

共存阴阳离子对针铁矿表面磷固存机制的影响研究

陈文洁^{1,2}, 李慧³, 贺斌², 陶亮^{2,4*}

1. 广东工业大学环境科学与工程学院, 广东 广州 510006;

2. 广东省科学院生态环境与土壤研究所/华南土壤污染控制与修复国家地方联合工程研究中心/广东省农业环境综合治理重点实验室,
广东 广州 510650;

3. 华南师范大学计算机学院, 广东 广州 510006;

4. 广东省农业科学院农业经济与信息研究所/农业农村部华南都市农业重点实验室, 广东 广州 510640

摘要: 磷素 (P) 兼具重要养分元素的利和潜在面源污染的弊, 其在土壤环境中的固存行为及其迁移转化过程受到广泛关注。该研究选取黄、红壤中典型矿物 (针铁矿、赤铁矿及高岭石) 为模式矿物, 在排除 pH 干扰的条件下, 开展了共存阴 (As(V)) 阳 (Cd(II)) 离子对矿物表面 P(V) 固存机制的影响研究。结果表明: P(V) 在不同矿物表面的吸附效率表现为针铁矿 > 赤铁矿 > 高岭石; 阴离子 As(V)、阳离子 Cd(II) 与 P(V) 共存并不会改变 P(V) 在针铁矿表面的吸附动力学特征, 仍符合准二级动力学模型, 化学吸附为其控速步骤; P(V) 与 As(V) 共存时, 随着 As(V) 浓度的增加, P(V) 的吸附等温线呈现从 Langmuir 型向 Freundlich 型转变的趋势, 吸附量减小, 但吸附速率增大, As(V) 主要通过静电排斥作用和吸附位点竞争作用降低 P(V) 在针铁矿表面的吸附量; P(V) 与 Cd(II) 共存时, P(V) 的吸附速率先增加后减小。具体来说, Cd(II)/P(V) 物质的量比值 < 0.5 时, Cd(II) 主要通过静电吸引略微促进 P(V) 在针铁矿表面的吸附; Cd(II)/P(V) 物质的量比值 > 0.5 时, 静电吸附和形成 Fe-P(V)-Cd(II) 三元络合物是促进针铁矿表面 P(V) 固存的主要调控机制; 进一步增加 Cd(II)/P(V) 物质的量比值, P(V) 固存的主要调控机制逐步转变为形成 P(V) 与 Cd(II) 的表面共沉淀。该结果可为研究 P 在土壤环境中固存的微观机制及其关键影响因子提供基础研究数据, 也有望为提高 P 的利用率以及为调控 P 的面源污染问题提供有益帮助。

关键词: 磷; 针铁矿; 重金属; 三元络合; 共沉淀

DOI: 10.16258/j.cnki.1674-5906.2022.01.017

中图分类号: X131.3; X53

文献标志码: A

文章编号: 1674-5906 (2022) 01-0151-09

引用格式: 陈文洁, 李慧, 贺斌, 陶亮, 2022. 共存阴阳离子对针铁矿表面磷固存机制的影响研究[J]. 生态环境学报, 31(1): 151-159.

CHEN Wenjie, LI Hui, HE Bin, TAO Liang, 2022. Influence of co-existing anions and cations on phosphate sequestration onto goethite [J]. Ecology and Environmental Sciences, 31(1): 151-159.

磷元素 (P) 1669 年被德国炼金术士发现 (Sharpley et al., 2018), 但直到 1856 年 P 才作为肥料逐步被研究者应用于作物生长研究 (Jarvie et al., 2019)。此后的农业生产中, P 被大量施用, 在土壤中以提高农作物的产量 (Jarvie et al., 2013; Mekonnen et al., 2018; Flaten et al., 2019; Zhang et al., 2019), 但是 P 的利用率却呈现逐年降低的趋势 (Zhang et al., 2008), 导致土壤中 P 的大量累积。土壤中积累的这些 P 无法被植物直接有效利用, 反而会通过地表径流、暴雨冲刷、人工排水等途径 (Healthman et al., 1994; Stockdale et al., 2002; Smith et al., 2019) 从农田流失进入水体, 带来一系列的面源污染等环境风险问题。例如: 我国华南地区,

尤其是广东、福建的土壤中 P 总量虽然很高 (Zhang et al., 2019), 但是土壤整体的有效 P 水平却相对较低; 肥料带入土壤中的 P 易被土壤矿物固定 (Qiu, 2010), 成为闭蓄态 P; 这些 P 易流失进入缓流水体造成水体富营养化 (司友斌等, 2000; 全为民等, 2002; 黄国勤等, 2004), 造成环境破坏和经济损失。因此, 开展 P 在土壤中吸附固定机制和迁移转化规律的研究是提高土壤 P 利用率、减轻农业面源污染问题的重要步骤。

中国华南地区的土壤多为黄壤和红壤, 是典型的铁铝土 (吕贻忠等, 2006)。针对不同土壤矿物界面上 P 的吸附研究发现, 土壤对于 P 的固定主要依靠土壤中的各类矿物, 如: 去除红壤中的氧化铁后,

基金项目: 广东省科研事业单位重点领域研发计划项目 (2020B1111530001); 国家自然科学基金项目 (42077016; 41877038); 广东省“珠江人才计划”本土创新科研团队项目 (2017BT01Z176)

作者简介: 陈文洁 (1998 年生), 女, 硕士研究生, 主要从事土壤界面化学过程研究。E-mail: 1614230745@qq.com

*通信作者: 陶亮, 男, 研究员, 博士, 主要从事微观土壤界面化学过程及其环境效应等领域研究。E-mail: taoliang@soil.gd.cn

收稿日期: 2021-10-25

红壤对磷的吸附量可下降 23%—74%(石华, 1989); Wei et al. (2014) 研究发现针铁矿上 P(V) 的吸附量达 $0.32 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, 高岭石上 P(V) 的吸附量仅为 $0.05 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$, P(V) 在两者上的吸附等温线都符合 Langmuir 模型, 属于单层吸附; Russell et al. (1974) 研究发现磷酸根在针铁矿表面形成双齿双核表面络合物; Tejedor et al. (1990) 研究发现在低 pH 和高表面吸附密度, 磷酸根在针铁矿表面主要形成双齿双核结构, 而高 pH 和低表面吸附密度时主要形成单齿单核结构; Li et al. (2000) 发现磷酸盐在针铁矿表面沉淀, 吸附等温线没有明显抬升, 提出用 Zeta 电位变化情况来区分吸附和表面沉淀; 前期, 我们针对长期 (16 年) 施用有机肥条件下红壤中粘土矿物的转化过程开展研究, 结合微区观测和元素分析结果揭示, 施肥后磷素的赋存量与土壤胶体含量呈显著正相关, 其中粘土矿物作为基质, 提供了大量的磷赋存位点; 铁氧化物通过与粘土矿物结合形成复合物, 对磷的稳定吸附起到了促进作用 (Tao et al., 2021)。

与此同时, P 在土壤与其他阴阳离子共存是普遍现象, 其相互作用过程影响矿物表面 P 的固存。Manning et al. (1996) 研究了砷酸盐与磷酸盐和钼酸盐在三水铝石表面的竞争性吸附, 发现吸附受 pH 的影响较大, P 在 pH 2—11 使 As 的吸附量降低, 而 Mo 仅在 pH < 6 使 As 的吸附量降低; Essington et al. (2015) 研究了 $\delta\text{-MnO}_2$ 对铋酸盐、磷酸盐和硫酸盐的吸附, 发现 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 没有影响 Sb(V) 的吸附, 但是 Sb(V) 的存在使 PO_4^{3-} 的吸附量降低; Elzinga et al. (2013) 研究了赤铁矿界面 Cu(II) 和正磷酸盐共吸附, 发现 Cd(II) 的加入增加了实验 pH 范围内正磷酸盐的吸附量, 通过 ATR-FTIR 观察到三元 Cd(II)-正磷酸盐-赤铁矿表面配合物的形成; Liu et al. (2016) 研究了水铁矿表面磷酸根和 Zn(II) 的共吸附, 发现磷酸盐和 Zn(II) 在水铁矿上具有协同吸附作用, 且有三元络合物的形成。此外, 研究揭示 pH 是影响磷酸根在矿物表面环境行为的一个决定性因素 (Manning et al., 1996; Li et al., 2002; 严玉鹏等, 2020), 然而先前的研究大多没有屏蔽 pH 对于 P 在矿物界面吸附的影响。

因此, 本研究在排除 pH 对吸附过程的干扰后, 开展了矿物界面 P 与共存阴阳离子的相互作用过程的研究。本研究选取了针铁矿、赤铁矿以及高岭石这 3 种黄、红壤中常见的主要矿物, 通过不同 pH 的影响实验、吸附动力学和吸附热力学实验, 并借助 Zeta 电位、X 射线衍射 (XRD) 和高分辨透射电镜 (HRTEM) 表征分析, 探究矿物界面共存阴阳离子对 P(V) 固存的影响机制, 以期 P(V) 在黄、红壤矿物表面固存的微观机制研究提供基础依据。

1 材料与方法

1.1 实验试剂

磷酸二氢钾 (分析纯)、氯化钾 (分析纯)、九水硝酸铁 (分析纯)、4-吗啉乙磺酸钠 (MES, 分析纯) 及 N-2-羟乙基哌嗪-N'-2-乙磺酸 (HEPES, 分析纯) 购置于麦克林, 砷酸二氢钾 (分析纯) 购置于 Sigma-Aldrich, 焦锑酸钾 (分析纯)、铬酸钾 (分析纯)、氯化镉 (分析纯)、及氯化锰 (分析纯) 购置于阿拉丁, 氯化锌 (分析纯)、氯化铜 (分析纯)、氢氧化钾 (分析纯) 硝酸 (分析纯) 及盐酸 (分析纯) 购置于广州化学试剂厂。高岭石 (kaolinite, $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 产于广东茂名, 购置于四会市飞来峰非金属矿物材料有限公司, 提纯后使用。

1.2 矿物合成

针铁矿 (goethite, $\alpha\text{-FeOOH}$) 合成: $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 添加到 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中, 搅拌均匀, 然后在室温下老化 14 d (Tao et al., 2010), 每天用磁搅拌器搅拌悬浮液 2 h。最后的沉淀物依次用 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 , 草酸-草酸铵溶液清洗, 最后用去离子水反复清洗离心, 直至电导率小于 $20 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干。赤铁矿 (hematite, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 合成: $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaHCO_3 加入 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 的 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中, 放入 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘箱 4 d, 取固相用 X 射线衍射仪鉴定固相, 用 $2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 洗至无杂峰, 最后用去离子水反复清洗离心, 直至电导率小于 $20 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 (Cornell et al., 2003)⁵³¹⁻⁵³⁵。所有矿物在用于实验前经过玛瑙研钵研磨后过 0.150 mm 尼龙网筛。

1.3 实验仪器

万分之一电子天平 (BSA224S, 赛多利斯公司, 德国)、 $100 \mu\text{L}$ 及 $1000 \mu\text{L}$ 移液器 (Transferpette S F-100 & F-1000, 普兰德公司, 德国)、恒温振荡箱 (HYG-C, 培英仪器有限公司)、数显 pH 计 (PB-10, 赛多利斯公司, 德国)、冷冻干燥机 (ALPHR 1-4 LD plus, CHRIST, 德国)、比表面积和孔径分析仪 (Autosorb IQ, 康塔仪器公司, 美国)、激光粒度电位分析仪 (Nano-ZS90, 马尔文仪器有限公司, 英国)、X-射线衍射仪 (D2 phaser, 布鲁克有限公司, 德国)、高分辨透射电镜 (FEI Talos F200 HRTEM/EDS microscope, 赛默飞世尔科技公司, 捷克)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (Optima 8000, 珀金埃尔默仪器有限公司)、原子荧光光度计 (AFS-9230, 吉天仪器有限公司, 北京)。

1.4 实验方法

用磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、砷酸二氢钾 (KH_2AsO_4)、焦锑酸钾 ($\text{K}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7\cdot 4\text{H}_2\text{O}$)、铬酸钾 (K_2CrO_4)、硝酸钾 (KNO_3)、氯化镉 (CdCl_2)、氯

化铜 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、氯化锌 (ZnCl_2)、氯化锰 ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 分别配制物质的量浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 P(V)、As(V)、Sb(V)、Cr(VI)、N(V)、Cd(II)、Cu(II)、Zn(II) 及 Mn(II) 母液, 除 Sb(V) 母液于常温下保存, 其他母液均密封储存于聚乙烯瓶中, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 冷藏保存。另配制 KCl-MES 混合溶液和 KCl-HEPES 混合溶液分别作为 pH 3.0、4.0、5.0、6.0 和 pH 7.0 和 8.0 的背景溶液, 使用浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 KOH 溶液调节背景溶液 pH 至 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0。

1.4.1 pH 效应

分别向 2 mL 离心管中添加 2 mg 矿物和 0.90 mL pH 为 3.0、4.0、5.0、6.0、7.0 和 8.0 的 KCl-MES 或 KCl-HEPES 背景溶液, 随后同时添加 0.05 mL P(V) 和 0.05 mL 已配制的阴阳离子母液, 使得体系中 P(V) 的初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 阴阳离子的初始浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, KCl 浓度为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MES 或 HEPES 浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 反应体积为 1 mL。吸附实验为序批式实验, 每一个反应管取一次样, 设置 3 个平行对照组。摇匀后放入恒温摇床中振荡, 摇床设定参数为 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应 24 h 后取样, 经 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 上机测试。

1.4.2 吸附动力学

向 2 mL 离心管中添加 2 mg 矿物和 0.90 mL pH 6.0 的 KCl-MES 背景溶液, 随后同时添加 0.05 mL P(V) 和 0.05 mL 已配制的 As(V) 或 Cd(II) 母液, 使得体系中 P(V) 的初始浓度为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, As(V) 初始浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd(II) 浓度为 0.1 、 0.5 、 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他实验操作流程同 pH 效应。在实验 24 h 内, 分别在 5、15、30、60、120、180、240、360、480、720、1440 min 从摇床随机取出 3 个反应管, 经 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 上机测试。吸附动力学实验共设 33 个反应管。

1.4.3 吸附等温线

向 2 mL 离心管中添加 2 mg 矿物和 0.90 mL pH 6.0 的 KCl-MES 背景溶液, 分别加入不同浓度梯度的 0.05 mL P(V) 溶液及 0.05 mL As(V) 溶液, 使体系中 P(V) 浓度分别为 0.1、0.2、0.4、0.6、0.8、1、1.2、1.5、2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 使 As(V) 浓度为 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 其他实验操作流程同 pH 效应。反应 24 h 后取样, 经 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 上机测试。

1.4.4 P(V)/Cd(II) 浓度比

向 2 mL 离心管中添加 2 mg 矿物和 0.90 mL pH 6.0 的 KCl-MES 背景溶液, 分别加入不同浓度梯度的 0.05 mL P(V) 溶液及 0.05 mL Cd(II) 溶液, 使体系中 P(V) 浓度分别为 $1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, 使 Cd(II) 浓度为 0.05、0.1、0.5、1、1.5、2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,

其他实验操作流程同 pH 效应。反应 24 h 后取样, 经 $0.22 \text{ } \mu\text{m}$ 滤膜过滤后, 上机测试。

1.5 分析及表征方法

1.5.1 吸附量分析

吸附后溶液中磷和其余阴阳离子浓度稀释后利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES) 进行测定, P 的仪器检出限为 $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, Cd 的仪器检出限为 $3.4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 砷浓度利用原子荧光光度计 (AFS) 进行测定 (黄敏雪等, 2022), 仪器检出限为 $0.044 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测量方法为 3 次结果取平均值, 最后吸附量用差减法计算。

1.5.2 矿物表征

用于矿物表征的吸附实验在 50 mL 离心管中进行, 固液比与 2 mL 离心管中的实验设置一致, 其余实验操作流程一致 (不同体积反应体系的偏差不超过 3%)。样品的比表面积在比表面积和孔径分析仪上通过气体吸附法 (BET 法) 进行测定。Zeta 电位用激光粒度电位分析仪进行测定, 测 3 次取平均值。样品 X 射线衍射 (XRD) 图谱使用 X 射线衍射仪进行测试获取。透射电镜 (HRTEM) 图谱使用高分辨率透射电镜进行测试获取。XRD 和 HRTEM 的样品在吸附平衡后, 离心、冷冻干燥获得粉末样品, 制样后上机测试。

2 结果与讨论

2.1 土壤常见矿物界面 P(V) 的 pH 效应

P(V) 在针铁矿、赤铁矿和高岭石 3 种矿物界面上吸附的 pH 效应如图 1 所示, 实验结果表明: 在 pH 3.0—8.0, 针铁矿和赤铁矿对 P(V) 的吸附明显, 且随 pH 升高 P(V) 吸附有下降趋势; 而 P(V) 在高岭石上未见明显吸附。具体来说, 从 pH 3.0—8.0, P(V) 在针铁矿上的吸附量从 $245 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右降至 $215 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右 (图 1, 方形); P(V) 在赤铁矿上的吸附量从 $49 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右降至 $13 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ 左右 (图 1, 三角形); P(V) 在高岭石 (图 1, 菱形) 上基本无吸附。将图 1 结果进行归一化处理 (表 1), 结果表明: 不同矿物表面 P(V) 的吸附效率 (pH=6.0) 表现为针铁矿 ($2.86 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) > 赤铁矿 ($0.64 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) > 高岭石 ($0.18 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)。证明在这 3 种土壤常见矿物中, 属于铁氧化物的针铁矿和赤铁矿对 P(V) 的吸附效果比属于铝硅氧化物的高岭石更好, 原因是铁氧化物表面带有与磷酸根相反的电荷, 吸附能力大于层状硅酸盐和晶体氧化物矿物 (Liu et al., 2011)。

2.2 针铁矿/赤铁矿界面 P(V) 的吸附特征

P(V) 在针铁矿和赤铁矿界面的吸附动力学如图 2a 所示, 实验结果表明: 针铁矿的吸附动力学

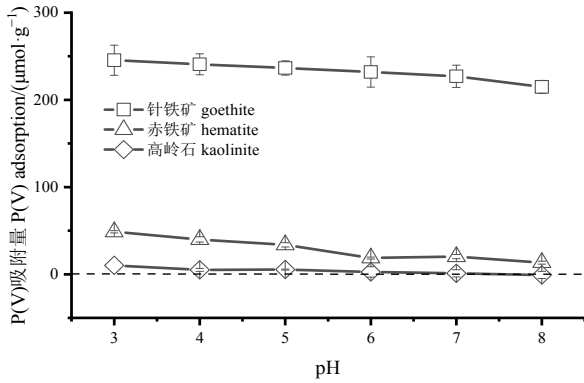


图1 P(V)在针铁矿、赤铁矿和高岭石界面上吸附的pH效应
Figure 1 Effect of pH on P(V) adsorption onto goethite, hematite and kaolinite

表1 P(V)在不同矿物表面的归一化吸附效率 (pH=6.0) (黄敏雪等, 2022)
Table 1 The normalized adsorption efficiency of P(V) onto different mineral surfaces (pH=6.0)

矿物 Minerals	$Q_e/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})$	$\text{SSA}/(\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1})$	$Q_e'/(\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2})$
针铁矿 Goethite	232.04	81.15	2.86
赤铁矿 Hematite	18.71	29.19	0.64
高岭石 Kaolinite	2.78	15.70	0.18

Q_e 为pH=6.0时的平衡吸附量; SSA为比表面积; Q_e' 为用比表面积归一化的P(V)吸附量

(图2a, 方形)在吸附开始至60 min (P(V)吸附量 $215 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右)属于快速吸附阶段;接下来经一段缓慢吸附,在8 h基本达到吸附平衡($240 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右)。赤铁矿的吸附动力学(图2a, 三角形)较为缓慢,在吸附进行至6 h时吸附量为 $21 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右,吸附进行至12 h时,P(V)在赤铁矿上的吸附基本达到平衡($25 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右)。从结果可以看出,P(V)在针铁矿上的吸附速率较在赤铁矿上吸附更快,能在更短的时间内达到吸附平衡。通过准一级动力学和准二级动力学模型(Yu et al., 2021; 黄敏雪等, 2022)进一步对两种铁矿界面上P(V)的吸附

动力学特征进行数据拟合,结果表明P(V)在针铁矿和赤铁矿界面上的吸附动力学符合准二级动力学模型(具有更高的 R^2 值),吸附都以化学吸附为主(图2a)。准二级动力学拟合结果对比表明:P(V)在针铁矿上的吸附速率($k_2=0.0018 \text{ g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)大于其在赤铁矿上的吸附速率($k_2=0.0007 \text{ g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$),这种差异应归因于针铁矿和赤铁矿结构和表面性质的区别(Cornell et al., 2003)¹⁴⁻²⁹,针铁矿的结晶度较赤铁矿弱,表面有更多的活性吸附位点(Tao et al., 2010)。

通过Langmuir等温吸附模型和Freundlich等温吸附方程模型(Yu et al., 2021; 黄敏雪等, 2022)进一步对两种铁矿界面上P(V)的吸附等温线特征进行数据拟合,拟合结果如图2b中附表所示,拟合结果均证实Langmuir等温吸附模型的拟合结果具有更高的 R^2 ,表明P(V)在两种铁矿上的吸附均以单层吸附为主。吸附等温线模型拟合结果对比表明:P(V)在针铁矿上的最大饱和吸附量($Q_m=257.75 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)远大于P(V)在赤铁矿上的最大饱和吸附量($Q_m=46.02 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)。针铁矿和赤铁矿的比表面积(SSA)和等电点(PZC)测试结果表明:针铁矿的比表面积为 $81.15 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,赤铁矿的比表面积为 $29.19 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$;针铁矿的等电点为5.8,赤铁矿的等电点为7.2。虽然P(V)在体系中以阴离子的形式存在,但是在这两种铁矿表面的吸附并不是主要以静电吸附进行的,而是取决于铁矿表面的活性吸附位点(Antelo et al., 2005; Zhu et al., 2007; Atouei et al., 2016),考虑到自然界中黄壤、红壤(针铁矿含量较高)的分布范围较砖红壤(赤铁矿含量较高)广泛,且针铁矿对P(V)的吸附容量远大于赤铁矿,后续的实验聚焦针铁矿作为吸附剂进一步开展共存阴阳离子对氧化铁矿物界面磷固存的影响研究。

2.3 共存阴离子影响针铁矿表面P的固存

P(V)与阴离子在针铁矿界面共吸附的结果如

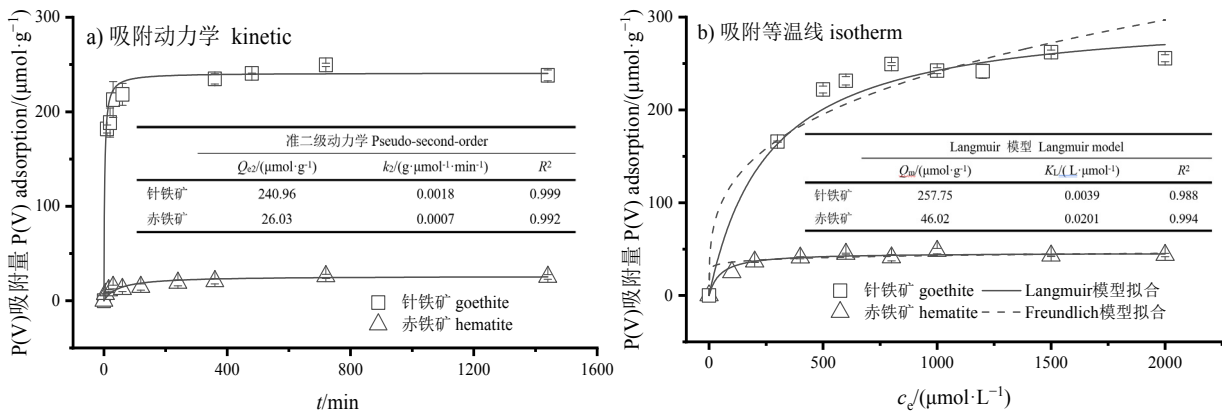


图2 P(V)在针铁矿、赤铁矿界面上的吸附动力学(a)和吸附等温线(b)
Figure 2 P(V) adsorption kinetic (a) and isotherm (b) onto goethite and hematite

图 3a 所示, N(V) (圆圈, NO_3^-) 和 Cr(V) (菱形, CrO_4^{2-}) 对 P(V) (PO_4^{3-}) 吸附的影响甚小, 而 As(V) (三角形, AsO_4^{3-}) 和 Sb(V) (五角星, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) 对 P(V) 的吸附呈明显的抑制作用, 并且 As(V) 对 P(V) 的吸附抑制作用大于 Sb(V)。由于 N、P、As、Sb 是同主族元素, 这四种元素具有相同的最外层电子数, 但是在水溶液中的离子形态却不尽相同 (Pintor et al., 2021), NO_3^- 空间结构为正三角形, PO_4^{3-} 和 AsO_4^{3-} 均为正四面体结构, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 为八面体结构。对 P(V) 吸附抑制作用最强的 As(V) 与 P(V) 的结构和性质最为相似 (Manning et al., 1996; Violante et al., 2002; Pintor et al., 2021), 而 Sb(V) 的氧阴离子与 P(V) 结构差别大, 且负电荷更少。所以 As(V) 对 P(V) 的这种抑制作用可以初步推测是由于带同种电荷的离子相互之间存在抑制作用 (若吸附以静电作用为主) 和相同结构的离子对针铁矿上固定吸附位点的竞争 (若吸附以位点吸附为主), Sb(V) 虽然对 P(V) 吸附也有一定的抑制, 但是效果不如 As(V)。

P(V) 在针铁矿界面与 As(V) 共吸附的吸附动力学如图 3b 所示, 实验结果表明: P(V) 在针铁矿表面的吸附历经一个快速吸附过程随后进入缓慢增长期, P(V) 单吸附 (方形) 或与 As(V) 共吸附 (0.5

$\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V), 三角形; $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V), 五角星) 分别在 8、6 和 3 h 基本达到吸附平衡, 单吸附以及共吸附过程均符合准二级动力学模型 (表 2), 证实 As(V) 的加入不改变 P(V) 的吸附动力学特征, 化学吸附仍然为 P(V) 的吸附控速步骤; 此外, 动力学拟合结果还显示 As(V) 的加入使 P(V) 的吸附速率增大 (k_2 从 $0.0012\text{--}0.0038\text{ g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$), As(V) 的添加虽然使 P(V) 的在针铁矿界面的吸附总量下降, 但使 P(V) 的吸附速率增大, 主要归因于 As(V) 与 P(V) 竞争吸附位点, 针铁矿表面可供 P(V) 吸附的

表 2 As(V) 存在下的 P(V) 吸附动力学拟合参数
Table 2 Fitting parameter of P(V) adsorption kinetic when co-adsorbed with As(V) onto goethite

吸附质 Adsorbate	准一级动力学 Pseudo-first-order			准二级动力学 Pseudo-second-order		
	$Q_{e1}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ (min^{-1})	R^2	$Q_{e2}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
P(V) ¹	216.14	0.567 9	0.804	242.72	0.001 2	0.999
P(V) ²	88.89	0.495 4	0.835	166.67	0.002 6	0.999
P(V) ³	72.59	0.429 0	0.701	140.65	0.003 8	0.996

P(V)¹ 为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V) 单吸附; P(V)² 为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V) 与 $0.5\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V) 共吸附; P(V)³ 为 $1\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V) 与 $1.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ As(V) 共吸附。 Q_e 表示平衡吸附量; k_1 、 k_2 分别表示准一级和准二级动力学吸附常数

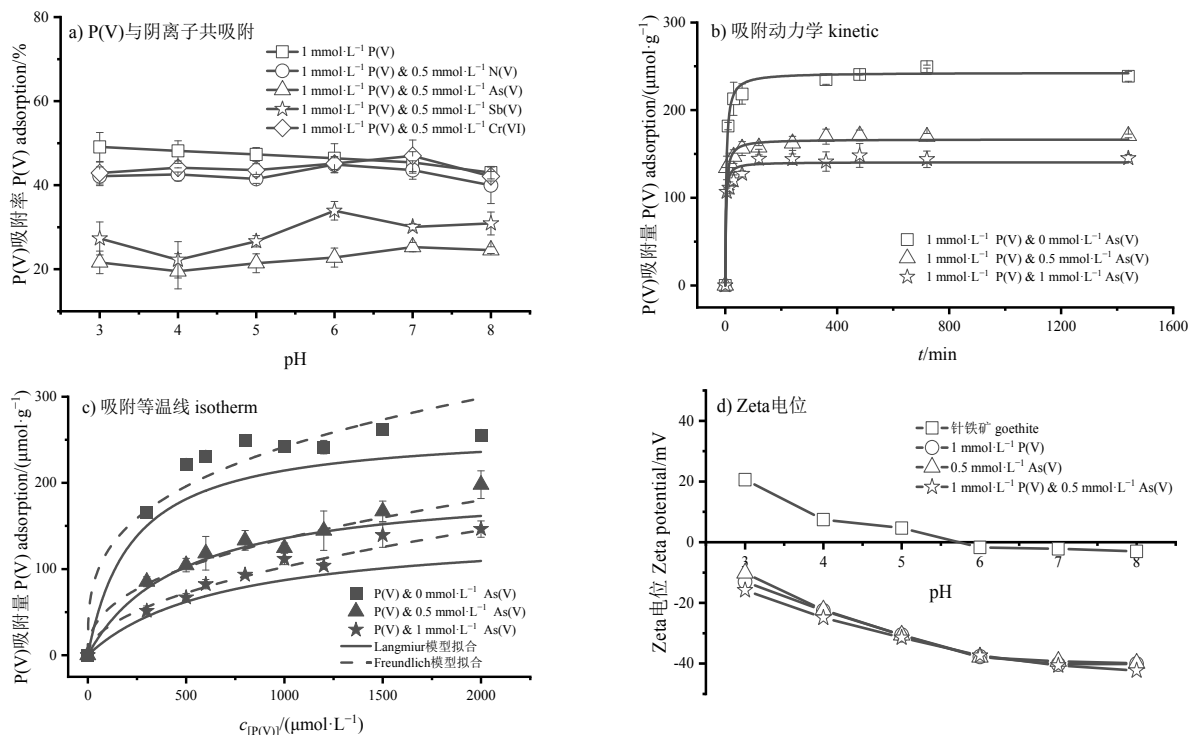


图 3 不同阴离子对 P(V) 在针铁矿界面吸附的影响 (a), P(V) 与 As(V) 共吸附的 P(V) 吸附动力学 (b) 和吸附等温线 (c), P(V) 与 As(V) 共吸附的针铁矿表面 Zeta 电位变化情况 (d)

Figure 3 Effects of anions on P(V) adsorption onto goethite (a), kinetics of P(V) adsorption when P(V) co-adsorbed with As(V) onto goethite (b), isotherms of P(V) adsorption when P(V) co-adsorbed with As(V) onto goethite (c), and Zeta potential values when P(V) co-adsorbed with As(V) onto goethite surface (d)

位点减少 (Costa et al., 2012; 王小玲等, 2015), P(V)可以更快地达到平衡吸附。

进一步对 P(V)的吸附等温线数据进行模型拟合, 拟合结果显示 P(V)单吸附更符合 Langmuir 等温吸附模型, 而与 As(V)共吸附时, P(V)的吸附逐渐向更符合 Freundlich 模型转变 (表 3), 表明 P(V)的吸附特征从单层吸附向多层吸附转变, P(V)在针铁矿上的最大饱和吸附量随着 As(V)浓度的增加而降低。

表 3 As(V)存在下的 P(V)吸附等温线拟合参数

Table 3 The fitting parameter of P(V) adsorption isotherm when co-adsorbed with As(V) onto goethite

吸附质	Langmuir 模型			Freundlich 模型		
	Langmuir model	Langmuir model	Langmuir model	Freundlich model	Freundlich model	Freundlich model
Adsorbate	$Q_m/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$K_L/$ ($\text{L}\cdot\mu\text{mol}^{-1}$)	R^2	n	$K_F/(\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1})\cdot$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) n	R^2
P(V) ¹	262.10	0.004 5	0.988	3.29	29.82	0.900
P(V) ²	197.97	0.002 1	0.922	2.44	7.98	0.917
P(V) ³	146.47	0.001 5	0.895	1.99	3.19	0.904

P(V)¹, P(V)² 及 P(V)³ 同表 2 注。Q_m 为最大饱和吸附量; K_L 和 K_F 分别为 Langmuir 和 Freundlich 等温吸附模型常数

对针铁矿吸附 As(V)后进行 Zeta 电位表征, 结果显示 (图 3d): 针铁矿吸附 P(V) (圆圈) 和 As(V) (三角形) 后表面都带负电荷, As(V)与 P(V)具有相似的结构和化学性质 (Manning et al., 1996; Violante et al., 2002; Antelo et al., 2005; Pintor et al., 2021), 在针铁矿上有着高度重叠的吸附位点, 由于矿物表面吸附位点的数量有限, 因此在 P(V)与 As(V)共存体系中, 随着 As(V)浓度的增大, 砷酸根与磷酸根之间的静电排斥作用和位点竞争加剧, P(V)的吸附量随之减小。

2.4 共存阳离子影响针铁矿表面 P 的固存

常见二价阳离子对 P(V)在针铁矿表面的吸附影响并不显著 (如图 4a 所示), 仅在高 pH 值条件

下有小幅度的促进作用。因此, 选取了华南地区土壤中关注度较高的 Cd(II)进行了 P(V)共吸附的实验研究 (图 4b)。Cd(II)与 P(V)共吸附动力学结果显示, 各浓度 Cd(II)的添加对 P(V)的吸附影响并不显著 (无大幅抑制或促进), P(V)的平衡吸附量在 250 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 左右。在添加 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II)的体系中, P(V)的吸附大约在 12 h 达到吸附平衡, 较其他 3 种情况更慢达到平衡, 且 P(V)的平衡吸附量有小幅抬升。对应的动力学模型拟合结果如表 4 所示: P(V)与 Cd(II)共存的 3 种情况都符合准二级动力学模型, 说明 P(V)仍为化学吸附。在拟合结果中, 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II)对 P(V)平衡吸附量 (Q_{e2}) 以及吸附速率 (k_2) 的影响并不明显, 但是当 Cd(II)的浓度增加到 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, P(V)的吸附速率从 0.001 2 $\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加到 0.004 1 $\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$, P(V)的平衡吸附量从 242.72 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 251.89 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$, 说明 Cd(II)的共存对 P(V)的吸附速率起到了一定的促进作用, 但对吸附量的影响甚小; 此时, Cd(II)对 P(V)吸附的促进应属于静电吸附起主导作用, 促使 P(V)更快达到吸附平衡。值得注意的

表 4 Cd(II)存在下的 P(V)吸附动力学拟合参数

Table 4 The fitting parameter of P(V) adsorption kinetic when co-adsorbed with As(V) onto goethite

吸附质	准一级动力学			准二级动力学		
	Pseudo-first-order	Pseudo-first-order	Pseudo-first-order	Pseudo-second-order	Pseudo-second-order	Pseudo-second-order
Adsorbate	$Q_{e1}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_1/$ min^{-1}	R^2	$Q_{e2}/$ ($\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$)	$k_2/$ ($\text{g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2
P(V) ¹	216.14	0.567 9	0.804	242.72	0.001 2	0.999
P(V) ²	130.69	0.304 2	0.775	240.96	0.001 0	0.999
P(V) ³	402.49	0.595 4	0.899	251.89	0.004 1	0.999
P(V) ⁴	174.82	0.692 9	0.406	271.74	0.000 3	0.999

P(V)¹ 为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V)单吸附; P(V)² 为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V)与 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II)共吸附; P(V)³ 为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V)与 0.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II)共吸附; P(V)⁴ 为 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V)与 1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II)共吸附。Q_e 表示平衡吸附量; k₁、k₂ 分别表示准一级和准二级动力学吸附常数

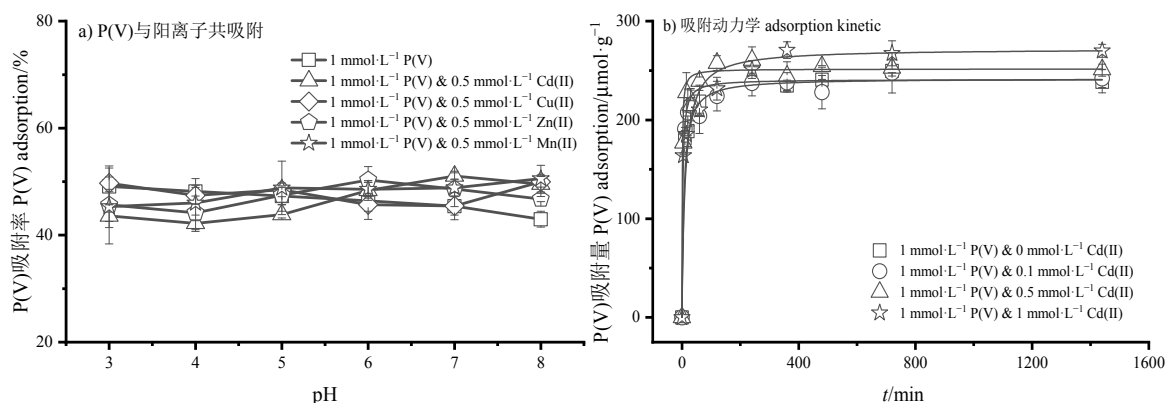


图 4 不同阳离子对 P(V)在针铁矿界面吸附的影响 (a), P(V)与 Cd(II)在针铁矿界面共吸附的 P(V)吸附动力学 (b)
Figure 4 Effects of cations on P(V) adsorption onto goethite (a), P(V) adsorption kinetic when P(V) co-adsorbed with Cd(II) onto goethite (b)

结果是，当 Cd(II) 的浓度增加到 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ，P(V) 的平衡吸附量增加到 $271.74 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ，但是 P(V) 的吸附速率却大幅下降 ($k_2=0.0003 \text{ g}\cdot\mu\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)，证明此时 P(V) 除了被针铁矿吸附，还有其他机制使 P(V) 在针铁矿上的吸附量增加，且这种机制与 Cd(II) 浓度的增加有关。

上述实验结果揭示 P(V) 吸附机制的变化可能随着 Cd(II) 浓度的增加而改变，因此重点关注了不同 Cd(II)/P(V) 物质的量比值下，P(V) 的吸附特征随 Cd(II) 浓度增加的变化，结果如图 5a 所示。研究表明：当 P(V) 浓度为 $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，随着 Cd(II)/P(V) 浓度比的增加，P(V) 的吸附量平稳抬升 (从 $0.25\text{--}0.31 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)，此时 P(V) 的增加应以静电吸附为主导机制 (Cd(II) 属于阳离子)；当 P(V) 浓度为 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时，随着 Cd(II)/P(V) 物质的量比值的增加，P(V) 吸附量在最初阶段较为平缓 (Cd(II)/P(V) < 0.5 时，P(V) 吸附量从 $0.27\text{--}0.36 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)，随后骤升 (Cd(II)/P(V) > 0.5，从 $0.36\text{--}0.69 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$)，这种骤升被认为是形成沉淀的特征 (Liu et al., 2016)。

对 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V) 与 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II) 共吸附后的固相进行了 XRD 扫描和 HRTEM-EDS 扫描。XRD 图谱结果表明 (图 5b)，固相中的新增峰 (如图中数字 1—9 所示) 经 ICSD 标准卡片对比，属于 $\text{Cd}_3\text{H}_2(\text{PO}_4)_4\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的特征峰。与此同时，采用 HRTEM-EDS 表征了 P 及 Cd 在针铁矿表面的分布。基于 P、Cd 和 Fe 分布得到的 EDS 分析 (图 6)，结果显示 Cd 富集的区域，P 也明显富集。XRD 及 HRTEM 表征均揭示 Cd 与 P 的共吸附过程发生了显著的相互作用。纵观以上实验结果，P(V) 在针铁矿界面的吸附固定随着 Cd(II)/P(V) 浓度比的增加，逐步由静电吸附调控为主转变为形成三元络合物

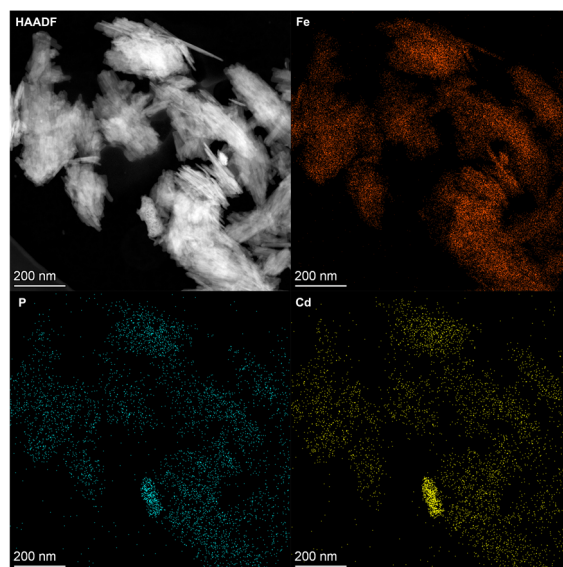


图 6 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V) 与 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II) 在针铁矿上吸附的 HRTEM-EDS 图像

Figure 6 HRTEM-EDS images of $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V) and $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II) adsorbed onto goethite

调控，进一步演化为形成表面共沉淀。

3 结论

P(V) 在不同矿物表面上的吸附固定存在显著的差异性，在针铁矿表面上的固存较为显著。同主族阴离子 As(V) 抑制 P(V) 在针铁矿表面的吸附，归因于 As(V) 与 P(V) 之间存在的静电排斥作用和吸附位点竞争。金属阳离子 Cd(II) 促进 P(V) 在针铁矿界面的吸附，表现为增加 P(V) 的吸附量。Cd(II) 浓度较低时，Cd(II) 增加 P(V) 的吸附速率，静电吸附起主要作用；Cd(II) 浓度较高时，P(V) 的吸附速率降低，主要归因于形成了 Fe-P(V)-Cd(II) 三元络合物；进一步增加 Cd(II) 浓度时，Cd(II) 与 P(V) 的表面共沉

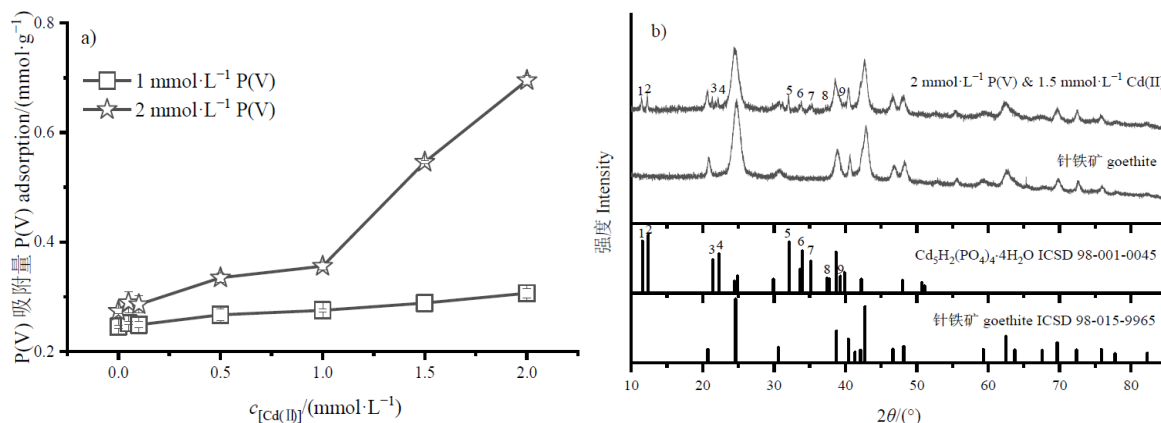


图 5 不同浓度 Cd(II) 对 P(V) 吸附的影响 (a)； $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V) 与 $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II) 在针铁矿上吸附的 XRD 图谱 (b)

Figure 5 Effects of different Cd(II) concentrations on P(V) adsorption (a); XRD patterns (b) of $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ P(V) and $1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ Cd(II) adsorbed onto goethite

淀效应成为主导过程,极大地增加了P(V)的固存。在今后的研究中,还需进一步研究P(V)的各种机制的固定强度、三元络合物的结构和形成过程等,更加深入地阐述各类矿物表面P(V)与阴阳离子之间相互作用的机制,为进一步研究土壤环境中磷素的固存、迁移提供有效的支撑依据。

参考文献:

- ANTELO J, AVENAM, FIOLO S, et al., 2005. Effects of pH and ionic strength on the adsorption of phosphate and arsenate at the goethite-water interface [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 285(2): 476-486.
- ATOUEI M T, RAHNEMAIE R, KALANPA E G, et al., 2016. Competitive adsorption of magnesium and calcium with phosphate at the goethite water interface: Kinetics, equilibrium and CD-MUSIC modeling [J]. *Chemical Geology*, 437(10): 19-29.
- CORNELL R M, SCHWERTMANN U, 2003. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses [M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 14-29, 531-535.
- COSTA E T S, GUILHERME L R G, LOPES G, et al., 2012. Competitive sorption of arsenate and phosphate on aluminum mining by-product [J]. *Water, Air, & Soil Pollution*, 223(8): 5433-5444.
- ELZINGA E J, KRETZSCHMAR R, 2013. In situ ATR-FTIR spectroscopic analysis of the co-adsorption of orthophosphate and Cd(II) onto hematite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 117(9): 53-64.
- ESSINGTON M E, VERGEER K A, 2015. Adsorption of antimonate, phosphate, and sulfate by manganese dioxide: competitive effects and surface complexation modeling [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 79(3): 803-814.
- FLATEN D, SHARPLEY A, JARVIE H, et al., 2019. Reducing unintended consequences of agricultural phosphorus [J]. *Better Crops Plant Food*, 103(1): 33-35.
- HEALTHMAN G C, SHARPLEY A N, SMITH S J, et al., 1994. Land application of poultry litter application and water quality in Oklahoma, U.S.A. [J]. *Fertilizer Research*, 40(3): 165-173.
- JARVIE H P, SHARPLEY A N, FLATEN D, et al., 2019. Phosphorus mirabilis: Illuminating the past and future of phosphorus stewardship [J]. *Journal of Environmental Quality*, 48(5): 1127-1132.
- JARVIE H P, SHARPLEY A N, WITHERS P J A, et al., 2013. Phosphorus mitigation to control river eutrophication: Murky waters, inconvenient truths, and "postnormal" science [J]. *Journal of Environmental Quality*, 42(2): 295-304.
- LI L, STANFORTH R, 2000. Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite (α -FeOOH) [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 230(1): 12-21.
- LIU J, ZHU R L, XU T Y, et al., 2016. Co-adsorption of phosphate and zinc (II) on the surface of ferrihydrite [J]. *Chemosphere*, 144(2): 1148-1155.
- LIU Y T, HESTERBERG D, 2011. Phosphate bonding on non-crystalline Al/Fe-hydroxide coprecipitates [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(15): 6283-6289.
- MANNING B A, GOLDBERG S, 1996. Modeling competitive adsorption of arsenate with phosphate and molybdate on oxide minerals [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 60(1): 121-131.
- MEKONNEN M M, HOEKSTRA A Y, 2018. Global anthropogenic phosphorus loads to freshwater and associated grey water footprints and water pollution levels: A high-resolution global study [J]. *Water Resources Research*, 54(1): 345-358.
- PINTOR A M A, BRANDÃO C C, BOAVENTURA R A R, et al., 2021. Multicomponent adsorption of pentavalent As, Sb and P onto iron-coated cork granulates [J]. *Journal of Hazardous Materials*, DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.124339.
- QIU J, 2010. Phosphate fertilizer warning for China [J]. *Nature*, DOI: 10.1038/news.2010.498.
- RUSSELL J D, PARFITT R L, FRASER A R, et al., 1974. Surface structures of gibbsite goethite and phosphated goethite [J]. *Nature*, 248(5445): 220-221.
- SHARPLEY A, JARVIE H, FLATEN D, et al., 2018. Celebrating the 350th anniversary of phosphorus discovery: A conundrum of deficiency and excess [J]. *Journal of Environmental Quality*, 47(4): 774-777.
- SMITH D R, MACRAE M L, KLEINMAN P J A, et al., 2019. The latitudes, attitudes, and plattitudes of watershed phosphorus management in North America [J]. *Journal of Environmental Quality*, 48(5): 1176-1190.
- STOCKDALE E A, SHEPHERD M A, FORTUNE S, et al., 2002. Soil fertility in organic farming systems-fundamentally different? [J]. *Soil Use and Management*, 18(1): 301-308.
- TAO L, LI F B, WANG Y K, et al., 2010. Reductive activity of adsorbed Fe (II) on iron (oxyhydr) oxides for 2-nitrophenol transformation [J]. *Clays and Clay Minerals*, 58(5): 682-690.
- TAO L, WEN X C, LI H, et al., 2021. Influence of manure fertilization on soil phosphorus retention and clay mineral transformation: Evidence from a 16-year long-term fertilization experiment [J]. *Applied Clay Science*, 204: 106021.
- TEJEDOR-TEJEDOR M I, ANDERSON M A, 1990. The protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility [J]. *Langmuir*, 6(3): 602-611.
- VIOLANTE A, PIGNA M, 2002. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 66(6): 1788-1796.
- WEI S Y, TAN W F, LIU F, et al., 2014. Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite [J]. *Geoderma*, 213(1): 478-484.
- YU N Y, WU K, TAO L, 2021. Synchronous reduction-fixation of reducible heavy metals from aqueous solutions: Application of novel mesoporous MFT/SBA-15 composite materials [J]. *Chemosphere*, 276: 130112.
- ZHANG W F, MA W Q, JI Y X, et al., 2008. Efficiency, economics, and environmental implications of phosphorus resource use and the fertilizer industry in China [J]. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 80(2): 131-144.
- ZHANG W F, TANG X M, FENG X H, et al., 2019. Management strategies to optimize soil phosphorus utilization and alleviate environmental risk in China [J]. *Journal of Environmental Quality*, 48(5): 1167-1175.
- ZHU M X, DING K Y, JIANG X, et al., 2007. Investigation on co-sorption and desorption of fluoride and phosphate in a red soil of China [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 183(1): 455-465.
- 黄国勤, 王兴祥, 钱海燕, 等, 2004. 施用化肥对农业生态环境的负面影响及对策[J]. *生态环境*, 13(4): 656-660.
- HUANG G Q, WANG X X, QIAN H Y, et al., 2004. Negative impact of inorganic fertilizers application on agricultural environment and its countermeasures [J]. *Ecology and Environment*, 13(4): 656-660.
- 黄敏雪, 管玉峰, 苏子贤, 等, 2022. 砷镉在不同矿物界面的相互作用过程[J/OL]. *土壤学报*, DOI:10.11766/trxb202101140027.
- HUANG M X, GUAN Y F, SU Z X, et al., 2022. Interfacial reactions between As(V) and Cd(II) co-adsorption onto various mineral surfaces

- [J/OL]. *Acta Pedologica Sinica*, DOI:10.11766/trxb202101140027.
- 吕贻忠, 李保国, 2006. 土壤学[M]. 北京: 中国农业出版社: 244-249.
- LÜ Y Z, LI B G, 2006. *Agrology* [M]. Beijing: China Agriculture Press: 244-249.
- 全为民, 严力蛟, 2002. 农业面源污染对水体富营养化的影响及其防治措施[J]. *生态学报*, 22(3): 291-299.
- QUAN W M, YAN L J, 2002. Effects of agricultural non-point source pollution on eutrophication of water body and its control measure [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 22(3): 291-299.
- 石华, 1989. 红壤研究四十春 为庆祝建国 40 周年而作[J]. *土壤* (4): 174-179.
- SHI H, 1989. Red soil research forty spring to celebrate the 40th anniversary of the founding of the people's Republic of China [J]. *Soil* (4): 174-179.
- 司友斌, 王慎强, 陈怀满, 2000. 农田氮、磷的流失与水体富营养化[J]. *土壤*, 32(4): 188-193.
- SI Y B, WANG S Q, CHEN H M, 2000. Loss of nitrogen and phosphorus in farmland and water eutrophication [J]. *Soil*, 32(4): 188-193.
- 王小玲, 马杰, 顾明华, 等, 2015. 砷和磷在不同污染类型土壤中的竞争吸附动力学[J]. *生态环境学报*, 24(4): 694-699.
- WANG X L, MA J, GU M H, et al., 2015. Competitive adsorption kinetics of arsenic and phosphorus in different kinds of contaminated soils [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 24(4): 694-699.
- 严玉鹏, 王小明, 熊娟, 等, 2020. 基于不同分析方法研究磷酸根在矿物表面吸附机制的进展[J]. *土壤学报*, 57(1): 22-35.
- YAN Y P, WANG X M, XIONG J, et al., 2020. Progresses in studies on sorption mechanisms of phosphate on minerals using multiple analytic approaches [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 57(1): 22-35.

Influence of Co-existing Anions and Cations on Phosphate Sequestration onto Goethite

CHEN Wenjie^{1, 2}, LI Hui³, HE Bin², TAO Liang^{2, 4*}

1. School of Environmental Science and Engineering, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, P. R. China;

2. National-Regional Joint Engineering Research Center for Soil Pollution Control and Remediation in South China/

Guangdong Key Laboratory of Integrated Agro-environmental Pollution Control and Management/

Institute of Eco-environmental and Soil Sciences, Guangdong Academy of Sciences, Guangzhou 510650, P. R. China;

3. School of Computer Science, South China Normal University, Guangzhou 510006, China;

4. Key Laboratory of Urban Agriculture in South China, Ministry of Agriculture and Rural Affairs/

Institute of Agricultural Economics and Information, Guangdong Academy of Agricultural Sciences, Guangzhou 510640, P. R. China

Abstract: Phosphorus (P) is an important nutrient element, but is also a potential non-point source pollution. Retention behavior, migration, and transformation process of P in soil environment have attracted extensive attention. In this study, typical minerals (i.e., goethite, hematite and kaolinite) in yellow soil and red soil were selected as the experimental model minerals. By excluding pH interference, the effects of coexisting anion [As(V)] and cation [Cd(II)] on the P(V) surface retention mechanism onto the surface of minerals were studied. The adsorption efficiency of P(V) on different mineral surfaces shows that goethite > hematite > kaolinite. The coexistence of anionic As(V) and cationic Cd(II) does not change the P(V) adsorption kinetic characteristics onto the goethite surface. This finding is consistent with the pseudo-second-order kinetic model when chemical adsorption is the rate-controlling step. When P(V) coexists with As(V), as the As(V) concentration increases, the P(V) adsorption isotherm changes from Langmuir type to Freundlich type, the adsorption capacity decreases, and the P(V) adsorption rate increases. As(V) mainly reduces the P(V) adsorption capacity on the goethite surface through electrostatic repulsion and adsorption site competition. When P(V) coexists with Cd(II), the adsorption rate of P(V) first increases and then decreases. Specifically, when the Cd(II)/P(V) molar ratio is less than 0.5, Cd(II) slightly promotes the adsorption of P(V) on the goethite surface, mainly through electrostatic attraction. When Cd(II)/P(V) molar ratio is more than 0.5, electrostatic adsorption and the formation of Fe-P(V)-Cd(II) ternary complex are the main regulatory mechanisms that promote P(V) sequestration on the goethite surface. By further increasing the Cd(II)/P(V) molar ratio, the main regulation mechanism of P(V) storage is gradually transformed into the surface coprecipitation of P(V) and Cd(II). The purpose of the study is to provide basic research data for studying the micro mechanism and crucial influential factors for P sequestration in a soil environment. Findings are expected to help improve the P utilization rate and regulate the P non-point source pollution.

Keywords: phosphate; goethite; heavy metal; ternary complex; co-precipitation