

李敏, 朱润良, 葛飞, 等. 2013. 磷酸根和镉离子在羟基铁改性膨润土表面的协同吸附机制研究[J]. 环境科学学报, 33(12): 3205-3210

Li M, Zhu R L, Ge F, et al. 2013. Synergistic adsorption of cadmium and phosphate on hydroxyl-Fe-bentonite complex [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 33(12): 3205-3210

磷酸根和镉离子在羟基铁改性膨润土表面的协同吸附机制研究

李敏¹, 朱润良^{1,2,*}, 葛飞¹, 许银¹, 刘兴旺¹, 刘云¹, 赵紫君¹

1. 湘潭大学环境工程系, 湘潭 411105

2. 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640

收稿日期: 2013-04-06

修回日期: 2013-05-22

录用日期: 2013-05-28

摘要: 聚合羟基金属-粘土矿物复合物广泛存在于自然环境中,对重金属阳离子和含氧酸根阴离子均有很好的吸附能力,因此对这些化合物的环境迁移过程及污染控制具有重要影响. 研究采用 FeCl₃ 和 Na₂CO₃ 共同改性膨润土,制备了羟基铁-膨润土复合物(HyFe-Bent). XRD 和孔结构分析结果发现,HyFe-Bent 的 d_{001} 由原土的 1.52 nm 增加到 1.81 nm,比表面积由原土的 52.2 m²·g⁻¹ 增大到 108.4 m²·g⁻¹. 将 HyFe-Bent 用于同时吸附水中磷酸根(P)和镉离子(Cd),结果表明,在实验条件下 P 和 Cd 在 HyFe-Bent 上表现出明显的协同吸附效应,溶液 pH 升高可促进 Cd 的吸附但降低 P 的吸附. 此外研究了 P 和 Cd 吸附次序对它们吸附性能的影响: 在先吸附 P 的体系中两种物质的吸附性能与同时吸附体系相当,而在先吸附 Cd 的体系中吸附性能则明显低于同时吸附体系. 由此提出 P 和 Cd 协同吸附的原理是多种吸附机制共存: 除了配体交换和离子交换作用,它们在 HyFe-Bent 表面还发生了表面沉淀作用,可能形成了 Fe-P-Cd 三元络合物. 论文研究结果可为了解重金属和含氧酸根复合体系的环境行为及污染控制提供新信息.

关键词: 羟基铁改性膨润土; 重金属; 磷酸根; 吸附; 表面沉淀

文章编号: 0253-2468(2013)12-3205-06

中图分类号: X703

文献标识码: A

Synergistic adsorption of cadmium and phosphate on hydroxyl-Fe-bentonite complex

LI Min¹, ZHU Runliang^{1,2,*}, GE Fei¹, XU Yin¹, LIU Xingwang¹, LIU Yun¹, ZHAO Zijun¹

1. Department of Environmental Science and Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105

2. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640

Received 6 April 2013;

received in revised form 22 May 2013;

accepted 28 May 2013

Abstract: Hydroxyl-metal-clay complexes are ubiquitous in the nature and they have high adsorption capacity towards heavy metal cations and oxy-anions. Therefore, they can significantly influence the environmental transport and pollution control of the above contaminants. In this work, hydroxyl-ferric-Bentonite complex (HyFe-Bent) was synthesized by modifying bentonite with FeCl₃ and Na₂CO₃. XRD characterization results showed that the basal spacing of HyFe-Bent was larger than that of the original bentonite (1.81 nm vs 1.52 nm). Pore structure analysis results showed that BET surface area of HyFe-Bent was also about twice that of the original bentonite (108.4 m²·g⁻¹ vs 52.2 m²·g⁻¹). The results of simultaneous adsorption experiments indicated that cadmium cation (Cd) and phosphate (P) could be synergistically adsorbed on HyFe-Bent. On the other hand, the results of sequential adsorption experiments showed that the adsorption capacities of Cd and P could be significantly influenced by their adsorption orders. If P was adsorbed before Cd, both their adsorption capacities were comparable to those obtained from the simultaneous adsorption experiment. However, if Cd was adsorbed before P, their adsorption capacities would decrease evidently. With increasing solution pH from 3 to 6, the adsorption capacity of Cd increased accordingly while that of P decreased. We propose that, apart from the ligand exchange and ion exchange adsorption mechanism, Cd and P may form Fe-P-Cd complex on the surface of HyFe-Bent, which can significantly enhance the adsorption capacity of Cd and P on HyFe-Bent.

Keywords: hydroxyl-Fe bentonite; heavy metal; phosphate; adsorption; surface precipitation

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 21177104); 中国科学院百人计划项目(No. KZZD-EW-TZ-10)

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21177104) and the "One Hundred Person Project" of the Chinese Academy of Sciences(No. KZZD-EW-TZ-10)

作者简介: 李敏(1988—),女, E-mail: liminmin1115@163.com; * 通讯作者(责任作者) E-mail: zhurunliang@gmail.com

Biography: LI Min(1988—), female, E-mail: liminmin1115@163.com; * Corresponding author E-mail: zhurunliang@gmail.com

1 引言(Introduction)

聚合羟基金属-粘土矿物复合物广泛存在于土壤、底泥沉积物等环境介质中,其表面的羟基基团具有很强的表/界面反应活性,对重金属阳离子和含氧酸根阴离子均有很好的亲和能力,是一类重要的天然吸附剂,对重金属和含氧酸根的环境迁移过程具有重要影响(Saha *et al.*, 2002; 王雪莲等, 2004). 另一方面,研究者也直接用聚合羟基金属改性粘土矿物,制备的复合产物被用作重金属和含氧酸根的污染控制材料(Yan *et al.*, 2010; 刘云等, 2005; Zhu *et al.*, 2009). 显然,探明聚合羟基金属-粘土矿物复合物对重金属和含氧酸根的吸附特征对于了解污染物的环境迁移特征、提高污染控制效率具有重要意义.

已有研究指出,聚合羟基金属-粘土矿物复合物对重金属阳离子的吸附机制主要是离子交换作用,即重金属阳离子与复合物表面羟基上的氢原子发生交换作用,重金属阳离子被吸附的同时氢原子以离子形式被交换出来(Saha *et al.*, 2001). 类似的,复合物对含氧酸根阴离子的主要吸附机制被认为是配体交换作用,即含氧酸根阴离子被吸附的同时复合物表面的羟基基团以氢氧根离子形式脱附下来(Kasama *et al.*, 2004; Shin *et al.*, 2004). 也有研究指出,金属离子可以从固相中溶解出来,并与含氧酸根阴离子在复合物表面发生沉淀作用,进而将含氧酸根阴离子去除(Zhao *et al.*, 2001). 上述吸附机制是基于对单一类型污染物的吸附研究所得;而在实际环境中往往是多种污染物共存,因此有必要研究探明重金属和含氧酸根共存条件下聚合羟基金属-粘土矿物复合物的吸附特征. 目前相关研究还鲜有报道,许多关键问题有待研究探明,例如,重金属和含氧酸根是否对复合物表面的羟基基团有竞争作用? 重金属能否与含氧酸根在复合物表面直接产生沉淀作用? 针对上述问题,本文用羟基铁改性膨润土制备了羟基铁-膨润土复合物(HyFe-Bent),以磷酸根(P)和镉离子(Cd)分别为含氧酸根和重金属阳离子代表,研究了HyFe-Bent对这两种离子的复合吸附特征.

2 材料与方法(Materials and methods)

2.1 实验材料和仪器

膨润土样品取自内蒙古的钙基膨润土,蒙脱石

纯度高于95%,阳离子交换容量(CEC)为 $1.08 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ (Zhu *et al.*, 2011),膨润土原土经粉碎后过100目筛备用. 实验所用药剂 FeCl_3 、 Na_2CO_3 、 CdCl_2 、 KH_2PO_4 均为分析纯.

主要仪器有D/Max 2550型X射线衍射仪, Shimadzu UV22450紫外可见分光光度计,NOVA 2200e比表面积分析仪,岛津AA6300原子吸收.

2.2 HyFe-Bent的制备及结构表征

常用的HyFe-Bent的制备方法分为两步(Chen *et al.*, 2007; Jiang *et al.*, 2003): 首先制备羟基铁柱撑溶液,然后在一定温度下将膨润土与之混合进行离子交换,这样的制备方法比较复杂且费时. 因此,在本研究中我们参考文献(Keren, 1980),采用相对简单的制备方法: 将一定量的膨润土加入到 FeCl_3 溶液中,控制溶液中铁离子浓度与膨润土的比例为 $10 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$,然后在 60°C 条件下磁力搅拌3 h后开始缓慢逐滴加入 Na_2CO_3 溶液,控制铁离子与碳酸根离子的摩尔比为1:1; Na_2CO_3 溶液滴加完毕后继续搅拌8 h; 将产物静置老化12 h后用去离子水抽滤洗涤3次; 将样品烘干、研磨后过200目筛,即得HyFe-Bent.

X射线衍射(XRD)分析采用干燥粉末的粉晶压片法,测试条件为: Cu-K α 辐射,管电压40 kV,管电流40 mA; 2θ 扫描范围 $1 \sim 20^\circ$ 、 $10 \sim 70^\circ$,扫描速度(2θ)为 $2^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,温度为室温(25°C).

样品孔结构分析采用高纯 N_2 为吸附介质. 样品首先在 100°C 下真空脱气12 h,然后在78K(液氮)下测定 N_2 的吸附-脱附曲线. 采用BET方法计算样品的比表面积.

2.3 吸附实验

称取0.1 g的HyFe-Bent加入到25 mL的特氟龙离心管,然后向离心管中加入一定浓度的Cd和P的混合溶液,并用HCl和NaOH溶液(均为 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)控制体系的pH值; 盖紧离心管塞(用特氟龙做垫片), 25°C 下以 $150 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡12 h(初步试验发现6 h基本可以达到吸附平衡),然后在 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下离心分离20 min; 取上清液分别用原子吸收和钼酸铵分光光度法测定Cd和P的浓度.

在考察P对Cd等温吸附线的影响时,混合液中控制P一定浓度($60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),Cd浓度介于 $50 \sim 350 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 考察Cd对P等温吸附线的影响时,控制Cd一定浓度($60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$),P浓度介于 $30 \sim 120 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 同时还考察

了溶液初始 pH 对 HyFe-Bent 吸附特征的影响, 选取的 P 和 Cd 初始浓度均为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 3 ~ 6.

作为对比, 研究中同时开展了相同条件下 HyFe-Bent 单独吸附 Cd 或 P 的实验. 此外, 研究中还开展了 HyFe-Bent 对 Cd 和 P 的先后吸附实验: 先将 HyFe-Bent 加入到含一种吸附质的溶液中, 达到吸附平衡后再加入另一种吸附质; 达到吸附平衡后离心分离, 测定上清液中两种吸附质的浓度, 其中 P 和 Cd 的初始浓度均为 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 初始 pH 为 5. 在实验中所选取的浓度和 pH 下, 溶液中 Cd 和 P 均未发生沉淀.

2.4 零电荷点的测定

称取一系列的 0.25 g 膨润土原土或 HyFe-Bent, 加入到 50 mL 浓度为 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液中, 用 HCl 和 NaOH 溶液(均为 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 调节体系的 pH 分别为 1.5 ~ 7.5; 经 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡 12 h, 测量不同体系下溶液的 pH, 记为 $\text{pH}_{0.002}$. 然后加入 1.2 mL 浓度为 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液, $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 恒温振荡 12 h, 测量溶液的 pH, 记为 $\text{pH}_{0.05}$. 以 $\text{pH}_{0.002}$ 为横坐标, $\text{pH}_{0.05} - \text{pH}_{0.002}$ (ΔpH) 为纵坐标作图, 连线与 x 轴的交点即为零电荷点.

3 结果与讨论(Results and discussion)

3.1 HyFe-Bent 的结构特征

对原土和 HyFe-Bent 进行了 XRD 扫描分析其物相, 结果如图 1 所示. 经改性后的膨润土, 其 2θ 值在 12.03° 、 38.8° 、 43.3° 、 52.9° 、 56.8° 、 65.3° 、 67.7° 出现了明显的衍射峰, 与 $\alpha\text{-FeOOH}$ 的物相较吻合. 可以说明经过本实验的改性方法, 膨润土上已经形成羟基铁.

同时还分析了 HyFe-Bent 的底面间距和比表面积, 并与膨润土原土结构进行了对比, 发现膨润土原土的底面间距为 1.52 nm, 符合含两层结构水的钙基膨润土的结构特征. HyFe-Bent 的底面间距为 1.82 nm, 表明在膨润土层间域内成功形成了羟基铁离子, 将膨润土层结构撑大, 与文献报道结果一致 (Zhu *et al.*, 2006). 同时由于羟基铁的柱撑效应, 柱撑剂之间形成了大量微孔, 因而 HyFe-Bent 的比表面积由原土的 $52.2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 增大到 $108.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

此外还对膨润土改性前后的零电荷点进行了测定, 结果如图 2 所示. 膨润土原土的零电荷点为 2.9, 而 HyFe-Bent 的零电荷点增大至 6.8, 这主要是

因为 HyFe-Bent 上形成的聚合羟基铁离子带有较多可变正电荷.

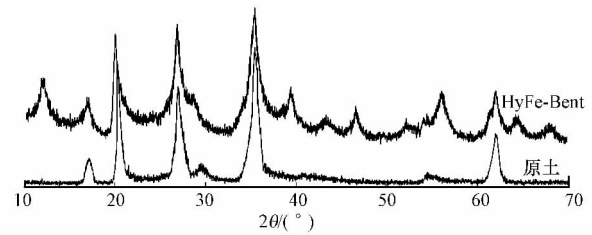


图 1 膨润土原土和 HyFe-Bent 的 XRD 图

Fig. 1 X-ray diffraction of natural bentonites and HyFe-Bent

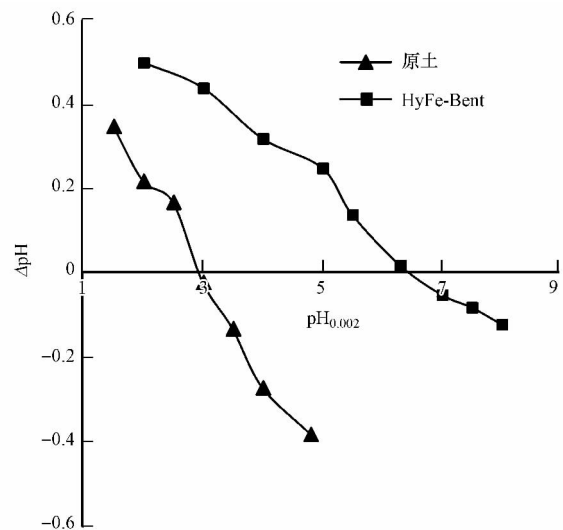


图 2 膨润土原土和 HyFe-Bent 零电荷点

Fig. 2 pH_{zpc} of natural bentonites and HyFe-Bent

3.2 HyFe-Bent 对 P 和 Cd 的吸附特征

研究考察了 HyFe-Bent 同时吸附 P 和 Cd 的特征, 并与单独吸附 P 或 Cd 的结果进行比较, 所得等温吸附曲线见图 3.

用 Langmuir 等温吸附式方程对等温吸附线进行拟合, 相应的拟合参数见表 1.

Langmuir 等温吸附式:

$$Q_e = abC_e / (1 + bC_e) \quad (1)$$

表 1 Langmuir 模型参数拟合结果

Table 1 Langmuir model constants and correlation coefficients

吸附体系	溶质	Langmuir 参数		
		a	b	R ²
单一 P	P	9.31	1.07	0.9645
60 mg·L ⁻¹ Cd + P	P	9.66	1.01	0.9403
100 mg·L ⁻¹ Cd + P	P	10.42	0.81	0.9413
单一 Cd	Cd	18.80	0.22	0.9659
60 mg·L ⁻¹ P + Cd	Cd	20.92	0.15	0.9489
100 mg·L ⁻¹ P + Cd	Cd	22.08	0.23	0.9251

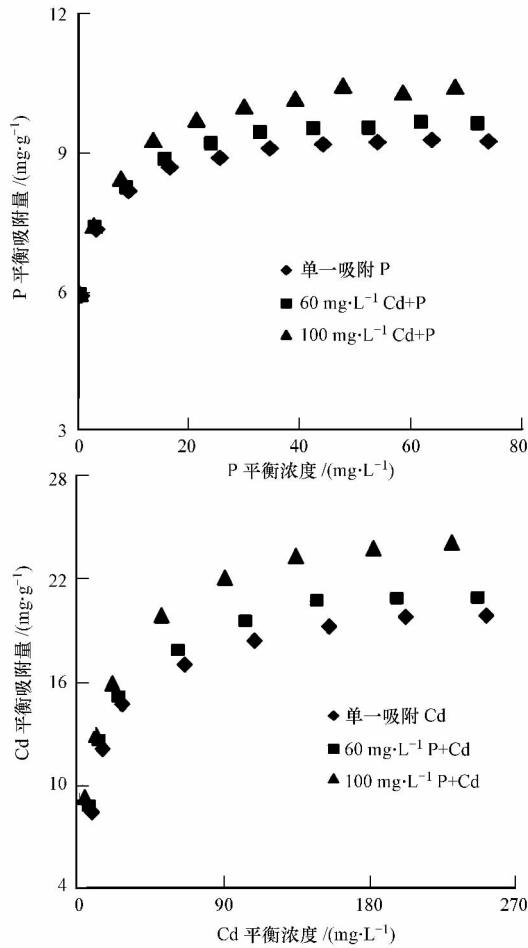


图3 HyFe-Bent 吸附 Cd 和 P 的吸附等温线

Fig. 3 Isotherms of Cd and P sorption on HyFe-Bent

从表 1 中可以看出,无论是对于单组分还是同时吸附体系中的各组分的吸附数据均可以用 Langmuir 模型很好地拟合.与单独吸附体系相比,同时吸附体系中 Cd 和 P 的吸附性能均显著增强,而且随着共存吸附质浓度的增加被考察吸附质的吸附性能相应增强,这表明 Cd 和 P 在 HyFe-Bent 上具有协同吸附效应.

随后考察了溶液 pH 对 HyFe-Bent 吸附特征的影响,并对比了同时吸附与单独吸附体系的差异,结果如图 4 所示.可见,P 的吸附性能随溶液 pH 升高而先明显下降后保持相对稳定,Cd 的吸附性能则随 pH 上升而持续增加.在实验 pH 范围内,同时吸附体系对 P 和 Cd 的吸附性能基本都优于单独吸附体系(除了在 pH = 3 条件下对 Cd 的吸附),且随着溶液 pH 的上升协同吸附效应更明显.达到吸附平衡后,单独吸附 Cd 和 P 体系的 pH 分别处于 2.5 ~ 5.5 和 3.5 ~ 6.5,而同时吸附体系平衡后的 pH 则与初始 pH 相近.

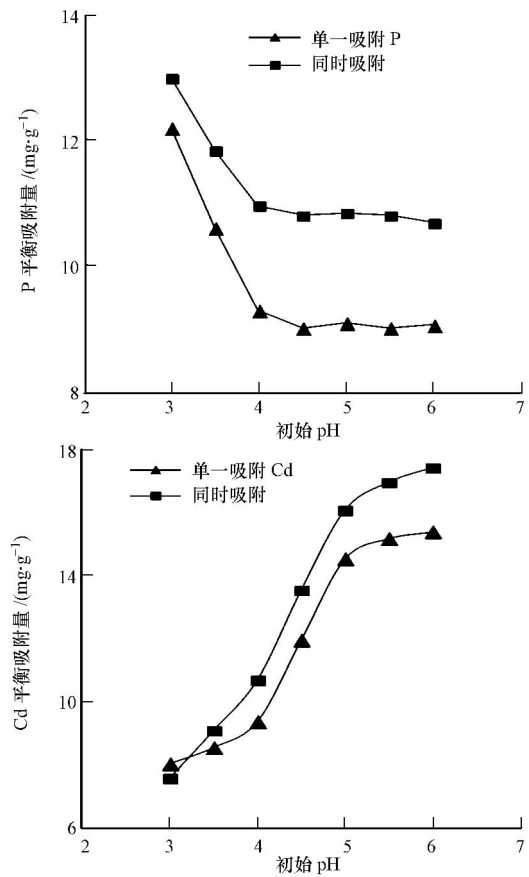


图4 初始 pH 对吸附 P 和 Cd 的影响

Fig. 4 Effect of initial pH on P and Cd adsorption on HyFe-Bent

为了进一步了解 P 和 Cd 的协同吸附机制,研究了 P 和 Cd 在 HyFe-Bent 上的先后吸附特征,并与同时吸附体系和单独吸附体系进行对比,所得结果如表 2 所示.每组数据做 3 次平行实验,经计算所有数据的相对误差均在 0.1% ~ 1.3% 之间,数据真实可信;并利用 spass 软件对结果进行方差分析与显著性分析,分析结果相应的标示于表 2 中.可以看出,P 与 Cd 吸附顺序能明显影响它们在 HyFe-Bent

表 2 吸附顺序对 HyFe-Bent 吸附 P 和 Cd 的影响

Table 2 Effect of addition order of P and Cd on their adsorption capacity on HyFe-Bent

吸附体系	Cd 吸附量/(mg·g ⁻¹)	P 吸附量/(mg·g ⁻¹)
单一吸附 P	—	9.26 ± 0.05 ^E
单一吸附 Cd	14.80 ± 0.02 ^A	—
同时吸附	16.07 ± 0.06 ^B	10.40 ± 0.06 ^F
先 Cd 后 P	15.25 ± 0.15 ^C	7.01 ± 0.09 ^G
先 P 后 Cd	16.11 ± 0.11 ^B	10.64 ± 0.14 ^F

注:不同的大写字母表示差异显著($p < 0.01$),相同大写字母表示差异不显著.

上的吸附性能. 在先吸附 Cd 后吸附 P 的体系中, Cd 的吸附量比同时吸附体系有所下降, 但仍优于单独吸附体系; 而 P 的吸附量则比同时吸附体系和单一吸附体系分别下降了 32.6% 和 24.3%. 在先吸附 Cd 后吸附 P 的体系中, 两种物质的吸附量与同时吸附体系非常接近且都优于单独吸附体系.

3.3 P 和 Cd 的协同吸附机制

上述实验结果显示 P 和 Cd 在 HyFe-Bent 上具有明显的协同吸附效应, 但相关机制有待研究探明. 前期有关磷酸根或重金属阳离子在羟基金属改性膨润土上吸附特征的研究结果表明, 羟基的配体交换和离子交换作用是它们主要的吸附机制, 即磷酸根能置换出羟基金属 (M—OH) 中的一 OH (Zhu *et al.* 2007; Masue *et al.* 2007), 重金属能置换出 M—OH 中的一 H (Janssen *et al.* 2003; 2007). 显然, 单独配体交换作用机制和离子交换作用将导致 P 和 Cd 对—OH 的竞争作用, 这无法解释实验得到的协同吸附效应, 这表明 P 和 Cd 之间还存在特殊的相互作用并导致它们在 HyFe-Bent 表面吸附能力增强. Zhao 等 (2001) 研究了磷酸根在针铁矿上的吸附特征, 他们认为磷酸盐可在针铁矿表面发生沉淀作用: 首先吸附的磷酸根和针铁矿表面的一 OH 发生配体交换作用, 并在针铁矿表面形成单齿或双齿配合物, 然后这种配合物与针铁矿中溶出的 Fe 形成三元络合物, 并进一步为磷酸根提供新的吸附位点. 根据此原理, 我们提出在 HyFe-Bent 对 P 和 Cd 的同时吸附过程中, P 和 Cd 也可能在 HyFe-Bent 上形成

表面沉淀作用: Cd 在吸附体系中一方面可能与 P 竞争羟基位点, 另一方面 Cd 也可参与三元络合物的形成.

P 和 Cd 的先后吸附实验结果为上述吸附原理提供了支持. 在先吸附 Cd 后吸附 P 的实验体系中, 由于 Cd 优先占据 HyFe-Bent 表面的大部分羟基位点, 这导致后续吸附 P 时可供利用的羟基位点非常有限, 使得 P 在 HyFe-Bent 表面的吸附能力下降, 这进一步导致表面沉淀作用减弱, 因此 P 的吸附性能明显弱于同时吸附和单独吸附体系. 而在先吸附 P 后吸附 Cd 的实验体系中, P 占据 HyFe-Bent 表面的羟基位点的同时也为 Cd 的吸附提供了新的位点, 因此整体上 P 和 Cd 的吸附均没有受到显著影响, 与同时吸附体系相当. 此外, 体系的初始 pH = 5 低于 HyFe-Bent 的零电荷点 (6.8), 因此 HyFe-Bent 在同时吸附体系中具有更强的阴离子交换性能, 使得 P 能优先占据羟基位点.

基于上述分析, 我们给出了 P 和 Cd 在 HyFe-Bent 表面协同吸附过程的示意图, 如图 5 所示. 复合体系中 P 和 Cd 在 HyFe-Bent 上的吸附主要分为以下几个步骤: ① 溶液中的 P 比 Cd 具有更强的羟基位点竞争能力, 能优先与 HyFe-Bent 表面的 Fe—OH 通过配体交换形成双齿螯合物. ② 吸附到 HyFe-Bent 上的 P 与溶液中的 Cd 形成三元络合物. ③ 三元络合物继续吸附溶液中的 P. 相对而言, 只有少量的 Cd 会通过 Fe—OH 的一 H 发生离子交换作用而被吸附到 HyFe-Bent.

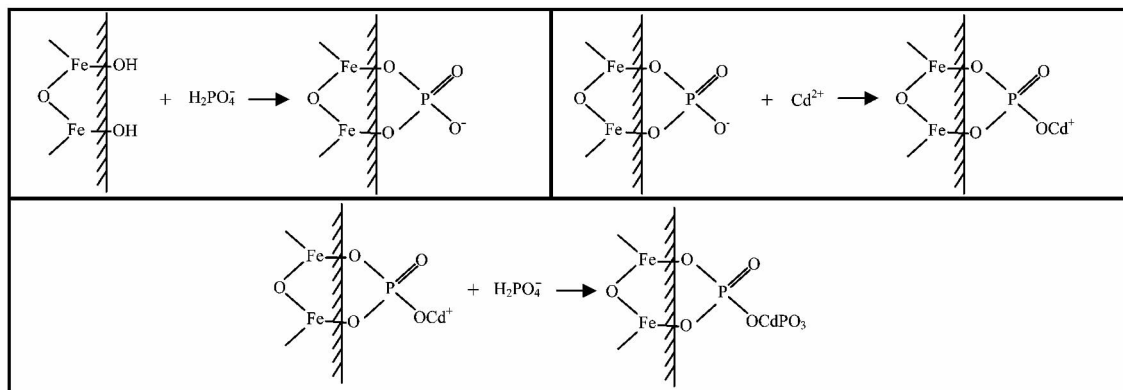


图 5 P 和 Cd 在 HyFe-Bent 上的同时吸附过程

Fig. 5 The simultaneous adsorption procedure of P and Cd on HyFe-Bent

4 结论 (Conclusions)

1) 羟基铁改性膨润土制备 HyFe-Bent 具有较大的底面间距、比表面积以及强的表面吸附性能, 对

水中共存的 Cd 和 P 具有协同吸附效应.

2) 随着 pH 的升高, HyFe-Bent 对 P 的吸附性能下降而对 Cd 吸附性能增强.

3) P 和 Cd 在 HyFe-Bent 上的吸附次序显著影

响它们的吸附性能: 在先吸附 P 的体系中两种物质的吸附性能与同时吸附体系相当,而在先吸附 Cd 的体系中它们的吸附性能则明显低于同时吸附体系.

4) P 和 Cd 协同吸附的主要原理多种吸附机制共同作用: 除了配体交换和离子交换作用,它们还在 HyFe-Bent 表面发生了表面沉淀作用,可能形成了 Fe-P-Cd 三元络合物.

责任作者简介: 朱润良(1979—),男,中国科学院广州地球化学研究所研究员. 主要从事矿物界面微观结构及环境过程的计算机模拟、新型矿物材料的研发及其应用等研究.

参考文献(References):

- Chen J X, Zhu L Z. 2007. Heterogeneous UV-Fenton catalytic degradation of dyestuff in water with hydroxyl-Fe pillared bentonite [J]. *Catalysis Today*, 126(3): 463-470
- Janssen R, Bruggenwert M, Van Riemsdijk W. 2003. Zinc ion adsorption on montmorillonite-Al hydroxide polymer systems [J]. *European Journal of Soil Science*, 54(2): 347-355
- Janssen R, Bruggenwert M, Van Riemsdijk W, et al. 2007. Lead ion adsorption on montmorillonite-Al hydroxide polymer systems [J]. *European Journal of Soil Science*, 58(5): 1136-1144
- Jiang H, Liao L B, Wang S P. 2003. Phosphate and fluoride adsorption on to hydroxy-Fe-montmorillonite complex [J]. *Geochimica*, 32(6): 573-581
- Kasama T, Watanabe Y, Yamada H, et al. 2004. Sorption of phosphates on Al-pillared smectites and mica at acidic to neutral pH [J]. *Applied Clay Science*, 25(3): 167-177
- Keren R. 1980. Effects of titration rate, pH [hydrogen-ion concentration], and drying process on cation exchange capacity reduction and aggregate size distribution of montmorillonite hydroxy-aluminum complexes [Smectites] [J]. *Journal of the Soil Science Society of America*, 44(6): 1209-1212
- 刘云, 吴平霄, 唐剑文, 等. 2005. 聚羟基铝柱撑蒙脱石吸附重金属离子实验研究 [J]. *矿物岩石*, 25(3): 122-126
- Masue Y, Loeppert R H, Kramer T A. 2007. Arsenate and arsenite adsorption and desorption behavior on coprecipitated aluminum: iron hydroxides [J]. *Environmental Science & Technology*, 41(3): 837-842
- Saha U, Taniguchi S, Sakurai K. 2001. Adsorption behavior of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 65(3): 694-703
- Saha U, Taniguchi S, Sakurai K. 2002. Simultaneous adsorption of cadmium, zinc, and lead on hydroxyaluminum- and hydroxyaluminosilicate-montmorillonite complexes [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 66(1): 117-128
- Shin E W, Han J S, Jang M, et al. 2004. Phosphate adsorption on aluminum-impregnated mesoporous silicates: surface structure and behavior of adsorbents [J]. *Environmental Science & Technology*, 38(3): 912-917
- 王雪莲, 廖立兵, 何海燕, 等. 2004. 低聚合羟基铁-蒙脱石复合体吸附铬酸根的实验研究 [J]. *矿物岩石地球化学通报*, 23(2): 118-123
- Yan L G, Xu Y Y, Yu H Q, et al. 2010. Adsorption of phosphate from aqueous solution by hydroxy-aluminum, hydroxy-iron and hydroxy-iron-aluminum pillared bentonites [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1): 244-250
- Zhao H S, Robert S. 2001. Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite [J]. *Environmental Science & Technology*, 35(24): 4753-4757
- Zhu L Z, Zhu R L. 2007. Simultaneous sorption of organic compounds and phosphate to inorganic-organic bentonites from water [J]. *Separation and Purification Technology*, 54(1): 71-76
- Zhu M X, Ding K Y, Xu S H, et al. 2009. Adsorption of phosphate on hydroxyaluminum- and hydroxyiron-montmorillonite complexes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 165(1): 645-651
- Zhu M X, Xie M, Jiang X. 2006. Interaction of fluoride with hydroxyaluminum-montmorillonite complexes and implications for fluoride-contaminated acidic soils [J]. *Applied Geochemistry*, 21(4): 675-683
- Zhu R L, Chen W X, Shapley T V, et al. 2011. Sorptive characteristics of organomontmorillonite toward organic compounds: A combined LFERs and molecular dynamics simulation study [J]. *Environmental Science & Technology*, 45(15): 6504-6510