

DOI: 10.11766/trxb201606160113

磷和柠檬酸共存对高岭石和针铁矿吸附铅的影响*

左继超^{1, 2} 胡红青^{2†} 刘永红² 朱俊² 付庆灵²

(1 江西省水土保持科学研究院, 江西省土壤侵蚀与防治重点实验室, 南昌 330029)

(2 华中农业大学资源与环境学院, 农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

摘要 通过平衡吸附试验及矿物电动电位 (Zeta 电位) 的变化分析, 研究了磷 (P) 和柠檬酸 (CA) 共存对针铁矿和高岭石吸附铅的影响。结果表明: (1) 针铁矿和高岭石对铅的吸附量随柠檬酸浓度的升高呈现“峰形”曲线变化, 铅吸附量达到峰值的柠檬酸浓度均为 0.5 mmol L^{-1} , 不同浓度磷存在下柠檬酸对矿物吸附 Pb^{2+} 量有不同程度增加。(2) 随着磷添加浓度的增加, 两种矿物对铅吸附量均呈增加趋势, 磷添加浓度分别为 1 mmol L^{-1} 和 0.6 mmol L^{-1} 时, 针铁矿和高岭石吸附铅量达到平衡; 当处理中添加不同浓度柠檬酸, 两种矿物均表现为对铅的吸附量增加, 且随着柠檬酸浓度增加促进铅吸附的作用增强, 说明在磷及试验浓度柠檬酸存在下促进了矿物对铅的吸附。(3) 高岭石体系中, 加入磷或 (和) 柠檬酸后, Zeta 电位-pH 曲线向负值方向位移, 降低程度大小顺序为 $1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ P} + 0.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CA} > 0.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CA} > 1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ P}$, 说明高岭石表面增加的负电荷也部分增加了其对铅的电性吸附; 添加磷和柠檬酸处理针铁矿的 Zeta 电位显著降低, 且随着体系 pH 的升高其 Zeta 电位没有明显变化, 表明磷和柠檬酸均主要是通过吸附到针铁矿表面而增加对铅的专性吸附。

关键词 磷; 柠檬酸; 铅; 针铁矿; 高岭石; 吸附

中图分类号 S153 **文献标识码** A

土壤中重金属通过渗漏进入地下水, 或直接被植物吸收进入食物链, 对生态环境以及人体健康构成严重威胁^[1]。由于铅中毒事件的不断发生, 有关铅污染及毒害的研究越来越受到国内外学者的重视, 对铅污染土壤的修复治理也倍受土壤与环境领域研究者的关注^[2-4]。

近年来, 根据磷与铅的相互作用原理来调控环境中铅的有效性, 采用含磷物质 (包括易溶性磷酸盐、磷肥、磷矿粉等) 来修复土壤铅污染的研究是国际上该领域的关注热点^[5-7]。磷-铅沉淀甚或矿物的生成是磷酸盐稳定铅的主要机理^[8-11]。许多研究表明, 在适当条件下磷、铅生成沉淀类物质的反应很快, Nriagu^[12] 发现, 在低浓度的磷溶液

中, 硫酸铅矿很快转化为磷氯铅矿或其矿物固溶体; Ma 等^[13] 研究也表明, 可溶性磷或磷灰石能使溶液中的铅快速沉淀为磷氯铅矿类物质。另一种机制认为, 土壤吸附磷后, 其表面化学性质发生改变, 如负电荷量增加、正电位降低^[14], 或者土壤中铁铝氧化物吸附 H_2PO_4^- 而成为新的阴离子^[15], 有利于对 Pb^{2+} 的静电吸附, 以及产生诱导吸附作用而增加对铅的吸附量^[16-17]。

植物根际是土壤与植物紧密接触的中心界面, 根际环境中普遍存在 $0.01 \sim 5 \text{ mmol L}^{-1}$ 的乙酸、酒石酸和柠檬酸等低分子量有机酸^[18]。有机酸可与重金属形成配合物而影响土壤和矿物对重金属的吸附和解吸, 研究表明, 有机酸存在时土壤对重金属

* 国家自然科学基金项目 (41371470)、国家科技支撑计划项目 (2015BAD05B02) 和江西水利科技项目 (KT201421) 资助
Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.41371470), the National Key Technology R&D Program of China (No.2015BAD05B02) and the Water Conservancy Science and Technology Projects of Jiangxi Province (No.KT201421)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: hqhu@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 左继超 (1987—), 男, 硕士, 助理工程师, 主要研究方向为土壤环境化学。E-mail: jczuo1121@163.com

收稿日期: 2016-06-16; 收到修改稿日期: 2016-09-17; 优先数字出版日期 (www.chki.net): 2016-10-31

的吸附为“峰形”曲线,即有机酸浓度低时增加土壤对重金属的吸附,而高浓度时则可与重金属络合,减少其被土壤吸附^[19-20]。一般认为,低浓度有机酸吸附在土壤表面时,可显著改变土壤表面化学性质,通过增加土壤表面净负电荷而增加静电吸附作用,以及形成“土壤-有机酸-金属离子”表面三元络合物^[21]。

可变电荷土壤吸附磷酸根及有机酸后,可显著影响其对重金属的吸持固定作用。广泛存在于土壤介质中的有机酸可活化矿质磷,同时也可与重金属成络而影响其在矿质胶体上的吸附。因此,有机酸在与磷、重金属相互作用方面具有复杂的功能,既可与重金属络合而增强重金属移动性,又可通过活化磷来增强对重金属的固定。本文通过平衡试验,研究了柠檬酸和磷共存下对针铁矿和高岭石吸附铅的影响,并通过磷和柠檬酸影响下矿物电动电位(Zeta电位)的变化分析,探讨磷和柠檬酸共存对针铁矿及高岭石吸附铅的机制;同时,为利用磷和柠檬酸共同修复铅污染土壤提供一定理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试材料

针铁矿:称取50 g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶于825 ml去离子水中,磁力搅拌器下搅匀,以 5 ml min^{-1} 速度滴入200 ml 2.5 mmol L^{-1} NaOH溶液,并调节最终pH为12。在 60°C 水浴下老化48 h,将得到的沉淀用超纯水洗至电导率 $< 5 \mu\text{S cm}^{-1}$,并用无水乙醇洗两次, 60°C 烘干,过60目筛,保存备用。合成样品经X-射线衍射分析鉴定(图1a),证实为针铁矿。

高岭石:购买于Sigma-Aldrich公司,样品经X-射线衍射分析鉴定(图1b),不含其他杂质。

供试试剂:一水合柠檬酸(文中用CA表示),磷酸二氢钾(文中用P表示),硝酸铅,均为分析纯。

1.2 柠檬酸存在下矿物对铅的吸附试验

称取0.1 g矿物于系列50 ml塑料离心管中,

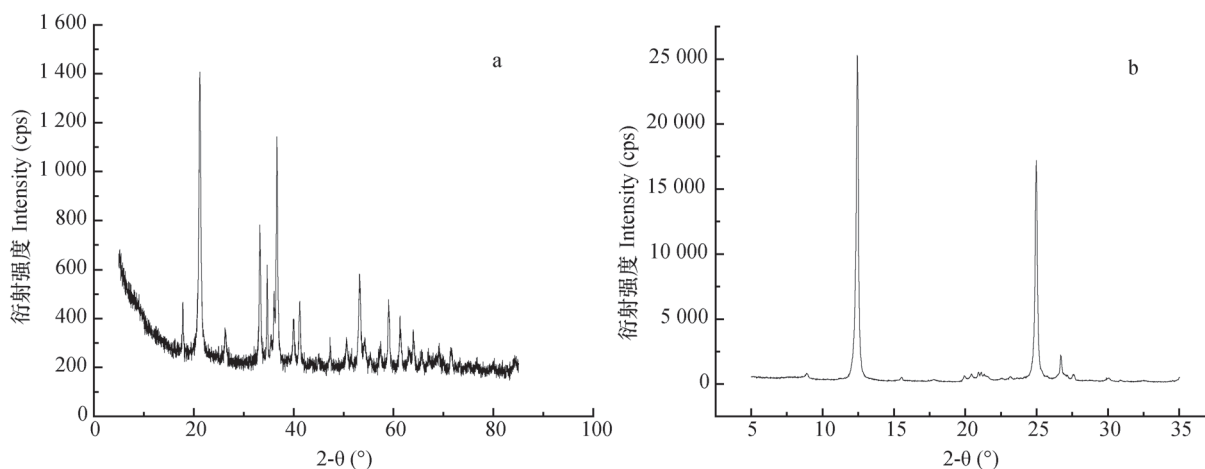


图1 针铁矿(a)及高岭石(b)的X射线衍射分析图谱

Fig. 1 XRD patterns of goethite (a) and kaolinite (b)

分别加入5 ml系列柠檬酸溶液($0 \sim 30 \text{ mmol L}^{-1}$)和5 ml磷酸二氢钾溶液($0, 0.3, 1.2$ 和 3.0 mmol L^{-1}),振荡2 h,加入5 ml $300 \text{ mg L}^{-1} \text{Pb}^{2+}$ 溶液,使最终 Pb^{2+} 浓度为 100 mg L^{-1} ,磷浓度为 $0.1, 0.4$ 和 1.0 mmol L^{-1} ,柠檬酸系列浓度为 $0 \sim 10 \text{ mmol L}^{-1}$,按磷浓度将4个处理分别表示为P0、P0.1、P0.4和P1.0。以上各添加液pH均以稀 HNO_3 /NaOH调节为 5.00 ± 0.02 ,在 25°C 和 225 r min^{-1} 下振荡2 h,静置

平衡22 h, 3900 r min^{-1} 离心10 min, $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤,用火焰原子吸收分光光度法测定平衡液中 Pb^{2+} 的浓度(下同)。

考虑到pH较高时可能有 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀,试验中将溶液pH调为5.0。 25°C 下 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的溶度积 K_{sp}^0 为 1.42×10^{-20} ,试验中加入的 Pb^{2+} 浓度为 $4.8 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$,得到 $[\text{Pb}^{2+}] \times [\text{OH}^-]^2 = 4.8 \times 10^{-22} < K_{\text{sp}}^0$,故加入溶液时不会

有 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 沉淀生成。磷酸铅为沉淀，但试验中加入的磷酸二氢钾在 pH 5.0 条件下，大部分以 H_2PO_4^- 存在；且在加入 Pb^{2+} 前，部分 P 已经被吸附在矿物表面，所以也不会加入溶液的过程中产生磷酸铅沉淀。下同。

1.3 磷存在下矿物对铅的吸附试验

称取 0.1 g 矿物于系列 50 ml 塑料离心管中，分别加入 5 ml 系列磷溶液 ($0 \sim 3.6 \text{ mmol L}^{-1}$) 和 5 ml 柠檬酸溶液 ($0, 0.3$ 和 1.5 mmol L^{-1})。按柠檬酸浓度将 3 个处理分别表示为 CA0、CA0.1、CA0.5，振荡 2 h，加入 5 ml $300 \text{ mg L}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ 溶液。使最终 Pb^{2+} 浓度为 100 mg L^{-1} ，柠檬酸浓度为 0.1 mmol L^{-1} 和 0.5 mmol L^{-1} ，P 系列浓度为 $0 \sim 1.2 \text{ mmol L}^{-1}$ 。在 25°C 和 225 r min^{-1} 下振荡 2 h，静置平衡 22 h， 3900 r min^{-1} 离心 10 min，过滤，测定平衡液中 Pb^{2+} 和 P 的浓度。采用 Langmuir 等温式来描述此试验平衡体系中矿物对磷的吸附过程。其方程为： $C/X = C/X_m + 1/KX_m$ 。式中， X 为磷吸附量 (mg kg^{-1})； C 为平衡液浓度 (mg L^{-1})； X_m 为最大吸附量 (mg kg^{-1})； K 是与结合能有关的常数。

1.4 磷和柠檬酸存在下矿物 Zeta 电位试验

称取 0.04 g 矿物于 250 ml 三角瓶中，分别加入 200 ml 1.0 mmol L^{-1} P 溶液、 0.5 mmol L^{-1} CA、 1.0 mmol L^{-1} P + 0.5 mmol L^{-1} CA 混合液以及 $0.01 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ 作对照，超声 1 h 后，分装在 100 ml 三角瓶中（各 30 ml），用 NaOH - HNO₃ 调节至预设 pH (2、2.5、3、4、5、6)，放置 3 d，期间控制 pH 在预设范围内，而后测定 pH (pH 计) 及 Zeta 电位 (Zeta 电位分析仪，型号：ZEN3600)。

1.5 数据处理

采用 Microsoft Office Excel 2003 进行数据处理和分析，Origin 8.0 作图。

2 结果与讨论

2.1 柠檬酸浓度变化对矿物吸附铅的影响

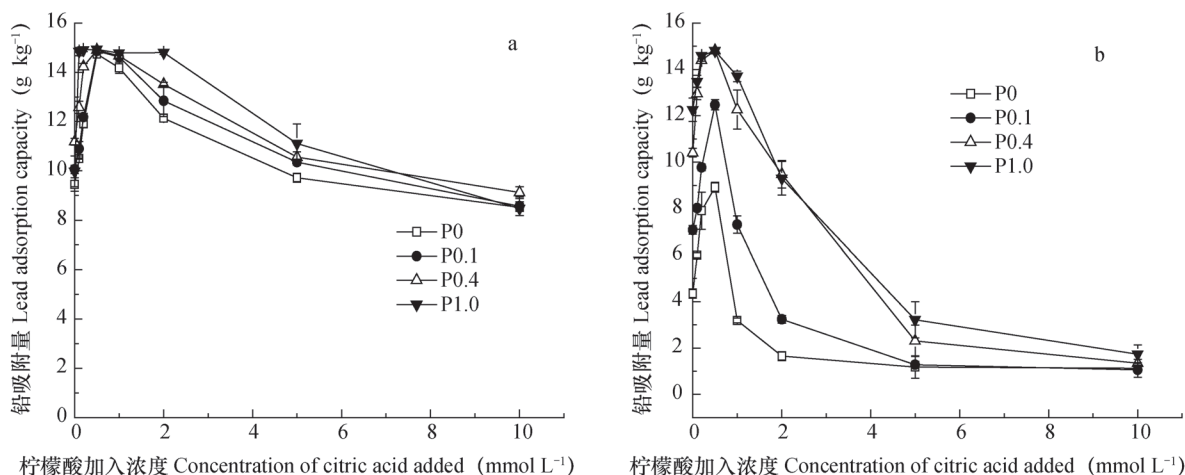
由图 2a、图 2b 可见，不加磷对照 (P0) 处理中针铁矿和高岭石对铅的吸附量随柠檬酸浓度的升高均呈现“峰形”曲线变化，有机酸在浓度低时可通过增加吸附位点而增加矿物对铅的吸附，而浓度高时则可在溶液中与铅络合，减少其被土壤

矿物吸附，这与前人的研究结果一致^[19, 21]。针铁矿和高岭石体系中，铅吸附量达到峰值的柠檬酸浓度均为 0.5 mmol L^{-1} ，吸附量峰值分别为 14.74 和 8.92 g kg^{-1} ；随着柠檬酸加入浓度继续增加，针铁矿和高岭石对铅的吸附量逐渐下降，但柠檬酸浓度分别为 $\leq 5.0 \text{ mmol L}^{-1}$ 和 $\leq 1.0 \text{ mmol L}^{-1}$ 时仍促进铅吸附，而当柠檬酸浓度高于此值时，则逐渐表现为抑制矿物对铅的吸附，且抑制作用随柠檬酸浓度的增加而增强；柠檬酸浓度分别由 5.0 和 1.0 mmol L^{-1} 增加至 10 mmol L^{-1} 时，针铁矿和高岭石对铅的吸附量降低幅度分别为 12.3% 和 64.6% 。可见柠檬酸促进或者抑制矿物铅吸附的相对“高浓度”或者“低浓度”与矿物类型有关。

矿物对 Pb^{2+} 的吸附能力与柠檬酸配体对 Pb^{2+} 的络合作用间竞争导致了这一结果^[22]。柠檬酸浓度低时，其大部分被矿物表面所吸附，溶液中残留量较少，使得柠檬酸与 Pb^{2+} 的配合作用及对矿物表面吸附位点的竞争力较弱；另一方面，矿物表面吸附的柠檬酸可以产生新的吸附位点，而且可增加矿物表面的负电荷，从而促进对 Pb^{2+} 的吸附。而随着柠檬酸浓度升高，溶液中的柠檬酸会与矿物表面竞争 Pb^{2+} ，加之液相中的柠檬酸与 Pb^{2+} 的络合作用，从而导致 Pb^{2+} 吸附量下降。

不同浓度磷存在下柠檬酸对矿物吸附 Pb^{2+} 量有明显差异。 0.1 mmol L^{-1} 磷存在时，铅吸附“峰形曲线”上移，但形状与对照 (P0) 基本相同，吸附量有所增加；P0.4、P1.0 处理对两种矿物吸附铅的“峰形曲线”形状产生明显影响，呈不同程度地宽化甚至消失，与对照及 P0.1 处理相比，显著增加了对 Pb^{2+} 的吸附量，且磷浓度越高，促进 Pb^{2+} 吸附的效应越强，其中，供试磷浓度为 1.0 mmol L^{-1} 的处理对铅吸附促进作用最强。说明 P0.4 和 P1.0 时与柠檬酸竞争吸附位点的能力强，吸附在矿物表面上，增加对铅的专性吸附量，而随着柠檬酸浓度增加，又抑制了磷的吸附并导致铅吸附量渐减。

磷对针铁矿表面的吸附位点有很高的亲和力，吸附后会改变矿物表面的性质；每吸附一个 H_2PO_4^- 就会释放一个 OH^- ，促使矿物表面的负电荷量增加或溶液的 pH 升高，从而增加对铅的吸附量^[23]。值得注意的是，P0.4 和 P1.0 处理中，显著改变了“峰形”曲线形状，在相对“低浓度”柠檬酸存在时显著增加了矿物对铅的吸附量，可能是由于矿物表面吸附的阴离子对铅的专性吸附，或者有磷-铅类物



注: P0、P0.1、P0.4、P1.0 分别表示加入矿物体系中的初始磷浓度为 0、0.1、0.4 和 1.0 mmol L⁻¹ Note: P0, P0.1, P0.4, and P1.0 represent that initial phosphorus concentration were 0, 0.1, 0.4, and 1.0 mmol L⁻¹, respectively

图2 柠檬酸浓度对针铁矿 (a) 和高岭石 (b) 吸附铅的影响

Fig. 2 Pb adsorption by goethite (a) and kaolinite (b) as affected by concentration of citric acid added

质的生成^[24]。

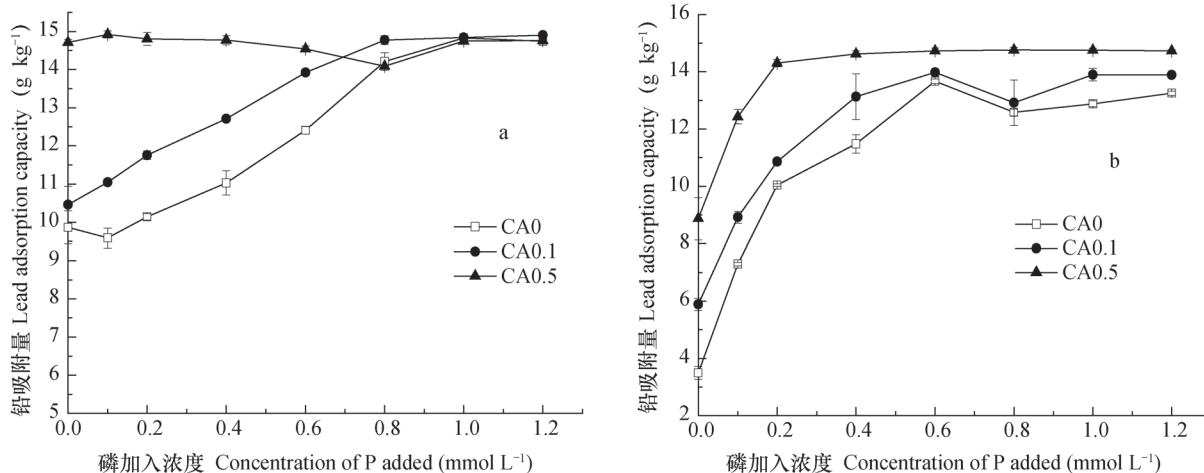
2.2 磷浓度变化对矿物吸附铅的影响

图3a、图3b分别为磷浓度变化对针铁矿和高岭石吸附铅的影响。如图所示,对照处理中(无柠檬酸),随着磷加入浓度增加,两种矿物对铅吸附量均增加,其中针铁矿对铅吸附量增加速率平缓,磷浓度为1.0 mmol L⁻¹时达到平衡;高岭石吸附铅量随磷浓度变化大致分为急骤上升和缓慢变化两个阶段,磷浓度为0.6 mmol L⁻¹时,铅吸附量即趋于平衡。当处理中添加不同浓度的柠檬酸时,两种矿物对铅吸附量有明显变化。添加不同浓度柠檬酸处理

中,两种矿物均表现为对铅的吸附量增加,且随着柠檬酸浓度增加促进铅吸附的作用增强,即在磷及试验柠檬酸浓度下促进了矿物对铅的吸附。

有学者指出,结合能较高的固相位点会优先发生吸附作用^[25]。由于柠檬酸和磷在针铁矿和高岭石表面的吸附亲和力不同,从而通过改变矿物表面的化学性质,增加或者降低其与铅的结合能力。因而,柠檬酸在两种矿物中对铅的吸附量影响不一致,0.5 mmol L⁻¹柠檬酸对两种矿物而言为“相对低浓度”,表现为促进铅的吸附。

表1为高岭石体系中不同浓度柠檬酸存在下磷



注: CA0、CA0.1、CA0.5 分别表示加入矿物体系中的初始柠檬酸浓度为 0、0.1 和 0.5 mmol L⁻¹ Note: CA0, CA0.1 and CA0.5 represent that initial citric acid concentration were 0, 0.1 and 0.5 mmol L⁻¹, respectively

图3 磷浓度对针铁矿 (a) 和高岭石 (b) 吸附铅的影响

Fig. 3 Pb adsorption by goethite (a) and kaolinite (b) as affected by concentration of P added

吸附等温线的Langmuir 模型拟合参数。可见，几种处理的实验体系中高岭石对磷的吸附量曲线均可用Langmuir方程拟合，决定系数 R^2 为0.58 ~ 0.89。添加柠檬酸的两个处理CA0.1、CA0.5与对照CA0相比，其最大吸附量 X_m 明显增加，增加幅度分别为4.3%和23.2%，说明供试浓度下柠檬酸促进高岭石对铅吸附的同时也增加了其对磷的吸附量。 K 值与矿物对磷的亲合力有关，越大表明磷与矿物结合越牢固，吸附的磷越难释放^[17, 26]。对照中， K 值为1.41，而随着柠檬酸浓度由0增加至0.5 mmol L⁻¹， K 值由1.41增加至3.19，说明柠檬酸浓度的提高不仅增加了高岭石对磷的吸附量，同时还增加了其对磷的亲合力^[17]。由于针铁矿对磷的吸附量较大，未能检测出上清液中的磷，因此不作分析。

表1 高岭石体系中不同浓度柠檬酸存在下磷吸附等温线的Langmuir 模型拟合参数

Table 1 Fitting parameters of the Langmuir model for P adsorption isotherm of kaolinite as affected by concentrations of citric acid added

矿物种类 Type of mineral	柠檬酸加入浓度 Concentration of citric acid added (mmol L ⁻¹)	Langmuir方程 Langmuir equation	X_m (mg kg ⁻¹)	K	R^2
高岭石 Kaolinite	0	$C/X=7.148\ 0 \times 10^{-4} \times C+5.069\ 5 \times 10^{-4}$	1 395	1.41	0.801 8
	0.1	$C/X=6.877\ 6 \times 10^{-4} \times C+1.905\ 1 \times 10^{-4}$	1 454	3.61	0.898 0
	0.5	$C/X=5.820\ 7 \times 10^{-4} \times C+1.824\ 7 \times 10^{-4}$	1 718	3.19	0.575 7

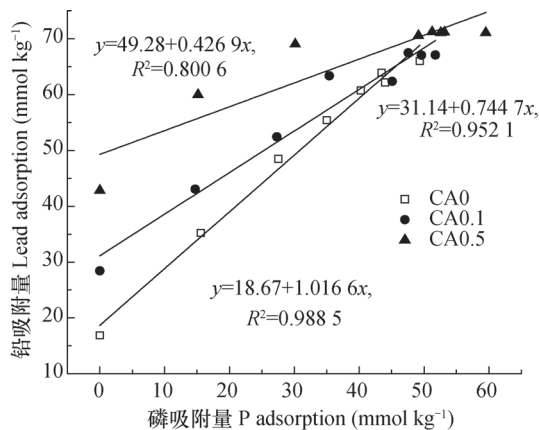


图4 高岭石中磷吸附量与铅吸附量相关关系

Fig. 4 Correlation of P adsorption amounts and Pb adsorption amounts by kaolinite

2.3 磷和柠檬酸对矿物Zeta电位的影响

Zeta电位与矿物颗粒表面的电荷状况密切相关^[27]。图5为不同处理下针铁矿和高岭石表面Zeta电位的变化。可以看出，四种处理中的Zeta电

进一步对磷与铅的吸附量进行相关性分析(图4)发现，几种处理体系中高岭石对铅的吸附量与磷的吸附量均呈线性正相关($R^2 \geq 0.80$)。矿物表面吸附磷酸根后表面负电荷量增加，有利于铅的静电吸附，另一方面，磷酸根在矿物表面和 Pb^{2+} 之间起桥接作用，产生S-L- M^{n+} 形式的吸附(S为矿物表面，L为专性吸附的 PO_4^{3-} ， M^{n+} 为金属离子)，从而产生更强烈的专性吸附位点，增加了对 Pb^{2+} 的吸附^[23]。因而磷和供试浓度的柠檬酸促进了高岭石对铅的吸附，铅吸附在矿物表面后，产生诱导吸附作用而增加对磷的吸附量，磷的吸附又促进溶液中铅的进一步吸附，从而再增加磷的吸附量。这种协同吸附作用使得磷、铅在矿物表面大量富集，形成一定的稳定互作，大大增加了磷和铅的吸附量^[24]。

位均随pH升高而降低；pH升高，矿物表面的羟基发生去质子化作用，导致正电荷减少，负电荷增加^[27]，Zeta电位下降。

高岭石中，加入磷或(和)柠檬酸后，均使其Zeta电位-pH曲线向负值方向位移，降低程度由大而小顺序为1.0 mmol L⁻¹ P +0.5 mmol L⁻¹ CA > 0.5 mmol L⁻¹ CA > 1.0 mmol L⁻¹ P。添加磷和柠檬酸处理的高岭石体系Zeta电位表现出不同程度的降低，表明其表面负电性增加，对阳离子的静电吸附作用增强，说明在磷和柠檬酸增加高岭石吸附铅的过程中，电性吸附也起到了一定作用。因此，磷和柠檬酸均主要是通过吸附到高岭石表面产生专性吸附位点，从而增加对 Pb^{2+} 的专性吸附，同时，其增加矿物表面的负电荷也部分增加了对铅的电性吸附。

针铁矿体系中，对照处理的零电荷点PZC在8.5左右，与相关文献报道一致^[28]。添加磷和柠檬酸处理针铁矿的Zeta电位显著降低，且随着体系pH的升高其Zeta电位没有明显变化，这表明针铁矿表

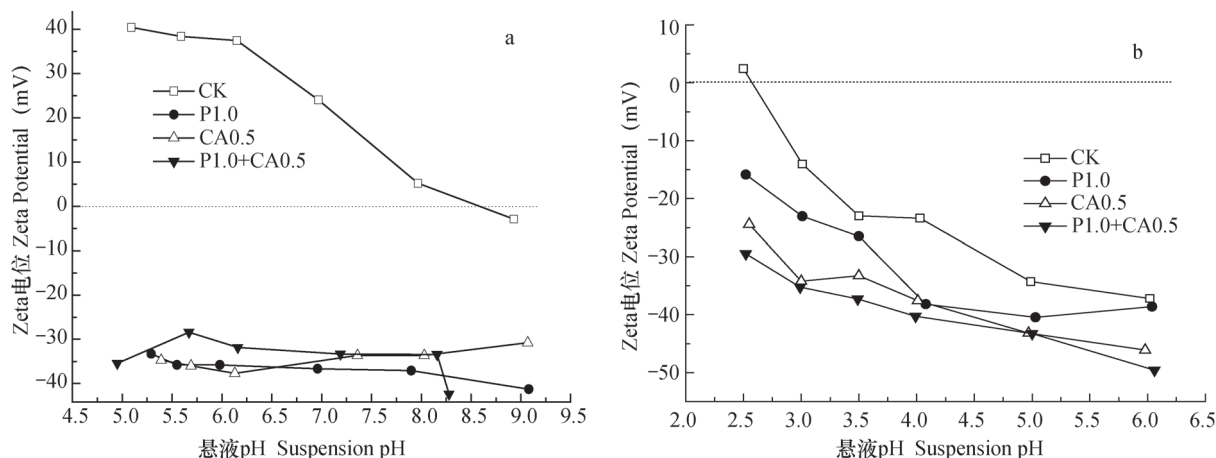


图5 磷和柠檬酸对针铁矿 (a) 和高岭石 (b) Zeta电位的影响

Fig. 5 Effect of P and citric acid on Zeta potential of goethite (a) and kaolinite (b)

面负电荷来源于磷酸根离子和柠檬酸根离子的吸附作用。大量的磷酸根吸附在针铁矿表面, 与其表面的-OH发生交换作用, 导致磷酸根离子在针铁矿表面富集, 促使其表面PZC下降, 负电荷增加^[29], 从而增加对铅的吸附量。有研究表明^[30], 随着磷吸附量的增加, 针铁矿表面Zeta电位下降, 而磷覆盖量达到一定程度时, Zeta电位则变化不大。这说明, 磷在针铁矿表面达到一定吸附量时, 将被包被在针铁矿表面形成Fe-P沉淀, 不再改变其表面电荷。因此在磷浓度高时, 可能通过协同吸附作用而形成磷-铅共沉淀。在柠檬酸量高时, 与磷类似, 可以形成柠檬酸络合物覆盖在表面, 使Zeta电位不随pH而变化。柠檬酸与针铁矿表面有较强的亲和力, 同时又与铅离子有很强的络合作用, 这样在矿物与铅离子间起了桥接作用, 从而增加了对铅的专性吸附。

3 结论

针铁矿和高岭石对铅的吸附量随柠檬酸浓度的升高均呈现“峰形”曲线变化, 可以控制体系中柠檬酸浓度来调控矿物对铅的吸附量或者磷-铅的稳定性; 磷的添加均促进两种矿物对铅的吸附量。柠檬酸在针铁矿与铅离子间起桥接作用, 增加对铅的专性吸附, 磷与铅在针铁矿表面可能通过协同吸附而产生表面共沉淀, 是其促进矿物吸附铅的主要机制; 磷和柠檬酸均主要是通过吸附到高岭石表面产生专性吸附位点, 从而增加对Pb²⁺的专性吸附, 同时, 电性吸附也起到了一定作用。

参考文献

- [1] 李志博, 骆永明, 宋静, 等. 土壤环境质量指导值与标准研究. II 污染土壤的健康风险评估. 土壤学报, 2006, 43 (1): 142—151
Li Z B, Luo Y M, Song J, et al. Study on soil environmental quality guidelines and standards II. Health risk assessment of polluted soils (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43 (1): 142—151
- [2] Melamed R, Cao X, Chen M, et al. Field assessment of lead immobilization in a contaminated soil after phosphate application. *Science of the Total Environment*, 2003, 305 (1/3): 117—127
- [3] 陈世宝, 朱永官, 马义兵. 不同磷处理对污染土壤中有价态铅及磷迁移的影响. 环境科学学报, 2006, 26 (7): 1140—1144
Chen S B, Zhu Y G, Ma Y B. Effects of phosphate amendments on Pb extractability and movement of phosphate in contaminated soil (In Chinese). *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26 (7): 1140—1144
- [4] 王英辉, 伍乃东. 铅污染土壤的植物修复技术研究. 中国土壤与肥料, 2007 (5): 6—10
Wang Y H, Wu N D. Recovery the soil polluted by Pb applying phytoremediation technology (In Chinese). *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2007 (5): 6—10
- [5] Raicevic S, Kaludjerovic R T, Zouboulis A I. In situ stabilization of toxic metals in polluted soils using phosphates: Theoretical prediction and experimental verification. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 117 (1): 41—53
- [6] Sneddon I R, Orueetxebarria M, Hodson M E, et al.

- Use of bone meal amendments to immobilise Pb, Zn and Cd in soil: A leaching column study. *Environmental Pollution*, 2006, 144 (3): 816—825
- [7] Spuller C, Weigand H, Marb C. Trace metal stabilisation in a shooting range soil: Mobility and phytotoxicity. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 141 (2): 378—387
- [8] Laperche V, Traina S J, Gaddam P, et al. Chemical and mineralogical characterizations of Pb in a contaminated soil: Reactions with synthetic apatite. *Environmental Science & Technology*, 1996, 30 (11): 3321—3326
- [9] Raicevic S, Perovic V, Zouboulis A I. Theoretical assessment of phosphate amendments for stabilization of (Pb+Zn) in polluted soil. *Waste Management*, 2009, 29 (5): 1779—1784
- [10] Ruby M V, Davis A, Nicholson A. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead. *Environmental Science and Technology*, 1994, 28 (4): 646—654
- [11] Zhang P, Ryan J A. Formation of chloropyromorphite from galena (PbS) in the presence of hydroxyapatite. *Environmental Science & Technology*, 1999, 33 (4): 618—624
- [12] Nriagu J O. Lead orthophosphates—IV Formation and stability in the environment. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1974, 38 (6): 887—898
- [13] Ma Q Y, Traina S J, Logan T J, et al. In situ lead immobilization by apatite. *Environmental Science & Technology*, 1993, 27 (9): 1803—1810
- [14] 李成保, 季国亮. 恒电荷土壤和可变电荷土壤动电性质的研究 II. 阴离子吸附和pH的影响. *土壤学报*, 2000, 37 (1): 62—68
- Li C B, Ji G L. Studies on electrokinetic properties of charge soils and variable charge soils II. Effect of anion adsorption and pH (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2000, 37 (1): 62—68
- [15] Krishnamurti G, Huang P, Kozak L. Sorption and desorption kinetics of cadmium from soils: Influence of phosphate. *Soil Science*, 1999, 164 (12): 888—898
- [16] 陈苗苗, 张桂银, 徐明岗, 等. 不同磷酸盐下红壤对镉离子的吸附-解吸特征. *农业环境科学学报*, 2009, 28 (8): 1578—1584
- Chen M M, Zhang G Y, Xu M G, et al. Effect of different phosphate on adsorption-desorption of cadmium in red soil (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28 (8): 1578—1584
- [17] 王艳玲, 朱红霞, 王琳, 等. 有机酸对红壤磷素吸附特性的影响. *土壤通报*, 2011, 42 (3): 685—691
- Wang Y L, Zhu H X, Wang L, et al. Effect of organic acids on phosphorus adsorption characteristic in red soil (In Chinese). *Chinese Journal of Soil Science*, 2011, 42 (3): 685—691
- [18] Ash C, Tejnecký V, Borůvka L, et al. Different low-molecular-mass organic acids specifically control leaching of arsenic and lead from contaminated soil. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2016, 187: 18—30
- [19] Hu H Q, Liu H L, He J Z, et al. Effect of selected organic acids on cadmium sorption by variable-and permanent-charge soils. *Pedosphere*, 2007, 17 (1): 117—123
- [20] 张桂银, 董元彦, 李学垣, 等. 有机酸对几种土壤胶体吸附解吸镉离子的影响. *土壤学报*, 2004, 41 (4): 558—563
- Zhang G Y, Dong Y Y, Li X Y, et al. Sorption-desorption of Cd²⁺ ion in several soil colloid in the presence of oxalic acid and citric acid (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2004, 41 (4): 558—563
- [21] 黄丽, 王茹, 胡红青, 等. 有机酸对针铁矿和膨润土吸附 Cd²⁺、Pb²⁺的影响. *土壤学报*, 2006, 43 (1): 98—103
- Huang L, Wang R, Hu H Q, et al. Effects of organic acids on adsorption of Pb²⁺ and Cd²⁺ by goethite and bentonite (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43 (1): 98—103
- [22] Fan T T, Wang Y J, Li C B, et al. Effects of soil organic matter on sorption of metal ions on soil clay particles. *Soil Science Society of America Journal*, 2015, 79 (3): 794—802
- [23] 许海波, 赵道远, 刘培亚, 等. 磷酸盐对水稻土团聚体不同类型重金属镉、铬(VI)吸附的影响. *生态环境学报*, 2013, 22 (5): 857—862
- Xu H B, Zhao D Y, Liu P Y, et al. Effect of phosphate on the kinetic of the adsorption of different types of heavy metal: Cadmium and chromium by aggregates in paddy soil (In Chinese). *Ecology and Environmental Sciences*, 2013, 22 (5): 857—862
- [24] 左继超, 苏小娟, 胡红青, 等. 磷-铅-柠檬酸在红壤胶体上相互作用机理初探. *土壤学报*, 2014, 51 (1): 126—132
- Zuo J C, Su X J, Hu H Q, et al. Preliminary research on mechanism of phosphorus, lead and citric acid interaction in red soil colloid (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2014, 51 (1): 126—132
- [25] Tiberg C, Sjöstedt C, Persson I, et al. Phosphate effects on copper (II) and lead (II) sorption to ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2013, 120: 140—157

- [26] Olgun A, Atar N, Wang S. Batch and column studies of phosphate and nitrate adsorption on waste solids containing boron impurity. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 222: 108—119
- [27] 徐仁扣, 肖双成. 氧化铁的存在方式对土壤和黏土矿物胶体电动电位的影响. *土壤学报*, 2009, 46 (5) : 945—947
Xu R K, Xiao S C. Effect of the existing type of iron oxides on zeta potential of a soil and minerals (In Chinese). *Acta Pedologica Sinica*, 2009, 46 (5) : 945—947
- [28] 钟来元, 沐杨昌, 杨杰文. 不同尺寸纳米针铁矿表面性质及其对 Cr (VI) 吸附量的比较. *农业环境科学学报*, 2015, 34 (11) : 2120—2125
Zhong L Y, Mu Y C, Yang J W. Surface properties and Cr (VI) adsorption of nano-goethite of different sizes (In Chinese). *Journal of Agro-Environment Science*, 2015, 34 (11) : 2120—2125
- [29] 赵越, 梁新强, 傅朝栋, 等. 土壤胶体磷活化迁移的影响因素及分析技术. *应用生态学报*, 2015, 26 (4) : 1271—1278
Zhao Y, Liang X Q, Fu C D, et al. Factors affecting activation and transference of soil colloidal phosphorus and related analysis technologies (In Chinese). *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2015, 26 (4) : 1271—1278
- [30] Li L, Stanforth R. Distinguishing adsorption and surface precipitation of phosphate on goethite (α -FeOOH). *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 230 (1) : 12—21

Effects of Phosphorus and Citric Acid on Pb^{2+} Adsorption by Kaolinite and Goethite

ZUO Jichao^{1, 2} HU Hongqing^{2*} LIU Yonghong² ZHU Jun² FU Qingling²

(1 Jiangxi Provincial Key Laboratory of Soil Erosion and Prevention, Jiangxi Institute of Soil and Water Conservation, Nanchang 330029, China)

(2 Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture, College of Resource and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract Effects of phosphorus (P) and citric acid (CA) on Pb^{2+} adsorption by goethite and kaolinite were studied through a batch isothermal equilibrium experiment and Zeta potential analysis. Results show that the Pb^{2+} adsorption by goethite and kaolinite rose with rising citric acid concentration and peaked when citric acid concentration reached 0.5 mmol L^{-1} . The effect of citric acid was enhanced to a varying extent by the presence of phosphorous regardless of concentration. With rising P concentration, Pb sorption by the two minerals increased and leveled off when P concentration reached 1 mmol L^{-1} and 0.6 mmol L^{-1} for goethite and kaolinite, respectively. When citric acid was spiked in addition to phosphorus, Pb sorption by the two minerals increased with rising citric acid concentration added, which indicates that phosphorous and citric acid would jointly enhance lead sorption by the minerals. In the kaolinite system, the addition of phosphorous and/or citric acid moved the Zeta potential-pH curve towards negative, displaying an order of $1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ P} + 0.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CA} > 0.5 \text{ mmol L}^{-1} \text{ CA} > 1.0 \text{ mmol L}^{-1} \text{ P}$, in terms of intensity of the effect, which indicates that the increased negative charges on the surface of kaolinite are responsible partially for the increased electrostatic adsorption of Pb^{2+} . Both P and citric acid decreased Zeta potential of goethite significantly, and Zeta potential did not vary much with rising pH, which indicates that both phosphorous and citric acid increase specific adsorption Pb mainly by getting adsorbed on the surface of goethite.

Key words Phosphorus; Citric acid; Lead; Goethite; Kaolinite; Adsorption

(责任编辑: 卢 萍)