

# 负载硼的针铁矿结构表征研究\*

廖水姣<sup>1,2</sup> 王娟<sup>1</sup> 朱端正<sup>1†</sup> 任丽英<sup>1</sup> 周文兵<sup>1</sup> 冢旺<sup>1,2</sup>

(1 华中农业大学微量元素研究中心, 武汉 430070)

(2 华中农业大学理学院化学系, 武汉 430070)

**摘要** 人工合成了针铁矿 (Goethite) 及其负载硼的氧化物 (硼吸附态针铁矿 Ad-B-Goethite, 硼包被态针铁矿 Oe-B-Goethite), 用 IR、X 射线衍射、TEM 对其进行表征, 测定了它的比表面积及其对锰离子的吸附性能。IR 分析表明, 负载硼的针铁矿较之普通针铁矿在  $888\text{ cm}^{-1}$  处的 Fe-OH-Fe 表面羟基弯曲振动、 $1\ 000\text{ cm}^{-1}$  处的表面 Fe-OH 弯曲振动及  $3\ 100\text{ cm}^{-1}$  处的游离羟基峰均减弱; 硼吸附态针铁矿在  $458.5\text{ cm}^{-1}$  处, 硼包被态针铁矿在  $527.2\text{ cm}^{-1}$  和  $476.5\text{ cm}^{-1}$  处出现了与  $\text{BO}_3$  和  $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$  的弯曲振动有关的吸收峰。X 射线衍射分析表明硼吸附态针铁矿的晶形与普通针铁矿相似, 而硼包被态针铁矿的衍射吸收峰的位置、个数和相对强度都发生了变化。从 TEM 图上可看出硼包被态针铁矿的晶体明显要小些。实验测得 3 种矿物的比表面积分别是: 普通针铁矿  $108.4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , 吸附态针铁矿  $88.69\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , 包被态针铁矿  $120.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ 。对锰离子的吸附量为硼包被态针铁矿明显大于硼吸附态针铁矿大于普通针铁矿。结果表明: 硼包被态针铁矿 (Oe-B-goethite) 中 B 进入了针铁矿的晶格, 影响晶体的生长, 使晶体的结晶性较差, 晶体较小、比表面积增大, 对锰离子的净吸附能力强。这也说明, 土壤中的硼不仅起到植物营养的作用, 其在形成负载硼的铁氧化物后有利于减轻土壤锰的毒害。

**关键词** 针铁矿; 硼吸附态针铁矿; 硼包被态针铁矿; 结构; 吸附; 锰离子

中图分类号 S153 文献标识码 A

氧化物吸附或负载了一些化学物质, 其表面活性就可能加强, 或者促进化学反应, 或者自身反应容量增大。如: Ni(Co)-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附硼后对噻吩加氢脱硫反应的催化活性增强<sup>[1]</sup>, 对煤液化过程的加氢脱硫反应无影响<sup>[2]</sup>。运用化学气相外延技术研究 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附硼后对噻吩加氢脱硫反应的催化活性时, 发现当硼的含量达 0.6% 时, 其催化活性增强<sup>[3]</sup>。用磷酸处理后的针铁矿对镉离子吸附量增加, 吸附速率快, 是因为磷可以阻断或占据针铁矿颗粒中小孔径, 导致了较快的吸附和解吸过程<sup>[4]</sup>。对硼酸根的研究多集中在表面络合模型建立及硼在土壤或矿物上的吸附解吸行为上<sup>[5-7]</sup>, 负载硼的氧化物的结构表面性质的研究不多。在合成 Al(OH)<sub>3</sub> 时, 硼的加入阻止了氢氧化铝的进一步聚合<sup>[8]</sup>。有硼存在下合成的水铝英石及吸附硼的水铝英石中硼以硼氧平面三角形的结构及硼氧四面体的结构都可能存在, 且硼有可能少量取代硅而进入水铝英石的

晶格<sup>[9]</sup>。硼以硼氧四面体与针铁矿反应时, 吸附在针铁矿表面的硼可能继续结合而形成类似硼砂结构的物质<sup>[10]</sup>。FTIR、IRS、XPS 等手段可以用于表征 Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 吸附硼后的结构并分析了其催化活性变化的原因<sup>[11]</sup>。

本研究在合成针铁矿 (Goethite) 的基础上合成了 2 种含硼铁氧化物, 其中针铁矿合成后用硼处理得到的氧化物被称为硼吸附态针铁矿 (Ad-B-Goethite), 针铁矿合成时加入硼得到的氧化物被称为硼包被态针铁矿 (Oe-B-Goethite)。目前, 还未见针铁矿的硼负载体的结构与吸附性质的相关报道。本研究合成这些针铁矿类氧化物是为了模拟硼在土壤中可能发生的反应, 通过对这些物质的有关性质进行研究, 如用 IR、X 射线衍射、TEM 等表征手段, 探讨负载硼的针铁矿的结构, 测定它们的比表面积, 考察其对锰离子的吸附解吸性能, 以了解施入土壤的硼在提供植物硼营养的同时, 其对酸性土壤微环境的影响。

\* 国家自然科学基金项目(40371064)资助

† 通讯作者, E-mail: zhudw@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 廖水姣(1968~), 女, 副教授, 主要研究方向为应用化学。E-mail: liaosj@mail.hzau.edu.cn

收稿日期: 2005-08-15; 收到修改稿日期: 2005-11-30

## 1 材料与方法

### 1.1 针铁矿及其硼负载体的合成

针铁矿的合成<sup>[12]</sup>: 将 188.26 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于 2 L 去离子水, 在剧烈搅拌下, 以  $5 \text{ ml min}^{-1}$  的速度向溶液滴加  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$  KOH, 直至悬液 pH 达到 11.9, 沉淀盛于烧杯中, 在  $60^\circ\text{C}$  下老化 48 h, 并不时搅拌, 老化后用去离子水洗净。

硼吸附态针铁矿的合成: 取 58.00 g 针铁矿, 加入  $0.01 \text{ mol L}^{-1}$  的硼砂溶液 290 ml, 持续搅拌 12 h 后, 静置 12 h, 抽滤、洗涤。

硼包被态针铁矿的合成: 188.26 g  $\text{Fe}(\text{NO}_3) \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  溶于 2 L 去离子水中, 以  $5 \text{ ml min}^{-1}$  的速度向溶液滴加  $2.5 \text{ mol L}^{-1}$  KOH 与  $0.75 \text{ mol L}^{-1}$  的  $\text{H}_3\text{BO}_3$  混合液, 搅拌至 pH 为 11.9 为终点, 在  $60^\circ\text{C}$  下老化 48 h, 并不时搅拌, 沉淀老化后用去离子水洗净。

### 1.2 吸附实验

在 1.00 g 氧化物中加入 25 ml 含一定浓度梯度的锰离子的  $0.1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KNO}_3$  电解质, 于往复振荡器中恒温振荡 12 h, 恒温静置 12 h, 离心、过滤, 甲醛肟分光光度法测定锰离子浓度<sup>[13]</sup>。

### 1.3 IR 分析方法

称取 2.0 mg 有关氧化物和 200 mg KBr (AR) 混合研磨均匀, 压片, 取压片在 Avatr330FT-IR 傅里叶变换红外光谱仪(美国 Nicolet 公司)进行红外测定。测试条件: 波数范围为  $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ , 分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 16。

### 1.4 X 射线衍射图谱

X 射线衍射仪(JDX-10P-3A, 日本)的测试条件:  $\text{FeK}\alpha$  辐射, 管压 40 kV, 管流 20 mA, 扫描速度为  $0.01^\circ \text{ s}^{-1}$ 。

### 1.5 TEM 表征

将试样用蒸馏水稀释至一定倍数后, 浸涂在铜网上, 晾干, 再用日本日立公司 H-8100 透射电镜(TEM)对试样进行观察。

### 1.6 比表面积测定

根据 BET 理论采用  $\text{N}_2$  吸附法在 SF-08 型比表面积测定仪上测定试样的比表面积。工作条件: 样品重量 100~500 mg, 吸附质  $\text{N}_2 (> 99.99\%)$ , 载气  $\text{H}_2 (> 99.99\%)$ ,  $\text{N}_2/\text{H}_2$  (体积比) 1:4。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外光谱分析

物质结构中不同的基团在红外光谱中有不同的

吸收峰, 故通过红外光谱可获得一些结构方面的信息。硼在针铁矿上吸附后, 可能以  $\text{BO}_3$  和  $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$  的形式与之反应, 由此造成针铁矿在红外光谱一定的谱区内吸收峰变化, 如吸收峰的增减、位移、强度的增加或减弱<sup>[10]</sup>。图 1 中针铁矿红外图谱与文献的图谱相似。其中,  $888 \text{ cm}^{-1}$ 、 $796 \text{ cm}^{-1}$  为针铁矿的特征吸收峰, 其强度较强<sup>[14]</sup>。一般认为,  $888 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{Fe-OH-Fe}$  表面羟基弯曲振动产生的。本实验中针铁矿及负载硼的针铁矿在  $888.1 \text{ cm}^{-1}$ 、 $796.3 \text{ cm}^{-1}$  处均有较强的吸收峰, 且针铁矿峰强于吸附态, 硼吸附态针铁矿峰强于硼包被态针铁矿, 这说明硼吸附态和硼包被态针铁矿中  $\text{Fe-OH-Fe}$  表面羟基部分消失。从图 1 可看出, 以不同方式结合硼后的氧化物负载体在  $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$  的羟基谱峰区发生了变化。 $3400 \text{ cm}^{-1}$  和  $3100 \text{ cm}^{-1}$  分别代表的是水合羟基峰与游离羟基峰。不同氧化物上, 这两种峰的相对强弱有差异,  $3100 \text{ cm}^{-1}$  处的游离羟基峰在硼包被态针铁矿上最弱, 其次是硼吸附态针铁矿, 而普通针铁矿上的峰形最尖锐。此处峰强度的降低说明氧化物表面游离羟基的活性受到干扰, 可能是硼对此基团产生了影响。针铁矿在  $1000 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是针铁矿的特征吸收峰之一, 其强度较弱, 为表面  $\text{Fe-OH}$  弯曲振动。本研究中, 针铁矿在  $1000 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰较明显, 另 2 种样品均较弱, 预示着针铁矿负载硼以后  $\text{Fe-OH}$  有变化, 形成了  $\text{Fe-O-B}(\text{OH})_3$ <sup>[15]</sup>。硼包被态针铁矿在  $1380 \text{ cm}^{-1}$  附近有一较明显的峰, 可能与  $\text{BO}_3$  的不对称伸缩振动有关<sup>[9]</sup>。硼吸附态在  $458.5 \text{ cm}^{-1}$  处有一吸收峰, 硼包被态在  $527.2 \text{ cm}^{-1}$  和  $476.5 \text{ cm}^{-1}$  处有吸收峰, 可能与  $\text{BO}_3$  和  $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$  的弯曲振动有关<sup>[16]</sup>。针铁矿在  $1780 \text{ cm}^{-1}$  处仅出现一弱峰, 而 2 种硼负载体在此处吸收明显加强, 且有所蓝移; 在  $633 \text{ cm}^{-1}$  处针铁矿的强烈吸收受到硼的强烈抑制, 针铁矿、硼吸附态针铁矿和硼包被态针铁矿在  $633 \text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰按顺序削弱非常明显, 其原因还需进一步的研究。总之, 从图 1 的 3 种红外图谱的分析可知, 硼负载体针铁矿较之普通针铁矿在  $888 \text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{Fe-OH-Fe}$  表面羟基弯曲振动、 $1000 \text{ cm}^{-1}$  处的表面  $\text{Fe-OH}$  弯曲振动及  $3100 \text{ cm}^{-1}$  处的游离羟基峰均减弱, 硼吸附态针铁矿在  $458.5 \text{ cm}^{-1}$  处, 硼包被态针铁矿在  $527.2 \text{ cm}^{-1}$  和  $476.5 \text{ cm}^{-1}$  处出现了与  $\text{BO}_3$  和  $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$  的弯曲振动有关的吸收峰, 说明硼对针铁矿的表面基团性质产生了影响。

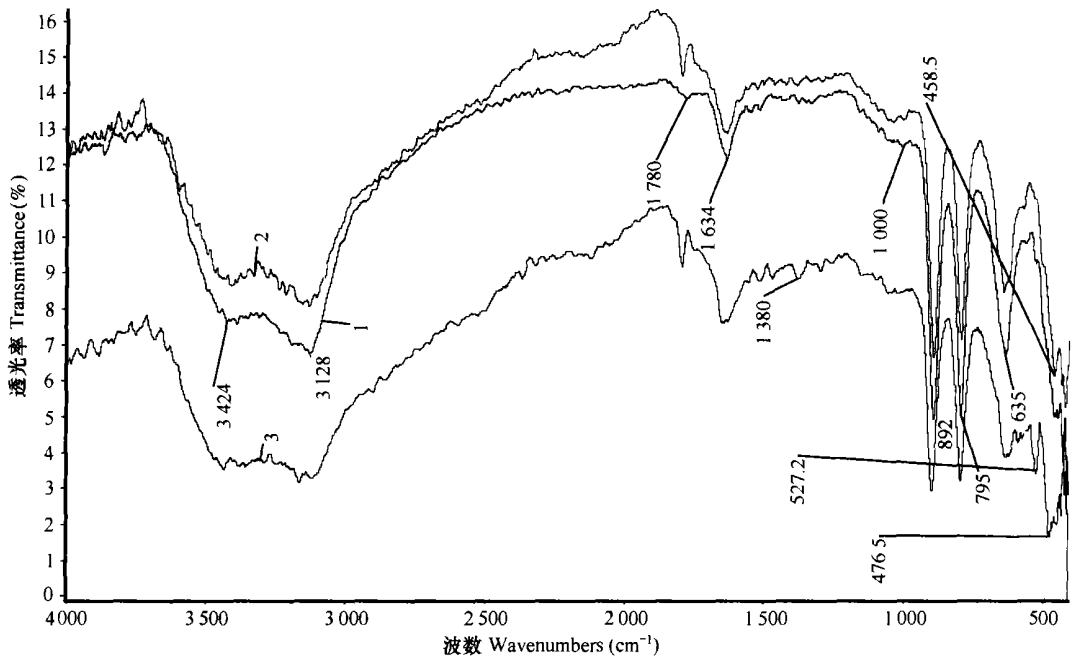


图1 针铁矿及负载硼氧化物的红外图谱(1-针铁矿, 2-吸附态针铁矿, 3-包被态针铁矿)

Fig. 1 FIRI spectra of Fe oxides (1-Goethite, 2-A+B-Goethite, 3-Oe-B-Goethite)

## 2.2 X射线衍射分析

图2为针铁矿及负载硼的针铁矿的X射线衍射图谱。经与标准JCPDS卡(粉末衍射标准卡片<sup>[17]</sup>)对比,图2a为结晶良好的针铁矿( $\alpha$ -FeOOH)。除 $d = 2.45$ 处峰的强度略有加强外( $d$ 为晶面的原子面间距),图2b与图2a很相似,即针铁矿吸附硼后晶型基本不变,说明针铁矿吸附硼发生在其矿物表面。结合图1的红外图谱得知,在硼吸附态针铁矿中硼未进入针铁矿晶格,只是部分表面的Fe-OH-Fe和Fe-OH中羟基可能被硼取代。图2c与图2a相比,差别较大,衍射吸收峰的位置、个数和相对强度都发生了变化。针铁矿有8个衍射吸收峰,而硼包被态的针铁矿负载体只有6个衍射吸收峰,有2个消失,所有衍射吸收峰的位置和相对强度均发生显著变化,说明由于硼的介入,针铁矿原有的某些晶面消失且晶体结构有扭曲变形,使晶体的规整性变差。

## 2.3 形态与比表面积

普通针铁矿、硼吸附态和硼包被态针铁矿的TEM照片见图3(放大倍数为 $3.3 \times 10^4$ )。从图中可发现:三种矿物均具有针铁矿的典型形貌<sup>[18]</sup>且均存在着团聚的情况,其中硼吸附态团聚更严重些,普通针铁矿颗粒的分散度高,硼包被态针铁矿

晶体明显要细些。根据表面化学原理可知,一些高分散性粉体,由于其比表面积大,在巨大的表面能作用下,粉末单晶并非稳定,即单晶处于亚稳状态,随着合成后的时间延长,晶体团聚愈来愈严重。因此,可以推测,普通针铁矿颗粒的分散度高是由于该晶体的比表面和化学活性相对较小,而硼吸附态或硼包被态针铁矿的团聚是这类晶体的化学活性高的缘故。上述分析支持假设:在合成针铁矿的过程中加入硼,硼进入针铁矿的晶格,阻止晶体的继续生长。

比表面积是颗粒的一项基本的表面性质。颗粒的比表面积的大小与不同尺寸颗粒的比例、形成时的共沉淀或杂质,晶体结构是否变形等因素有关<sup>[19]</sup>。采用 $N_2$ 吸附法测得三种矿物的比表面积如下:普通针铁矿的比表面积是 $108.4(m^2 g^{-1})$ ,吸附态针铁矿的比表面积是 $88.69(m^2 g^{-1})$ ,包被态针铁矿的比表面积是 $120.5(m^2 g^{-1})$ 。普通针铁矿的比表面积大于硼吸附态针铁矿的比表面积可能是硼吸附态明显存在团聚的结果,而硼包被态针铁矿的比表面积大于普通针铁矿的比表面积则可能与包被态针铁矿晶体明显要细及硼包被态针铁矿晶体的不规整性有关。

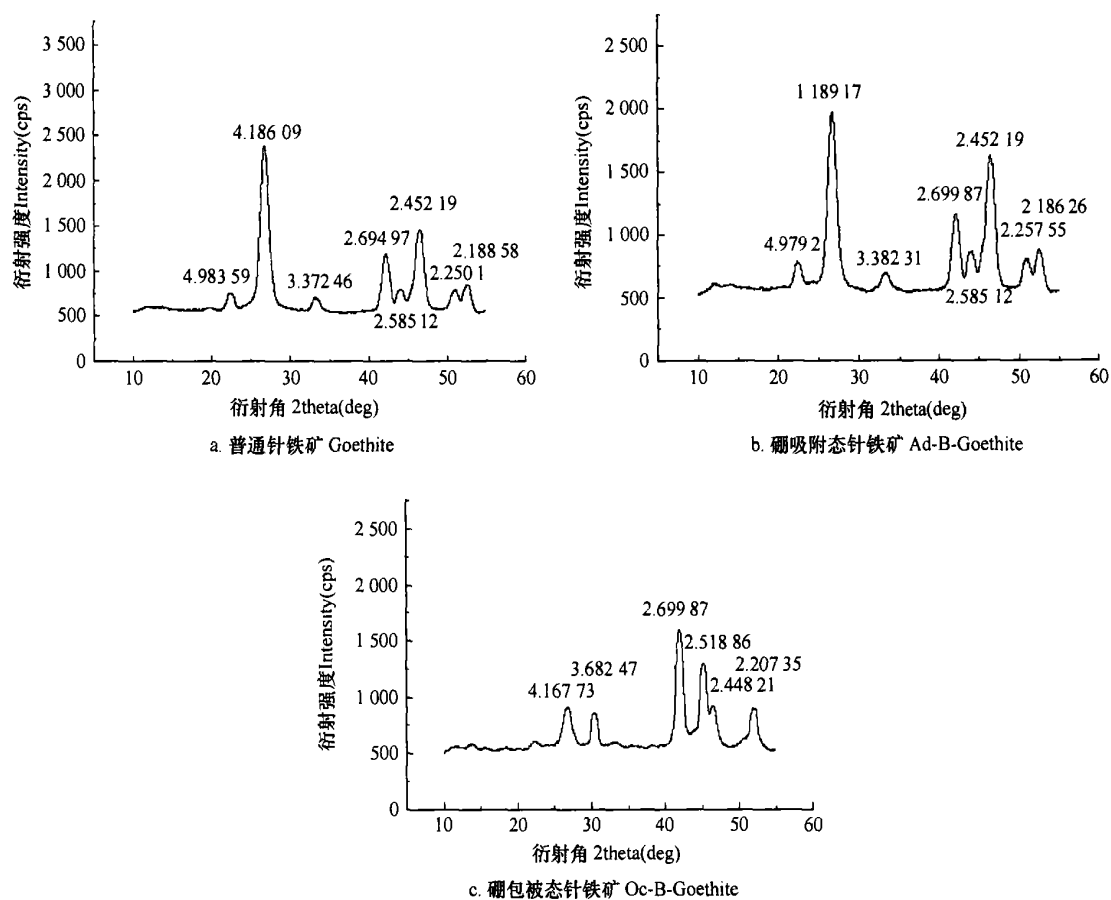
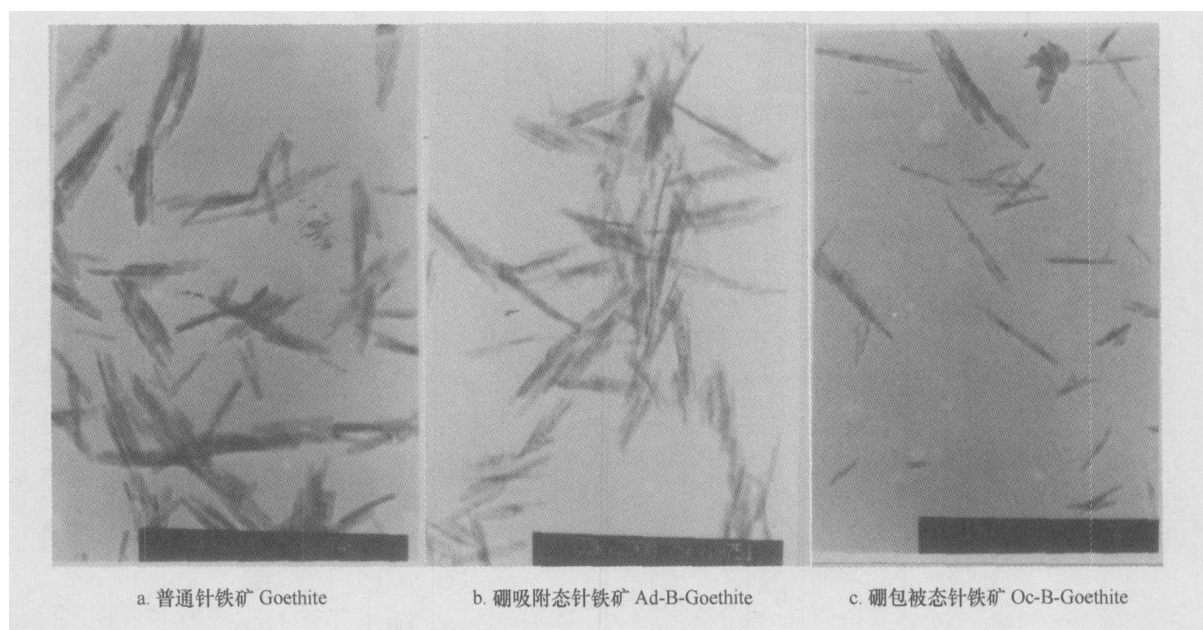


图 2 针铁矿及负载硼的氧化物的 X-射线衍射图谱

Fig 2 X-ray diffraction patterns of Fe oxides

图 3 普通针铁矿、硼吸附态和硼包被态针铁矿的 TEM 照片(放大倍数为  $3.3 \times 10^4$ )Fig 3 TEM photos of Fe oxides: Goethite (a), Ad-B-Goethite (b), Oc-B-Goethite (c) (magnified by  $3.3 \times 10^4$ )

2.4 对锰离子吸附性能

粘土矿物或胶体对离子的吸附量与比表面积密切相关或呈显著正相关,也与单位面积上的羟基数有关<sup>[19]</sup>。图4为不同结构形态铁氧化物在20℃(a)、30℃(b)下对锰离子的吸附等温曲线。从图4可看出:随Mn<sup>2+</sup>离子浓度增加,不同硼负载体对Mn<sup>2+</sup>离子吸附量均增加;同一Mn<sup>2+</sup>离子浓度下,对Mn<sup>2+</sup>离子吸附量大小依次为硼包被态针铁矿>硼吸附态针铁矿>普通针铁矿;当锰离子初始浓度低时,普通针铁矿对锰离子的净吸附量与其两种负载体对锰离子的净吸附量差别不大,随着锰离子初始浓度的增加,差别随之明显。不同结构形态铁氧化物对Mn<sup>2+</sup>离子吸附数据用Langmuir方程拟合,其中,20℃下针铁矿、硼吸附态针铁矿及包被态硼针铁矿对Mn<sup>2+</sup>离子最大吸附量依次为1.770、2.163和2.673 mg g<sup>-1</sup>,相应的亲和力常数k值分别为0.188 8、0.187 9和1.475,30℃下针铁矿、硼吸附态针铁矿及

包被态硼针铁矿对Mn<sup>2+</sup>离子最大吸附量依次为1.941、2.184和2.812 mg g<sup>-1</sup>,相应的k值分别为0.241 0、0.311 1和3.155,表征吸附能力强弱的亲和力和常数k和最大吸附量X<sub>m</sub>的变化趋势一致,由于在30℃下针铁矿、硼吸附态针铁矿及包被态硼针铁矿对Mn<sup>2+</sup>离子的吸附作用明显强于20℃时的情况,说明温度升高时在负载硼的针铁矿与Mn<sup>2+</sup>离子的进一步作用中化学反应的程度在加强。从结构上看,硼的介入可能阻止了晶体的进一步生长<sup>[8]</sup>,使晶体变细(图3),这有利于固体表观比表面积的提高,从而加强了这类物质对环境致酸离子,如锰离子的吸附。根据上述实验结果,当土壤环境pH变化引起土壤游离铁生成新的氧化物时,这种反应也可能发生,即土壤中的有效硼有可能渗入氧化铁晶格,使氧化物的结构和性质产生明显的变异,这种变异反过来对土壤环境产生深入的影响。这一过程可能的反应机理是:

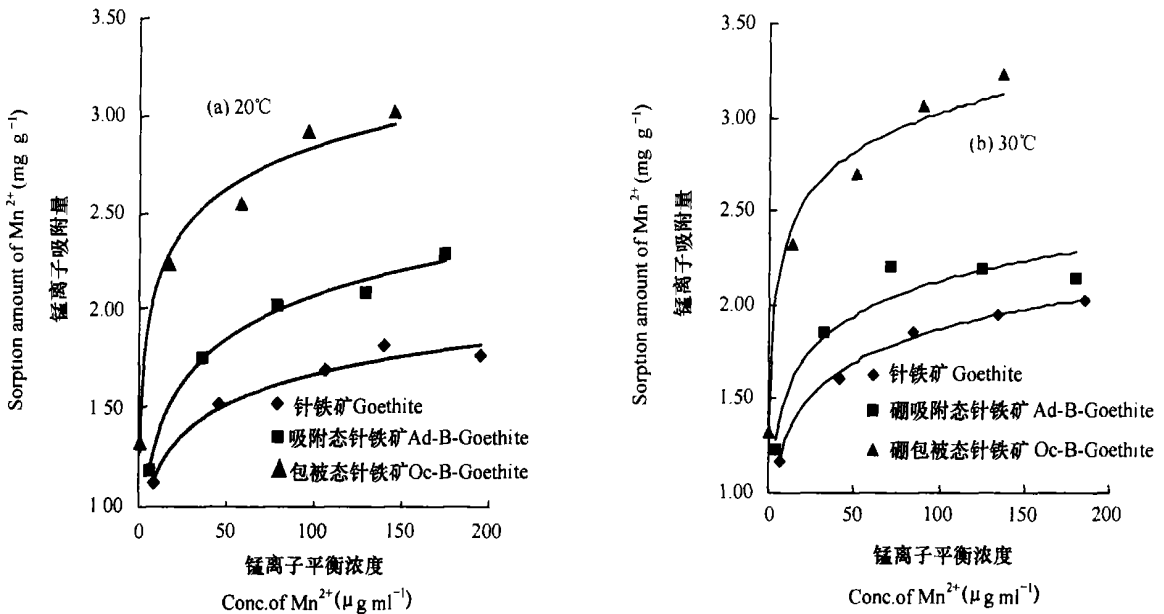
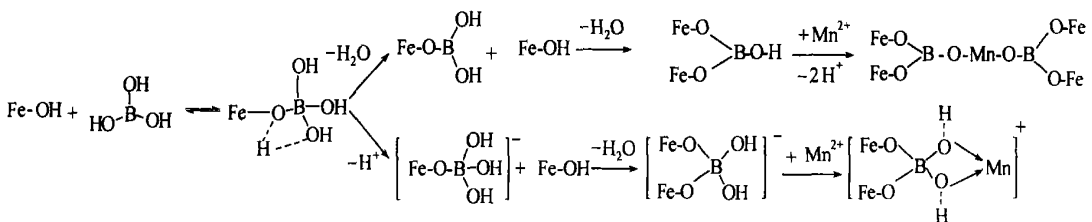


图4 不同温度下不同结构形态铁氧化物对锰离子的吸附等温曲线

Fig 4 Manganese sorption isotherm in Fe oxides at different temperature: (a) 20℃ (b) 30℃



### 3 结 论

1) IR 光谱中, 硼负载体针铁矿较之针铁矿的 Fe-OH-Fe 表面羟基弯曲振动、表面 Fe-OH 弯曲振动吸收峰及游离羟基吸收峰均减弱, 且吸附态和包被态出现了与  $\text{BO}_3$  和  $\text{B}(\text{O}, \text{OH})_4$  的弯曲振动有关的吸收峰。

2) X 射线衍射谱分析表明, 硼吸附态针铁矿的晶形与普通针铁矿相似, 而硼包被态的针铁矿的衍射吸收峰的位置、个数和相对强度都发生了变化, 说明后者可能是一种新的矿物。

3) TEM 照片及比表面积的数据均支持假设: 在硼包被态针铁矿中, 硼进入了针铁矿的晶格, 影响晶体的生长, 晶体的结晶性较差, 晶体较小。

4) 不同结构形态铁氧化物对  $\text{Mn}^{2+}$  离子吸附量大小依次为硼包被态针铁矿 > 硼吸附态针铁矿 > 普通针铁矿, 因此, 针铁矿负载硼后有益于减轻环境中锰的活性。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] Li D, Sato T, Imamura M, *et al.* The effect of boron on HYD, HC and HDS activities of model compounds over Ni-Mo/V-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Appl. Catal. B: Environmental*, 1998, 16: 255~ 260
- [ 2 ] Lewandowski M, Sarbak Z. The effect of boron addition on and hydrodenitrogenation activity of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Fuel*, 2000, 79: 487~ 495
- [ 3 ] Usman T, Kubota Y, Araki K, *et al.* The effect of boron addition on the hydrodesulfurization activity of MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *J. Catal.*, 2004, 227: 523~ 529
- [ 4 ] Wang K J, Xing B S. Adsorption and desorption of cadmium by goethite pretreated with phosphate. *Chemosphere*, 2002, 48: 665~ 670
- [ 5 ] Goldberg S. Inconsistency in the triple layer model description of ionic strength dependent boron adsorption. *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, 285: 509~ 517
- [ 6 ] Goldberg S, Lesch S M, Suarez D L. Predicting boron adsorption by soils using soil chemical parameters in the constant capacitance model. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 2000, 64: 1356~ 1363
- [ 7 ] Zhu D W, Chen X H, Cheng D S, *et al.* Electrical characteristics and desorption kinetics of soil boron. *Pedosphere*, 2000, 10(1): 61~ 68
- [ 8 ] Beyrouly C A, Scoyoc G E V, Feldkamp J R. Evidence supporting specific adsorption of boron on synthetic aluminum hydroxides. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1984, 48: 284~ 287
- [ 9 ] Su C M, Suarez D L. Boron Sorption and Release by Allophane. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 1997, 61: 69~ 77
- [ 10 ] 程东升, 朱端卫, 刘武定. 几种矿物与硼作用的红外光谱特性研究. *土壤学报*, 2002, 39(16): 671~ 678. Cheng D S, Zhu D W, Liu W D. Infrared spectral characteristics of reaction of boron with several minerals (in Chinese). *Acta pedologica Sinica*. 2002, 39(16): 671~ 678
- [ 11 ] Usman U, Takaki M, Kubota T, *et al.* Effect of boron addition on a MoO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst physicochemical characterization. *Applied Catalysis A: General*, 2005, 286: 148~ 154
- [ 12 ] Alkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface. *J. Phys. Chem.*, 1967, 71: 550~ 558
- [ 13 ] 徐仁扣, 刘志光. 甲醛肟比色法测定土壤中  $\text{Mn}^{2+}$  时对干扰的消除. *土壤*, 1992, 24(6): 321~ 323. Xu R K, Liu Z G. Removal of interferences in formaldoxime colorimetric determination of  $\text{Mn}^{2+}$  in soil extract (In Chinese). *Soils*, 1992, 24(6): 321~ 323
- [ 14 ] Hoste S, Vweponck L, van der Kelen C P. IR study on the solid state reaction between iron hydroxide and KCN. *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1982, 91: 597~ 604
- [ 15 ] Peak D, Luther G W, Sparks D L. ATR-FTIR spectroscopic studies of boric acid adsorption on hydrous ferric oxide. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, 67(14): 2551~ 2560
- [ 16 ] Ross S D. Borates. In: Famer V C. ed. *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineral Soc. Monog. 4. Mineral Soc., London. 1974. 205~ 226
- [ 17 ] 中国科学院贵阳地球化学研究所. 矿物 X 射线粉晶鉴定手册. 北京: 科学出版社, 1978. Guiyang Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Sciences. Identify Manual of Mineral X-Ray Power Pattern (In Chinese). Beijing: Science Press, 1978
- [ 18 ] Guo Y H, Zhang Y. Preparation and surface chemistry characteristics of pure and coated acicular  $\alpha\text{-FeOOH}$  particles. *Materials Chemistry and Physics*, 1997, 47: 211~ 216
- [ 19 ] 熊毅, 陈家坊, 等编著. 土壤胶体的性质. 北京: 科学出版社, 1990. 25~ 26. Xiong Y, Chen J F, *et al.* eds. Characteristics of Soil Colloid (In Chinese). Beijing: Science Press, 1990. 25~ 26

## STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF GOETHITE AND ITS B-LOADED OXIDES

Liao Shuijiao<sup>1,2</sup> Wang Juan<sup>1</sup> Zhu Duanwei<sup>1†</sup> Ren Liying<sup>1</sup> Zhou Wenbing<sup>1</sup> Ding Jiawang<sup>1, 2</sup>

(1 Microelement Research Center of Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

(2 Department of Chemistry, College of Basic Sciences of Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

**Abstract** Structures and morphologies of goethite and its two synthesized B loaded oxides, Ad-B-Goethite and Oe-B-Goethite, were characterized with the aid of IR, XRD and TEM, and their specific surface areas and  $Mn^{2+}$ -adsorption capacities were measured with the BET method. It was found from IR that as compared with goethite, the two B loaded goethites decreased in the bands of Fe-OH-Fe in plane bending at  $888\text{ cm}^{-1}$ , the bands of Fe-OH in plane bending at  $1\ 000\text{ cm}^{-1}$ , and the bands of free OH at  $3\ 100\text{ cm}^{-1}$ . The bands of bending modes of trigonal and tetrahedral boron were found at  $458.5\text{ cm}^{-1}$  with Ad-B-Goethite, and also at  $527.2\text{ cm}^{-1}$  and  $476.5\text{ cm}^{-1}$  with Oe-B-Goethite. XRD analysis showed that Ad-B-Goethite was still fine  $\alpha$ -FeOOH and Oe-B-Goethite was differed from goethite, suggesting that Oe-B-Goethite is probably a new mineral. Judging from TEM graphs, the particle of Oe-B-Goethite was smaller than that of goethite. The specific surface area of goethite, Ad-B-Goethite and Oe-B-Goethite was  $108.4\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ,  $88.69\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , and  $120.5\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , respectively. The increase in surface area means Oe-B-Goethite having more activity than normal goethite. This assumption is supported by the finding that the adsorption of  $Mn^{2+}$  on the surface of Oe-B-Goethite was the highest and that of goethite was the lowest in the three kinds of minerals. It was found that B in Oe-B-Goethite had replaced hydroxide ligands inside the crystal lattices, and inhibited crystal growth of goethite, thus resulting in weak crystallizability. It was also found that  $Mn^{2+}$  adsorption increased with the presence of Ad-B-Goethite, especially of Oe-B-Goethite. It is suggested that boron applied into soil functions is not only as a nutrient for plant, but also as a buffer against  $Mn^{2+}$  toxicity to the plant in the soil by forming B loaded iron oxides

**Key words** Goethite; Ad-B-Goethite; Oe-B-Goethite; Structure and morphology; Adsorption;  $Mn^{2+}$