

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2021.03.001

严玉鹏, 王小明, 胡震, 等. 磷酸根在矿物表面的吸附-解吸特性研究进展. 土壤, 2021, 53(3): 439–448.

磷酸根在矿物表面的吸附-解吸特性研究进展^①

严玉鹏^{1,2}, 王小明¹, 胡震¹, 王慧³, 殷辉¹, 刘凡¹, 冯雄汉^{1*}

(1 华中农业大学资源与环境学院, 农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070; 2 江西农业大学国土资源与环境学院, 南昌 330045; 3 安徽省农业科学院土壤肥料研究所, 合肥 230001)

摘要: 综述了磷酸根在一些常见土壤矿物表面吸附-解吸特性的研究进展。磷酸根在矿物表面的吸附特性受环境 pH、离子强度、温度、反应时间、矿物类型等多种因素的共同影响。一般说来, 矿物表面的磷吸附量随 pH 降低而增加, 受离子强度的影响较小。磷酸根在矿物表面的吸附动力学过程可分为快速吸附过程和慢速吸附过程, 且在弱结晶矿物中存在微孔扩散过程。磷酸根在矿物表面的解吸过程通常存在两个阶段(初始快速解吸和随后的缓慢解吸), 在解吸反应后期甚至还会发生再吸附。此外, 磷酸根的吸附特性也受共存阴离子配体或金属阳离子的影响。其中, 共存阴离子通过位点竞争、静电作用和空间位阻效应等机制影响磷酸根的吸附。天然有机质(包括胡敏酸和富里酸)降低了磷酸根在矿物表面的吸附, 特别是在低 pH 条件下。通常, 富里酸比胡敏酸更能有效降低磷酸根在矿物表面的吸附。金属阳离子可通过表面静电效应、形成三元络合物以及形成表面沉淀等机制促进磷酸根和金属在矿物表面的共吸附。最后, 展望了与磷酸根在矿物表面吸附特性有关的研究热点和方向。

关键词: 矿物; 磷酸根; 吸附-解吸; 特性; 铁氧化物; 铝氧化物; 黏土矿物

中图分类号: S153.3 **文献标志码:** A

Research Progresses on Sorption and Desorption Characteristics of Phosphate on Minerals

YAN Yupeng^{1,2}, WANG Xiaoming¹, HU Zhen¹, WANG Hui³, YIN Hui¹, LIU Fan¹, FENG Xionghan^{1*}

(1 Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2 College of Land Resource and Environment, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China; 3 Institute of Soil and Fertilizer, Anhui Academy of Agricultural Sciences, Hefei 230001, China)

Abstract: The research progresses of phosphate sorption and desorption on common soil minerals are reviewed. The sorption characteristics of phosphate on mineral surface are affected by pH, ionic strength, temperature, reaction time, mineral type, and so on. Generally, the amount of phosphate adsorbed on the surface of mineral increases with decreasing pH and is less affected by ionic strength. The sorption kinetics of phosphate on the mineral surface can be divided into rapid sorption and slow sorption processes, and microporous diffusion processes exist on weakly crystalline minerals. Phosphate desorption on mineral surface usually has two stages (initial rapid desorption and subsequent slow desorption), and even re-sorption occurs in the later stage of desorption reaction. In addition, coexistence of anions or metal cations in multiple systems also affects the sorption of phosphate on minerals. Coexisting anions (ligands) affect phosphate sorption through site competition, electrostatic interaction and steric hindrance. The sorption of phosphate on minerals is decreased by the presence of natural organic matter (e.g., humic acid and fulvic acid), especially at low pH. In general, the effects of the fulvic acid are more effective than humic acid in reducing phosphate sorption on minerals. When metal cations coexist, the sorption of phosphate and metal on the mineral surface could be promoted by surface electrostatic effects, formation of ternary complexes, and formation of surface precipitates. Finally, hot spots are proposed for future researches related to the sorption of phosphate on mineral surfaces.

Key words: Mineral; Phosphate; Sorption-desorption; Characteristics; Iron oxides; Aluminum oxides; Clay

①基金项目: 国家重点研发专项(2017YFD0200201)和国家自然科学基金项目(41603100)资助。

* 通讯作者(fxh73@mail.hzau.edu.cn)

作者简介: 严玉鹏(1986—), 男, 湖北孝感人, 博士, 讲师, 主要从事磷素土壤化学研究。E-mail: ypyan@mail.hzau.edu.cn

磷是植物生长必需的营养元素之一,土壤中磷的丰缺及供给状况直接影响着植物的生产水平^[1-3]。从 1980 年到 2007 年,我国土壤中磷平均累积量为 242 kg/hm²,导致土壤有效磷从平均 7.4 mg/kg 增加到 24.7 mg/kg^[4]。世界上大约 1/3 的磷肥没有被有效利用,我国主要粮食作物平均磷肥利用率仅为 11.6%,不同地区变化幅度为 7.3%~20.1%,远低于国际水平^[5-6]。磷肥利用率低且造成磷在土壤中的固定及积累,使土壤有效磷缺乏^[2,7-8],同时也带来磷的流失和污染风险^[9-11]。此外,磷是非再生资源,以当前磷的利用速率,全球商业磷库将在 50~100 年内消耗殆尽,因此磷素被认为是“正在消失的营养”^[12-13]。为了避免未来粮食危机,应该把磷资源安全放在与全球气候变化、食品安全、水和能源安全同等重要的地位来讨论^[12]。

磷酸根的界面反应在一定程度上影响磷的地球化学行为和生态系统的生产率^[14-17]。磷酸根在土壤矿物表面的吸附、解吸和沉淀等界面反应影响和决定其在陆地和水环境中的形态、迁移和循环过程,受到土壤学家、环境学家的广泛关注^[18-20]。铁、铝(氢)氧化物等是土壤中的重要活性矿物,其表面羟基位点密度高、可变正电荷多、比表面积大,比其他土壤组分更能影响和控制磷在环境中的动态过程(如吸附-解吸、沉淀、迁移转化)和生物有效性^[21-22]。

对于磷酸根在矿物表面的吸附机制,本研究团队已经做了系统的归纳与总结^[23],而本文着重综述磷酸根在铁、铝氧化物等矿物表面的吸附、解吸和沉淀等界面反应特性以及各种土壤环境因素的影响,以系统认识磷酸根的界面反应特性和影响因素,这对深入理解磷酸根的地球化学循环,调控土壤中磷的生物有效性,提高磷肥利用率,缓解磷资源危机与改善生态环境具有重要意义。

1 磷酸根在矿物表面的吸附特性

1.1 磷酸根的吸附动力学和吸附热力学

磷酸根在矿物表面的吸附过程分为快反应过程与慢反应过程。快反应可以在数分钟或数秒内完成,大约有 50% 以上磷酸根被吸附固定,该过程中磷酸根的吸附反应主要发生在矿物表面位点^[18,24-29];而慢反应通常可以持续数小时到数月^[18,24-27],该过程中磷酸根的吸附反应主要发生在矿物颗粒聚集体内部位点,并且通常由磷酸根向微孔或颗粒聚集体的扩散过程控制^[30-31]。矿物的结晶度、形貌等特性影响快反应与慢反应过程^[32-33]。

根据表观活化能可以初步判定决定慢速吸附过程的限制因素。表观活化能(E_a)<21 kJ/mol 时,慢速吸附过程一般受水相中的扩散控制; E_a 范围在 20~40 kJ/mol 时,多受孔隙扩散控制; E_a 范围在 42~84 kJ/mol 时,由化学反应和矿物表面性质控制^[18,25,34]。例如,磷酸根在针铁矿表面吸附反应的表观活化能为 33 kJ/mol,可知其慢速吸附过程受孔隙扩散控制^[24-25]。

磷酸根在矿物表面的吸附动力学可用准一级动力学方程^[27]或三参数方程定量描述^[25]。三参数方程,即 $A = A_1 + A_2(1 - e^{-kt})$,其中 A 是磷酸根的总吸附密度($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), A_1 是快速吸附过程的吸附密度($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), $A_2(1 - e^{-kt})$ 是慢速吸附过程的吸附密度($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)并代表一级动力学过程, A_2 代表慢速吸附过程完成后的吸附密度($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), k 是慢速吸附过程的速率常数(min^{-1})^[25]。

磷酸根在矿物表面的吸附热力学特性可用 Langmuir 或 Freundlich 等方程拟合^[27,35-37]。Langmuir 等温线, $Q = Q_m \cdot K_L \cdot C / (1 + K_L \cdot C)$,常常被用于模拟磷酸根在矿物表面的最大吸附密度,其中, Q 是磷酸根的吸附密度($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), K_L 是结合强度参数($\text{L}/\mu\text{mol}$), Q_m 是磷酸根的最大吸附密度($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), C 是磷酸根平衡浓度($\mu\text{mol}/\text{L}$)^[37-39]。此外,双位点 Langmuir 等温线可以很好拟合磷酸根在高岭石-针铁矿复合物表面的吸附^[40]。Freundlich 方程,即 $Q = K_F \cdot C^b$,其中, Q 为吸附量($\mu\text{mol}/\text{m}^2$), K_F 为平均亲合力常数($\mu\text{mol}^{1-b} \cdot \text{L}^b/\text{m}^2$), C 是磷酸根平衡浓度($\mu\text{mol}/\text{L}$), b 为吸附强度指数,代表表面位点的异质性(不均一性),反映了矿物表面位点的亲合力^[27,35]。由于表面不均一性,磷酸根在铁氧化物等矿物表面的吸附等温线常常更符合 Freundlich 方程^[27,35,41-44]。通过 Freundlich 方程拟合磷酸根在铁氧化物上的吸附等温线, K_F 和 b 依次分别为: 2.6(针铁矿)> 2.35(水铁矿)> 2.05(赤铁矿)和 0.174(水铁矿)> 0.122(赤铁矿)> 0.073(针铁矿)^[27], b 值与 Guzman 等^[45]报道的 0.21(水铁矿)> 0.13(赤铁矿)> 0.09(针铁矿)接近。针铁矿的 K_F 最大和 b 最小,表明其主要为高亲合力位点。针铁矿的高亲合力也可解释其慢速反应过程不显著,反应时间最短^[27]。

1.2 影响磷酸根吸附的因素

1.2.1 pH 磷酸盐在金属(氧)氢氧化物和层状硅酸盐矿物表面以及土壤中的吸附通常随 pH 降低而增加。磷酸根在土壤组分上的吸附受土壤矿物净表面电荷密度和磷酸根的化学形态的影响,而磷酸根的化学形态又取决于本体溶液的 pH(pH_b)。一般说来,无机矿物对磷酸根的吸附随 pH_b 的降低而增加^[18]。在大多

数环境 pH (pH 4~8) 下, 磷酸根主要以阴离子存在, 并且氧化铁和氧化铝矿物的电荷零点 (PZC) 分别在 6.5~8.5 和 8.2~9.1, 金属氧化物带正电荷。因此, 当 pH_b 小于 PZC 时, 磷酸根通过静电相互作用强烈地吸附在金属氧化物表面; 当 pH_b 大于 PZC 时, 磷酸根则主要通过配体交换被吸附^[18]。诸多研究表明, 磷酸根在赤铁矿^[46]、针铁矿^[28, 33, 43, 47-48]、水铁矿^[39, 49]、四方纤铁矿^[43]、勃姆石^[37-38, 50]、刚玉^[51]、 γ - Al_2O_3 ^[36]、 CeO_2 ^[52]、 TiO_2 ^[53] 矿物表面的吸附密度均随着 pH 的降低而逐渐增大。在低 pH 条件下, 吸附态磷酸根也更易转化为沉淀态磷酸盐。

此外, Huang 等^[54]研究了 pH 3~8 条件下相同晶型的铁和铝氧化物 (α - Fe_2O_3 和 α - Al_2O_3) 对磷酸根吸附特性的差异, 结果表明铝氧化物在 pH 4 附近达到最大吸附量, 而对于铁氧化物, 在 pH 3 时吸附量最大。对于铝氧化物, pH 低于 4 时, 磷酸根的吸附反而减少, 这可能是由于铝氧化物表面不存在叔羟基 (三配位表面羟基), 在较低 pH 下表面质子化反应不再随 pH 降低而改变, 因此 pH 进一步降低时, 磷酸根的吸附量也随之降低。

1.2.2 温度 体系温度影响磷酸根在矿物表面的吸附量和吸附速率。例如, pH 5 时, 三水铝石对磷的吸附随温度 (2、12、22 和 45℃) 升高而增加, 活化能为 $63 \text{ kJ/mol} \pm 4 \text{ kJ/mol}$, 表明反应受化学过程控制, 而非物理过程^[55]。在 pH 8 时, 水羟锰矿 (δ - MnO_2) 对磷的吸附动力学受温度影响, 当温度从 5℃ 升高到 35℃, 磷的吸附速率和吸附量增加^[56]。在针铁矿表面磷酸根的吸附随着温度的增加而增大^[25, 57]。

此外, 在 pH 3~7, 软锰矿 (β - MnO_2) 对磷酸根的吸附随着温度 (293~313 K) 的升高而降低, 磷酸根在所研究的温度下形成外圈络合物; 且 ΔH° 、 ΔS° 和 ΔG° 等吸附热力学参数表明在低温和低 pH 条件有利于矿物吸附磷酸根^[58]。

1.2.3 离子强度 离子强度影响磷酸根在矿物表面的吸附密度。研究发现, 不同离子强度下磷酸根在针铁矿表面的吸附密度随 pH 的变化曲线相交于某一特征 pH 点, 当介质 pH 大于该点时, 磷酸根吸附密度随离子强度增加而增大; 当介质 pH 小于该点时, 磷酸根吸附密度随离子强度呈相反的变化趋势^[59-60]。不同离子强度下磷酸根吸附密度随 pH 变化曲线的交点靠近矿物的等电点 (IEP)。当介质 pH 高于矿物的 IEP 时, 矿物表面带净负电荷, 扩散层中的反号离子为阳离子, 此时吸附面上的静电电位与表面净电荷一致, 也为负值。随着离子强度增加, 扩散层中的反号

离子浓度增加, 吸附面上的反号离子浓度也随之增加, 导致吸附面上静电电位的绝对值减小, 对阴离子的排斥力减小, 阴离子 (磷酸根) 在较高离子强度时更易通过吸附面, 因而其吸附密度增大^[59-60]。当介质 pH 小于矿物的 IEP 时, 情况正好相反, 此时矿物表面带净正电荷, 反号离子为阴离子, 吸附面上的静电电位为正值。随着离子强度增加, 扩散层中和吸附面上反号离子 (阴离子) 浓度增加, 吸附面上的静电电位减小, 对磷酸根的静电引力减小, 因此磷酸根吸附密度随离子强度增加而下降^[59-60]。例如, 离子强度越大, 磷酸根在水铁矿、针铁矿表面的吸附密度越大, 在高 pH 范围更明显^[48-49, 61-62]。此外, 在低 pH 时, 离子强度越大, 磷酸根在赤铁矿和铝氧化物表面的吸附密度越低; 在高 pH 时, 离子强度越大, 吸附量越高^[38, 46]。

离子强度的影响也可以通过其影响矿物表面的电势来解释。在 pH 较低时, 磷酸根通过配体交换形成内圈络合物, 直接与表面基团配位, 其吸附受离子强度变化的影响较小^[49]。在较高的 pH 条件下, 电解质浓度增加改变矿物-水界面电势, 减弱了带电表面和离子之间的静电斥力, 有利于磷酸根的吸附^[49]。

此外, 离子强度对碳酸钙体系的影响机制不同于铁铝氧化物。离子强度主要通过影响不同磷酸盐形态活度而影响磷酸盐在方解石上的吸附, 离子强度增加, 吸附量降低^[63]。

1.2.4 矿物特性 不同矿物或不同方法合成的相同矿物具有不同的矿物性质。磷酸根在矿物表面的吸附特性受矿物结晶度、类型、结晶尺寸和形貌等因素的影响。

矿物类型和形貌影响磷酸根的吸附行为。Torrent 等^[30]研究了 31 种合成针铁矿对磷酸根的吸附特性, 这些针铁矿的比表面积、晶体形貌及掺杂的 $AlOOH$ 摩尔分数差异很大, 在 pH 6 条件下, 这些针铁矿单位表面积对磷酸根的吸附量相似, 表明不同晶面具有相似吸附能力。在一定 pH 范围内, 8 种表面积为 $18 \sim 132 \text{ m}^2/\text{g}$ 的针铁矿与磷酸盐反应达到平衡的时间和程度取决于矿物的结晶度^[28]。不同于针铁矿, 43 种具有不同形貌、结晶度、比表面积和掺杂 Al_2O_3 摩尔分数的合成赤铁矿对磷酸根吸附密度在 $0.19 \sim 3.33 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 平均值为 $0.97 \text{ } \mu\text{mol}/\text{m}^2$ ^[64]。此外, 当赤铁矿沿 c 晶轴方向上相对于 a 晶轴方向变得扁平时, 对磷的吸附量降低, 采用 Freundlich 方程拟合吸附等温线得到的指数 b 增大, 平均亲合力常数 K_F 值减小, 即晶体越扁平, 对磷的平均亲合力越低, 高亲和性位点的比例越低, 这进一步证实了赤铁矿吸附磷

酸根的主要晶面并非基面的假设^[35]。与针铁矿相比,赤铁矿在磷酸根吸附容量方面具有更大的变化性,单位面积上吸附的磷更少,对磷酸根的亲和力更小,并且慢吸附过程更显著^[35]。类似地,土壤中晶质铁氧化物的类型、含量和形态显著影响土壤对磷的吸附特性^[65]。

同晶替代导致矿物活性吸附表面的比例、结晶度、比表面积发生变化,进而影响矿物对磷酸根的吸附特性。例如,赤铁矿的基面不能吸附磷酸盐,当颗粒的直径/厚度比增加时,吸附容量显著降低。铝取代的赤铁矿基面(001)比例增大,吸附磷酸根密度随铝取代量增加而下降^[64]。与纯针铁矿相比,随着铝掺杂针铁矿中的铝含量的增加,其结晶度降低,矿物表面羟基含量增加,形貌由针状变为颗粒状,具有较大的比表面积,其磷同位素交换速率比纯针铁矿更快,交换速率随着表面积的增加而增加^[66-69],单位质量的铝掺杂针铁矿对磷酸根的吸附量增加^[68-69]。随着铝掺杂针铁矿中的铝含量的增加,由于铝掺入造成针铁矿总表面积中(110)晶面的相对比率降低,从而导致单位面积磷酸根的吸附密度降低^[68]。此外,随着铝替代针铁矿中铝替代量的增加,单位比表面积上具有双配位氧的(020)晶面的相对比例降低,从而导致表面上的活性羟基以及对磷酸根的吸附密度均增加^[70]。

同时,磷酸根在矿物表面的吸附也受矿物的结晶尺寸、老化状态和形成方式等因素的影响。随着结晶尺寸的增加(1.6~4.4 nm),干燥水铁矿在 pH 4.5 时磷酸根的吸附容量从 1 690 $\mu\text{mol/g}$ 减小到 980 $\mu\text{mol/g}$,而归一化到单位比表面积的吸附密度相似^[71]。类似地,磷酸根在氧化铝表面的吸附也受其颗粒尺寸的影响^[36]。与老化 2.8、7.4、10.8 和 22.8 d 的水铁矿相比,新鲜水铁矿具有更高的吸附能力^[42],这可能是由于新鲜水铁矿比老化水铁矿的结晶度更弱,比表面积和反应活性更大。此外,天然形成的铁氧化物比合成的铁氧化物吸附更多的磷酸根^[72]。

2 磷酸根在矿物表面的解吸特性

对矿物表面吸附态磷解吸特性的了解有助于评估其移动性和生物有效性。类似于磷酸根的吸附,磷酸根在土壤和土壤矿物表面的解吸过程通常存在两个阶段(初始快速解吸和随后的缓慢解吸)^[18],在解吸反应后期甚至还会发生再吸附。缓慢的解吸现象受化学因素(如配体交换和化学吸附)和物理因素(如孔隙扩散)的影响。被固定在团聚体之间介孔(颗粒间)和单

颗粒物微孔(颗粒内)中的离子难以被解吸剂提取^[18]。矿物表面磷酸根的解吸受矿物和解吸剂类型、pH 等多种因素的影响。

矿物和解吸剂类型影响磷酸根的解吸。例如,水铁矿对磷酸根的吸附无论在容量还是强度方面均比结晶态铁氧化物(针铁矿和赤铁矿)大得多,水铁矿吸附的磷比针铁矿和赤铁矿所吸附的磷更难解吸^[73]。KCl 介质中,矿物表面最大吸附量时磷酸根的解吸率依次为:水铁矿(8.5%)<针铁矿(10%)<赤铁矿(12.5%)。水铁矿更低的解吸率表明其专性吸附比例更高^[27]。流动法研究表明,以 5 mmol/L 的 CaCl_2 和 0.2 mmol/L 的 KCl 电解质溶液为解吸剂,磷酸根的解吸率为水铁矿(10%)<针铁矿(20%)<赤铁矿(65%)^[74]。相对于晶质氧化物和铝丰富的铁/铝氢氧化物,无机解吸剂对水铁矿和铁丰富的铁/铝氢氧化物吸附态磷的解吸更弱。柠檬酸对水铁矿和富铁非晶态铁/铝氢氧化物表面吸附态磷的解吸是受扩散控制的^[75]。盐酸对结晶度良好针铁矿表面磷酸根的解吸率高于弱晶质针铁矿;NaOH 可解吸结晶度良好针铁矿表面的大部分磷酸根,但仅可解吸弱晶质针铁矿表面 50% 的磷酸根^[28]。可见,矿物的结晶度、组成影响磷酸根的解吸,一般矿物的结晶度越弱,磷酸根的解吸率越低。

对于吸附在低亲和性位点的磷酸盐,其解吸程度更高。可被阴离子交换树脂或电渗滤解吸的吸附态磷的比例受赤铁矿特性的影响。可解吸性(即可解吸的或可同位素交换的吸附态磷的比例)与参数 b (Freundlich 方程中的吸附强度指数)正相关,可解吸性与缓慢吸附/总吸附量之间的比率也呈正相关,这也反映了缓慢的吸附和解吸优先发生在低亲和力位点^[35]。

除矿物类型外,磷酸根在矿物表面的吸附密度和解吸剂的类型也是影响磷酸根解吸的重要因素。有机酸解吸磷的机制包括配体诱导铁氧化物溶解和配体交换作用^[27, 76]。在较小的磷酸根吸附密度(最大吸附量的 1/4)下,有机酸解吸磷酸根的主要机制是配体诱导铁氧化物溶解而不是配体交换。pH 4 时,配体促进铁的溶出,大小顺序为草酸盐(溶解量占总氧化物的 18%)>柠檬酸盐(17%)>丙二酸盐(13%)>苹果酸盐(8%)>酒石酸盐(5%)>>琥珀酸盐(0.02%)^[76]。相比于针铁矿和赤铁矿,柠檬酸通过诱导矿物溶解机理促进了更多的磷从水铁矿表面解吸^[27]。在最大吸附量的 3/4 时,配体交换作用对磷释放的贡献更大。pH 4 时,有机配体解吸水铁矿表面磷酸根的能力为柠檬酸盐(占最初吸附总磷的 19%)>苹果酸盐(14%)>酒石酸盐

(5%)>>草酸盐=丙二酸盐=琥珀酸盐(0.3%~1.2%)^[76]。此外,几种解吸剂对铁铝氧化物表面吸附态磷的解吸能力大小顺序为 $\text{CaCl}_2 < \text{CaSO}_4 < \text{胡敏酸} < \text{柠檬酸}$ ^[75]。

pH 影响磷酸根的解吸。解吸试验表明,尽管在 pH 4.3 和 6.3 时,高岭石表面磷的解吸量相同,但 pH 4.3 时磷酸根的解吸速率比 pH 6.3 时更高,这是由于 pH 4.3 和 pH 6 条件下的吸附机制不同, pH 4.3 时存在配位交换和表面沉淀反应,而 pH 6 时配位交换是磷酸根的主要吸附机制。去离子水对沉淀态磷酸根的解吸速率较配位交换吸附态磷酸根的解吸速率大^[77]。另外,相对于 pH 5.5 或 7.0, pH 4 条件下,低分子量有机酸对针铁矿和水铁矿表面吸附态磷的解吸量更大^[76]。在实际土壤环境中,磷的赋存形态和有效性也受 pH 的影响,合理调控土壤 pH 将有助于提高土壤磷的生物有效性。例如,在碱性土中,根际酸化会促进磷酸盐的释放^[78]。

老化时间影响磷酸根的解吸。老化(反应)时间影响磷在矿物表面的吸附状态,进而影响其解吸。在 pH 4 时,随着老化时间从 2 d 增加到 10 个月,水铁矿表面总磷解吸率从 4.81% 下降到 0.92%;在 pH 7.5 时,随着老化时间从 2 d 增加到 19 个月,水铁矿表面总解吸磷率从 10.07% 下降到 3.83%^[18]。这可能是由于经过较长反应时间后,部分吸附态磷酸根扩散到微孔内或转化为沉淀态磷酸盐,从而导致磷酸根的解吸率降低。

3 多元体系中磷酸根在矿物表面的吸附特性

3.1 配体对磷酸根吸附的影响

土壤环境中,各种配体,如胡敏酸(HA)、富里酸(FA)、砷酸根和柠檬酸等,与磷酸盐同时存在。各种配体可通过位点竞争、静电作用和空间位阻效应抑制磷酸根在矿物表面的吸附^[27, 79-82]。

3.1.1 无机阴离子配体 无机阴离子(如砷酸根、硫酸根和氟离子等)影响磷酸根在矿物表面的吸附,且受矿物类型、添加顺序等因素的影响。例如,砷酸根/磷酸根摩尔比为 1 的混合体系中,在水钠锰矿、软锰矿、针铁矿、绿脱石和铁质蒙脱石上吸附的砷酸根通常比磷酸根多,但在非晶型铝沉淀物、三水铝石、勃姆石、水铝英石和高岭石上吸附的磷酸根比砷酸根多。在 pH 5.0 时,吸附的砷酸根/磷酸根摩尔比对于水钠锰矿为 1.81,对于绿脱石为 1.05,但对于高岭石仅为 0.45,对于水铝英石为 0.14。对于蒙脱石、伊利石和蛭石,摩尔比值略<1。砷酸根在针铁矿上比在三水铝石上更能抑制磷酸根的吸附^[83]。砷

酸根抑制磷酸根在铁/锰氢氧化物表面的吸附,砷酸根浓度越大,抑制效应越明显^[84]。在磷酸根和硫酸根共存体系中,磷酸根对硫酸根在针铁矿表面吸附的影响比硫酸根对磷酸根的影响更强,表明针铁矿表面对磷酸根有更高的吸附亲和力。在体系 pH 较低以及硫酸根浓度较大时,硫酸根竞争能力相对较大^[85]。阴离子的添加顺序影响层状双氢氧化物上氟离子和磷酸根的吸附,当磷酸盐先添加时,其吸附量更大^[86]。

3.1.2 低分子量有机配体 低分子量有机酸的种类、体系 pH、有机酸与磷酸根的添加顺序影响多元体系中磷酸根的吸附特性。与不添加低分子量有机酸的对照相比,低分子量有机酸可使土壤中有有效磷含量增加 213%^[87],可见,低分子量有机酸可促进土壤中磷酸盐的活化,提高其生物有效性。磷酸根存在时,显著降低天冬氨酸在针铁矿表面的吸附,而磷酸根的吸附较少受到天冬氨酸的影响^[88]。酸性 pH 条件下柠檬酸的存在使磷酸根在针铁矿表面的吸附量减少,而 $\text{pH} \geq 6.5$ 时,抑制作用逐渐减弱^[89],在 pH 5 附近磷酸根与柠檬酸相互作用程度最大^[82]。竞争结合位点是磷酸根和柠檬酸竞争吸附的重要机制^[82];其次,柠檬酸存在情况下,造成微孔堵塞并诱导针铁矿溶解,磷酸根向针铁矿微孔扩散受到抑制^[90]。此外,当草酸在磷酸根之前加入到反应体系中时,草酸抑制磷酸根在非晶质氢氧化铝表面吸附的作用大于草酸与磷同时加入或磷酸根在草酸之前加入的情况^[91]。

有机酸中羧基基团的数量和这些基团的相对位置影响其对磷酸根的竞争效率。有机酸(柠檬酸、草酸和乙酸)影响磷酸根在针铁矿表面的吸附,其中柠檬酸对磷酸根吸附的抑制作用最强^[89]。单羧酸盐和二羧酸盐(苯甲酸盐和邻苯二甲酸盐)对磷酸根的吸附没有影响,而含有 3 个或更多个羧基基团的配体(1,2,3-苯三甲酸、1,2,4-苯三甲酸、1,3,5-苯三甲酸、1,2,4,5-苯四甲酸和苯六甲酸)能够与磷酸盐竞争吸附位点,竞争效应的程度强烈依赖于苯羧酸的结构和组成,羧基基团越多对磷酸的竞争能力越强^[92-93]。

3.1.3 天然有机物质 天然有机质(NOM),如胡敏酸(HA)和富里酸(FA)等,在土壤、沉积物等环境中大量存在,影响磷酸根在土壤矿物表面的吸附。有报道, NOM 从 0.5 mg/L 增加到 50 mg/L 可导致铁氧化物对磷酸根的吸附量减少 50% 以上^[94]。添加 HA 可显著降低针铁矿对磷酸根的吸附量(达 27.8%),产生的静电效应和竞争吸附位点都是造成 HA 抑制针铁矿吸附磷酸根的原因^[95-96]。HA 对磷酸根在氢氧化铝表面吸附的抑制程度大于邻苯二甲酸、2,3-二羟基

苯甲酸^[97]。此外,磷酸根和 HA 的加入顺序可以影响磷酸根的吸附,吸附量大小是:先加入磷酸根>同时加入>先加入 HA^[96]。HA 的存在降低了磷酸根在水铁矿-HA 复合体表面的初始和平均吸附速率,减缓磷酸根在复合体表面的吸附^[39]。

原子力显微镜(AFM)可揭示 NOM 影响磷酸根有效性的内在原因。利用 AFM 发现吸附在铁氧化物表面的芳香族溶解性有机质(相对分子质量大于 600 Da)可显著减弱磷与铁(氧)氢氧化物之间的结合力,减弱程度与其分子量呈正相关,这表明芳香族溶解性有机质的分子量在调节溶解性有机质-磷与矿物表面相互作用方面起关键作用^[98]。最近有学者通过 AFM 研究磷酸钙在云母上的成核动力学,发现 HA 可稳定在早期 Ca-P 成核过程中形成的作为前驱物的不定型磷酸钙,从而延迟了其随后向热力学更稳定相的转变。当 HA 浓度较高时, Ca-P 沉淀的形成较慢^[99]。

不同类型 NOM 对磷酸根在矿物表面吸附的影响存在明显差异。HA 虽然与针铁矿结合能力强,但对磷在针铁矿表面吸附的影响较小,FA 则相反^[81]。由于空间位阻效应,FA 与针铁矿表面更近,对磷酸盐吸附的影响更强;吸附态 FA 和磷酸根之间的静电相互作用比 HA 和磷酸根之间的更大^[81,100]。类似地,HA 与 FA 抑制磷酸根在三水铝石表面的吸附,且 FA 的抑制能力强于 HA^[79]。NOM 的主要性质,包括羧基的位点密度、羧基的质子化常数和 NOM 的颗粒尺寸,影响磷酸根的吸附。NOM 可以显著降低磷酸根的吸附,特别是当 NOM 富含酸性和芳族基团时^[100]。

此外,腐殖酸还会影响磷酸根在矿物表面的配位方式^[81,101-102]。配体-电荷分布(LCD)模型和衰减全反射-傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)研究表明,当 HA 或 FA 存在时由于吸附 HA 或 FA 形成的内圈络合物带来较多的负电荷,使针铁矿表面的静电势为负,在静电面(1-plane)上的电势变化导致磷酸根在针铁矿表面由双齿配位向单齿配位转变(尤其在低 pH 条件下)。虽然当 HA 或 FA 存在时都导致了磷酸根由双齿配位向单齿配位的相对转移,但这种转移在 FA 存在时比 HA 存在时更强,因为 FA 离表面更近,吸附的 FA 量更多,这导致了静电面电势降低更大^[81]。

3.2 共存金属阳离子的影响

金属阳离子与磷酸根共存体系中,磷酸根在矿物表面的吸附机制受体系 pH、金属离子的种类、矿物类型等多因素的影响。表面静电效应、形成三元络合物以及形成表面沉淀等是促进磷酸根和金属在矿物

上共吸附的主要机制,大多数情况下多种机制共同起作用^[103-109]。例如,磷酸根和 Ca^{2+} 单独或共存吸附试验表明, Ca^{2+} 和磷酸根之间在针铁矿表面存在强烈的静电作用,在高 pH 下 Ca^{2+} 对磷酸根吸附的影响更为显著^[103]。 Ca^{2+} 不仅增加了磷酸根在铁氧化物表面的吸附量,而且改变了 pH 对磷酸根吸附影响^[94]。pH > 4 时, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 共存条件下,可能由于矿物表面电荷的变化或磷酸根溶液形态的变化,加强了磷酸根在 $\delta\text{-MnO}_2$ 表面的吸附^[56]。此外, Ca^{2+} 增强了磷酸根在水铁矿上的吸附,模型计算表明在较低的 Ca^{2+} 浓度下,可能形成了磷酸-钙三元表面络合物;在较高的 Ca^{2+} 浓度下,还可能形成了表面沉淀物^[104]。吸附边试验表明, Fe^{2+} 增加铁氧化物对磷酸根的吸附,磷酸根也增加铁氧化物对 Fe^{2+} 的吸附;ATR-FTIR 分析表明,磷酸根和 Fe^{2+} 的协同吸附行为可能是由于形成三元络合物和静电相互作用所致;表面络合模型计算进一步表明磷酸根和 Fe^{2+} 在铁氧化物表面上形成三元络合物^[105]。

4 总结及展望

多种因素均可影响磷酸根在矿物表面的吸附-解吸特性,如 pH、离子强度、温度、反应时间、矿物类型、共存阴离子或金属阳离子等。磷酸根在矿物表面的吸附(解吸)通常经历初始的快速吸附(解吸)和随后的慢速吸附(解吸)过程。磷酸根-矿物相互作用已经得到国内外众多研究者的关注,但在一些方面仍需要进一步深入的探讨。针对已有的工作,未来关于磷酸根-矿物相互作用研究可着眼于以下两个方面:

1)揭示不同因素影响磷酸根在矿物表面吸附特性的作用机制。在认识磷酸根在矿物表面吸附机制的基础上,定量描述不同因素对磷酸根吸附特性的影响,并解释相关机制。结合模型工具进一步定量分析多因素对磷酸根表面吸附-解吸特性的共同作用和影响,进而为定量描述、模型预测及深入认识磷酸根的吸附-解吸机制提供依据。

2)研究体系需从矿物(复合)体系向环境实际体系过渡。矿物(复合)体系中影响因素较单一,而实际环境中磷酸根的吸附更为复杂,在纯矿物体系的基础上,研究实际体系(如土壤胶体)中磷酸根的吸附特性及相关影响因素(如共存生物炭、氧化还原反应等),才能对真实体系达到更精确的理解、更深入的认识,从而为描述和预测环境实际体系中磷酸根的吸附-解吸特性提供支撑。

参考文献:

- [1] 张林, 吴宁, 吴彦, 等. 土壤磷素形态及其分级方法研究进展[J]. 应用生态学报, 2009, 20(7): 1775-1782.
- [2] MacDonald G K, Bennett E M, Potter P A, et al. Agronomic phosphorus imbalances across the world's croplands[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2011, 108(7): 3086-3091.
- [3] Kochian L V. Rooting for more phosphorus[J]. Nature, 2012, 488(7412): 466-467.
- [4] Li H, Huang G, Meng Q, et al. Integrated soil and plant phosphorus management for crop and environment in China. A review[J]. Plant and Soil, 2011, 349(1/2): 157-167.
- [5] 张福锁, 王激清, 张卫峰, 等. 中国主要粮食作物肥料利用率现状与提高途径[J]. 土壤学报, 2008, 45(5): 915-924.
- [6] Zhang W F, Ma W Q, Ji Y X, et al. Efficiency, economics, and environmental implications of phosphorus resource use and the fertilizer industry in China[J]. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2008, 80(2): 131-144.
- [7] Townsend A R, Porder S. Agricultural legacies, food production and its environmental consequences[J]. PNAS, 2012, 109(16): 5917-5918.
- [8] Sattari S Z, Bouwman A F, Giller K E, et al. Residual soil phosphorus as the missing piece in the global phosphorus crisis puzzle[J]. PNAS, 2012, 109(16): 6348-6353.
- [9] Conley D J, Paerl H W, Howarth R W, et al. Ecology. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus[J]. Science, 2009, 323(5917): 1014-1015.
- [10] Némery J, Garnier J. The fate of phosphorus[J]. Nature Geoscience, 2016, 9(5): 343-344.
- [11] Powers S M, Bruulsema T W, Burt T P, et al. Long-term accumulation and transport of anthropogenic phosphorus in three river basins[J]. Nature Geoscience, 2016, 9(5): 353-356.
- [12] Cordell D, Drangert J O, White S. The story of phosphorus: Global food security and food for thought[J]. Global Environmental Change, 2009, 19(2): 292-305.
- [13] Gilbert N. Environment: The disappearing nutrient[J]. Nature, 2009, 461(7265): 716-718.
- [14] Van Cappellen P, Ingall E D. Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus-limited marine productivity[J]. Science, 1996, 271: 493-496.
- [15] Bjerrum C J, Canfield D E. Ocean productivity before about 1.9 Gyr ago limited by phosphorus adsorption onto iron oxides[J]. Nature, 2002, 417(6885): 159-162.
- [16] Sundareshwar P V, Morris J T, Koepfler E K, et al. Phosphorus limitation of coastal ecosystem processes[J]. Science, 2003, 299(5606): 563-565.
- [17] Turner B L, Frossard E, Baldwin D S. Organic phosphorus in the environment[M]. Wallingford: CABI, 2005.
- [18] Arai Y, Sparks D L. Phosphate reaction dynamics in soils and soil components: a multiscale approach[J]. Advances in Agronomy, 2007, 94: 135-179.
- [19] Shen J B, Yuan L X, Zhang J L, et al. Phosphorus dynamics: From soil to plant[J]. Plant Physiology, 2011, 156(3): 997-1005.
- [20] Li M X, Liu J Y, Xu Y F, et al. Phosphate adsorption on metal oxides and metal hydroxides: a comparative review[J]. Environmental Reviews, 2016, 24(3): 319-332.
- [21] Russell J D, Parfitt R L, Fraser A R, et al. Surface structures of gibbsite goethite and phosphated goethite[J]. Nature, 1974, 248(5445): 220-221.
- [22] Goldberg S, Sposito G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: a review[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 1985, 16(8): 801-821.
- [23] 严玉鹏, 王小明, 熊娟, 等. 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, 2020, 57(1): 22-35.
- [24] Luengo C, Brigante M, Antelo J, et al. Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 300(2): 511-518.
- [25] Luengo C, Brigante M, Avena M. Adsorption kinetics of phosphate and arsenate on goethite. A comparative study[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 311(2): 354-360.
- [26] Li H, Jaisi D P. An isotope labeling technique to investigate atom exchange during phosphate sorption and desorption[J]. Soil Science Society of America Journal, 2015, 79(5): 1340-1351.
- [27] Wang, Liu, Tan, et al. Characteristics of phosphate adsorption-desorption onto ferrihydrite[J]. Soil Science, 2013, 178(1): 1-11.
- [28] Strauss R, Brümmer G W, Barrow N J. Effects of crystallinity of goethite: II. Rates of sorption and desorption of phosphate[J]. European Journal of Soil Science, 1997, 48(1): 101-114.
- [29] Mikami N, Sasaki M, Hachiya K, et al. Kinetics of the adsorption-desorption of phosphate on the gamma.-alumina surface using the pressure-jump technique[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1983, 87(8): 1454-1458.
- [30] Torrent J, Schwertmann U, Barrón V. Fast and slow phosphate sorption by goethite-rich natural materials[J]. Clays and Clay Minerals, 1992, 40(1): 14-21.
- [31] Willett I R, Chartres C J, Nguyen T T. Migration of phosphate into aggregated particles of ferrihydrite[J]. Journal of Soil Science, 1988, 39(2): 275-282.
- [32] Torrent J, Barrón V, Schwertmann U. Phosphate adsorption and desorption by goethites differing in crystal morphology[J]. Soil Science Society of America Journal, 1990, 54(4): 1007-1012.
- [33] Nilsson N, Lövgren L, Sjöberg S. Phosphate complexation at the surface of goethite[J]. Chemical Speciation & Bioavailability, 1992, 4(4): 121-130.

- [34] Sparks D L. Environmental soil chemistry: an overview[M]//Environmental Soil Chemistry. Amsterdam: Elsevier, 2003: 1–42.
- [35] Colombo C, Barrón V, Torrent J. Phosphate adsorption and desorption in relation to morphology and crystal properties of synthetic hematites[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(4): 1261–1269.
- [36] Yan Y P, Koopal L K, Li W, et al. Size-dependent sorption of myo-inositol hexakisphosphate and orthophosphate on nano- γ - Al_2O_3 [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2015, 451: 85–92.
- [37] Li W, Feng J, Kwon K D, et al. Surface speciation of phosphate on boehmite (γ - AlOOH) determined from NMR spectroscopy[J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2010, 26(7): 4753–4761.
- [38] Li W, Feng X H, Yan Y P, et al. Solid-state NMR spectroscopic study of phosphate sorption mechanisms on aluminum (Hydr)oxides[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(15): 8308–8315.
- [39] Wang H, Zhu J, Fu Q L, et al. Adsorption of phosphate onto ferrihydrite and ferrihydrite-humic acid complexes[J]. *Pedosphere*, 2015, 25(3): 405–414.
- [40] Wei S Y, Tan W F, Liu F, et al. Surface properties and phosphate adsorption of binary systems containing goethite and kaolinite[J]. *Geoderma*, 2014, 213: 478–484.
- [41] Wang H, Zhu J, Fu Q L, et al. Adsorption of phosphate on pure and humic acid-coated ferrihydrite[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2015, 15(7): 1500–1509.
- [42] Conidi D, Parker W J. The effect of solids residence time on phosphorus adsorption to Hydrous ferric oxide floc[J]. *Water Research*, 2015, 84: 323–332.
- [43] Chitrakar R, Tezuka S, Sonoda A, et al. Phosphate adsorption on synthetic goethite and akaganeite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 298(2): 602–608.
- [44] Suzuki T, Inomata S, Sawada K. Adsorption of phosphate on calcite[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 1986, 82(6): 1733.
- [45] Guzman G, Alcantara E, Barron V, et al. Phytoavailability of phosphate adsorbed on ferrihydrite, hematite, and goethite[J]. *Plant and Soil*, 1994, 159(2): 219–225.
- [46] Yan Y P, Wan B, Liu F, et al. Adsorption-desorption of myo-inositol hexakisphosphate on hematite[J]. *Soil Science*, 2014, 179(10/11): 476–485.
- [47] Hingston F J, Atkinson R J, Posner A M, et al. Specific adsorption of anions[J]. *Nature*, 1967, 215(5109): 1459–1461.
- [48] Antelo J, Avena M, Fiol S, et al. 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*, 2005, 285(2): 476–486.
- [49] Antelo J, Fiol S, Pérez C, et al. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 347(1): 112–119.
- [50] Bleam W F, Pfeffer P E, Goldberg S, et al. A phosphorus-31 solid-state nuclear magnetic resonance study of phosphate adsorption at the boehmite/aqueous solution interface[J]. *Langmuir*, 1991, 7(8): 1702–1712.
- [51] Li W, Pierre-Louis A M, Kwon K D, et al. Molecular level investigations of phosphate sorption on corundum (α - Al_2O_3) by ^{31}P solid state NMR, ATR-FTIR and quantum chemical calculation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 107: 252–266.
- [52] Wan B, Yan Y P, Liu F, et al. Effects of myo-inositol hexakisphosphate and orthophosphate adsorption on aggregation of CeO_2 nanoparticles: roles of pH and surface coverage[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 13(1): 34.
- [53] Wan B, Yan Y P, Liu F, et al. Surface speciation of myo-inositol hexakisphosphate adsorbed on TiO_2 nanoparticles and its impact on their colloidal stability in aqueous suspension: A comparative study with orthophosphate[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 544: 134–142.
- [54] 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: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2009, 25(8): 4450–4461.
- [55] van Riemsdijk W H, Lyklema J. Reaction of phosphate with gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) beyond the adsorption maximum[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1980, 76(1): 55–66.
- [56] Yao W S, Millero F J. Adsorption of phosphate on manganese dioxide in seawater[J]. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30(2): 536–541.
- [57] Madrid L, Posner A M. Desorption of phosphate from goethite[J]. *Journal of Soil Science*, 1979, 30(4): 697–707.
- [58] Mustafa S, Zaman M I, Khan S. Temperature effect on the mechanism of phosphate anions sorption by β - MnO_2 [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 141(1/2/3): 51–57.
- [59] Barrow N J, Bowden J W, Posner A M, et al. Describing the effects of electrolyte on adsorption of phosphate by a variable charge surface[J]. *Soil Research*, 1980, 18(4): 395.
- [60] 徐仁扣, 李九玉, 姜军. 可变电荷土壤中特殊化学现象及其微观机制的研究进展[J]. *土壤学报*, 2014, 51(2): 207–215.
- [61] Mallet M, Barthélémy K, Ruby C, et al. Investigation of phosphate adsorption onto ferrihydrite by X-ray Photoelectron Spectroscopy[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2013, 407: 95–101.
- [62] Arai Y, Sparks D L. ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 241(2): 317–326.
- [63] Sørensen H U, Postma D, Jakobsen R, et al. Sorption of phosphate onto calcite; results from batch experiments and surface complexation modeling[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(10): 2911–2923.

- [64] Barron V, Herruzo M, Torrent J. Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes[J]. Soil Science Society of America Journal, 1988, 52(3): 647–651.
- [65] Liu F, Xu F L, Li X Y. The types of crystalline iron oxides and phosphate adsorption in soils with variable charge[J]. Pedosphere, 1994, 4: 36–45.
- [66] Ainsworth C C, Sumner M E, Hurst V J. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption: I. adsorption and isotopic exchange[J]. Soil Science Society of America Journal, 1985, 49(5): 1142–1149.
- [67] Ainsworth C C, Sumner M E. Effect of aluminum substitution in goethite on phosphorus adsorption: II. Rate of adsorption[J]. Soil Science Society of America Journal, 1985, 49(5): 1149–1153.
- [68] Li W, Wang L J, Liu F, et al. Effects of Al^{3+} doping on the structure and properties of goethite and its adsorption behavior towards phosphate[J]. Journal of Environmental Sciences, 2016, 45: 18–27.
- [69] Li M X, Liu H B, Chen T H, et al. The transformation of α -(Al, Fe)OOH in natural fire: Effect of Al substitution amount on fixation of phosphate[J]. Chemical Geology, 2019, 524: 368–382.
- [70] Liao S, Wang X M, Yin H, et al. Effects of Al substitution on local structure and morphology of lepidocrocite and its phosphate adsorption kinetics[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 276: 109–121.
- [71] Wang X M, Li W, Harrington R, et al. Effect of ferrihydrite crystallite size on phosphate adsorption reactivity[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(18): 10322–10331.
- [72] Dorau K, Pohl L, Just C, et al. Soil organic matter and phosphate sorption on natural and synthetic Fe oxides under *in situ* conditions[J]. Environmental Science & Technology, 2019, 53(22): 13081–13087.
- [73] 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): 2208–2212.
- [74] Freese D, Weidler P G, Grolimund D, et al. A flow-through reactor with an infinite sink for monitoring desorption processes[J]. Journal of Environmental Quality, 1999, 28(2): 537–543.
- [75] Gypser S, Schütze E, Freese D. Crystallization of single and binary iron- and aluminum hydroxides affect phosphorus desorption[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science, 2019, 182(5): 741–750.
- [76] Johnson S E, Loeppert R H. Role of organic acids in phosphate mobilization from iron oxide[J]. Soil Science Society of America Journal, 2006, 70(1): 222–234.
- [77] Penn C J, Warren J G. Investigating phosphorus sorption onto kaolinite using isothermal titration calorimetry[J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(2): 560–568.
- [78] Andersson K O, Tighe M K, Guppy C N, et al. Incremental acidification reveals phosphorus release dynamics in alkaline vertic soils[J]. Geoderma, 2015, 259/260: 35–44.
- [79] Sibanda H M, Young S D. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite and two tropical soils[J]. Journal of Soil Science, 1986, 37(2): 197–204.
- [80] Borggaard O K, Raben-Lange B, Gimsing A L, et al. Influence of humic substances on phosphate adsorption by aluminium and iron oxides[J]. Geoderma, 2005, 127(3/4): 270–279.
- [81] Weng L P, van Riemsdijk W H, Hiemstra T. Humic nanoparticles at the oxide-water interface: interactions with phosphate ion adsorption[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(23): 8747–8752.
- [82] Geelhoed J S, Hiemstra T, van Riemsdijk W H. Competitive interaction between phosphate and citrate on goethite[J]. Environmental Science & Technology, 1998, 32(14): 2119–2123.
- [83] Violante A, Pigna M. Competitive sorption of arsenate and phosphate on different clay minerals and soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2002, 66(6): 1788–1796.
- [84] Zeng H, Fisher B, Giammar D E. Individual and competitive adsorption of arsenate and phosphate to a high-surface-area iron oxide-based sorbent[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(1): 147–152.
- [85] Geelhoed J S, Hiemstra T, van Riemsdijk W H. Phosphate and sulfate adsorption on goethite: Single anion and competitive adsorption[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(12): 2389–2396.
- [86] Cai P, Zheng H, Wang C, et al. Competitive adsorption characteristics of fluoride and phosphate on calcined Mg-Al- CO_3 layered double hydroxides[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 213/214: 100–108.
- [87] 张乃于, 闫双堆, 李娟, 等. 低分子量有机酸对土壤磷组分影响的 Meta 分析[J]. 植物营养与肥料学报, 2019, 25(12): 2076–2083.
- [88] Yang Y L, Wang S R, Xu Y S, et al. Molecular-scale study of aspartate adsorption on goethite and competition with phosphate[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 50(6): 2938–2945.
- [89] Shi Z L, Li F, Yao S H. Effect of small organic acid anions on the adsorption of phosphate anions onto synthetic goethite from aqueous solution[J]. Adsorption Science & Technology, 2010, 28(10): 885–893.
- [90] Mikutta C, Lang F, Kaupenjohann M. Citrate impairs the micropore diffusion of phosphate into pure and C-coated goethite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2006, 70(3): 595–607.
- [91] Hu H Q, He J Z, Li X Y. Effects of organic ligands on adsorption of phosphate on a noncrystalline al hydroxide[J]. Developments in Soil Science, 2002, 28: 311–317.
- [92] Lindegren M, Persson P. Competitive adsorption between phosphate and carboxylic acids: quantitative effects and molecular mechanisms[J]. European Journal of Soil Science, 2009, 60(6): 982–993.

- [93] Lindegren M, Persson P. Competitive adsorption involving phosphate and benzenecarboxylic acids on goethite—Effects of molecular structures[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 343(1): 263–270.
- [94] Weng L P, van Riemsdijk W H, Hiemstra T. Factors controlling phosphate interaction with iron oxides[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2012, 41(3): 628–635.
- [95] Antelo J, Arce F, Avena M, et al. Adsorption of a soil humic acid at the surface of goethite and its competitive interaction with phosphate[J]. *Geoderma*, 2007, 138(1/2): 12–19.
- [96] Fu Z Y, Wu F C, Song K, et al. Competitive interaction between soil-derived humic acid and phosphate on goethite[J]. *Applied Geochemistry*, 2013, 36: 125–131.
- [97] Guan X H, Shang C, Chen G H. Competitive adsorption of organic matter with phosphate on aluminum hydroxide[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 296(1): 51–58.
- [98] Chassé A W, Ohno T. Higher molecular mass organic matter molecules compete with orthophosphate for adsorption to iron (oxy)hydroxide[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(14): 7461–7469.
- [99] Ge X F, Wang L J, Zhang W J, et al. Molecular understanding of humic acid-limited phosphate precipitation and transformation[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019: acs.est.9b05145.
- [100] Deng Y X, Weng L P, Li Y T, et al. Understanding major NOM properties controlling its interactions with phosphorus and arsenic at goethite-water interface[J]. *Water Research*, 2019, 157: 372–380.
- [101] 蔡鹏. 磷酸盐和富里酸、腐殖酸在针铁矿/水界面的竞争吸附研究[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [102] Wang H, Zhu J, Fu Q L, et al. Phosphate adsorption on uncoated and humic acid-coated iron oxides[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16(7): 1911–1920.
- [103] Rietra R P, Hiemstra T, van Riemsdijk W H. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite[J]. *Environmental Science & Technology*, 2001, 35(16): 3369–3374.
- [104] Antelo J, Arce F, Fiol S. Arsenate and phosphate adsorption on ferrihydrite nanoparticles. Synergetic interaction with calcium ions[J]. *Chemical Geology*, 2015, 410: 53–62.
- [105] Hinkle M A G, Wang Z M, Giammar D E, et al. Interaction of Fe(II) with phosphate and sulfate on iron oxide surfaces[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 158: 130–146.
- [106] Ren X M, Yang S T, Tan X L, et al. Mutual effects of copper and phosphate on their interaction with γ - Al_2O_3 : Combined batch macroscopic experiments with DFT calculations[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 237/238: 199–208.
- [107] Ren X M, Tan X L, Hayat T, et al. Co-sequestration of Zn(II) and phosphate by γ - Al_2O_3 : From macroscopic to microscopic investigation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2015, 297: 134–145.
- [108] Liu J, Zhu R L, Xu T Y, et al. Co-adsorption of phosphate and zinc(II) on the surface of ferrihydrite[J]. *Chemosphere*, 2016, 144: 1148–1155.
- [109] Liu J, Zhu R L, Liang X L, et al. Synergistic adsorption of Cd(II) with sulfate/phosphate on ferrihydrite: an *in situ* ATR-FTIR/2D-COS study[J]. *Chemical Geology*, 2018, 477: 12–21.