

DOI: 10.11766/trxb201902150626

蒙脱石-氧化铁复合体的表征及其对 不同形态磷的吸附特性*

许海娟 王 锐 魏世勇[†] 方 敦 杨小洪

(湖北民族大学化学与环境工程学院, 生物资源保护与利用湖北省重点实验室湖北恩施 445000)

摘 要 制备了蒙脱石-针铁矿复合体 (Mt-Goe) 和蒙脱石-非/弱晶质氧化铁复合体 (Mt-HFO), 研究了它们的结构、表面性质及其对无机磷酸盐 (Pi) 和植酸 (IHP) 的吸附特性。结果显示, Mt-Goe 中少量羟基铁离子进入了蒙脱石晶层间导致其层间距增大, 针铁矿颗粒较好地包被在蒙脱石外表面; Mt-HFO 中蒙脱石层间则发生了 Fe^{3+} 水解, 生成了 (羟基) 铁氧化物, 并在蒙脱石表面形成非晶质氧化铁颗粒。蒙脱石、Mt-Goe 和 Mt-HFO 的比表面积分别为 258.7、185.4 和 226.4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 其表面分形度、等电点和表面羟基含量均依次升高, pH5.5 时的表面 Zeta 电位分别为 -46.1、-13.6 和 -19.4 mV。3 种样品对 Pi 和 IHP 的吸附模式以匀质性表面单层吸附为主, Langmuir 饱和和吸附量 (q_{max}) 和吸附亲和力均表现为由大到小依次为 Mt-HFO、Mt-Goe、蒙脱石。3 种样品对 Pi 和 IHP 的动力学吸附过程适合用准二级动力学模型描述, 其速率常数由小到大依次为 Mt-HFO、Mt-Goe、蒙脱石。与吸附 Pi 相比, 3 种样品吸附 IHP 的动力学速率常数明显减小, 吸附量明显增大; Mt-HFO 对 IHP 的吸附速率尤其缓慢, 而吸附量远大于对 Pi 的吸附量。

关键词 蒙脱石-氧化铁复合体; 表面性质; 吸附; 磷酸盐; 植酸

中图分类号 S153.6; O647.3 **文献标识码** A

磷是植物生长发育必需的大量营养元素, 过量磷可引起水质恶化和水体富营养化。土壤中的磷以无机磷酸盐和有机植酸 (肌醇六磷酸) 为主要代表。土壤中不同形态的磷均可与黏粒矿物发生多种作用, 其中界面吸附最为常见^[1-2]。土壤磷与黏粒矿物之间的界面作用, 可改变土壤磷的固液分配、生物有效性及环境效应^[3-6]。深入认识黏粒矿物与磷的界面作用特性, 可为调控土壤及水体中磷的利用率和有效性提供基础信息。

蒙脱石是典型的 2:1 型层状硅酸盐矿物, 是变性土的主要黏土矿物^[7-8]。氧化铁是土壤中重要的活性氧化物, 其中, 水铁矿为典型的弱晶态氧化铁而

针铁矿是土壤中最常见的晶质氧化铁, 也是土壤中极其重要的活性金属氧化物^[5, 9-10]。土壤中黏土矿物和氧化铁常紧密相伴, 它们之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和环境污染物的迁移转化过程^[4, 11-16]。

黏土矿物或氧化铁单一组分对磷的吸附特性已有较多报道^[3, 9, 17], 但它们的复合体系与磷的相互作用过程却知之甚少, 尤其是对有机磷的吸附作用了解更少。土壤中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体; 有些结晶良好的氧化铁与黏土矿物长期处于共存状态, 通过界面作用形成复合体^[13-14, 18-19]。因此, 本研究采用不同的技术

* 国家自然科学基金项目 (41561053)、生物资源保护与利用湖北省重点实验室项目 (PKLHB1904) 和湖北省“双一流”建设专项资金项目资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41561053), the Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization of Hubei Province in China (No. PKLHB1904) and the Special Funds for “Double First-Class” Construction in Hubei Province of China

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: weishiyong2007@126.com

作者简介: 许海娟 (1994—), 女, 河南信阳人, 硕士研究生, 主要从事材料与环境化学研究。E-mail: 960389056@qq.com

收稿日期: 2019-02-15; 收到修改稿日期: 2019-03-22; 优先数字出版日期 (www.cnki.net): 2019-04-15

路线制备了两种蒙脱石-氧化铁复合体：一是用结晶良好的针铁矿与蒙脱石在悬浮液中搅拌混合，制备蒙脱石-针铁矿复合体 (Mt-Goe)；二是在蒙脱石悬浮液中加入 Fe^{3+} 盐溶液，在碱性条件下原位制备蒙脱石-非/弱晶质氧化铁复合体 (Mt-HFO)。然后，研究了蒙脱石和两种复合体的基本性质及其对无机磷酸盐 (Pi) 和植酸 (IHP) 的吸附特性。这些研究有助于进一步揭示土壤中无机磷和有机磷与土壤多元矿物体系的界面作用过程。

1 材料与方法

1.1 试验材料

实验中所用化学试剂均为分析纯级。 NaH_2PO_4 (Pi) 购自国药集团化学试剂有限公司，纯度大于等于 99.0%；植酸 (IHP) 购自 Sigma-Aldrich，分子式 $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{K}_2\text{O}_{24}\text{P}_6$ ，分子量 $736.22 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，总 P 含量为 $247 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，无机 P 含量小于 $10 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。蒙脱石购自浙江三鼎科技有限公司，纯度大于等于 99.0%，阳离子交换量为 $124.7 \text{ cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，主要化学成分含量见表 1；用 30% 的 H_2O_2 去除有机质，根据沉降虹吸法提取粒径小于 $5 \mu\text{m}$ 的颗粒，并制备成钠质胶体。纯化的蒙脱石样品经过真空冷冻干燥，碾磨过 100 目筛，保存于干燥器中。

表 1 蒙脱石的化学成分

Table 1 Components of montmorillonite/ ($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O
671	159	16	19	18	79	12

1.2 样品的制备

针铁矿的制备：向 1 L 聚丙烯烧杯中缓慢加入 45 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液，磁力搅拌溶液并接着加入 $5.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液至 pH 为 12.5，立即用超纯水将悬浮液稀释至 900 mL，然后密闭反应容器，在 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 油浴中反应 60 h。离心分离样品，并用超纯水清洗样品 5 次。样品依次被冷冻干燥、碾磨、过 100 目筛，粉末样品保存于干燥器中。

Mt-Goe 的制备：取 2.7 g 针铁矿和 4.8 g 蒙脱石粉末混合于 100 mL 塑料烧杯中，加入 50 mL 蒸馏水，先玻璃棒搅拌然后超声分散，接着用 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 HCl 溶液将悬浮液 pH 调至 5.5，用蒸馏水

将总体积调至 200 mL，持续磁力搅拌悬浮液 2 d，室温条件下静置悬浮液样品 30 d，然后参照针铁矿的制备方法离心、洗涤、干燥得到 Mt-Goe 样品。

Mt-HFO 的制备：取 4.8 g 蒙脱石粉末于 1 L 聚丙烯烧杯中，加入 100 mL 蒸馏水搅拌 10 min 后超声分散 30 min。在搅拌条件下加入 30 mL $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ FeCl_3 溶液，然后在磁力搅拌条件下，用 $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 HCl 溶液将悬浮液 pH 调至 5.5，然后室温静置 30 d。其余步骤参照 Mt-Goe 样品的制备方法。

1.3 样品的测试分析

粉末样品在体积比为 2 : 1 的 HNO_3 (95%, W/V) 和 HF (40%, W/V) 混合溶液中充分搅拌溶解，在电感耦合等离子体-原子发射光谱仪 (Vista-MPX ICP-OES, 美国瓦里安) 测定上清液中 Fe 的含量。

X-射线衍射 (XRD) 分析采用粉末压片法，测试条件为： CuK_α ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$) 辐射，测试电压和电流分别为 40 kV 和 40 mA，步进速度和步长分别为 $5^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ 和 0.01° ，衍射仪为德国布鲁克公司的 D8 ADVANCE。扫描电子显微镜 (SEM) 测试加速电压 5 kV，测试电流 5 μA ，仪器型号 JSM-6700F (日本电子)。

用氮气吸附法在全自动比表面分析仪 (Quantachrome Autosorb-1 型, 美国康塔) 上测试样品的比表面积及表面分形度。取少量干燥粉末样品于脱气管中，先在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下脱气约 12 h，然后在温度 77 K、相对压力 (p/p_0) 为 10^{-6} ~ 0.991 6 范围内进行 N_2 吸附/脱附测试。样品的 BET 比表面积根据多点 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 方法计算，表面分形度用 Frenkel-Halsey-Hill (FHH) 方法分析。样品的表面电位用 Zeta 电位及纳米粒度仪 (ZETAPALS, 美国布鲁克海文) 测定。取 7 份 0.01 g 样品各分散于 15 mL $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液，滴加 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 HCl 溶液将悬浮液的 pH 分别调至 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0 和 9.0 并稳定，再用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液定容至 20 mL 超声后测定样品的 Zeta 电位。

1.4 样品对磷的吸附实验

分别用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液配制含磷 $300 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pi、IHP 两种溶液以及 $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 矿物样品悬浮液，用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 或 HCl 溶液将其 pH 调至 5.5。

吸附动力学实验：取 500 mL 烧杯 2 个，各加入 100 mL $2.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的矿物悬浮液，然后分别加入 100 mL

含磷 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Pi 溶液和含磷 $40 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 IHP 溶液。将悬浮液于 25°C 、转速为 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下振荡，在设定的时间点取样，立即离心分离（ $10\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 、 10 min ）得到上清液，用钼锑抗分光光度法检测 Pi 体系中磷的浓度^[20]，IHP 体系中磷浓度经浓 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HClO}_4$ 消解^[21]后再用钼锑抗分光光度法检测磷的浓度。实验设置重复 3 次，取平均值。根据吸附前与吸附后溶液中的磷浓度之差计算样品对磷的吸附量。

等温吸附实验：取若干 50 mL 离心管，各注入矿物悬浮液 10 mL 和不同体积的磷溶液，用 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 溶液调至总体积均为 20 mL ，各离心管中磷的初始浓度为 $0.5\sim 150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 。在温度和转速分别为 25°C 和 $250 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下振荡 24 h 。其余步骤参照动力学吸附实验进行。

1.5 数据处理

选用 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型^[22-23]对 Mt-Goe 和 Mt-HFO 样品吸附 Pi 和 IHP 的等温吸附数据进行拟合分析。用准一级和准二级动力学方程^[24-25]对样品吸附两种形态磷的动力学吸附数据进行拟合分析。

2 结 果

2.1 蒙脱石-氧化铁复合体的结构与形貌

Mt-Goe 和 Mt-HFO 样品中 Fe 含量分别为 $228 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和 $225 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，与理论值（ $233 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ）差异较小，说明样品的制备过程中无明显的 Fe 损失。蒙脱石、Mt-Goe 和 Mt-HFO 的 XRD 和 SEM 图见图 1。图 1a) 显示，纯化后的钠质蒙脱石的衍射峰与天然蒙脱石（JCPDS-12-0204）吻合。Mt-Goe 中除了蒙脱石的特征衍射峰（ 1.305 和 0.441 nm ）以外，其余的衍射峰均可归属于针铁矿^[26]。Mt-HFO 中出现的晶面间距分别为 1.463 、 0.441 和 0.251 nm 的衍射峰均为蒙脱石 XRD 衍射峰，无晶质氧化铁的衍射峰。图 1b)~图 1d) 显示，蒙脱石具有光滑的层状结构，Mt-Goe 为针状-块状形貌，Mt-HFO 的形貌为表面附着颗粒物的块状结构。

与钠质蒙脱石相比，Mt-Goe 中蒙脱石的衍射峰减弱，这表明 Mt-Goe 为针铁矿颗粒包被蒙脱石的混合相。Mt-Goe 中蒙脱石的晶层间距 $d_{(001)}$ 增大了 0.117 nm ，这可能是在 Mt-Goe 的制备过程中针

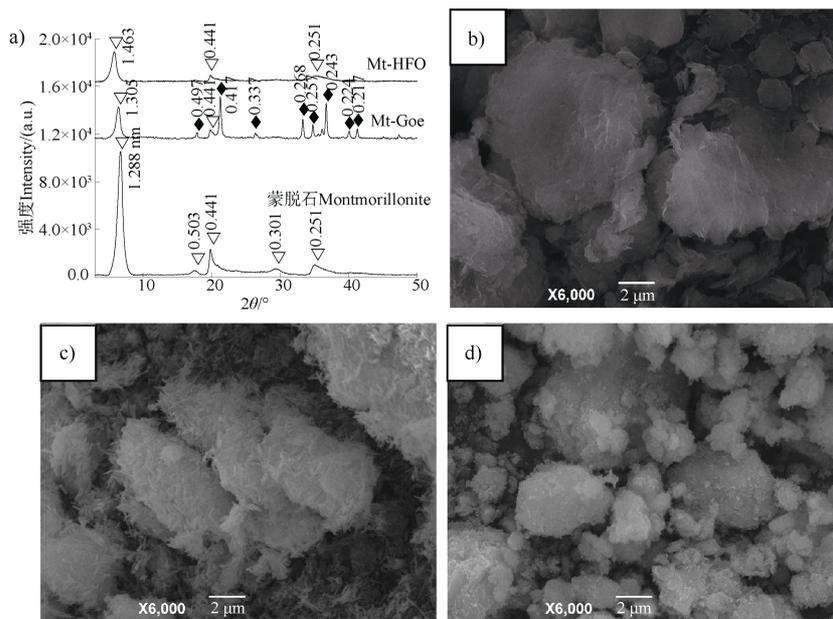


图 1 样品的 X-射线衍射图 (XRD) (a), ∇ 表示蒙脱石的 XRD 衍射峰, \blacklozenge 表示针铁矿的 XRD 衍射峰) 和扫描电子显微镜 (SEM) 图像 (b) 蒙脱石, (c) Mt-Goe 表示蒙脱石-针铁矿复合物, (d) Mt-HFO 表示蒙脱石-非/弱晶质氧化铁复合物)

Fig. 1 X-ray diffraction (XRD) patterns (a), ∇ stands for XRD peak of montmorillonite and \blacklozenge for that of goethite) and scanning electron microscope (SEM) micrographs of samples (b) montmorillonite, (c) Mt-Goe stands for montmorillonite-goethite complex, and (d) Mt-HFO for montmorillonite-non/weak crystalline iron oxide complex)

铁矿表面溶解形成的羟基铁离子进入了蒙脱石层间所致^[5, 27]。Mt-HFO 中蒙脱石的衍射峰明显减弱, 这可能是较多的非/弱晶质氧化铁覆盖在蒙脱石表面所致。Mt-HFO 中蒙脱石的 $d_{(001)}$ 晶面间距增大至 1.463 nm, 这表明在样品形成过程中, Fe^{3+} 进入蒙脱石层间并发生水解形成 (羟基) 铁氧化物。

2.2 蒙脱石-氧化铁复合体的表面性质

蒙脱石、Mt-Goe 和 Mt-HFO 的 BET 表面积分别为 258.7、185.4 和 226.4 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 表面分形度分别为 2.25、2.54 和 2.61。样品的表面 Zeta 电位与 pH 的关系曲线见图 2。蒙脱石的等电点 (IEP) 小于 3.0, 针铁矿的 IEP 为 7.2, 而 Mt-Goe 和 Mt-HFO 的 IEP 分别为 4.6 和 4.4。可见, 蒙脱石-氧化铁复合体的 IEP 介于蒙脱石和针铁矿之间, 其中 Mt-Goe 的 IEP 略大于 Mt-HFO。随着 pH 升高, 4 种样品的 Zeta 电位均降低。

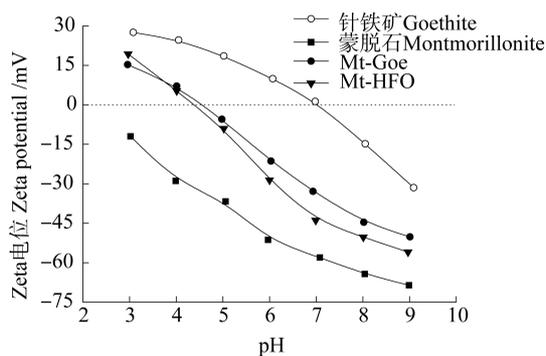
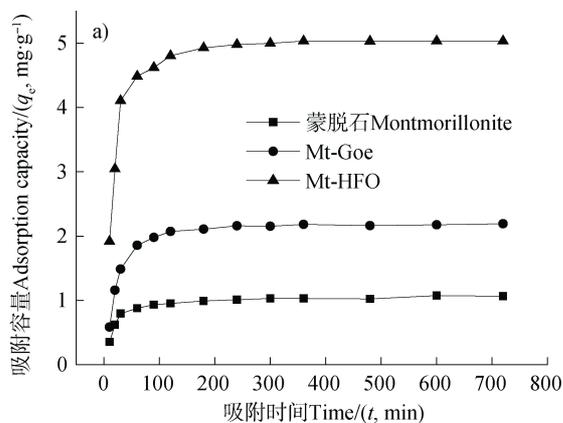


图 2 样品表面 Zeta 电位与 pH 的关系曲线

Fig. 2 Relationship curves of pH-Zeta potential on the surface of the samples



2.3 蒙脱石-氧化铁复合体对磷的动力学吸附

图 3 为样品对 Pi 和 IHP 的动力学吸附曲线。图 3a 显示, 3 种样品对 Pi 的动力学吸附过程均相似。当吸附时间 (t) 超过 180 min 以后, 3 种样品对 Pi 的吸附过程趋于平衡。图 3b 显示, 蒙脱石和 Mt-Goe 吸附 IHP 的动力学曲线类似; 当 t 超过 180 min 以后, 样品对 IHP 的吸附趋于平衡。Mt-HFO 吸附 IHP 的过程中, 当 t 为 720 min 时, 样品对 IHP 的吸附量仍在持续缓慢增大。

两种吸附动力学模型对样品吸附磷的动力学数据拟合参数见表 2。准二级模型对 3 种样品吸附 Pi 和 IHP 的动力学吸附数据的拟合度均较高 (R^2 为 0.998~0.999), 这表明 3 种样品对 Pi 和 IHP 的动力学吸附过程比较适合用准二级动力模型拟合。蒙脱石、Mt-Goe 和 Mt-HFO 对 Pi 和 IHP 的二级动力学吸附速率常数均表现为由大到小依次为蒙脱石、Mt-Goe、Mt-HFO, 且 3 种样品对 IHP 的吸附速率常数远低于对 Pi 的吸附速率常数。

2.4 蒙脱石-氧化铁复合体对磷的等温吸附

图 4 为样品对 Pi 和 IHP 的等温吸附数据。当 Pi 或 IHP 的平衡浓度相同时, 蒙脱石、Mt-Goe 和 Mt-HFO 对 Pi 或 IHP 的平衡吸附容量均表现为由大到小依次为 Mt-HFO、Mt-Goe、蒙脱石。Mt-HFO 对 Pi 和 IHP 的最大吸附容量实验值分别为 13.9 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 58.6 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 而 Mt-Goe 和蒙脱石对 Pi 和 IHP 的最大吸附容量实验值均分别小于 4 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 8 $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

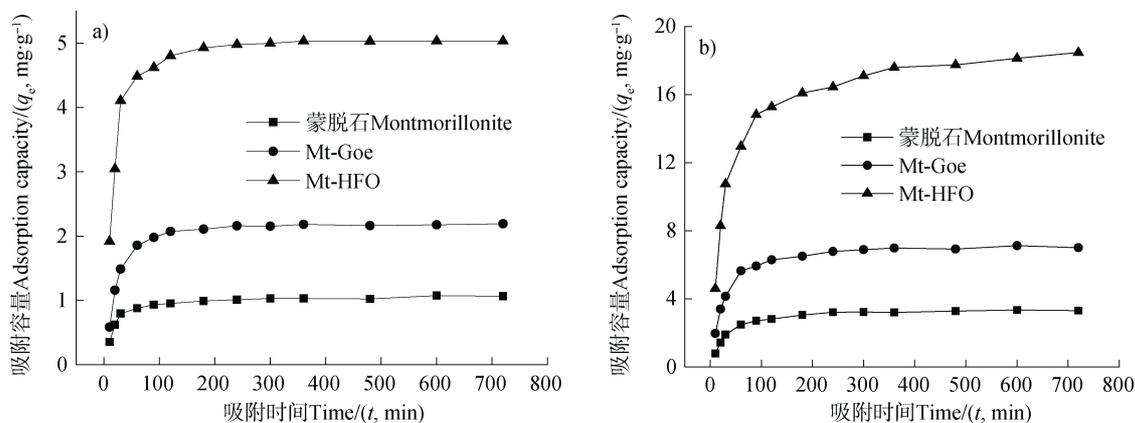


图 3 样品对无机磷酸盐 (Pi) (a) 初始浓度为 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 5.5 和植酸 (IHP) (b) 初始浓度为 $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, pH 为 5.5 的动力学吸附曲线

Fig. 3 Kinetic curves of the samples adsorbing phosphate (Pi) (a) initial concentration of Pi $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH 5.5 and *myo*-inositol hexakisphosphate (IHP) (b) initial concentration of IHP $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ and pH 5.5)

表 2 样品吸附 2 种磷的动力学模型拟合参数

Table 2 Fitting parameters of the kinetic models of the samples adsorbing Pi and IHP

磷形态 Form of phosphorus	样品 Samples	准一级动力学模型 Pseudo-first order kinetic model			准二级动力学模型 Pseudo-second order kinetic model		
		$k_1 / (1 \cdot \text{min}^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2	$k_2 / (\text{g} \cdot (\text{mg} \cdot \text{min})^{-1})$	$q_e / (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	R^2
Pi	蒙脱石 ^①	0.006 7	0.37	0.731	0.056 5	1.09	0.998
	Mt-Goe	0.006 8	0.52	0.801	0.029 8	2.24	0.998
	Mt-HFO	0.007 2	0.88	0.805	0.020 2	5.13	0.999
IHP	蒙脱石 ^①	0.007 5	1.44	0.843	0.011 3	3.46	0.999
	Mt-Goe	0.007 1	2.70	0.745	0.006 6	7.29	0.998
	Mt-HFO	0.006 7	10.01	0.921	0.001 8	19.01	0.998

注： q_e 为样品对吸附质的平衡吸附量； k_1 为一级吸附速率常数； k_2 为二级吸附速率常数 Note: q_e stands for adsorption at equilibrium; k_1 for constant of the first-order adsorption rate; and k_2 for constant of the second-order adsorption rate^[24-25]. ①Montmorillonite

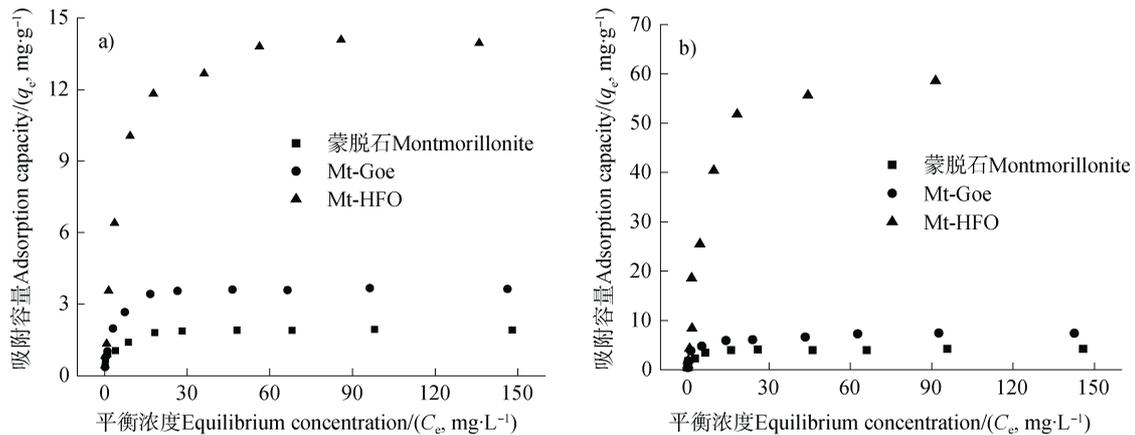


图 4 样品对 Pi (a) 和 IHP (b) 的等温吸附数据

Fig. 4 Pi (a) and IHP (b) adsorption isotherms of the samples

2 种等温吸附模型对样品吸附磷的实验数据拟合结果见表 3。Langmuir 模型对 3 种样品吸附 Pi 和 IHP 的拟合度 (R^2) 均高于 Freundlich 模型对实验数据的拟合度, 这表明匀质性表面单层吸附模式更适合描述 3 种样品对 Pi 和 IHP 的等温吸附过程。Langmuir 模型的拟合结果显示, 3 种样品对 Pi 和 IHP 的 Langmuir 饱和吸附量 q_{\max} 和吸附亲和力参数 b 均表现为由大到小依次为 Mt-HFO、Mt-Goe、蒙脱石, 且 Mt-HFO 对 Pi 和 IHP 的吸附容量和亲和力均远大于 Mt-Goe 和蒙脱石对 Pi 和 IHP 的吸附。

3 讨论

根据文献[28], 准二级动力学模型表明吸附过

程为多种吸附作用的综合作用结果。准二级模型较好地描述 3 种样品对 Pi 和 IHP 的动力学吸附过程, 这表明物理/化学吸附和扩散作用对样品吸附 Pi 和 IHP 的过程有重要的影响。图 1 显示, Mt-Goe 中蒙脱石层间被部分羟基铁离子填充, 而 Mt-HFO 中蒙脱石层间生成了 (羟基) 铁氧化物; 这导致 Mt-Goe 和 Mt-HFO 的孔道被一定程度地堵塞, 因此, 可造成 Pi 和 IHP 在复合体中的扩散过程受阻, 降低了样品对 Pi 和 IHP 的吸附速率 (表 2)。Mt-HFO 中蒙脱石的层间填充程度更大, 这可导致 Pi 和 IHP 在 Mt-HFO 孔内扩散阻力增大; 因此, Mt-Goe 对 Pi 和 IHP 的吸附速率常数大于 Mt-HFO (表 2)。与 Pi 相比, IHP 的分子结构复杂, 其分子尺寸较大, 这导致 IHP 在样品孔结构中的扩散传质过程受阻^[29-31], 因此

表 3 样品吸附 2 种磷的等温模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of the Pi and IHP adsorption isotherm models of the samples

磷形态 Forms of phosphorus	样品 Samples	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model		
		$q_{\max}/(\text{mg}\cdot\text{g}^{-1})$	$b/(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	R^2	$k/(\text{mg}^{1-(1/n)}\cdot\text{L}^{1/n}\cdot\text{g}^{-1})$	n	R^2
Pi	蒙脱石 ^①	1.94	0.54	0.997	0.92	2.32	0.835
	Mt-Goe	3.65	1.36	0.994	2.08	2.97	0.841
	Mt-HFO	14.27	4.28	0.989	7.88	6.54	0.911
IHP	蒙脱石 ^①	4.21	3.81	0.996	1.57	2.72	0.843
	Mt-Goe	7.48	7.69	0.996	3.42	4.53	0.847
	Mt-HFO	61.24	28.25	0.983	18.35	8.77	0.956

注: q_{\max} 表示吸附剂对吸附质的饱和吸附容量; b 为与吸附亲和力及结合能有关的参数; k 为与吸附容量有关的参数; n 为与吸附强度相关的系数 Note: q_{\max} stands for saturated adsorbate adsorption capacity of the adsorbent; b for parameters related to affinity and binding energy; k for parameters related to adsorption capacity; n for parameters related to adsorption strength^[22-23]. ①Montmorillonite

IHP 具有更小的吸附速率常数。此外, pH 为 5.0 时, 水铁矿的 Fe 溶出性高出针铁矿表面 Fe 溶出性 2 个数量级^[27]; 并且 IHP 在 pH5.5 时的主要形态为 $\text{H}_i\text{Py}^{(12-i)-}$ (i 取 4、5 或 6)^[32-33], 可与矿物表面发生强烈的络合作用, 导致矿物表面发生溶解, 形成新的表面活性位^[29, 34-35]。因此, 相比于 Mt-Goe, IHP 在 Mt-HFO 上的吸附较难达到吸附平衡 (图 3b)。

与蒙脱石相比, 两种复合体对 Pi 和 IHP 的等温吸附容量均有所升高 (图 4 和表 3)。其主要原因有: (1) 当 pH=5.5 时, 两种复合体表面的负电位明显低于蒙脱石 (图 2), 导致两种复合体与 Pi 和 IHP 阴离子之间的静电排斥作用较小。(2) 两种复合体中部分氧化铁颗粒包被在蒙脱石表面 (图 1), 复合体的表面性质更接近氧化铁的表面性质。(3) 在悬浮液体体系中, 含氧无机酸根和有机酸根均可在较近距离的氧化铁和层状硅酸盐矿物颗粒之间起黏结架桥作用, 发生阴离子“键桥”吸附机制^[36-37], 这也是复合体吸附 Pi 和 IHP 的一种方式。

研究表明, 矿物表面吸附 1 mol 的磷 (1 mol Pi), 至少要占据矿物表面 1 mol 的活性位^[38]。由于 IHP 的空间构型效应, IHP 中参与配位吸附的磷酸基团数目仅能在 1~4 之间^[29, 31, 39], 即吸附 1 mol 磷消耗的活性位小于 1 mol。这导致矿物表面吸附等量的磷时, Pi 需要的表面活性位更多。因此, 3 种样品均对 IHP 表现出更高的吸附量。

Mt-HFO 对 Pi 和 IHP 的吸附量均明显高于

Mt-Goe (图 4 和表 3), 其主要原因有: (1) Mt-HFO 中的氧化铁为非晶质或弱晶质氧化铁, 而 Mt-Goe 中的氧化铁为针铁矿, 非晶质或弱晶质氧化铁的表面羟基密度通常高于针铁矿等晶质氧化铁^[27]; (2) Mt-HFO 和 Mt-Goe 样品的比表面积分别为 $226 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $185 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, 比表面积增大有利于增加 Mt-HFO 样品中磷的吸附位点; (3) 与 Mt-Goe 比较, Mt-HFO 的表面分形度增大至 2.61, 有利于提高 Mt-HFO 的表面物理吸附。研究显示, IHP 在非晶质或弱晶质氧化铁表面的配位数为 2~3, 而在针铁矿表面的配位数为 4^[29-31, 40]; 这导致吸附等量的 IHP 时, 针铁矿表面消耗的活性位点更多。此外, Mt-HFO 中的非/弱晶质氧化铁能被 IHP 不断溶解形成新的活性位, 且溶出的 (羟基) 铁离子与 IHP 发生了沉淀作用^[32]。因此, Mt-HFO 对 IHP 的吸附容量远高于 Mt-Goe。

4 结 论

制备了两种不同的蒙脱石-氧化铁复合体 (Mt-Goe 和 Mt-HFO)。针铁矿表面溶出的羟基铁离子进入蒙脱石层间, 导致 Mt-Goe 的蒙脱石层间距增大; Mt-HFO 中蒙脱石层间发生 Fe^{3+} 水解, 形成铁氧化物而造成蒙脱石柱撑。与蒙脱石比较, Mt-Goe 和 Mt-HFO 的比表面积减小, 表面异质性增大, 等电点和表面羟基含量均升高。3 种样品对 Pi

和 IHP 的动力学吸附过程适合用准二级动力学模型描述, 两种复合体对 Pi 和 IHP 的吸附速率均有所降低。Mt-HFO 中的非/弱晶质氧化铁与 IHP 之间明显的溶解作用, 导致动力学吸附过程难以达到平衡。3 种样品吸附 Pi 和 IHP 的 Langmuir 最大吸附量和吸附亲和力均表现为由大到小依次为 Mt-HFO、Mt-Goe、蒙脱石。与吸附 Pi 相比, 3 种样品对 IHP 有更小的动力学吸附速率和更大的吸附量。

参 考 文 献

- [1] 冉小萌, 蒋珍茂, 何明靖, 等. 外源磷在三峡库区典型土壤中的活性演变及形态转化. 土壤学报, 2016, 53 (5): 1249—1261
Ran X M, Jiang Z M, He M J, et al. Variation of extraneous phosphorus in activity and morphology in soils typical of the Three Gorges Reservoir Area (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2016, 53 (5): 1249—1261
- [2] Mabilde L, de Neve S, Sleutel S. Regional analysis of groundwater phosphate concentrations under acidic sandy soils: Edaphic factors and water table strongly mediate the soil P-groundwater P relation. *Journal of Environmental Management*, 2017, 203 (1): 429—438
- [3] 周世伟, 朱丽娜, 贺京哲, 等. 锑/磷在膨润土和高岭土的竞争吸附. 土壤, 2017, 49 (3): 492—499
Zhou S W, Zhu L N, He J Z, et al. Competition adsorption of antimony (Sb) and phosphorus (P) on bentonite and kaolinite (In Chinese). *Soils*, 2017, 49 (3): 492—499
- [4] Zhuang J, Yu G R. Effects of surface coating on electrochemical properties and contaminant sorption of clay minerals. *Chemosphere*, 2002, 49 (6): 619—628
- [5] Borgnino L, Avena M J, de Pauli C P. Synthesis and characterization of Fe (III) -montmorillonites for phosphate adsorption. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 341 (1/3): 46—52
- [6] Brown R B, Razzaque M S. Phosphate toxicity and tumorigenesis. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) -Reviews on Cancer*, 2018, 1869 (2): 303—309
- [7] 唐嘉, 朱曦, 刘秀婷, 等. 2: 1 和 1: 1 型黏土矿物胶体凝聚中 Hofmeister 效应的比较研究. 土壤学报, 2019, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20181226.1709.004.html>
Tang J, Zhu X, Liu X T, et al. Hofmeister effects of 2 : 1 and 1 : 1 clay minerals in agglomeration: A comparative study (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2019, <http://kns.cnki.net/kcms/detail/32.1119.P.20181226.1709.004.html>
- [8] Li Y, Tian G Y, Dong G Y, et al. Research progress on the raw and modified montmorillonites as adsorbents for mycotoxins: A review. *Applied Clay Science*, 2018, 163: 299-311
- [9] Ajmal Z, Muhmood A, Usman M, et al. Phosphate removal from aqueous solution using iron oxides: Adsorption, desorption and regeneration characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 528: 145—155
- [10] Ramos Guivar J A, Bustamante D A, Gonzalez J C, et al. Adsorption of arsenite and arsenate on binary and ternary magnetic nanocomposites with high iron oxide content. *Applied Surface Science*, 2018, 454: 87—100
- [11] Dimirkou A, Ioannou A, Doulaa M. Preparation, characterization and sorption properties for phosphates of hematite, bentonite and bentonite-hematite systems. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2002, 97 (1/3): 37—61
- [12] Wang D, Bradford S A, Harvey R W, et al. Humic acid facilitates the transport of ARS-labeled hydroxyapatite nanoparticles in iron oxyhydroxide-coated sand. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46 (5): 2738—2745
- [13] 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. *European Journal of Soil Science*, 2015, 66 (1): 83—94
- [14] Wei S Y, Tan W F, Zhao W, et al. Microstructure, interaction mechanisms and stability of binary systems containing goethite and kaolinite. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, 76 (2): 389—398
- [15] Wei S Y, Tan W F, Liu F, et al. Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite. *Geoderma*, 2014, 213: 478—484
- [16] Ararem A, Bouras O, Arbaoui F. Adsorption of caesium from aqueous solution on binary mixture of iron pillared layered montmorillonite and goethite. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 172 (1): 230—236
- [17] 干方群, 杭小帅, 马毅杰, 等. 天然膨润土的矿物特性及其磷吸附性能研究. 土壤, 2012, 44 (6): 996—1000
Gan F Q, Hang X S, Ma Y J, et al. Mineral characteristics of natural bentonite and its phosphate adsorption properties (In Chinese). *Soils*, 2012, 44 (6): 996—1000
- [18] Ioannou A, Dimirkou A. Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite-hematite(k-h) systems as described by a constant capacitance model. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 192 (1): 119—128
- [19] Zhou S, Xu J, Yang G, et al. Methanogenesis affected by the co-occurrence of iron (III) oxides and humic substances. *FEMS Microbiology Ecology*, 2014, 88(1): 119—128

- 107—120
- [20] Murphy J, Riley J P. A modified single solution method for the determination of phosphorus in natural waters. *Analytica Chimica Acta*, 1962, 27: 31—36
- [21] Martin M, Celi L, Barberis E. Determination of low concentrations of organic phosphorus in soil solution. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 1999, 30 (13/14): 1909—1917
- [22] Kemer B, Ozdes D, Gundogdu A, et al. Removal of fluoride ions from aqueous solution by waste mud. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 168 (2): 888—894
- [23] 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. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*, 2015, 50 (7): 473—483
- [24] Guo X, Yang C, Dang Z, et al. Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 223: 59—67
- [25] Sari A, Tuzen M. Cd (II) adsorption from aqueous solution by raw and modified kaolinite. *Applied Clay Science*, 2014, 88/89: 63—72
- [26] 王锐, 朱朝菊, 向文军, 等. 针铁矿与胡敏酸的交互作用及其复合物的稳定性. *环境科学*, 2017, 38 (11): 418—425
Wang R, Zhu C J, Xiang W J, et al. Interactions between goethite and humic acid and stability of goethite-humic acid complex (In Chinese). *Environmental Science*, 2017, 38 (11): 418—428
- [27] Cornell R M, Schwertmann U. *The iron oxides: Structure, properties, reactions occurrences, uses*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003: 95—130, 221—407
- [28] Tran H J, You S J, Hosseini-Bandegharai A, et al. Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 2017, 120: 88—116
- [29] Giaveno C, Celi L, Cessa R M A, et al. Interaction of organic phosphorus with clays extracted from Oxisols. *Soil Science*, 2008, 173 (10): 694—706
- [30] Ognalaga M, Frossard E, Thomas F. Glucose-1-phosphate and myo-inositol hexaphosphate adsorption mechanisms on goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 1994, 58 (2): 332—337
- [31] Celi L, Lamacchia S, Ajmone-Marsan F, et al. Interaction of inositol hexaphosphate on clays: Adsorption and charging phenomena. *Soil Science*, 1999, 164 (8): 574—585
- [32] Marolt G, Pihlar B. Potentiometric Determination of phytic acid and investigations of phytate interactions with some metal ions. *Acta Chimica Slovenica*, 2015, 62 (2): 319—327
- [33] de Stefano C, Milea D, Sammartano S. Speciation of phytate ion in aqueous solution. Protonation constants in tetraethylammonium iodide and sodium chloride. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2003, 48 (1): 114—119
- [34] Giles C D, Richardson A E, Druschel G K, et al. Organic anion-driven solubilization of precipitated and sorbed phytate improves hydrolysis by phytases and bioavailability to *Nicotiana tabacum*. *Soil Science*, 2012, 177 (10): 591—598
- [35] Ruttenberg K C, Sulak D J. Sorption and desorption of dissolved organic phosphorus onto iron (oxyhydr)oxides in seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75 (15): 4095—4112
- [36] 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. *Science of the Total Environment*, 1992, 117/118: 413—424
- [37] Kloster N, Avena M. Interaction of humic acids with soil minerals: Adsorption and surface aggregation induced by Ca^{2+} . *Environmental Chemistry*, 2015, 12 (6): 731—738
- [38] Kubicki J D, Paul K, Kabalan L, et al. An ATR-FTIR and density functional theory study of the structures, energetics, and vibrational spectra of phosphate adsorbed onto goethite. *Langmuir*, 2012, 28 (41): 14573—14587
- [39] Celi L, Presta M, Ajmone-Marsan F, et al. Effects of pH and electrolyte on inositol hexaphosphate interaction with goethite. *Soil Science Society of America Journal*, 2001, 65 (3): 753—760
- [40] Martin M, Celi L, Barberis E. Desorption and plant availability of myo-inositol hexaphosphate adsorbed on goethite. *Soil Science*, 2004, 169 (2): 115—124

Montmorillonite-Iron Oxides Complex: Characterization and Features of Adsorbing Phosphates Different in Form Complex of Montmorillonite

XU Haijuan WANG Rui WEI Shiyong[†] FANG Dun YANG Xiaohong

(School of Chemistry & Environmental Engineering, Hubei Key Laboratory of Biologic Resources Protection and Utilization, Hubei Minzu University, Enshi, Hubei 445000, China)

Abstract 【Objective】 In soils iron oxides often congregate with lamellar phyllosilicates into various complex-like structures, thus generating significant impacts on physical and chemical properties of the soils. Phosphorus is an essential nutrient for growth of organisms in ecosystems, but may lead to eutrophication and deterioration of water quality, once it accumulates excessively in the soils. In soils phosphorus tends to be adsorbed onto minerals, and hence its mobility and bioavailability is significantly affected. Its adsorption by iron oxide-phyllsilicates associate differs from that by iron oxides and phyllosilicates separately in behavior. Yet, little has been done to explore effects of iron oxides-montmorillonite complex on speciation and bioavailability of phosphorus in soils. 【Method】 In this paper, Montmorillonite-goethite complex (Mt-Goe) and complex of montmorillonite with amorphous or poorly crystalline iron oxides (Mt-HFO) were prepared, separately, and analyzed for structure, surface properties and features of adsorbing phosphate (Pi) and *myo*-inositol hexakisphosphate (IHP). 【Result】 In Mt-Goe a small amount of hydroxyiron ions entered into the layers of montmorillonite, thus expanding the interlayer space, while montmorillonite was covered with goethite particles on the surface. In Mt-HFO, Fe^{3+} in-between the layers of monmorillonite hydrolyzed into hydroxy iron oxide and formed a layer of amorphous iron oxides on the surface of monmorillonite. The specific surface area of montmorillonite, Mt-Goe and Mt-HFO was 258.7, 185.4 and 226.4 $m^2 \cdot g^{-1}$ respectively, with surface fractal, isoelectric point and surface hydroxyl contents being on a rising order ; and when pH was 5.5, the surface Zeta potential of the three was -46.1, -13.6 and -19.4 mV respectively. Pi and IHP adsorptions on the three types of samples were all dominated by homogeneous surface mono-layer adsorption. In terms of Langmuir saturated adsorption (q_{max}) and adsorption affinity, the three samples followed a decreasing order of Mt-HFO > Mt-Goe > montmorillonite. The pseudo-second-order kinetic model could be used to well fit Pi and IHP kinetic adsorption processes of the three samples, with adsorption rate constant following an order of Mt-HFO > Mt-Goe > montmorillonite. Compared to Pi, IHP was significantly lower in adsorption kinetic rate constant on the three samples, but significantly higher in q_{max} , and particularly low in adsorption rate on Mt-HFO, but much higher in q_{max} . 【Conclusion】 Compared to montmorillonite, Mt-Goe and Mt-HFO are both lower in Pi and IHP adsorption rate, but higher in adsorption capacity. Among the two complexes, Mt-HFO is lower in Pi and IHP adsorption rate, but higher in adsorption capacity. All the three types of samples, montmorillonite, Mt-Goe and Mt-HFO, are lower in IHP adsorption rate than in Pi one, but much higher in IHP adsorption capacity than in Pi one.

Key words Montmorillonite-iron oxides complex; Surface properties; Adsorption; Phosphate; *Myo*-inositol hexakisphosphate

(责任编辑：陈荣府)