

锑/磷在膨润土和高岭土的竞争吸附^①

周世伟, 朱丽娜, 贺京哲, 徐明岗*

(中国农业科学院农业资源与农业区划研究所/耕地培育技术国家工程实验室, 北京 100081)

摘要: 采用批处理法研究了锑/磷 (Sb/P) 在膨润土和高岭土上的竞争吸附等温线和动力学, 并考察了 pH 的影响。结果表明: Sb 和 P 吸附符合 Langmuir 或 Freundlich 方程 ($R^2 = 0.945 \sim 0.998$, $P < 0.000$), 存在极强的竞争吸附: P 共存时 Sb 吸附容量 (Q_{\max}) 显著降低, 分别从 0.86 和 10.21 mmol/kg (先 Sb 后 P) 降低到 0.64 和 2.61 mmol/kg (先 P 后 Sb); Sb 共存时 P 吸附亲和力 (K) 明显降低, 分别从 1.47 和 7.47 L/mmol (先 P 后 Sb) 降低到 0.68 和 2.34 L/mmol (先 Sb 后 P)。Sb 和 P 的吸附总体随 pH 升高而降低, 但相比高岭土, 膨润土上的吸附受 pH 影响更大, 意味着高岭土有更多配位吸附、膨润土有更多电性吸附。准二级动力学方程很好地拟合它们的竞争吸附 ($R^2 > 0.994$, $P < 0.000$), 并且在 Sb/P 共存下, 膨润土对 P 吸附弱而慢 ($q_e = 0.36$ mmol/kg, $k_2 = 0.064$ 6 kg/(mmol·min))、对 Sb 吸附虽弱但快 ($q_e = 0.19$ mmol/kg, $k_2 = 0.076$ 9 kg/(mmol·min)); 高岭土对 P 吸附强更快 ($q_e = 0.66$ mmol/kg, $k_2 = 0.591$ kg/(mmol·min))、对 Sb 吸附虽强但慢 [$q_e = 0.39$ mmol/kg, $k_2 = 0.052$ 4 kg/(mmol·min)]。因此, Sb 对 P 吸附的抑制在膨润土上更明显 (主要是静电吸附竞争), P 对 Sb 吸附的抑制则在高岭土上更突出 (主要是配位吸附竞争)。

关键词: 竞争吸附; 锑; 磷; 黏土矿物; pH 影响

中图分类号: X131.3; S153.3 **文献标识码:** A

锑 (Sb) 有广泛的用途, 如生产阻燃剂、合金材料、硬化剂、颜料等^[1], 因而带动了锑矿开采和冶炼。但是, Sb 也是一种有毒类金属, 对人体及生物具有慢性毒性及致癌性, 在美国及欧盟都被列为“优先污染物”^[2]。中国作为世界最大的 Sb 生产国 (约占全球 80%)^[3], 多年的开采、冶炼已造成锑矿区周边严重污染^[4], 如在开采时间最早、世界最大的锑矿 (湖南锡矿山), 土壤 Sb 浓度达 527 ~ 11 798 mg/kg, 即使在稻田, 也高达 1 837 mg/kg, 水溶性 Sb 也达到 6.3 ~ 748 mg/kg^[5]。因此, 在我国, 应该高度重视 Sb 的环境效应。

土壤对 Sb 的吸附是降低其活性/毒性的主要途径, 但是环境中的 Sb 主要以阴离子 $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ 存在, 其吸附行为不同于常见的金属离子。相比层状硅酸盐黏土矿物, 铁、铝、锰氧化物应该对 Sb 的吸附起主导作用, 因其带有一定量的正电荷。已有的研究也表明 Sb 吸附与土壤氧化铁含量正相关^[6-9]。Sb (V) 吸附随 pH 增加而急剧下降, Sb (III) 吸附通常在较宽的 pH 范围内保持稳定, 但伴随着同时氧化。Sb 吸附机制

类似于砷 (As), 在氧化铁表面形成 Sb-Fe 双齿单核络合物或双核络合物^[8-11]。然而, 席建红等^[12]却表示蒙脱土对 Sb 的吸附远大于针铁矿和高岭土, 他们将其归于蒙脱土具有高的比表面积 (40 倍高)。说明 Sb 在土壤及土壤组分上的吸附, 可能受各种环境条件的影响, 有不同的反应机制, 目前由于研究较少, 还没有定论。

另外, 作为 Sb 的同族元素磷 (P), 与其有相似的化学性质, 并且土壤中有较高的含量, 那么, 它对 Sb 吸附的影响就值得关注。大多研究表明 P 强烈抑制 Sb 的吸附, 即二者之间有明显的竞争作用^[13-15]。但 Xi 等^[16]发现 P 促进 Sb (III) 在高岭土上的吸附; Canecka 等^[17]显示氧化铁对 Sb (V) 比 P 有更高的亲和力。这也暗示 P-Sb 相互关系比较复杂, 可能并不是单纯的竞争作用, 需要深入地探讨。因此, 本文选取土壤中两类性质截然不同的黏土矿物 (膨润土和高岭土), 研究其对 Sb 和 P 的竞争吸附特性, 以期对 Sb 的污染控制和治理提供理论依据和参考。

基金项目: 国家自然科学基金项目 (41271254) 资助。

* 通讯作者 (xumingang@caas.cn)

作者简介: 周世伟 (1975—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事土壤环境化学研究。E-mail: swzhou77@163.com

1 材料与方 法

1.1 供试材料和仪器

1.1.1 供试材料 膨润土(Na 基蒙脱石) 购自 Alfa Aesar；高岭土(天然的高岭石)，购自 Sigma-Aldrich。二者的基本性质见表 1，试验前不作任何预处理。

1.1.2 主要仪器 原子荧光光度计(AFS930，北京

吉天)，紫外可见分光光度计(U-3900H，日本 Hitachi)，水浴恒温振荡器(HZS-HA，哈尔滨东联)，加热控制磁力搅拌器(RET control 型，德国 IKA)，高速离心机(3-15，德国 Sigma)，自动电位滴定仪(888 Titrando，瑞士 Metrohm)，电子分析天平(BSA224，德国 Sartorius)，电热恒温鼓风干燥箱(BGZ-246，上海博讯)。

表 1 黏土矿物基本性质
Table 1 Basic properties of clay minerals used in study

黏土矿物	pH	d ₀₀₁ (nm)	SSA(m ² /g)	CEC(cmol/kg)	PZC(pH)	元素组成(%)					
						O	Si	Al	Na	Mg	Fe
膨润土	9.6	1.15	21	90.2	2.5	57.4	27.4	10	1.8	1.5	1.9
高岭土	6.8	0.71	7.3	7.1	3.6	54.5	24.5	20.7	0.3	-	-

注：层间距(d₀₀₁)以 X-射线衍射仪测定(Shimadzu XRD-7000)；比表面积(SSA)以自动表面积测定仪测量(Autosorb-1-MP 1530VP)；元素组成以 X-射线能量色散谱仪测量(Hitachi S-4800)；CEC 和 PZC 数据引自 Cai 等^[18]数据。

1.1.3 化学试剂 六羟基锑酸钾(KSb(OH)₆，Sigma-Aldrich)；磷酸二氢钾(KH₂PO₄)、钼酸铵((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O)、抗坏血酸(C₆H₈O₆)、酒石酸锑钾(KSbC₄H₄O₇·0.5H₂O)、二硝基酚(C₆H₄N₂O₅)、氢氧化钾(KOH)、硫脲(CH₄N₂S)、硼氢化钾(KBH₄)，皆分析纯；盐酸(HCl)、硝酸(HNO₃)和硫酸(H₂SO₄)，皆优级纯，全都购自上海国药集团。

1.2 试验方法

1.2.1 Sb/P 竞争等温吸附 设置 3 组试验：Sb/P 同时加入 50 ml 离心管中称取 1 g 黏土矿物(膨润土、高岭土)，同时加入 10 ml 不同浓度 KSb(OH)₆(0.075、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35 mmol/L)和 10 ml 不同浓度 KH₂PO₄(0.3、0.6、0.9、1.2、1.5、1.8 mmol/L)，放置水浴恒温振荡器中，在 25、200 r/min 下振荡 48 h；先 Sb 后 P 加入，先加入 10 ml 不同浓度 KSb(OH)₆，同条件下振荡 24 h，再加入 10 ml 不同浓度 KH₂PO₄，继续震荡 24 h；先 P 后 Sb 加入，先加入 10 ml 不同浓度 KH₂PO₄，同条件下振荡 24 h，再加入 10 ml 不同浓度 KSb(OH)₆，继续震荡 24 h。震荡结束后，在高速离心机上离心 10 min(转速 9 000 r/min)，取上清液测 Sb 和 P 的浓度，用差减法计算各自吸附量。所有处理均设置 3 次重复，取平均值用于相关模型计算；同时作空白对照(没有吸附剂)，以校准初始浓度。

1.2.2 pH 影响 Sb/P 竞争吸附 50 ml 离心管中称取 0.5 g 黏土矿物(膨润土、高岭土)，加入 20 ml 超纯水盖好摇匀，用 HNO₃ 和 KOH 调 pH 梯度为 2.5、3.5、4.5、5.5、6.5、7.5、8.5；然后加入 5 ml Sb/P 混合液(2.5 ml 0.3 mmol/L KSb(OH)₆ + 2.5 ml 1.5 mmol/L

KH₂PO₄)，补超纯水至 30 ml；放置水浴恒温振荡器中，在 25、200 r/min 下振荡 24 h。离心、取上清液测 Sb、P 浓度，计算吸附量。重复 3 次，同时作空白对照。

1.2.3 Sb/P 竞争吸附动力学 500 ml 三角瓶中加入 300 ml Sb/P 混合液(150 ml 0.1 mmol/L KSb(OH)₆ + 150 ml 0.5 mmol/L KH₂PO₄)，25 恒温水浴下磁力搅拌(200 r/min)；稳定后加入 5 g 黏土矿物(膨润土、高岭土)，开始计时反应，分别在 2、15、30、60、120、240、360、720、1440 min 时，取出 10 ml 反应液，离心、取上清液测 Sb、P 浓度。重复 3 次，并作空白对照。

1.3 测试分析和数据处理

1.3.1 Sb 和 P 测试分析 采用原子荧光光度计 AFS930 测定上清液 Sb 浓度，测定前加入 5% 的硫脲+抗坏血酸溶液及 4 mol/L HCl，室温放置 30 min；测定时将 2% 硼氢化钾溶于 0.5% KOH 作还原剂，以 5% HCl 作载流液。

采用钼锑抗比色法测上清液 P 浓度，即钼锑抗混合液显色、紫外可见分光光度计(U-3900H)660 nm 波长处测定。

1.3.2 数据处理 Sb 和 P 吸附量计算式如下：

$$Q = [(C_0 - C_e) - (C_0 - C_{cont})] \times \frac{V}{m} = (C_{cont} - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中：Q 为 Sb 或 P 吸附量(mmol/kg)；C₀、C_{cont} 和 C_e 分别是初始添加浓度、空白对照液浓度和吸附剂中的平衡浓度(mmol/L)；V 为溶液体积(ml)；m 是吸附剂质量(g)。

Microsoft Excel 2010 进行数据计算, SigmaPlot 12.0 进行方程拟合及作图。

2 结果与讨论

2.1 Sb 和 P 在膨润土和高岭土上的竞争吸附等温线
含氧阴离子在土壤及土壤矿物上的吸附多遵循 Langmuir 或 Freundlich 方程, 其方程式如下:

$$\text{Langmuir 方程: } Q = \frac{Q_{\max} KC}{1 + KC} \quad (2)$$

$$\text{Freundlich 方程: } Q = K_F C^b \quad (3)$$

式中: Q 为离子吸附量 (mmol/kg), Q_{\max} 是平衡吸附量 (最大吸附量) (mmol/kg); C 为离子平衡溶液浓度 (mmol/L); K 是与吸附能相关的常数, 代表亲合性大小 (L/mmol); K_F 是与吸附容量相关的参数, 单位依赖于 Q 和 C , 而 b 是吸附指数, 无量纲, 值在 0 ~ 1 之间, 越接近 0, 吸附的不均匀性越大, 即多层吸附发生^[19]。

Sb 和 P 的竞争吸附等温线及其模型拟合见图 1 和表 2。在 Sb、P 共存下, 无论是膨润土还是高岭土,

对二者的吸附都较好地符合 Langmuir 或 Freundlich 方程 ($R^2 = 0.945 0 \sim 0.998 3, P < 0.000 1$)。从 R^2 来看, 两个方程间虽然没有明显差异, 但 P 吸附的拟合度更高 (平均 $R^2 = 0.988$), 且更符合 Freundlich 方程; 相反, Sb 吸附的拟合度较低 (平均 $R^2 = 0.975$), 且更符合 Langmuir 方程。这暗示尽管 Sb 和 P 同属于氮族元素, 但二者在土壤黏土矿物上的吸附机制有所不同, 自然, 将影响到二者的竞争吸附特性。

从图 1 和表 2 可看出, 膨润土对 Sb 吸附小于高岭土, 但对 P 吸附却大于高岭土, 即两种黏土矿物对 Sb 和 P 的吸附行为正好相反。例如, Sb/P 同时加入高岭土时, Sb 的 $Q_{\max} = 0.77$ mmol/kg, P 的 $Q_{\max} = 2.38$ mmol/kg; 而 Sb/P 同时加入膨润土时, 其值分别为 0.49 mmol/kg (降低 36%) 和 6.61 mmol/kg (增加 177.7%)。这与席建红等^[12]研究不相符, 他们发现膨润土比高岭土对 Sb 和 P 都有更强吸附, 源于膨润土巨大的比表面积 (高岭土的 40 倍)。在本研究中, 所用膨润土比表面积 21 m²/g, 仅是高岭土的 3 倍, 而其 pH 高达 9.6, 远高于高岭土 (pH 6.8) (表 1), 或许比

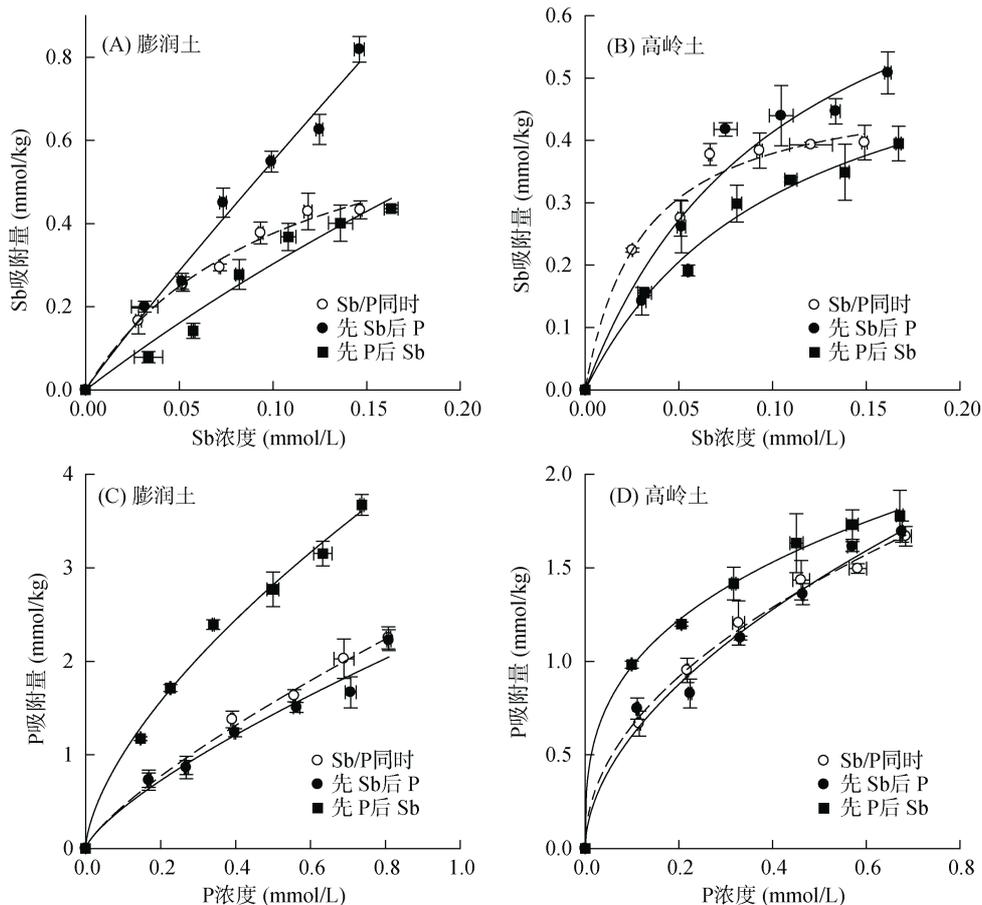


图 1 Sb/P 在膨润土和高岭土上的竞争吸附等温线

Fig. 1 Competition adsorption isotherms of Sb and P on bentonite and kaolinite

表 2 等温吸附方程拟合
Table 2 Isotherm parameters for competition adsorption of Sb and P on two clay minerals

元素	土壤	处理	Langmuir 方程			Freundlich 方程		
			$Q_{max}(\text{mmol/kg})$	$K(\text{L}/\text{mmol})$	R^2	K_F	b	R^2
Sb	膨润土	Sb/P 同时	0.49	32.787	0.977 1	0.76	0.312	0.964 9
		先 Sb 后 P	0.86	9.259	0.963 2	1.52	0.579	0.945 0
		先 P 后 Sb	0.64	9.363	0.986 3	1.08	0.554	0.981 5
	高岭土	Sb/P 同时	0.77	9.625	0.991 7	1.38	0.573	0.986 6
		先 Sb 后 P	10.21	0.572	0.985 5	4.83	0.943	0.985 9
		先 P 后 Sb	2.61	1.312	0.967 6	2.51	0.926	0.963 8
P	膨润土	Sb/P 同时	6.61	0.631	0.991 8	2.66	0.768	0.993 2
		先 Sb 后 P	5.73	0.679	0.968 2	2.39	0.742	0.974 9
		先 P 后 Sb	6.81	1.469	0.993 4	4.38	0.637	0.992 7
	高岭土	Sb/P 同时	2.38	3.175	0.997 2	2.02	0.488	0.996 0
		先 Sb 后 P	2.71	2.344	0.972 3	2.10	0.542	0.986 2
		先 P 后 Sb	2.10	7.474	0.992 0	2.06	0.326	0.998 3

表面积和 pH 共同作用，导致了二者对 Sb 和 P 的吸附能力存在明显差异：P 吸附更强，其吸附容量更多受制于比表面积；Sb 吸附较弱，其吸附容量更多受制于表面正电荷(pH)。

和多数研究结果一致，P 强烈抑制 Sb 的吸附^[13-15]，不仅如此，Sb 也强烈抑制 P 的吸附(图 1 和表 2)，即 Sb-P 之间存在明显竞争作用。无论 Sb 还是 P，先加入时的吸附容量 Q_{max} 都高于后加入与同时加入，并且 P 对 Sb 的竞争主要发生在高岭土，Sb 对 P 的竞争主要发生在膨润土。例如，3 种加入方式下，Sb 在高岭土上 Q_{max} 分别为 10.21、2.61、0.77 mmol/kg；P 在膨润土上 Q_{max} 分别为 6.81、5.73、6.61 mmol/kg。进一步地，根据表 2，可知 Sb 存在下，P 吸附亲和力 K 明显降低、吸附指数 b 明显增加，即促进了 P 吸附逐渐由多层向单层转变^[19]，其吸附能力减弱。由此，可推测 Sb 对 P 的竞争，更多的是降低 P 的吸附亲和力。

2.2 pH 对 Sb/P 竞争吸附的影响

在 Sb-P 共存下，随 pH 升高(2.5 ~ 8.5)，Sb 吸附持续降低(指数曲线)，而 P 吸附先增加后降低(抛物线曲线)(图 2)。对 Sb 而言，在膨润土上，吸附量从 1.77 mmol/kg 下降到 0.18 mmol/kg；在高岭土上则从 1.19 mmol/kg 降低到 0.24 mmol/kg。对 P 而言，在膨润土上，吸附峰值出现在 pH 3.5，达 3.64 mmol/kg，随后快速下降到 pH 8.5 的 0.36 mmol/kg；在高岭土上，则延迟到 pH 4.5 出现最大值(2.19 mmol/kg)，随后缓慢下降，pH 8.5 时尚有 1.32 mmol/kg。这说明无论是 Sb 还是 P，在土壤矿物上的吸附都强烈依赖于体系 pH：通常低 pH 时吸附量大，高 pH 时吸附量小。因为阴离子带有负电荷，黏土矿物在低 pH 时拥有一定的正电荷，将增加电性吸附比例。同时，含氧阴离子有相当数量的配位吸附(专性吸附)，不依赖于表面电荷，因此，在较高 pH 时也有一定比例的

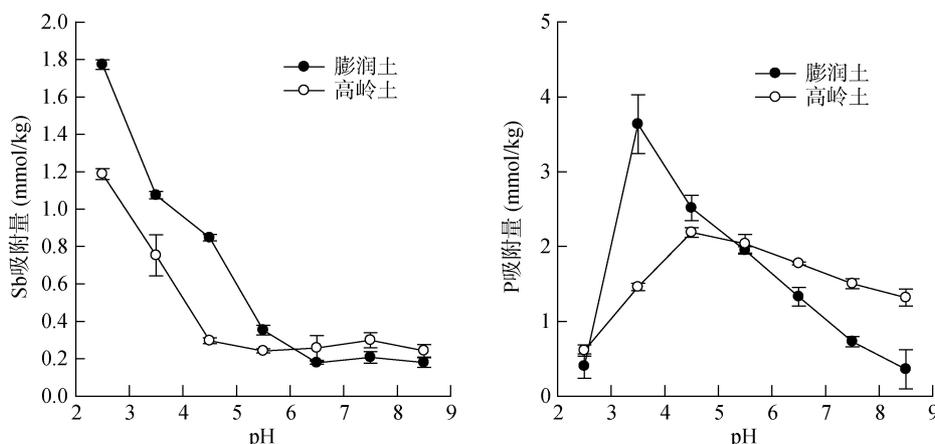


图 2 pH 影响 Sb/P 在膨润土和高岭土上的竞争吸附
Fig. 2 Effects of solution pH on the competition adsorption of Sb and P on bentonite and kaolinite

吸附^[20-21]。多数研究也都证实了 Sb 和 P 的吸附受制于土壤 pH，并且也与本研究结果基本一致，即 P 吸附出现峰值，而 Sb 吸附持续下降^[12, 22-26]。

无论 Sb 还是 P，其吸附随 pH 升高而下降的趋势都是在膨润土上更加突出，这样就导致较低 pH 时膨润土上的吸附高于高岭土，但在较高 pH 下却逆转，即膨润土上的吸附低于高岭土。从图 2 可看出，Sb 吸附转折点在 pH 6；对 P 吸附则在 pH 5.5。这说明膨润土对含氧阴离子吸附以电性吸附为主，受 pH 影响更大；而高岭土对其吸附以专性吸附为主，受 pH 影响较小。而且，从图 2 还可得出结论：P 比 Sb 有更强的专性吸附，所以在较高 pH 时仍能保持较高的吸附量。由此，表 2 显示的 Sb 在高岭土上的饱和吸附量(Q_{max})远大于膨润土，是因为 Sb 吸附更多是受 pH 控制的电性吸附，而前者 pH 低(正电荷量多)；P 在膨润土上的 Q_{max} 远大于高岭土，则是因为 P 吸附更多是受比表面积控制的专性吸附，而前者比表面积大。

随 pH 增加，磷酸根等含氧酸根离子形态发生变化(如 $H_2PO_4^-$ 、 HPO_4^{2-} 、 PO_4^{3-} ， pK_a 分别为 2.12、7.20、12.36)，土壤矿物表面电荷也发生变化，综合效应通常是：在 pK_a 附近出现最大吸附值或者吸附曲线发生明显转折^[25, 27]。显然，这个峰值处 pH 不仅与磷酸盐的 pK_a 关系密切，而且与矿物的零电荷点(PZC)也紧密相关，图 2 显示高岭土上 P 吸附最大值发生在 pH 4.5，高于膨润土的 pH 3.5，应该主要是前者有更高的 PZC 之故(高岭土 PZC = 3.6、膨润土 PZC = 2.5)(表 1)。总之，本研究结果进一步证实 Sb/P 等含氧阴离子竞争吸附主要受体系 pH 控制，但在两种黏土矿物上又有明显区别，即又受制于黏土矿物的比表面积和阴离子的吸附能力：Sb 及膨润土吸附更强依赖 pH，

P 及高岭土吸附则更强依赖于黏土矿物性质(比表面积等)。

总之，Sb/P 在高岭土和膨润土上的竞争吸附差异主要源于这两类黏土矿物的性质(pH、氧化铝含量、比表面积)及含氧酸阴离子的离子形态与吸附特性。Sb 和 P 的吸附都有较大比例的电性吸附(随 pH 升高而降低)，同时又有相当比例的配位吸附(不依赖于表面电荷)。膨润土及 Sb 吸附以电性吸附为主，受正电荷(pH 决定)影响大，高岭土及 P 吸附以专性吸附为主，受表面性质(比面积决定)影响大。因此，Sb 对 P 的竞争主要是电性吸附竞争，在膨润土上更突出；P 对 Sb 的竞争主要是配位吸附竞争，在高岭土上更明显。

2.3 Sb/P 竞争吸附的动力学

含氧酸阴离子与重金属离子吸附通常遵循准二级动力学方程(pseudo second-order kinetic equation)，意味着化学吸附(配位交换吸附)占主导^[28-30]，其表达式如下：

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \tag{4}$$

线性方程式如下：

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t = \frac{1}{h} + \frac{1}{q_e} t \tag{5}$$

式中： q_t 为时间 t (min)时 Sb 或 P 吸附量(mmol/kg)； q_e 是平衡吸附量(mmol/kg)； k_2 为准二级反应速率常数(kg/(mmol·min))； $h = k_2 q_e^2$ ，是初始吸附速率($t = 0$ 时，mmol/(kg·min))。

以 $t/q_t \sim t$ 线性作图，根据斜率和截距，可以计算参数 q_e 、 k_2 及 h 值，其线性图见图 3，方程参数拟合值见表 3。可看出 Sb/P 在膨润土和高岭土上的竞争吸附很好地符合准二级动力学方程， $R^2 > 0.994$ ， $P < 0.0001$ 。

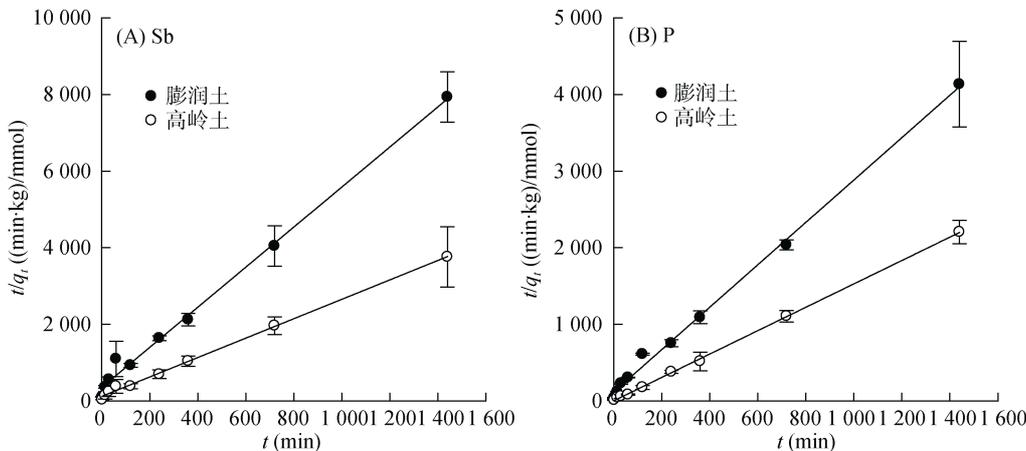


图 3 Sb/P 在膨润土和高岭土上的竞争吸附动力学
Fig. 3 Kinetics of competition adsorption of Sb and P on bentonite and kaolinite

表 3 准二级动力学方程拟合参数

Table 3 Parameters simulated by pseudo second-order kinetic equations for competition adsorption of Sb and P on bentonite and kaolinite

元素	土壤	q_e (mmol/kg)	k_2 (kg/(mmol·min))	h (mmol/(kg·min))	R^2	P
Sb	膨润土	0.19	0.076 9	0.002 8	0.994 3	< 0.000 1
	高岭土	0.39	0.052 4	0.008 2	0.997 7	< 0.000 1
P	膨润土	0.36	0.064 6	0.008 4	0.996 9	< 0.000 1
	高岭土	0.66	0.5910	0.2540	0.999 5	< 0.000 1

从图 3 和表 3 明显看出, 对 Sb 和 P 的吸附都是高岭土 > 膨润土, 约 1 倍的差距, 如 Sb 的 q_e 分别是 0.39 mmol/kg 和 0.19 mmol/kg; P 的 q_e 分别为 0.66 mmol/kg 和 0.36 mmol/kg。另外, R^2 也是高岭土(分别 0.997 7、0.999 5)高于膨润土(分别 0.994 3、0.996 9)。这些都暗示对 Sb/P 竞争吸附体系, 在高岭土上有更高比例的化学吸附, 利于这些离子固持。进而, 根据表 3, 也看出 P 的吸附有更高的 R^2 , 说明它更符合准二级动力学方程, 在黏土矿物上有更多的化学吸附。不过, 两个离子的吸附速率(k_2 和 h)却截然不同: 对 Sb 而言, 高岭土上 q_e 大, 但 k_2 和 h 都明显小于膨润土; 对 P 而言, 高岭土上 q_e 、 k_2 、 h 都明显高于膨润土(表 3), 说明高岭土对 P 的吸附不仅强而且快, 对 Sb 的吸附虽然强但较慢; 膨润土对 P 的吸附既弱又慢, 对 Sb 的吸附虽弱但较快。可能, 这种差异主要来自 Sb、P 在 pH 6.8(高岭土)和 pH 9.6(膨润土)两种环境下的离子形态及离子吸附特性的不同。

3 结论

1) Sb/P 在膨润土和高岭土上的吸附符合 Langmuir 或 Freundlich 方程($R^2 = 0.945 0 \sim 0.998 3$, $P < 0.000 1$), 存在极强的竞争吸附: P 显著降低 Sb 的 Q_{max} , Sb 则主要降低 P 的吸附亲合性; Sb 对 P 吸附的竞争在膨润土上更明显, 而 P 对 Sb 吸附的竞争则是在高岭土上更明显。

2) 随 pH 升高(2.5 ~ 8.5), Sb 吸附持续降低(指数曲线), 而 P 吸附先增加后降低(抛物线曲线); Sb 和 P 的竞争吸附符合准二级动力学方程, 且高岭土上有更高的 R^2 (0.997 7、0.999 5) 膨润土上 R^2 稍低(0.994 3、0.996 9), 证实高岭土对两个离子有更高比例化学吸附。

3) Sb/P 共存下, 高岭土对 P 吸附强而快, 对 Sb 吸附虽强但慢; 相反, 膨润土对 P 吸附弱而慢, 对 Sb 吸附虽弱但快。

总之, Sb 对 P 吸附的抑制在膨润土上更明显(主要是静电吸附竞争), P 对 Sb 吸附的抑制则在高岭土

上更突出(主要是配位吸附竞争)。

参考文献:

- [1] Filella M, Belzile N, Chen Y W. Antimony in the environment: A review focused on natural waters: I. Occurrence[J]. Earth Science Reviews, 2002, 57(1/2): 125-176
- [2] 何孟常, 万红艳. 环境中锑的分布、存在形态及毒性和生物有效性[J]. 化学进展, 2004, 16(1): 131-135
- [3] U.S. Geological Survey. Mineral commodity summaries 2015 [EB/OL]. [2016-06-21] <http://dx.doi.org/10.3133/70140094>
- [4] 袁程, 张红振, 池婷, 等. 中南某锑矿及其周边农田土壤与植物重金属污染研究[J]. 土壤, 2015, 47(5): 960-964
- [5] Okkenhaug G, Zhu Y G, Luo L, et al. Distribution, speciation and availability of antimony (Sb) in soils and terrestrial plants from an active Sb mining area[J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2427-2434
- [6] Denys S, Tack K, Caboche J, et al. Bioaccessibility, solid phase distribution, and speciation of Sb in soils and in digestive fluids[J]. Chemosphere, 2009, 74(5): 711-716
- [7] Takahashi T, Shozugawa K, Matsuo M. Contribution of amorphous iron compounds to adsorptions of pentavalent antimony by soils[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 2010, 208 (1/2/3/4): 165-172
- [8] Wilson S C, Lockwood P V, Aahley P M, et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: A critical review[J]. Environmental Pollution, 2010, 158(5): 1169-1181
- [9] Filella M, Williams P A. Antimony interactions with heterogeneous complexants in waters, sediments and soils: A review of binding data for homologous compounds[J]. Chemie der Erde-Geochemistry, 2012, 72(Supplement 4): 49-65
- [10] Vithanage M, Rajapaksha A U, Dou X M, et al. Surface complexation modeling and spectroscopic evidence of antimony adsorption on iron-oxide-rich red earth soils[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2013, 406: 217-224
- [11] Guo X J, Wu Z J, He M C, et al. Adsorption of antimony onto iron oxyhydroxides: Adsorption behavior and surface structure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 276: 339-345

- [12] 席建红, 何孟常, 林春野, 等. Sb (V)在三种矿物表面的吸附行为[J]. 土壤通报, 2010, 41(1): 38–42
- [13] Nakamaru Y, Tagami K, Uchida S. Antimony mobility in Japanese agricultural soils and the factors affecting antimony sorption behavior[J]. Environmental Pollution, 2006, 141(2): 321–326
- [14] Biver M, Krachler M, Shotykh W. The desorption of antimony (V) from sediments, hydrous oxides, and clay minerals by carbonate, phosphate, sulfate, nitrate, and chloride[J]. Journal of Environmental Quality, 2011, 40(4): 1143–1152
- [15] Xi J H, He M C, Lin C Y. Adsorption of antimony (III) and antimony (V) on bentonite: Kinetics, thermodynamics and anion competition[J]. Microchemical Journal, 2011, 97 (Special 1): 85–91
- [16] Xi J H, He M C, Zhang G L. Antimony adsorption on kaolinite in the presence of competitive anions[J]. Environmental Earth Sciences, 2014, 71(7): 2989–2997
- [17] Canecka L, Bujdos M, Matus P, et al. Kinetic sorption study of arsenic, antimony and phosphorus onto synthetic iron oxides[J]. Fresenius Environmental Bulletin, 2011, 20(12A): 3401–3404
- [18] Cai P, Huang Q Y, Zhang X W. Microcalorimetric studies of the effects of $MgCl_2$ concentrations and pH on the adsorption of DNA on montmorillonite, kaolinite and goethite[J]. Applied Clay Science, 2006, 32(1-2): 147–152
- [19] Foo K Y, Hameed B H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems[J]. Chemical Engineering Journal, 2010, 156 (1): 2–10
- [20] Parfitt R L. Anion adsorption by soils and soil materials[J]. Advances in Agronomy, 1978, 30: 1–50
- [21] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996
- [22] Devau N, Le Cadre E, Hinsinger P, et al. Soil pH controls the environmental availability of phosphorus: Experimental and mechanistic modelling approaches[J]. Applied Geochemistry, 2009, 24(11): 2163–2174
- [23] Tighe M, Lockwood P, Wilson S. Adsorption of antimony (V) by floodplain soils, amorphous iron (III) hydroxide and humic acid[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2005, 7(12): 1177–1185
- [24] Xi J H, He M C, Lin C Y. Adsorption of antimony (V) on kaolinite as a function of pH, ionic strength and humic acid[J]. Environmental Earth Sciences, 2010, 60(4): 715–722
- [25] Zhou A M, Tang H X, Wang D S. Phosphorus adsorption on natural sediments: Modeling and effects of pH and sediment composition[J]. Water Research, 2005, 39(7): 1245–1254
- [26] 李璐璐, 张华, 周世伟, 等. 中国南方两类典型土壤对五价锑的吸附行为研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(2): 278–285
- [27] Hingston F J, Posner A M, Quirk J P. Anion adsorption by goethite and gibbsite: I. The role of the proton in determining adsorption envelopes[J]. Journal of Soil Science, 1972, 23(2): 177–192
- [28] Sen Gupta S, Bhattacharyya K G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 162 (1/2): 39–58
- [29] Li Z B, Hu J W, Duan S M, et al. A study on adsorption kinetics of antimony onto coconut shell activated carbon[J]. Advanced Materials Research, 2013, 788: 471–475
- [30] Lalley J, Han C, Li X, et al. Phosphate adsorption using modified iron oxide-based sorbents in lake water: Kinetics, equilibrium, and column tests[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 284: 1386–1396

Competition Adsorption of Antimony (Sb) and Phosphorus (P) on Bentonite and Kaolinite

ZHOU Shiwei, ZHU Lina, HE Jingzhe, XU Minggang*

(National Engineering Laboratory for Improving Quality of Arable Land, Institute of Agricultural Resources and Regional Planning, Chinese Academy of Agricultural Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: The competition adsorption isotherms and kinetics of antimony (Sb) and phosphorus (P) on bentonite and kaolinite were investigated by bath methods; the effects of pH on their competition adsorption were also studied. The results showed that the adsorption of Sb and P was fitted to Langmuir or Freundlich equation ($R^2=0.945\ 0 - 0.998\ 3$, $P<0.000\ 1$), and strong competition adsorption occurred between them, where P decreased greatly Sb maximum adsorption capacity (Q_{\max}) from 0.86 and 10.21 mmol/kg (first Sb after P addition) to 0.64 and 2.61 mmol/kg (first P after Sb addition), respectively; while Sb markedly reduced P affinity constant (K) from 1.47 and 7.47 L/mmol (first P after Sb addition) to 0.68 and 2.34 L/mmol (first Sb after P addition), respectively. The competition adsorption of Sb and P depended strongly on solution pH where the adsorption generally decreased significantly with the increase of pH. The adsorption by bentonite was more dependent on pH than one by kaolinite, resulted in more electrostatic adsorption on the former and more specific adsorption on the latter, respectively. The competition adsorption of Sb and P could fit well pseudo second-order kinetic equation ($R^2>0.994$, $P<0.000\ 1$), where P adsorption on kaolinite was stronger and rapider ($q_e=0.66$ mmol/kg, $k_2=0.591$ kg/(mmol·min)) than that on bentonite ($q_e=0.36$ mmol/kg, $k_2=0.0646$ kg/(mmol·min)); Sb adsorption on the former was stronger and slower ($q_e=0.39$ mmol/kg, $k_2=0.0524$ kg/(mmol·min)) than that on the latter ($q_e=0.19$ mmol/kg, $k_2=0.0769$ kg/(mmol·min)). So, there was more Sb inhibition for P adsorption on bentonite (mainly a competition between electrostatic adsorption), and more P inhibition for Sb adsorption on kaolinite (mainly a competition between ligand adsorption).

Key words: Competition adsorption; Antimony; Phosphorus; Clay mineral; pH effect