植物营养与肥料学报 2012,18(5):1144-1152
Plant Nutrition and Fertilizer Science

铁氧化物-胡敏酸复合物对磷的吸附

王 慧,易 珊,付庆灵,胡红青*,朱 俊,黄巧云
(华中农业大学资源与环境学院,湖北武汉 430070)

摘要:本试验通过设置不同磷酸根浓度、pH 和不同电解质及电解质强度梯度,研究磷酸根在针铁矿-胡敏酸(HA)复合物和赤铁矿-胡敏酸(HA)复合物表面的吸附特性。X 射线衍射(XRD)、扫描电镜(SEM)和红外光谱(FTIR)图谱显示:铁氧化物包覆胡敏酸后其内部结构特性保持不变;氧化铁与胡敏酸通过氢键形成粒径大、表面光滑的铁氧化物-HA 复合微粒,且复合物比表面减小;形成的氧化铁-胡敏酸复合物对磷的吸附能力增强,且针铁矿复合物的吸附能力大于赤铁矿复合物,均为多层吸附过程;pH 增高抑制铁氧化物复合物对磷的吸附,同时电解质浓度增加促进复合体对磷的吸附,且反应后体系 pH 随之降低。

关键词:胡敏酸;氧化铁复合物;磷吸附
中图分类号:S153;O647.3　　**文献标识码**:A　　**文章编号**:1008-505X(2012)05-1144-09

Phosphorus adsorption of iron oxides-humic acid compounds

WANG Hui, YI Shan, FU Qing-ling, HU Hong-qing*, ZHU Jun, HUANG Qiao-yun
(*College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China*)

Abstract: Phosphorus adsorption characteristics of the goethite-humic acid (HA) compound and hematite-HA compound were studied by the batch experiments with different phosphate concentrations, pH and different ionic strengths. The results of the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) show that the structures of iron oxides are not changed when they are coated with humic acid, while the iron oxides and humic acid generated iron oxides-humic acid compounds have larger particles and smooth surface by the H bond. These compounds have stronger adsorption capacity of phosphorus and larger specific surface area than those of the oxides. The phosphate adsorption amount of goethite-HA compound is larger than that of the hematite-HA compound, and the adsorption is multilayer. The increase of pH could inhibit the phosphate adsorption, while the increase of ionic concentration could enhance the adsorption.

Key words: humic acids; iron oxides compounds; phosphorus adsorption

磷是重要的生命元素,在所有生命体的新陈代谢过程中起着决定性作用[1],并是潜在的关键性的不可再生资源[2]。在农业生产中,磷由于受到土壤组分,如铁氧化物的吸附、固持等作用而使其有效性降低。铁氧化物表面对磷的固定是影响磷在土壤中的浓度、形态、化学行为和生物有效性的重要因素[3]。

土壤中影响磷酸根吸附的主要是针铁矿、赤铁矿、三水铝石等铁铝氧化物[4]。研究认为针铁矿的磷吸附量明显高于针铁矿-赤铁矿复合型氧化铁,且赤铁矿的晶形越薄,吸附磷量就越少[5]。Khare 等[6]测得针铁矿对磷理论饱和吸附量为 18.0 mg/g,比其它阴离子要强得多。同时磷酸根在针铁矿表面的吸附在起始几分钟内很快,随后几天甚至几周内是一个缓慢的吸附过程,主要是磷酸根在微孔中吸附而不是在矿物表面沉淀成磷酸铁[7]。大量实验证明磷酸根通过表面配位交换从单齿配位到双齿配位转化来增加其在针铁矿表面的吸附[8],在

收稿日期:2012-03-13　　**接受日期**:2012-05-05
基金项目:国家自然科学基金重大项目(30890130);国家自然科学基金(41071165)资助。
作者简介:王慧(1987—),女,河南南阳人,博士研究生,主要从事土壤化学方面的研究。E-mail:wh87@webmail.hzau.edu.cn
*通讯作者 E-mail:hqhu@mail.hzau.edu.cn

针铁矿表面以内圈配位方式结合[6]。磷酸盐在针铁矿表面以两种形态结合,即质子与非质子之间的双齿配位,非质子之间的单齿配位[9]。在赤铁矿上,磷酸盐以单齿双核、单齿单核的结合方式形成内圈配合物,其桥接的复杂性可能是由于以氢键的结合方式多样化造成的[10]。

影响铁氧化物吸附磷酸根的因素很多,特别是质子。铁氧化物对磷的吸附量随 pH 的降低而逐渐增加,甚至 pH 低至 3 时不出现最大值[11]。Persson[12]认为 pH 在 3.1 ~ 3.6 之间,磷酸根在针铁矿表面的吸附主要是质子化过程,pH 在 7.9 ~ 8.1 之间主要是非质子化过程。Tejedor 和 Anderson[9]认为在低 pH 和高表面覆盖下,磷酸根优先以质子化方式吸附在针铁矿表面。Luengo[7]认为在 pH 4.5 时,磷酸根与针铁矿主要以双核非质子作用结合形成 $(FeO)_2PO_2$ 和以双核质子化形成 $(FeO)_2(OH)-PO$ 作用于矿物表面,在 pH 7.5 ~ 9.0 时,低浓度下主要是 $(FeO)_2PO_2$ 生成。另外电解质也影响磷酸根的吸附,Bhadha[13]认为离子强度影响土壤中磷平衡浓度,建议测定土壤有效磷应充分考虑离子强度的影响。

同时,土壤矿物往往与有机物共存。胡敏酸(humic acid, HA)作为土壤有机质重要组成部分,含有氨基、羧基等功能团,能与金属离子、氧化物、矿物质和包括毒性污染物在内的有机物发生相互作用,形成多种可溶和难溶缔合物。铁氧化物表面具有大量的 OH、OH_2 基,带可变电荷,其"边面"可变电荷可直接与带负电的胡敏酸胶体配位,向溶液释放 -OH; 另外"边面"终端 OH 对 H^+ 具有较高的亲和力,发生质子化的表面羟基或脱水的金属离子更易与带负电的胡敏酸结合。另外铁氧化物和腐植酸共存于环境,两者之间势必相互作用[14-16],二者复合之后的性质必不同于单体自身性质。本试验将铁氧化物与胡敏酸混合制备铁氧化物-胡敏酸复合体,研究复合体对磷的吸附特征,深入揭示磷在氧化物-腐殖酸界面吸附的特点,为探究磷与土壤组分相互作用机制和提高磷有效性提供科学依据。

1　材料与方法

1.1　材料制备

赤铁矿的制备按照 Schwertmann 和 Cornel[17]的方法; 针铁矿的制备参照 Atkinson[18]的方法。胡敏酸的提取与纯化采用国际腐殖质学会(IHSS)推荐的标准方法[19]。土壤样品采于西藏,属高山草甸土。供试土壤有机质含量 82.56 g/kg、全氮 5.41 g/kg、全磷 0.81 g/kg、碱解氮 360.8 mg/kg、速效磷 24.31 mg/kg、阳离子交换量 34.77 cmol/kg、pH5.8。

氧化铁 - 胡敏酸复合体的制备: 采用湿法包覆,将磨细的胡敏酸与制备的氧化铁矿物按质量比 1:1 混合,并按 1:20 的固液比加入去离子水,用磁力搅拌器搅拌培养 24 h,使其充分混匀,冷冻干燥,再用玛瑙研钵磨成粉末,即为复合胶体,其基本性状见表 1。

表 1　供试铁氧化物 - 胡敏酸复合体的基本性质

Table 1　Basic properties of the experimental iron oxides - humic acid compounds

供试复合体 Exper. compound	阳离子交换量(CEC) Cation exchange capacity (cmol/kg)	非晶质氧化铁 Noncrystalline Fe (mg/g)	络合态铁 Chelated Fe (mg/g)	比表面 Specific surface area (m^2/g)
赤铁矿 - 胡敏酸 Hematite - HA	109.8	0.6457	0.4743	10.30
针铁矿 - 胡敏酸 Goethite - HA	131.8	0.8044	0.3866	41.48

注(Note): 赤铁矿单体和针铁矿单体的比表面分别为 29.6 m^2/g 和 97.2 m^2/g　The specific surface area of hematite and goethite are 29.6 m^2/g and 97.2 m^2/g, respectively.

复合体表面特征的测定: 铁氧化物复合体的鉴定用 X - 射线衍射 (XRD) 鉴定分析,测试条件为 CuKα 辐射,管压 40 KV,管流 40 mA,步进扫描,速度为 10°/min,步长 0.02°; 矿物表面分析采用扫描电镜 (JSM - 6390LV); 红外光谱图采用红外光谱仪(VERTEX70); 比表面用全自动比表面微孔分析仪(AUTOSORB - IMP - CR)测定。

1.2 复合体对磷的吸附试验

等温吸附：称取0.1000 g复合体试样于离心管中，依次加入20 mL不同浓度的磷溶液（0～400 mg/L；0.01 mol/L KNO_3），在25±1℃恒温摇床上震荡（230 r/min）24 h，9000 r/min下离心10 min，取上清液过0.45 μm滤膜，用钼锑抗比色法测定磷含量，并用差减法计算磷吸附量。同时测定溶液体系反应前后pH的变化。每个样品3次重复。

不同pH梯度：设置pH梯度1.0、3.0、4.5、7.0，电解质为0.01 mol/L KNO_3，磷浓度为100 mg/L，其余同上。

不同电解质浓度：磷浓度为100 mg/L，pH 4.5，电解质分别为$NaNO_3$和$Ca(NO_3)_2$，其浓度为0.001～1.0 mol/L，其余同上。

1.3 数据处理

磷吸附用下述拟合模型计算：

Langmuir方程 $$q_e = \frac{X_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Freundlich方程 $$q_e = K_F C_e^{\,n} \quad (2)$$

式(1)和(2)中：q_e为磷(P)在供试复合物表面的平衡吸附量（mg/g）；C_e为平衡液的P含量（mg/L）；X_m为P在供试复合物表面的理论最大吸附量（mg/g）；$K_L \cdot X_m$为最大缓冲能力；K_L、K_F和n为供试复合物对P的吸附常数。

试验数据用Excel 2003、Origin 8.0和Sigmaplot 10.0软件进行分析。

2 结果与分析

2.1 氧化铁-胡敏酸复合体表面及结构特征分析

2.1.1 氧化铁-胡敏酸复合体XRD图谱　图1为针铁矿及针铁矿-HA复合体的XRD图谱。从图中可以看到针铁矿复合前后，矿物本身的结构并没有发生变化，即胡敏酸对矿物自身的内部结构没有影响。赤铁矿与赤铁矿-HA复合体也表现出同样的现象。

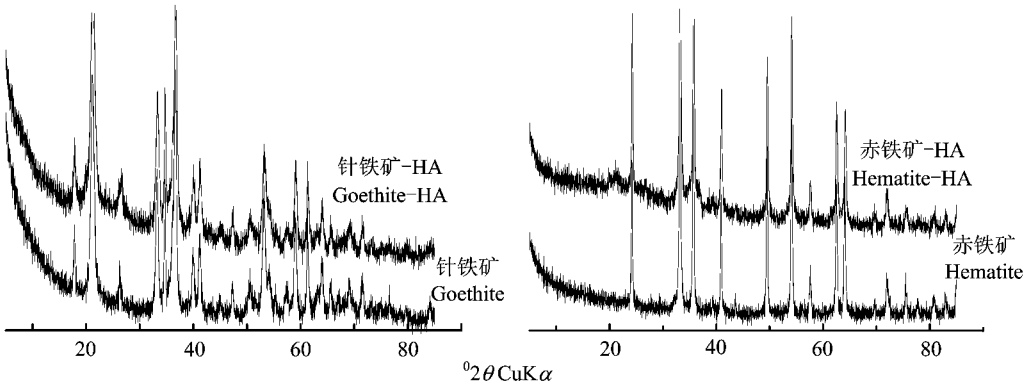

图1 针铁矿、针铁矿-HA复合体和赤铁矿、赤铁矿-HA复合体的XRD图谱

Fig.1 X-ray diffraction pattern of the experimental oxide minerals and oxide mineral-humic acid compounds

2.1.2 氧化铁-胡敏酸复合体SEM图　图2中a和b是针铁矿及针铁矿-胡敏酸复合体的扫描电镜图，图2显示，未包覆胡敏酸的针铁矿呈针状，颗粒较小，测定其比表面为97.2 m^2/g，同时具有明显的层状堆积；而包覆胡敏酸的针铁矿，颗粒粒径增大，大约为1800 nm，表面趋于光滑，呈现出团聚现象，比表面减小到41.5 m^2/g。

图2中c和d是赤铁矿及赤铁矿-胡敏酸复合体的扫描电镜图，未包覆胡敏酸的赤铁矿呈粒状，其短径大约80 nm，比表面为29.6 m^2/g；而包覆胡敏酸后，复合体颗粒变大，粒径大约3000 nm，呈球状，颗粒团聚，比表面减小到10.3 m^2/g。

显然，针铁矿和赤铁矿包被胡敏酸后，二者相互复合，颗粒变大，更趋于光滑，形成一层有机包膜。

2.1.3 氧化铁-胡敏酸复合体FTIR图谱　图3中，a、b在893/cm、796/cm、636/cm处有峰，而在556/cm没有吸收，此为针铁矿特征吸收峰。c和d分别是赤铁矿和赤铁矿-HA的IR图，在556/cm、476/cm观测到赤铁矿的特征吸收峰[20]，表明矿物本身内部结构在混合胡敏酸后并没有发生改变。

针铁矿复合体在2923/cm、2850/cm处有峰，主要是胡敏酸脂族CH_2（不对称$-CH_2-$）伸展和脂

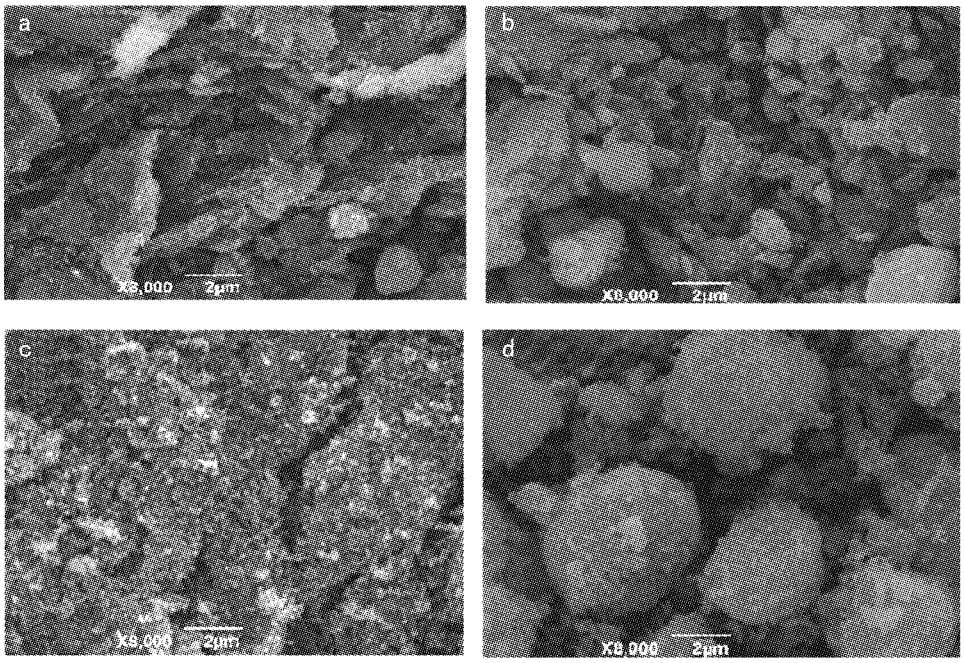

图 2　供试矿物以及矿物复合体的 SEM 图

Fig. 2　SEM diagrams of iron oxide minerals and iron oxide mineral-humic acid compounds

［注(Note)：a—针铁矿 Goethite；b—针铁矿复合体 Goethite-HA；c—赤铁矿 Hematite；d—赤铁矿复合体 Hematite-HA.］

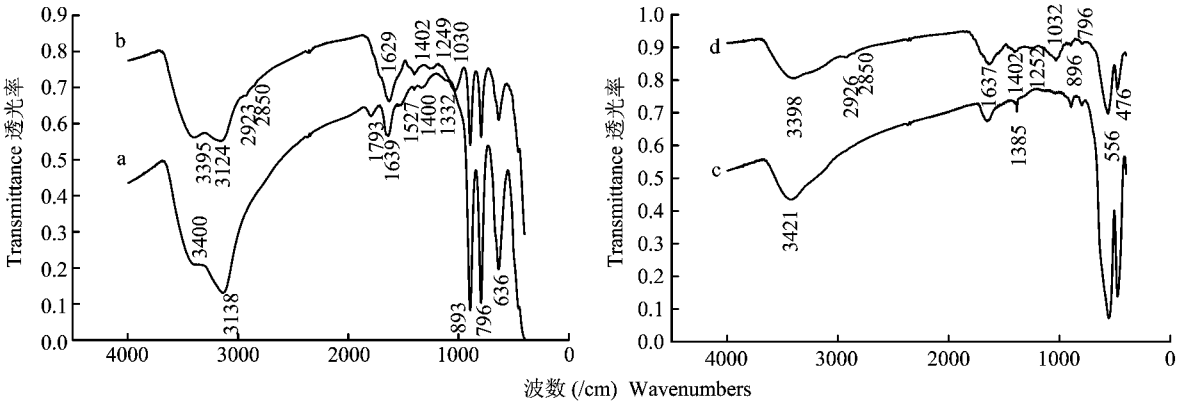

图 3　供试矿物以及矿物复合体的 FTIR 图

Fig. 3　FTIR spectrum of iron oxide minerals and iron oxide mineral-humic acid compounds

［注(Note)：a—针铁矿 Goethite；b—针铁矿复合体 Goethite-HA；c—赤铁矿 Hematite；d—赤铁矿复合体 Hematite-HA.］

族 C－H 伸展(对称 $-CH_2-$，末端甲基)振动产生的。1600 ～ 1640/cm、1527/cm、1400 ～ 1425/cm、1220 ～ 1260/cm 和 1030/cm 峰主要是胡敏酸的芳香 C＝C 伸展，羧酸盐(不对称 －COO－)、脂族 C－H 变形($-CH_2-$/ $-CH_3$)、羧基中 C－O 伸展和 OH 变形以及伯醇、芳香醚或芳香酯中的 C－O 伸展引起。3400/cm 是O－H伸缩振动区，为多分子缔合体中 O－H 振动，复合体中此处峰位红移至 3395/cm，可能是针铁矿与胡敏酸反应后形成了氢键。特别是复合体中 3124/cm 峰和纯矿物中 3138/cm 峰对应的是强氢键结合的 O－H 伸缩振动[21]，同时针铁矿在此处的峰强略高。

对赤铁矿、赤铁矿－HA 的红外光谱进行分析，复合体在 2926/cm、2850/cm 处出现胡敏酸特征峰。在 1600 ～ 1640/cm、1400 ～ 1425/cm、1220 ～ 1260/cm 和 1030 ～ 1040/cm 也主要是胡敏酸的吸收特征峰。其中赤铁矿复合体在 3398/cm 出现的红移现象，与针铁矿复合体相似。可以认为，氧化物

与胡敏酸结合可能是氢键的作用。

2.2 氧化铁-胡敏酸复合体对磷的等温吸附

图4表明,在pH 4.5,温度25℃,离子强度为0.01 mol/L下,复合体对磷的吸附随着磷浓度的增加而增加,但磷吸附百分率却降低。针铁矿-HA复合体在初始磷浓度为5 μg/mL时,磷吸附量为0.75 g/kg,吸附率为74.6%;在初始浓度为400 μg/mL时,磷吸附量为18.04 g/kg,吸附率为22.5%。赤铁矿-HA复合体也有同样的趋势。

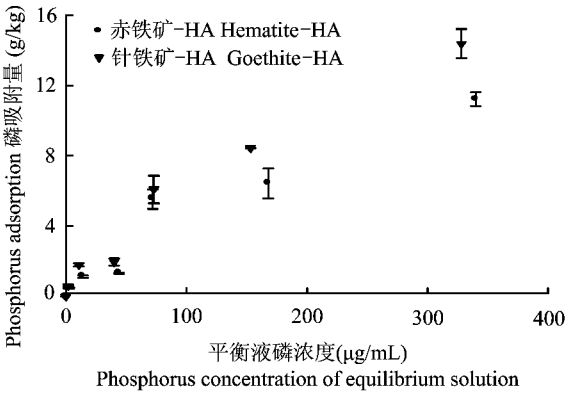

图4 2种复合物对磷的等温吸附曲线

Fig.4 Isothermal adsorption of phosphorus of two compounds

用Freundlich方程和Langmuir方程来模拟吸附量和平衡液浓度之间的关系。表3结果显示,Freundlich方程和Langmuir方程模拟吸附的相关系数R^2为0.98和0.95,两个方程都对试验数据有较好的拟合结果。n值表示复合物对磷吸附能力的大小,n在10～2之间说明吸附容易进行,在<0.5时则很难进行[22]。试验中针铁矿-HA和赤铁矿-HA复合体n值分别为0.70和0.69,说明供试复合体对磷的吸附能力不强。而K_f值则相差较大,其中针铁矿复合体的K_f值为0.254,赤铁矿复合体的K_f值是0.198,意味着在试验范围内针铁矿-胡敏酸复合体对磷的吸附能力更强。

据Langmuir方程可计算理论最大吸附量。试验中赤铁矿-HA和针铁矿-HA复合体对磷的最大吸附量(X_m)分别为21.6和29.7 mg/g,针铁矿复合体的磷吸附量高于赤铁矿复合体,且复合体对磷的吸附量明显高于单一针铁矿的3.64 mg/g和赤铁矿的1.91 mg/g[23]。从K_L值的大小可见,供试复合体吸附磷是吸热过程,针铁矿-HA吸热较多。虽然赤铁矿-HA对磷的最大吸附量偏小,但其K_L值略高于针铁矿复合体,吸附速率要稍大于针铁矿-HA。$K_L \cdot X_m$反映固液体系吸附溶质时的缓冲能力[24],

表3 两种复合体对磷吸附等温线的拟合特征值

Table 3 Fitting values of phosphorus adsorption by two compounds

复合体 Experimental compound	Langmuir 方程 Langmuir equation				Freundlich 方程 Freundlich equation		
	K_L	X_m	$K_L \cdot X_m$	R^2	K_f	n	R^2
针铁矿-胡敏酸 Goethite-HA	0.0028	29.7	0.0832	0.98	0.254	0.70	0.98
赤铁矿-胡敏酸 Hematite-HA	0.0030	21.6	0.0649	0.95	0.198	0.69	0.95

针铁矿-HA的$K_L \cdot X_m$为0.0832,而赤铁矿复合体的为0.0649,说明针铁矿复合体的固液体系缓冲能力较大,即使磷浓度变化较大,体系仍能维持较好的吸附效果。

反应后体系pH变化结果如图5。针铁矿-HA复合体体系中,随着磷浓度的增加,体系pH在磷浓度5 μg/mL时达最大4.13,随后逐渐降低;在磷浓度为400 μg/mL时,体系pH降低到3.60。赤铁矿-HA复合体的趋势与针铁矿-HA复合体类似,但体系pH值整体稍低。同时与初始pH 4.5相比,反应之后体系pH降低,可能是磷酸根与胡敏酸竞争铁氧化物表面的吸附位点,使一些胡敏酸从矿物表面脱离,使体系pH值下降。同时,当溶液中$H_2PO_4^-$的浓度较高,水合氧化物表面的单分子层吸附接近

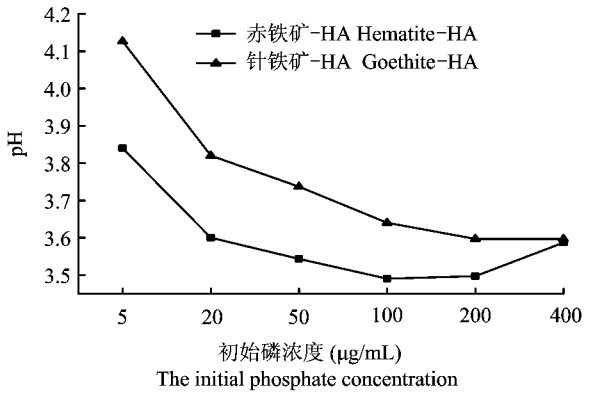

图5 反应后pH的变化

Fig.5 pH changes with initial phosphate concentration

饱和状态时,发生其它方式的专性吸附反应,如双核桥接配合物的形成(P 浓度 >6.2 μg/L)和多分子层配位基置换反应(P 浓度 >24.8 mg/L)等,反应结果使介质溶液的 pH 降低[25],本试验结果与此结论相似。

2.3　在不同 pH 下氧化铁-胡敏酸复合体对磷的吸附

如图 6 所示,随着 pH 的增加,磷吸附量降低,从 pH 为 1 时赤铁矿-HA 和针铁矿-HA 复合体对磷的吸附量为6.33 g/kg、6.90 g/kg 减少到 pH 为7 时的吸附量 4.02 g/kg 和 4.31 g/kg,降低了 36.5% 和 37.5%。pH 上升,铁氧化物复合体对磷的吸附量下降,这与水铁矿对磷的吸附相似[26-27]。

反应后 pH 变化(表 4)表明,在针铁矿-HA 复合体吸附磷时,初始体系 pH 从 1 和 3 分别增加到 1.32、3.29,各自增加了 0.32 和 0.29; 在初始 pH 为 4.5 和 7 时,反应后 pH 降低为 3.68 和 4.78,减少了 0.82 和 2.22。即体系 pH≤3 时,反应后 pH 高于初始 pH; pH≥4.5 时,反应后 pH 小于初始 pH。赤铁矿-HA 复合体与针铁矿-HA 复合体表现一致。同时体系反应后 pH 变化的幅度先减小后增大,且两种复合体表现出同样的趋势。

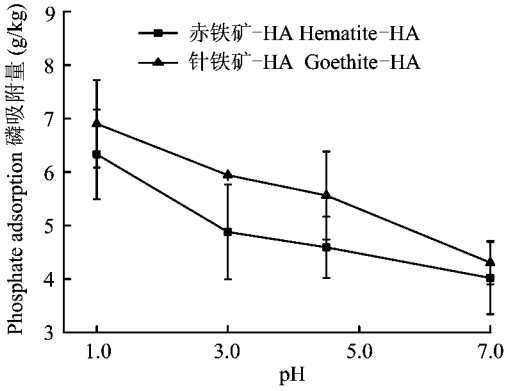

图 6　磷吸附量随 pH 的变化

Fig. 6　The change of phosphorus adsorption with pH

表 4　体系反应前后 pH 变化

Table 4　The pH change after phosphorus adsorption by oxide-humic acid compounds

复合体 Experimental compound		初始 pH The initial pH			
		1.0	3.0	4.5	7.0
针铁矿-胡敏酸 Goethite-HA	最终 pH The final pH	1.32 ±0.02	3.29 ±0.02	3.68 ±0.01	4.78 ±0.03
	△pH	0.32	0.29	-0.82	-2.22
赤铁矿-胡敏酸 Hematite-HA	最终 pH The final pH	1.30 ±0.01	3.24 ±0.01	3.63 ±0.02	4.81 ±0.02
	△pH	0.30	0.24	-0.87	-2.19

注(Note): △pH = 最终 pH 值 - 初始 pH 值 △pH = The final pH - the initial pH.

2.4　在不同电解质浓度下氧化铁-胡敏酸复合体对磷的吸附

图 7 显示,在温度为 25℃、初始磷浓度 100 μg/mL、pH 4.5 条件下,随着电解质强度从 0.001 mol/L 增加到 1.0 mol/L,复合体对磷的吸附量随之增加。在 Na^+ 离子强度为 0.001 mol/L 时,针铁矿-HA复合体的磷吸附量为 4.33 g/kg,1.0 mol/L 时,磷吸附量为 6.57 g/kg; 在 Ca^{2+} 离子强度为 0.001 mol/L 时,针铁矿-HA 复合体的磷吸附量为 2.48 g/kg; 1.0 mol/L 时,磷吸附量为 2.74 g/kg; 赤铁矿-HA 复合体的情况亦然。同时,在离子强度为 1.0 mol/L 的条件下,针铁矿-HA 复合体在 Na^+ 体系中对磷的吸附量比在 Ca^{2+} 体系中高 3.83 g/kg; 而赤铁矿-HA 复合体在 Na^+ 体系中对磷的吸附量比在 Ca^{2+} 体系中高 1.78 g/kg。在离子强度为 0.001 mol/L 时,针铁矿-HA 复合体在 Na^+ 体系中对磷的吸附量比在 Ca^{2+} 体系中高出 1.85 g/kg; 而赤铁矿-HA复合体在 Na^+ 体系中对磷的吸附量比在 Ca^{2+} 体系中高 2.34 g/kg。即离子强度相同时,复合体对磷的吸附量呈现出 Na^+-针铁矿-HA 复合体 > Na^+-赤铁矿-HA 复合体 > Ca^{2+}-针铁矿-HA 复合体 > Ca^{2+}-赤铁矿-HA 复合体。

吸附磷后,随着电解质浓度的增加,体系 pH 也发生变化。在 Ca 体系中,pH 随着电解质强度的增加而下降,针铁矿-HA 复合体 pH 从初始 4.50 降至 3.25,赤铁矿-HA 复合体 pH 降到 3.20; 在 Na 体系中随着 Na^+ 离子浓度的增加,针铁矿-HA 复合体 pH 从初始 4.50 降低到 3.00,赤铁矿-HA 复合体 pH 降到 2.99。显然,Na 体系中 pH 降幅稍大于 Ca 体系,针铁矿-HA 复合体反应后 pH 值稍高于赤铁矿-HA 复合体。

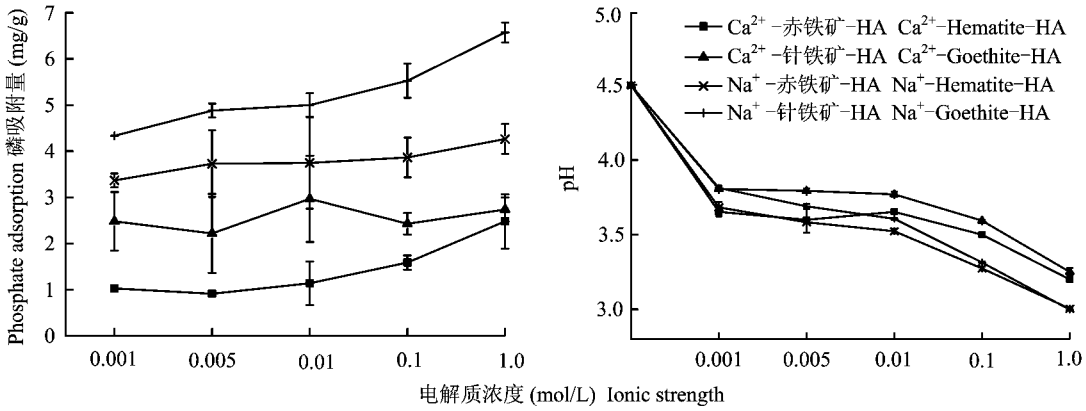

图7 磷吸附量随 Na^+ 和 Ca^{2+} 浓度的变化以及反应之后 pH 的变化

Fig. 7 Changes of phosphorus adsorption and pH with sodium and calcium concentrations

3 讨论

本试验中,复合体对磷的等温吸附与 Freundlich 方程拟合相关系数较高($R^2 \geq 0.95$),表明复合体与磷的相互作用可能既受表面不同吸附点位的影响,且被吸附的磷酸离子之间也可以通过 H 键等相互作用,吸附不仅是单层吸附。由于 Langmuir 等温吸附方程参数 X_m 能够预测磷的理论最大吸附量,通过拟合可以看出,针铁矿-HA 复合体的磷理论最大吸附量高于赤铁矿-HA 复合体的,表明前者的吸磷能力较强。

铁氧化物-HA 复合体对磷的吸附量明显高于铁氧化物单体。利用 Langmuir 模型计算复合体对磷的理论最大吸附量为 21.6 g/kg(赤铁矿-HA)和 29.7 g/kg(针铁矿-HA),而赤铁矿和针铁矿对磷的吸附量为 1.91 g/kg 和 3.64 g/kg[23]。研究认为在针铁矿吸附腐殖质过程中,由于库仑力的影响,在中性条件下,腐殖质在针铁矿表面形成有机包膜或矿物-腐殖质复合微粒,这种有机包膜增强了针铁矿的吸附性。腐殖酸含有羧基、酚羟基等多种功能团,属可变电荷胶体;而复合胶体主要是腐殖酸在铁氧化物表面产生了一层比较牢固且具有离子活性的有机包膜,形成氧化铁-腐殖酸复合微粒,这种有机包膜增强了氧化铁矿物的吸附性[28-29]。同时有机酸可以通过多种作用增加土壤铁铝的活性,或通过螯合、还原和酸性溶解使结晶良好的铁铝氧化物溶解为非晶态,或通过物理化学吸附而使表面结构的无序度增加[30],这也可增加复合体的固磷能力。Giesler 等[31]在含丰富腐殖酸土壤上进行磷的吸附,吸附量达 265 ~ 216 mmol/kg。

随着初始磷浓度的增加,对磷的吸附率却逐渐减低。胡国松等[27]研究表明在磷浓度低时,首先同易于交换的 $M-OH_2^+$ 反应,此时不放出 OH^-,随着吸附量的增大,逐渐与 M-OH 反应而释放出 OH^-,从而降低对磷的吸附。另一方面磷酸根为阴离子,当溶液中大量存在时,与复合体表面的胡敏酸产生排斥,这种作用也可能抑制磷酸根的吸附。同时研究认为磷酸根吸附会产生 pH 诱导效应[32]。pH 的变化使磷形态发生改变,研究证实,专性吸附的磷在针铁矿表面有单基配位($H_2PO_4^-$)和双基配位(HPO_4^{2-})两种形式。离子强度也影响磷酸根的吸附。Arail 等[26]在对水铁矿吸附磷酸根试验中发现 pH 4.0 ~ 7.5 之间离子强度对吸附作用影响不显著,而在 pH >7.5 时其对磷的吸附能力随离子强度的增加而提高,并且推断无定形水合氧化物与磷的反应机制是形成了内层配位化合物。

红外光谱(FTIR)、核磁共振(^{13}CNMR)和微量热分析显示针铁矿与胡敏酸、富里酸的作用主要是腐殖酸表面的羧基和羟基与矿物表面的羟基发生配位体交换,LCD 模型模拟认为富里酸与针铁矿的作用力主要是静电作用[14-15]。针铁矿与富啡酸相互作用在低 pH 值时主要通过内圈配位,在高 pH 值时主要是外圈配位和质子的亲和力[16]。然而在针铁矿吸附胡敏酸或富里酸后,不仅影响磷的吸附量,并且还影响磷在矿物表面吸附的方式[33]。特别在低 pH 条件下,针铁矿吸附腐殖酸后,引起磷在矿物表面形成的双齿配位向单齿配位转化,使矿物表面具有较多的负电荷位点,引起表面电势的改变。通过 LCD 模型模拟认为 HA 和 FA 与磷在针铁矿表面的

相互作用主要是静电作用。胡敏酸在针铁矿表面紧密结合,却不影响磷的吸附; 由于空间位阻效应,富里酸可强烈影响磷的吸附,其之间的静电作用大于 HA 与磷酸盐[33]。在本实验中,胡敏酸包被铁氧化物之后,形成的铁氧化物复合物对磷酸根的吸附能力显著增强。

对 Ca^{2+} 离子在铁氧化物、腐殖酸、磷酸根三相体系中的作用,Weng 等[15]在富里酸、Ca^{2+} 和针铁矿三相复合物试验中,认为低 pH 条件下,加入 Ca^{2+} 可以减少体系质子的释放。本实验中设置不同强度和不同类电解质体系,两种复合体在 Na^{+} 溶液中对磷的吸附量要高于 Ca^{2+} 溶液,说明 Na^{+} 相对于 Ca^{2+} 有利于复合体对磷的吸附。这种差异主要原因可能有三种,一是 Ca^{2+} 对磷酸根的结合能力较大,在液相体系中,Ca^{2+} 与复合体自身存在竞争,使磷酸根在复合体表面吸附量降低; 二是 Ca^{2+} 本身在体系中有着"桥键"作用,一部分 Ca^{2+} 与复合体结合,占据复合体中的吸附位点,从而也可能减少复合体对磷酸根的吸附; 三是 Ca^{2+} 具有团聚作用,在三相体系中,Ca^{2+} 的存在促进复合体之间的团聚作用,掩蔽一些磷酸根的吸附位点,减少磷酸根在复合体界面的吸附。

4　结论

1)铁氧化物包覆胡敏酸后,其结构特性保持不变; 形成的复合体颗粒粒径增大、比表面减小、表面趋于光滑,形成铁氧化物-HA 的复合微粒; 与胡敏酸的结合主要是氢键作用。

2)针铁矿复合体相对于赤铁矿复合体具有较高固磷能力,且都为多层吸附过程; 氧化铁与胡敏酸复合后,磷的吸附量比单体显著增加。

3)pH 增高抑制铁氧化物复合体对磷的吸附; 电解质浓度的增加促进复合体对磷的吸附,同时体系 pH 也随之降低。

参 考 文 献:

[1] da Silva J J R F, Williams R J P. The biological chemistry of the elements[M]. New York: Oxford University Press, 2001.

[2] Christian Ott, Rechberger H. The European phosphorus balance [J]. Resour. Conserv. Recycle., 2012, 60: 159-172.

[3] 刘凡, 介晓磊, 贺纪正, 等. 不同 pH 条件下针铁矿表面磷的配位形式及转化特点[J]. 土壤学报, 1997, 34(4): 367-374.
Liu F, Jie X L, He J Z *et al*. Coordination forms and transformations of phosphate adsorbed by goethite surface on different pH[J]. Acta Pedol. Sin., 1997, 34(4): 367-374.

[4] Fontes M P F, Weed S B. Phosphate adsorption by clays from Brazilian oxisols: relationship with specific surface area and mineralogy[J]. Geoderma, 1996, 72: 37-51.

[5] 刘凡, 徐凤琳, 李学垣, 等. 几种可变电荷土壤中氧化铁类型与磷吸附特性[J]. 华中农业大学学报, 1993, 12(5): 450-454.
Liu F, Xu F L, Li X Y *et al*. Type of Fe oxides and their phosphate sorption character in soil with variable charge[J]. J. Huazhong Agric. Univ., 1993, 12(5): 450-454.

[6] Khare N, Hesterberg D, Martin J D. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals[J]. Environ. Sci. Technol., 2005, 39: 2152-2160.

[7] Luengo C, Brigante M, Antelo J *et al*. Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements[J]. J. Colloid Interface Sci., 2006, 300: 511-518.

[8] Zhong B, Stanforth R, Wu S *et al*. Proton interaction in phosphate adsorption onto goethite[J]. J. Colloid Interface Sci., 2007, 308: 40-48.

[9] Tejedor-Tejedor M I, Anderson M A. The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR - FTIR and electrophoretic mobility[J]. Langmuir, 1990, 6(3): 602-611.

[10] Elzinga E J, Sparks D L. Phosphate adsorption onto hematite: An in situ ATR - FTIR investigation of the effects of pH and loading level on the mode of phosphate surface complexation[J]. J. Colloid Interface Sci., 2007, 308: 53-70.

[11] Huang X, Foster G D, Honeychuck R V *et al*. The maximum of phosphate adsorption at pH 4.0: why it appears on aluminum oxides but not on iron oxides[J]. Langmuir, 2009, 25(8): 4450-4461.

[12] Persson P, Nilsson N, Sjöberg S. Structure and bonding of orthophosphate ions at the iron oxide-Aqueous interface[J]. J. Colloid Interf. Sci., 1996, 177: 263-275.

[13] Bhadha J H, Daroub S H, Lang T A. Effect of kinetic control, soil: solution ratio, electrolyte cation, and others, on equilibrium phosphorus concentration[J]. Geoderma, 2012, 173-174: 209-214.

[14] Georg G, Kaiser K. Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation[J]. Geoderma, 2003, 113: 293-310.

[15] Weng L P, Koopal L, Hiemstra T *et al*. Interactions of calcium and fulvic acid at the goethite-water interface[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 2005, 69(2): 325-339.

[16] Tombacz E, Libor Z, Illes E *et al*. The role of reactive surface sites and complexation by humic acids in the interaction of clay mineral and iron oxide particles[J]. Org. Geochem., 2004, 35: 257-267.

[17] Schwertmann U, Cornell R M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag Berlin GmbH, 2000.

[18] Atkinson R J, Posner A M, Quirk J P. Adsorption of potential determining ions at the ferric oxide aqueous electrolyte interface [J]. J. Phys. Chem., 1967, 71: 550-558.

[19] International humic substances society (IHSS). Outline of humic and fulvic acids extraction procedure. Communications of the IHSS, 1985.

[20] 赵强，庞小峰，刘乐维，等. 纳米氧化铁及其水合物的生物学效应[J]. 电子科技大学学报，2007，36(4)：791-794.
Zhao Q, Pang X F, Liu L W *et al*. Biological effect of iron oxide and its hydrate nanoparticles [J]. J. Univ. Electron. Sci. Technol. China, 2007, 36(4): 791-794.

[21] Potter R M, Rossman G R. Mineralogy of manganese dendrites and coatings[J]. Am. Mineral., 1979, 64: 1219-1226.

[22] Tan K H, Principles of soil chemistry (4 Ed.) [M]. Boca Raton, FL, USA: CRC Press, 2011.

[23] 邵兴华，章永松，林咸永，等. 三种铁氧化物的磷吸附解吸特性以及与磷吸附饱和度的关系[J]. 植物营养与肥料学报,2006，12(2)：208-212.
Shao X H, Zhang Y S, Lin Y Y *et al*. Phosphorus adsorption and desorption properties of three synthetic iron oxides and their relation to phosphorus adsorption saturation [J]. Plant Nutr. Fert. Sci., 2006, 12(2): 208-212.

[24] Holford I C R, Mattingly G E G. A model for behavior of labile phosphate in soil[J]. Plant Soil, 1976, 44: 219-229.

[25] 陈铭，刘更另，孙富臣. 溶液 pH 对红壤吸持磷机理的影响[J]. 环境化学，1995，14(4)：306-310.
Chen M, Liu G L, Sun F C. Effect of pH equilibrating solution on mechanisms of $H_2PO_4^-$ adsorption on red soils[J]. Environ. Chem., 1995, 14(4): 306-310.

[26] Arail Y, Sparks D L. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface[J]. J. Colloid Interface Sci., 2001, 241: 317-326.

[27] 胡国松，朱祖祥，袁可能. 磷酸离子在可变电荷表面吸附机制的初步探讨[J]. 土壤通报，1988，5：211-216.
Hu G S, Zhu Z X, Yuan K N. The mechanism of phosphate adsorption on variable charge soil surface [J]. Chin. J. Soil Sci., 1988, 5: 211-216.

[28] Godtfredsen K L, Stone A T. Solubilization of manganese dioxide-bound copper by naturally occurring organic compounds [J]. Environ. Sci. Technol., 1994, 28: 1450-1458.

[29] 王丹丽，王恩德. 针铁矿及腐殖质对水体重金属离子的吸附作用[J]. 安全与环境学报，2001，1(4)：1-4.
Wang D L, Wang E D. Adsorption of heavy metal ions in aqueous-solution onto goethite and humin[J]. J. Saf. Environ., 2001, 1(4): 1-4.

[30] Huang P M, Schnitzer M. Interactions of soil minerals with natural organics and microbes[M]. Michigan: The Soil Science Society of America, 1986. 159-221.

[31] Giesler R, Andersson T, Lǒvgren L *et al*. Phosphate sorption in aluminum- and iron-rich humus soils[J]. Soil Sci. Soc. Am. J., 2005, 69: 77-86.

[32] Barrow N J. The effect of phosphate on zinc sorption by a soil [J]. Soil Sci., 1987, 38: 453-459.

[33] Weng L P, Willem H, van Riemsdijk W H *et al*. Humic nanoparticles at the oxide-water interface: interactions with phosphate ion adsorption[J]. Environ. Sci. Technol., 2008, 42: 8747-8752.