增强,具有不饱和键的 PAHs 光降 解初级产物一般为羟基化合物,进而被氧化成醌或其 他小分子有机物,而这些中间产物可能发生了一些缩 聚现象形成高分子化合物,从而增强了整体的芳香 性。另外还可以发现,避光 48 h 的水钠锰矿中 1276 cm<sup>-1</sup>处羧基上的 C-O 伸缩振动吸收、1020 cm<sup>-1</sup>处糖 和脂肪族 C-O 伸缩振动明显弱于光照 48 h 的水钠 锰矿。

图 6b 为蒙脱石及其钙、钠饱和处理的蒙脱石中 菲光降解 48 h 后红外光谱图。由下往上矿物样品依 次为 Na<sup>+</sup>-蒙脱石、Ca<sup>2+</sup>-蒙脱石、蒙脱石。三种不同样 品的 FTIR 图谱峰型基本保持一致,其中 3360 cm<sup>-1</sup> 处 属于酚羟基或者脂肪族羟基上的 O-H 伸缩振动吸 收,在未加离子的蒙脱石中吸收弱,而在 Na<sup>+</sup>-蒙脱石 中响应最强烈,随后是 Ca<sup>2+</sup>-蒙脱石。同样的现象可以 在 1630 cm<sup>-1</sup> 处吸收峰中发现,振动吸收强度大小依 次为蒙脱石<Ca<sup>2+</sup>-蒙脱石<Na<sup>+</sup>-蒙脱石。钙、钠饱和处 理蒙脱石较未加离子蒙脱石<br/>为菲提供更多的吸附位 点,从而使得更多菲吸附在其表面,经过光降解过程 以后产物仍然留在矿物表面增强其芳香性,这需进一 步对光照后矿物中菲及其衍生物的二氯甲烷萃取液 进行 FTIR 光谱分析来验证。

为了探讨菲在矿物表面光降解中间产物的组成, 对光照 24 h 的高岭石、蒙脱石及水钠锰矿用二氯甲 烷萃取的上清液利用气相色谱-质谱联用仪进行产物 分析,发现三种矿物中菲的光降解中间产物组成大致 相同,所以统一得到的结果列于表 2。其中 1~6 号为 酯类、7~10 号为酮类、11 号为醛类、12~13 为羧酸类、 14~16 号为酚类、17~18 号为醇类、19~20 号为烷烃 类。众所周知,邻苯二甲酸为目前为止菲光降解最主 要的光降解产物,且是菲中苯环醌化而形成的 9,10-菲醌裂开过程形成的产物<sup>[41]</sup>。本实验中发现的光解产 物 1~6 号分别为邻苯二甲酸随着时间的增长,其苯环 开环而产生的邻苯二甲酸衍生物。而9,10-菲醌物质 由于在光照初期产生,迅速进一步开环,形成新的衍 生物,因此在光照24h过程中未能检测出。相关研究 证实<sup>[5]</sup>,菲的同分异构体蒽在硅石表面光降解后主要 产物也是9,10-蒽醌。再随着时间的推移,邻苯二甲 酸的衍生物继续开环氧化进一步生成羧酸类、醇类 以及烷烃类等物质。从表2中产物的保留时间可看 出,在光照初期主要产物分别为醛类、酮类、酸类以及 酯类等物质,而在后期则是烷烃等脂肪族物质,说明 在光照过程中产物不断地被矿化。根据前人的研究结 果<sup>[39,42]</sup>,在光照时间足够长时,所有这些中间产物均将 可能全部被矿化成水和CO<sub>2</sub>等小分子物质,而本实验 中的中间产物只代表整个光解过程中所有产物的一 部分,因为有些产物具有很短的"寿命"未能在本检测 条件下被检测出。

图 7 为根据实验中所检测到的菲紫外光降解的 中间产物而推测的降解途径。反应过程中生成的 R•



图 7 菲在矿物表面光解途径

Figure 7 Pathways of phenanthrene photodegradation on mineral surfaces



#### 图 6 不同矿物表面菲光降解的 FTIR 光谱图

Figure 6 FTIR spectra of different mineral surfaces after phenanthrene photodegradation

表 2 矿物-菲体系光降解的主要成分 Table 2 Main components of mineral- phenanthrene system photodegradation									
序号	保留时间	m/z	分子式	分子结构式	产物				
1	15.94	390	$C_{24}H_{38}O_4$		邻苯二甲酸二正辛酯; 1,2-benzenedicarboxylicacid, dioctyl ester				
2	15.94	390	$C_{24}H_{38}O_4$		邻苯二甲酸二(2-乙基己)酯 Bis(2-ethylhexyl)phthalate				
3	15.93	413	$C_{26}H_{42}O_4$		邻苯二甲酸二异壬酯 Diisononyl phthalate				
4	10.05	270	$C_{16}H_{32}O_2$	0 0	十五碳酸甲酯 Methyl pentadecanoate				
5	10.05	270	$C_{17}H_{34}O_2$	0	十六烷酸甲酯 Hexadecanoic acid, methyl ester				
6	10.05	214	$C_{13}H_{26}O_2$		10-甲基十一烷酸甲酯 10-methylundecanoic acid methyl ester				
7	10.26	196	$C_{13}H_8O_2$		氧蒽酮 9-xanthenone				
8	10.26	196	$C_{13}H_8O_2$		4-羟基-9-芴酮 4-hydroxy-9-fluorenone				
9	10.26	196	$C_{13}H_8O_2$	о он	1-羟基-9-芴酮 Hydroxyfluoren-9-one				
10	10.26	196	C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> O		1,2-二氢-4(3H)-菲酮 1,2-dihydro-4(3H)-phenanthrenone				
11	9.17	206	$C_{15}H_{10}O$		9- 蒽甲醛 9-anthraldehyde				
12	10.61	214	$C_{13}H_{10}O_3$		3-苯基水杨酸 3-phenylsalicylic acid				
13	6.49	256	$C_{16}H_{32}O_2$	OH	十六酸 Hexadecanoic acid				
14	7.04	220	C <sub>15</sub> H <sub>24</sub> O		2,6-二叔丁基对甲酚 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol				
15	7.09	206	$C_{14}H_{22}O$	ОН	2,5-二叔丁基酚 2,5-di-tert-butylphenol				
16	7.07	206	C <sub>14</sub> H <sub>22</sub> O	OH	3,5-二叔丁基苯酚 3,5-di-tert-butylphenol				
17	6.44	242	C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> O		2-己基-1-癸醇 2-hexyl-1-Decanol				
18	6.44	228	C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> O	HO	法尼醇 Farnesanol				
19	12.69	226	$C_{16}H_{34}$		正十六烷 Hexadecane				
20	11.70	436	$C_{31}H_{64}$	~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~ ~	正三十一烷 Hentriacontane				

或·OH、·OOH等自由基与降解过程中产生的菲中间 产物相互反应、氧化,最终转化为烷烃或脂肪酸与酯, 并且在光照时间足够长时,可能均将彻底被矿化成水 和 CO<sub>2</sub>等小分子物质<sup>[42]</sup>。

### 3 结论

对于高岭石、蒙脱石、水钠锰矿,金属离子饱和处 理矿物对菲的吸附能力较未加离子矿物对菲的吸附

.

2016年2月 申连玉,等:钙、钠饱和处理的次生硅酸盐矿物对多环芳烃(菲)吸附与光解行为

能力强,相同类型硅酸盐类粘土矿物中,Na<sup>+</sup>饱和的1: 1型高岭石吸附能力强于 Na<sup>+</sup>饱和2:1型蒙脱石,Ca<sup>2+</sup> 饱和矿物则相反,而自身具有强氧化特性的水钠锰矿 对菲的吸附能力比高岭石和蒙脱石强。在紫外辐射 下,未加离子的高岭石、蒙脱石、水钠锰矿中菲光降解 速率均大于金属离子饱和矿物表面菲光降解速率。在 所有未加离子和金属离子饱和处理的矿物中,高岭石 表面菲光降解速率最快,其次为水钠锰矿和蒙脱石。 紫外辐射后矿物表面芳香性增强;同时,GC-MS 检测 不同矿物表面菲光降解产物种类大致相同,主要为邻 苯二甲酸衍生物等酯类以及其继续开环氧化生成的 羧酸类、醇类以及烷烃类等物质,且在辐射条件足够 长时,这些有机物均会彻底被矿化成水和 CO<sub>2</sub>等小分 子物质。

#### 参考文献:

- Fan S M. Photochemical and biochemical controls on reactive oxygen and iron speciation in the pelagic surface ocean[J]. *Marine Chemistry*, 2008, 109(1):152–164.
- [2] Peng C, Chen W, Liao X, et al. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soils of Beijing: Status, sources, distribution and potential risk [J]. *Environmental Polluttion*, 2011, 159(3):802–808.
- [3] Page S E, Arnold W A, Kristopher M N. Assessing the contribution of free hydroxyl radical in organic matter-sensitized photohydroxylation reactions.[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(7):2818– 2825.
- [4] Tobiszewski M, Namieśnik J. PAH diagnostic ratios for the identification of pollution emission sources[J]. *Environmental Pollution*, 2012, 162 (5):110–119.
- [5] Librando V, Bracchitta G, Guidi G D, et al. Photodegradation of anthracene and benzo[a] anthracene in polar and apolar media: New pathways of photodegradation[J]. *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2014, 34 (3):263-279.
- [6] Ma J, Liu Y, Ma Q, et al. Heterogeneous photochemical reaction of ozone with anthracene adsorbed on mineral dust[J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 72(6):165–170.
- [7] 吴平霄. 粘土矿物材料与环境修复[M]. 北京:化学工业出版社, 2004:264-280.

WU Ping-xiao. Clay mineral materials and environmental restoration[M]. Beijing; Chemical Industry Press, 2004;264–280.

- [8] Valandro S R, Poli A L, Neumann M G, et al. Organomontmorillonite/ poly(methyl methacrylate) nanocomposites prepared by in situ photopolymerization: Effect of the organoclay on the photooxidative degradation[J]. Applied Clay Science, 2013, 85(6):19–24.
- [9] 邱 俊, 崔学奇, 吕宪俊, 等. 对蒙脱石层电荷的测定[J]. 矿业快报, 2005, 21(6):6-9.

QIU Jun, CUI Xue-qi, LÜ Xian-jun, et al. Measurement of montmorillonite layer charge[J]. *Express Information of Mining Industry*, 2005, 21 (6):6-9.

[10] 苗春省. X 射线衍射快速划分膨润土类型的方法[J]. 矿物学报, 1984, 1:88-89.

MIAO Chun-sheng. A rapid approach to classifying the types of expandable soils by X-ray diffraction[J]. *A cta Mineralogica Sinica*, 1984, 1;88-89.

- [11] 姜桂兰. 膨润土加工与应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
   JIANG Gui-lan. Bentonite processing and application[J]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [12] Li K, Ferry J L. Effect of salinity on the photolysis of chrysene adsorbed to a smectiteclay[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (21):4894–4900.
- [13] Mi-Youn A, Filley T R, Jafvert C T, et al. Photodegradation of decabromodiphenyl ether adsorbed onto clay minerals, metal oxides, and sediment[J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40(1):215– 220.
- [14] Zhang W, Zhuang L, Yuan Y, et al. Enhancement of phenanthrene adsorption on a clayey soil and clay minerals by coexisting lead or cadmium[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(3):302–310.
- [15] 冯雄汉, 翟丽梅, 谭文峰, 等. 几种氧化锰矿物的合成及其对重金属的吸附和氧化特性[J]. 岩石矿物学杂志, 2005, 24(6):531-538. FENG Xiong-han, ZHAI Li-mei, TAN Wen-feng, et al. The syntheses of several Mn oxide minerals and their adsorption and redox character-istics for heavy metals[J]. Acta Petrologicaet Mineralogica, 2005, 24 (6):531-538.
- [16] 王玉军,周东美,孙瑞娟,等. 除草剂草甘膦在几种土壤和矿物上的吸附研究[J]. 土壤学报, 2006, 43(5):780-785.
  WANG Yu-jun, ZHOU Dong-mei, SUN Rui-juan, et al. Adsorption of glyphosate on soils and minerals[J]. Acta Pedologica Sinica, 2006, 43 (5):780-785.

[17] 侯梅芳, 马北雁, 万洪富, 等. 我国各地膨润土的矿物学性质[J]. 岩 矿测试, 2002, 21(3):190-194.
HOU Mei-fang, MA Bei-yan, WAN Hong-fu, et al. Mineralogical properties of various bentonites in China[J]. Rock and Meneral Analysis, 2002, 21(3):190-194.

[18] 殷 辉, 冯雄汉, 邱国红, 等. 掺钴水钠锰矿对铅的吸附及对砷的氧 化[J]. 环境科学, 2011, 32(7):2092-2101.

YIN Hui, FENG Xiong-han, QIU Guo-hong, et al. Lead adsorption and arsenite oxidation by cobalt doped birnessite[J]. *Environmental Science*, 2011, 32(7):2092–2101.

[19] 刘晓华, 吴宏海, 管玉峰, 等. 蒙脱石与滑石矿物对菲吸附-解吸行为的对比研究[J]. 矿物岩石, 2011, 31(3):6-10. LIU Xiao-hua, WU Hong-hai, GUAN Yu-feng, et al. Comparison of sorption-desorption behaviors of both montmorillonite and talc minerals for phenanthrene[J]. Journal of Mineral and Petrology, 2011, 31 (3):6-10.

- [20] Hebert V R, Miller G C. Depth dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1990, 38(3):913–918.
- [21] Goss K U, Schwarzenbach R P. Linear free energy relationships used to evaluate equilibrium partitioning of organic compounds[J]. *Environ*-

304

mental Science & Technology, 2000, 35(1):1-9.

- [22] Ding S, Zhang L, Ren X, et al. The characteristics of mechanical grinding on kaolinite structure and thermal behavior[J]. *Energy Procedia*, 2012, 16(Part B):1237–1240.
- [23] Ramadan A R, Esawi A M K, Gawad A A. Effect of ball milling on the structure of Na<sup>+</sup>-montmorillonite and organo-montmorillonite(Cloisite 30B)[J]. *Applied Clay Science*, 2010, 47(3):196–202.
- [24] Laird D A. Layer charge influences on the hydration of expandable 2:1 phyllosilicates[J]. *Clays & Clay Minerals*, 1999, 47(5):630–636.
- [25] Jia H, Zhao J, Fan X, et al. Photodegradation of phenanthrene on cation-modified clays under visible light[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2012, 123–124(12):43–51.
- [26] 陶庆会, 汤鸿霄. 阿特拉津在天然水体沉积物中的吸附行为[J]. 环 境化学, 2004, 23(2):145-151.

TAO Qing-hui, TANG Hong-xiao. Study on the sorption behavior of atrazine by natural aquatic sediments[J]. *Environmental Chemistry*, 2004, 23(2):145–151.

- [27] Chien S W C, Chang C H, Chen S H, et al. Oxidative degradation of pyrene in contaminated soils by δ-MnO<sub>2</sub> with or without sunlight irradiation[J]. Science of the Total Environment, 2011, 409(19):4078-4086.
- [28] Zhu D, Herbert B E, Schlautman M A, et al. Cation-π bonding: A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2004, 33(4):1332– 1330.
- [29] Tamara P, Yona C, Rotem N, et al. Interactions of hydrophobic fractions of dissolved organic matter with Fe<sup>3+</sup>- and Cu<sup>2+</sup>-montmorillonite [J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(13):4797-4803.
- [30] Si Y, Wang S, Zhou D, et al. Adsorption and photo-reactivity of bensulfuron-methyl on homoionic clays[J]. *Clays & Clay Minerals*, 2004, 52(6):742-748.
- [31] Gunilla S, Ulla S, Wit C A D, et al. Photolytic debromination of decabromodiphenyl ether(BDE 209)[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(1):127–132.
- [32] Jia H, Li L, Chen H, et al. Exchangeable cations-mediated photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons(PAHs) on smectite surface under visible light[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 287C:

16-23.

- [33] Gollnick K, Schenck G O. Chapter 10-oxygen as a dienophile[J]. Organic Chemistry, 1967, 8:255-344.
- [34] Rennert T, Pohlmeier A, Mansfeldt T. Oxidation of ferrocyanide by birnessite[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(3):821– 825.
- [35] Kwon K D, Refson K, Sposito G. On the role of Mn(IV) vacancies in the photoreductive dissolution of hexagonal birnessite[J]. *Geochimica Et Cosmochimica A cta*, 2009, 73(14):4142–4150.

[36] 张 嵚, 冯雄汉, 邱国红, 等. 不同氧化锰矿物对光催化降解苯酚的 影响[J]. 矿物学报, 2011, 3(2):263-273. ZHANG Qin, FENG Xiong-han, QIU Guo-hong, et al. Photocatalytic degradation of phenol with manganese oxides: The effects of crystal structure and reaction mechanisms[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011, 3(2):263-273.

- [37] Luo J, Zhang Q H, Garcia-Martinez J, et al. Adsorptive and acidic properties, reversible lattice oxygen evolution, and catalytic mechanism of cryptomelane-type manganese oxides as oxidation catalysts[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(10):3198-3207.
- [38] Yu J, Savage P E. Catalyst activity, stability, and transformations during oxidation in supercritical water[J]. Applied Catalysis B Environmental, 2001, 31(2):123–132.
- [39] Zhao W, Feng X H, Tan W F, et al. Relation of lead adsorption on birnessites with different average oxidation states of manganese and release of Mn<sup>2</sup>\*/H\*/K\*[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21 (4):520–526.
- [40] Jacquot F, Guiliano M, Doumenq P, et al. In vitro photooxidation of crude oil maltenic fractions: Evolution of fossil biomarkers and polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. *Chemosphere*, 1996, 33 (4):671-681.
- [41] Zhang Y, Wong J W C, Liu P, et al. Heterogeneous photocatalytic degradation of phenanthrene in surfactant solution containing TiO<sub>2</sub> particles.[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 191(1-3):136–143.
- [42] Kou J, Yong G, Gao J, et al. Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in GaN:ZnO solid solution-assisted process: Direct hole oxidation mechanism[J]. Journal of Molecular Catalysis A Chemical, 2010, 325(1):48-54.