

文章编号: 1000-4734(2022)03-0387-10

# 基于透钙磷石向磷灰石转化的除氟过程及其机理

郭佳楠<sup>1,2</sup>, 吴世军<sup>1\*</sup>, 杨永强<sup>1</sup>, 陈繁荣<sup>1</sup>

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 中国科学院矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 磷灰石的沉淀可以影响矿物相-水相之间氟化物的分配, 在饮用水除氟以及延缓土壤中氟的迁移过程中扮演着重要角色。本研究通过共沉淀法制备了磷灰石的前驱体矿物透钙磷石, 并将其转化为溶解度更低的磷灰石, 以研究其转化过程中矿物相的演变及对氟的固定能力, 并探讨了氟的固定机理。结果表明, 溶液中的氟伴随着磷灰石的沉淀由液相转移至固相中, 此过程对氟的固定量高达 21.8 mg/g, 是羟基磷灰石对氟吸附量的 2.2 倍。透钙磷石转化为磷灰石的过程为溶解-沉淀过程, 氟在磷灰石的生长过程中进入磷灰石的结构中。此外, 透钙磷石向磷灰石的转化过程对氟的去除具有高度选择性, 溶液中共存的  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等阴离子几乎不影响其氟去除能力。研究结果表明, 通过透钙磷石-磷灰石的转化可以将氟固定到磷灰石中, 从而降低氟的可迁移性和渗入地下水造成的环境风险。

**关键词:** 氟; 透钙磷石; 磷灰石; 矿物转化; 迁移和固定

**中图分类号:** P579; X52

**文献标识码:** A

**doi:** 10.16461/j.cnki.1000-4734.2022.42.037

**第一作者:** 郭佳楠, 男, 1990 年生, 博士研究生, 主要研究方向为矿物转化与有毒元素的固定. E-mail: jianan\_guo@foxmail.com

## A study on the process and mechanism of defluorination based on the transformation of brushite to apatite

GUO Jia-nan<sup>1,2</sup>, WU Shi-jun<sup>1\*</sup>, YANG Yong-qiang<sup>1</sup>, CHEN Fan-rong<sup>1</sup>

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny/ Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** The precipitation of apatite could affect the distribution of fluoride between mineral and water phases. This mechanism plays a vital role in the defluorination of drinking water and the retardation of fluoride migration in soil. In this study, brushite, a precursor of apatite, was prepared by using the co-precipitation and was transformed into apatite which has relatively low solubility in order to investigate the evolution and fluoride removal capacity, and to discuss the fluoride removal mechanism of mineral phases during the transformation from brushite to apatite. The results show that fluorine in solution was transferred to the solid phase accompanied by the apatite precipitation, with a maximum fluorine removal capacity of 21.8 mg/g, which is 2.2 times higher than the adsorption capacity of fluorine by hydroxyapatite. The transformation process from brushite to apatite can be well explained by the dissolution-precipitation process, within which fluorine was incorporated into the structure of apatite crystal in its growth process. Furthermore, the fluoride removal by the transformation process of brushite to apatite is highly selective, as the fluoride removal capacity cannot be inhibited by other coexisted anions including  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , and  $\text{SO}_4^{2-}$ . Our results demonstrated that fluorine can be

**收稿日期:** 2021-02-23

**基金项目:** 国家自然科学基金项目 (编号: 41877135); 广东省科技计划项目 (编号: 2017B020236003; 2020B1212060055); 广州市科技计划项目 (编号: 201804020037); 中国科学院广州地球化学研究所“135”计划 (编号: 135PY201604)

\* 通讯作者, E-mail: wus@gig.ac.cn

immobilized into apatite via the transformation of brushite to apatite, thereby the environmental risk caused by fluorine migration and infiltration into groundwater will be reduced.

**Keywords:** fluoride; Brushite; apatite; mineral transformation; migration and immobilization

氟是人体必需的微量元素之一,具有防止蛀牙的作用<sup>[1]</sup>。但是,人体若长期摄入过量氟则会导致氟斑牙和氟骨病等疾病<sup>[2-3]</sup>,严重者甚至会导致神经系统损伤<sup>[4]</sup>。鉴于氟的危害性及致病性,世界卫生组织建议饮用水中氟化物的最高浓度为 1.5 mg/L<sup>[5]</sup>。土壤和沉积物是氟的重要储库,对地下水中的氟含量具有重要影响<sup>[6-7]</sup>。因此,延缓土壤/沉积物中的氟向地下水迁移和进行饮用水除氟十分重要。

在众多的除氟方法中,通过矿物-水界面的吸附/沉淀过程将氟固定于天然矿物中被认为是最经济有效的方法,特别是在发展中国家,成本优势明显<sup>[8-9]</sup>。其中,磷灰石族矿物(Apatite,简称 AP,化学式为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$ )具有极低的溶解度( $K_{sp}=10^{-56}\sim 10^{-89}$ ),被认为能有效地固存氟<sup>[8, 10-11]</sup>。前人研究一般采用天然或合成的羟基磷灰石(Hydroxyapatite,简称 HA,化学式为  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )除氟,其机理主要是吸附和离子交换作用<sup>[3, 12-15]</sup>。最近,也有学者采用磷灰石的亚稳态前驱体磷酸八钙作为模板诱导磷灰石沉淀去除水体中的氟,最高去除量可达 25.7 mg/g<sup>[16]</sup>。这主要是由于磷灰石前驱体具有更高的反应活性,在转化为磷灰石的过程中可提供更多的钙和磷<sup>[17]</sup>。

透钙磷石(Brushite,简称 DCPD,化学式为  $\text{CaHPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )是磷灰石最易溶解的结晶前驱体矿物<sup>[18]</sup>。在长期耕作的土壤中,透钙磷石是多种磷肥施用后首先产生的磷酸钙沉淀物<sup>[19-20]</sup>,同时也可作为肥料单独使用<sup>[21-22]</sup>。在中性至碱性条件下,它能自发转化为更稳定的磷酸钙矿物,如磷灰石<sup>[23-24]</sup>。因此,透钙磷石向磷灰石的转化过程可能会影响氟的迁移与归趋。已有学者研究了透钙磷石在水溶液中对氟的吸附潜力<sup>[25]</sup>,认为透钙磷石主要通过吸附作用去除水体中的氟,而忽视了矿物相的转化过程对氟的固定作用。因此,目前尚不清楚透钙磷石在矿物相转化过程对氟的固定作用及机理。

本研究中,我们通过共沉淀法合成了透钙磷石和磷灰石(作为对比),并在含氟缓冲液中研究透钙磷石-磷灰石的矿物相转化过程对氟的固定能力。同时,采用单管扩散法合成了透钙磷石单晶以研究其氟固定机理。该研究结果不仅有助于理解矿物的演化过程及其对氟的迁移和转化行为的影响,也有助于开发廉价、高效的水体除氟和固定氟的方法。

## 1 材料与方法

### 1.1 材料合成

采用共沉淀法合成了透钙磷石粉末(DCPD powder,简称 DP)。反应如下:用蠕动泵(流速设定为 2 mL/min)将 200 mL 0.3 mol/L 的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  溶液滴入 200 mL 0.3 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  溶液中,并在室温下连续搅拌 1 h。羟基磷灰石的合成过程中通过滴入氨水使悬浮液 pH 保持为 9,其余流程与合成透钙磷石一致。所有的悬浮液在室温下静置陈化 48 h 后真空抽滤,固体用去离子水洗涤几次后冷冻干燥。所有合成的样品置于干燥箱保存,以备进一步表征和实验。

采用单管扩散法在凝胶介质中生长透钙磷石单晶(DCPD single crystal,简称 DSC)。通过溶解  $\text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  制备密度为 1.03 g/cm<sup>3</sup> 的硅胶(SMS),并用 10% 的冰醋酸溶液和 0.6 mol/L 的  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  将硅胶溶液的 pH 调节至 7.2~7.6。为了避免气泡的产生,用玻璃棒缓慢将硅胶溶液沿试管壁引入。待硅胶凝胶后,小心地将 10 mL 的  $\text{CaCl}_2$  溶液(1 mol/L, pH=7.6)倒在硅胶的顶部,尽可能不扰动表层硅胶。单晶合成的实验均在室温下进行。经过 30 d 的培养后,用镊子将单晶从硅胶中取出,用去离子水清洗 3 遍后干燥备用。

## 1.2 透钙磷石-磷灰石的转化对氟的固定

**透钙磷石-磷灰石转化动力学** 将 2.0 g DP 置于 500 mL 具塞烧瓶中, 悬浮于 400 mL 0.05 mol/L Tris-HCl 缓冲溶液中, 其氟的质量浓度  $\rho(\text{F})$  分别为 0、50 和 100 mg/L, 缓冲溶液的初始 pH 用预先配制的 0.01 mol/L HCl 调节为 8.2。在室温下用磁力搅拌器均质, 定期监测溶液的 pH 值, 并在选定时间用移液枪转移 5 mL 混匀的悬浊液, 离心后过滤并进一步分析沉淀物的物相及上清液中氟、磷、钙等元素的浓度。转化产物根据氟溶液的浓度  $x$  和转化时间  $y$  标记为  $\text{F}x\text{-}y$ , 时间单位为小时。

**初始氟浓度对透钙磷石氟固定量的影响** 称取 0.1 g DP 样品置于 50 mL 离心管中, 分别加入 20 mL pH=8.2 不同氟浓度的 (5~150 mg/L) 和 0.05 mol/L Tris-HCl 的混合溶液, 加盖拧紧后置于翻转混匀器中在 40 °C, 40 r/min 的条件下振荡 48 h 以保证完全转化。转化后的样品离心后用 0.22  $\mu\text{m}$  的滤膜过滤, 分析上清液中的氟浓度, 沉淀物经过洗涤、冷冻干燥后供进一步表征。为对比研究透钙磷石和羟基磷灰石对氟的吸附作用, 在相同的实验条件下进行了透钙磷石和羟基磷灰石对氟的吸附实验。由于氯化锌 ( $\text{ZnCl}_2$ ) 可以抑制透钙磷石向磷灰石的转化过程, 因此在透钙磷石对氟的吸附实验中加入 1 mol/L 氯化锌作为抑制剂<sup>[26]</sup>确保透钙磷石物相稳定, 该体系标记为 DP-Zn。羟基磷灰石对氟的吸附实验采用 1.1 合成的羟基磷灰石样品, 该体系标记为 AP-Adsorption。

**单晶透钙磷石的转化及对氟的固定** 将一颗透钙磷石单晶和 10 mL pH=8.2 的氟溶液 (100 mg/L) 放入 15 mL 离心管中, 并置于 40 °C 的恒温培养箱中。

## 1.3 测试与表征

**粉末 X 射线衍射 (XRD)** 采用 Bruker D8 Advance X 射线衍射仪 (Cu 靶,  $\lambda=0.154$  nm, 40 kV 和 40 mA) 测试, 所有样品的衍射图谱在  $2\theta$  为 3°~80° 的范围和 3 (°)/min 的条件下收集。

**傅立叶变换红外光谱 (FT-IR)** 采用 KBr 压片法在 Bruker VERTEX 70 光谱仪上测定。室温下, 将 0.9 mg 样品与 80 mg KBr 充分研磨混合压制而成薄片, 其测试范围为 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率为 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数为 64。

**样品形貌观察** 采用 SU8010 型场发射扫描电镜 (加速电压为 1.5 kV), 并结合能量色散 X 射线能谱 (EDS, Apollo X-SDD DET) 分析了样品的化学成分。DP 粉末用导电胶固定后测试, DSC 块状样品固定于环氧树脂中, 切割并抛光后用于观察截面。

**溶液中钙和磷的浓度** 采用电感耦合等离子体光谱仪 (ICP-OES, Varian Vista pro) 测试, 氟离子浓度采用带氟离子选择性电极的多参数水质分析仪 (Thermo Fisher Orion, Star A) 测试, 溶液 pH 采用 pH 计 (Sartorius, PB-10) 测定。

## 2 结果与分析

### 2.1 合成样品的表征

图 1a 为 DP 及 DSC 的 X 射线衍射图。在  $2\theta$  为 11.6°、20.9° 和 29.25° 出现的尖锐衍射峰, 分别对应标准透钙磷石的 (002)、(021) 和 (041) 晶面。此外, 并没有观察到其它磷酸钙物相, 说明所制备产物为单一透钙磷石。图 1b 显示了 DP 与 DSC 的 FTIR 光谱。其中, 位于 3544、

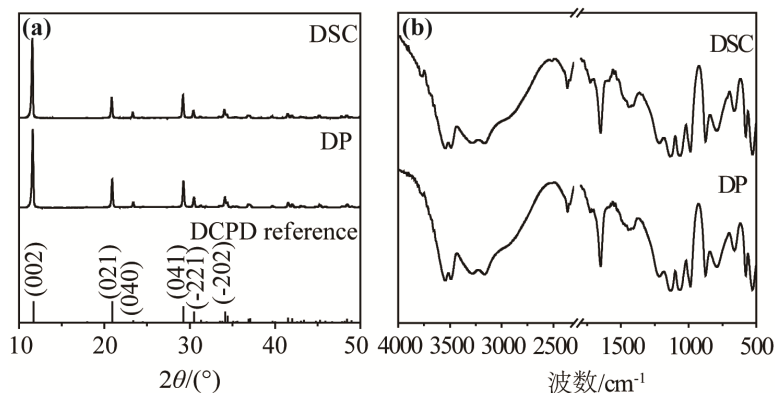


图 1 DP 和 DSC 的 X 射线衍射图谱 (a) 和红外图谱 (b)  
Fig. 1. X-ray diffraction (a) and FTIR spectra (b) for the DP and DSC.

3478、3266 和 3160  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属为羟基中 O-H 拉伸振动峰, 位于 1653  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰与透钙磷石结构中水分子的 H-O-H 弯曲振动峰对应。位于 1124、1056 和 983  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 P-O 振动 ( $\nu_3$ ), 而位于 874  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 P-O(H) 拉伸振动峰。此外, 位于 660、577 和 526  $\text{cm}^{-1}$  的吸收峰与 O-P-O(H) 的弯曲振动峰一一对应<sup>[27-28]</sup>。

图 2a、b 为 DP 扫描电镜图。由图可知, DP 晶体为平板状且具有锐利的边缘, 其表面光滑平整, 并且沿(010)晶面择优生长。据报道, 通过沉淀法合成的透钙磷石晶体常呈现类似平板状形貌<sup>[29-30]</sup>。图 2c 为合成的 DSC 晶体的照片, 在凝胶中生长的透钙磷石单晶与沉淀法合成的透钙磷石晶体有着相同的板状形貌, 长度可达到 1 cm。

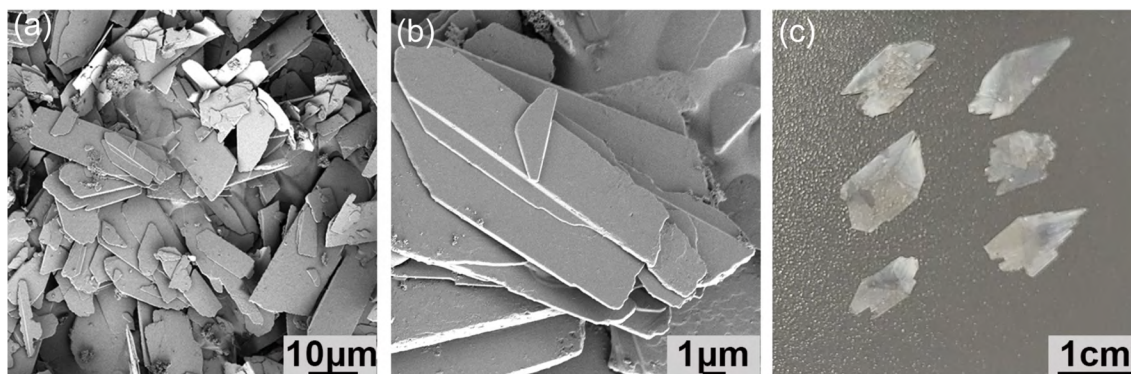


图 2 DP 的扫描电镜图 (a, b) 和 DSC 的照片 (c)

Fig. 2. SEM images for DP (a, b) and DSC (c).

## 2.2 氟对透钙磷石-磷灰石矿物相转化过程的影响

透钙磷石在溶液中转化为磷灰石的反应如方程(1)所示。在转化过程中, 由于 OH 的消耗而导致溶液 pH 下降, 因此 pH 值的变化可以指示透钙磷石-磷灰石转化过程的反应进度<sup>[24, 31]</sup>。

图 3a 显示了 DP 在不同氟含量的溶液中转化为磷灰石过程的 pH 变化趋势, 其变化可划分为 3 个阶段: 1) pH 缓慢变化阶段, 反应开始时, 溶液 pH 缓慢下降; 2) pH 迅速变化阶段, 此时溶液中磷灰石过饱和, 磷灰石在 DP 表面成核、生长; 3) pH 缓慢达到平衡阶段。理论上, DP 在 II 阶段开始转化为磷灰石, 在 III 阶段完全转化为磷灰石。室温下, DP 在不含氟的溶液在 8 h 内即可完全转化为磷灰

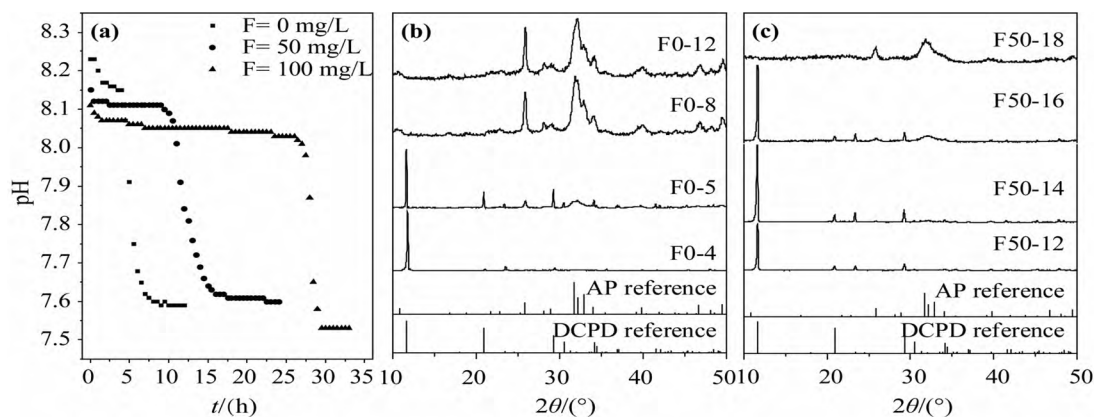


图 3 透钙磷石转化为磷灰石过程中溶液 pH 的变化趋势 (a) 和不同时间转化产物的 XRD 图谱 (b, c) (转化产物根据氟浓度  $x$  和转化时间  $y$  标记为  $F_x-y$ , 时间单位: 小时)

Fig. 3. The variation trend of pH value of the solution in the transformation process of DCPD to AP (a) and the XRD patterns for transformation products at different times (b, c). (The conversion products are labeled as  $F_x-y$  according to the fluorine concentration  $x$  and the transformation time  $y$ , unit: hour.).

石。而在氟浓度分别为 50 和 100 mg/L 的溶液中, DP 完全转化为磷灰石的时间分别延长至 18 h 和 29 h, 这表明溶液中氟显著抑制了 DP 向磷灰石的转化过程, 该抑制作用随着氟浓度的增加而增大。



图 3b 为 DP 在不含氟的溶液中不同时间转化产物的 XRD 图谱。转化 4 h 后的产物依旧保持了透钙磷石的特征衍射峰, 无其它新的衍射峰出现。转化 5 h 后, 磷灰石的特征衍射峰开始出现, 说明此时 DP 已经部分转化为磷灰石。转化 8 h 后, 归属于透钙磷石的特征衍射峰完全消失, 表明此时 DP 已经完全转化为磷灰石。图 3c 为 DP 在 50 mg/L 的氟溶液中不同时间转化产物的 XRD 图谱。转化 12 h 时, 样品仅显示透钙磷石的衍射峰, 14 h 时出现了磷灰石的衍射峰, 至反应 18 h 时完全转化为磷灰石。不同氟浓度溶液中的 XRD 图谱变化, 进一步证实了溶液中的氟降低了 DP 向磷灰石的转化速率, 这与 pH 变化曲线得出的结论一致。

### 2.3 透钙磷石-磷灰石转化过程对氟的固定

图 4a 和图 4b 分别为不同初始氟浓度的溶液中, DP-AP 转化体系、磷灰石吸附体系以及 DP-Zn 体系对氟的固定量和去除率。当初始氟浓度为 5~100 mg/L 时, DP 转化为磷灰石过程磷灰石对氟的固定量与初始氟浓度呈线性正相关, 氟去除率均在 90% 以上, 随后, 随着初始氟浓度的增加, 氟的固定量缓慢增加; 在初始氟浓度为 200 mg/L 时, DP 转化为磷灰石过程对氟的最大固定量为 21.8 mg/g, 这与根据方程 2 计算得出的氟最大理论化学容量 22.4 mg/g 非常接近, 说明此时 DP 的转化产物为氟磷灰石; 在氟浓度为 0~200 mg/L

的范围内, DP-Zn 体系对氟的固定量均低于 0.5 mg/g, 氟的去除率始终维持在 20% 以下, 这说明 DP 对氟的吸附量较低, 对于 DP 转化为磷灰石过程除氟的贡献较小。与 DP-Zn 体系相比, 磷灰石对氟的吸附量和去除率均显著提高, 其在氟浓度为 200 mg/L 的条件下的固定量为 9.9 mg/g。上述结果表明, DP 转化为磷灰石过程对氟的固定与磷灰石的形成密切相关, 而未转化的 DP 的吸附作用则贡献较小。



为了进一步研究溶液中的氟在 DP 转化为磷灰石过程中的迁移行为, 进行了更详细的氟固定动力学实验。图 5 显示了 DP 转化为磷灰石过程中溶液中 pH、氟、磷和钙浓度的变化。如图所示, 溶液中氟和磷的变化趋势与溶液 pH 的变化相似, 同样包括缓慢变化、迅速变化以及缓慢平衡 3 个阶段。在第 I 阶段中 (0~12 h), 经过 1 h 的相互作用, 溶液中的氟浓度由 50.0 mg/L 降低至 43.0 mg/L, 此时对氟的去除率为 14.5%。由于尚未发生矿物相转变, 此时氟的固定归因于吸附/沉淀作用。在 1~12 h 内, 溶液 pH 值保持在 8.1 附近, 溶液氟浓度由 43.0 mg/L 缓慢下降至 38.4 mg/L, 磷浓度由 22.8 mg/L 缓慢上升至 51.4 mg/L, 而钙浓度则由 5.0 mg/L 逐渐上升至 15.8 mg/L。12~18 h 为反应的第 II 阶段, 溶液中的氟浓度由 38.4 mg/L (12 h) 快速下降至 1.2 mg/L (18 h)。这与透钙磷石向磷灰石转化的时间一致, 表明氟在固液两相之间的分配受到矿物相的制约。此外, 由于磷灰石中 Ca/P 摩尔比 (Ca/P=1.67) 高于透钙磷石中的 Ca/P 摩尔比 (Ca/P=1), 生成的磷灰石仅能继承透钙磷石中约 60% 的磷, 其余 40% 的磷则释放到溶液中。导致在 II 阶段, 溶液磷浓度由 51.4 mg/L 迅速上升至 295.6 mg/L。与此同时, 溶液中的

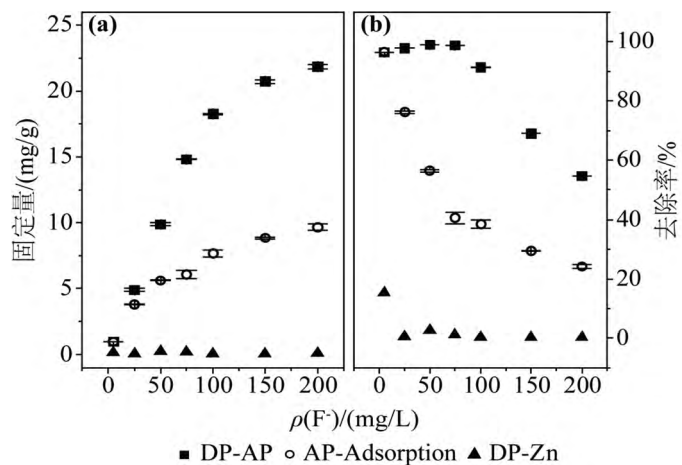


图 4 不同氟初始浓度条件下氟的去除量(a)和去除率(b)  
Fig. 4. Fluorine removal amounts (a) and removal rates (b) with different initial fluorine concentrations.

钙浓度呈现出先上升、后下降的趋势, 这表明透钙磷石向磷灰石转化的过程可能为溶解-沉淀机制, 溶出的部分钙离子释放到溶液中并被新生成的磷灰石再次捕获而回到固相。在第III阶段, 由于透钙磷石已完全转化为磷灰石, 溶液中的氟、磷、钙浓度以及 pH 缓慢变化直到平衡。

#### 2.4 透钙磷石转化过程中的形貌变化

图 6a 和图 6b 分别显示了 DP 在无氟溶液和含氟溶液中转化产物的 SEM 图。如图所示, DP 转化产物基本保持了透钙磷石的片状形貌, 但其表面被新沉淀的矿物覆盖。这些新生成的晶体长度约为 100 nm, 生长方向垂直于透钙磷石的板状结构。DP 在含氟溶液中的转化产物与不含氟溶液中的转化产物的形貌相近, 但晶体的尺寸略有增大。

图 6c~e 显示了 DSC 在含氟溶液中转化为磷灰石过程中的横切面的 SEM 图。未发生反应的 DSC (图 6c) 横切面光滑平整, 部分反应的样品分为 2 个区域, 即中心为未发生反应的 DSC 和外部边缘为新形成的磷灰石区域 (图 6d), 这表明透钙磷石向磷灰石的转化过程是一个由外及内的反应过程。除此之外, 反应边缘处新形成的磷灰石为片层状, 且交互生长形成通道状结构, 这些结构在透钙磷石-磷灰石转化过程中扮演的作用将在转化机理部分讨论。反应 48 h 后, DCS 已经完全转化为磷灰石 (图 6e)。新形成的磷灰石保留了转化过程中形成的多通道结构, 且继承了透钙磷石的几何构型。EDS 面扫描元素分布分析结果 (图 6f) 显示, 新形成的磷灰石中的氟、钙和磷的分布基本一致, 且在外部边缘处的含量高于内部。由于磷灰石中的氟来自于溶液, 因此其氟含量受控于溶液中的氟浓度。由于早期形成的磷灰石分布在 DSC 表层, 此时溶液中氟浓度较高, 固早期磷灰石 (表层) 中氟含量也较高。随着反应的进行, 溶液中氟含量逐渐降低, 因此中后期磷灰石 (中部) 含有的氟含量较低。

#### 2.5 共存阴离子的影响

在自然环境中, 各种阴离子常常与 F 共存, 如  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  等, 这些离子可能通过竞争作用影响透钙磷石转化为磷灰石过程的氟固定量。因此在氟浓度为 100 mg/L 溶液中加入共存离子, 研究了其对透钙磷石-磷灰石转化过程对氟固定量的影响。如图 7 所示, 在 10 倍于 F 浓度的  $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  共存下, 透钙磷石-磷灰石转化过程对氟的固定量略有下降 (1.48%~2.85%)。此外, DP 转化为磷灰石过程对氟的最大固定量与计算值非常接近, 这表明 Tris-HCl 缓冲体系中存在的 Cl 同样未对其除氟过程产生显著影响。综上所述, 这些阴离子与溶液中的氟存在较低的相互竞争作用, 透钙磷石转化为磷灰石过程对于氟的固定具有高度选择性。

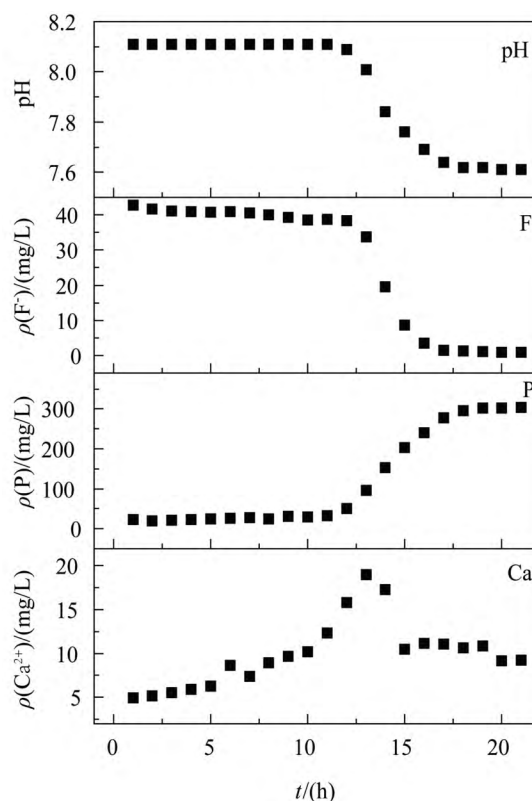
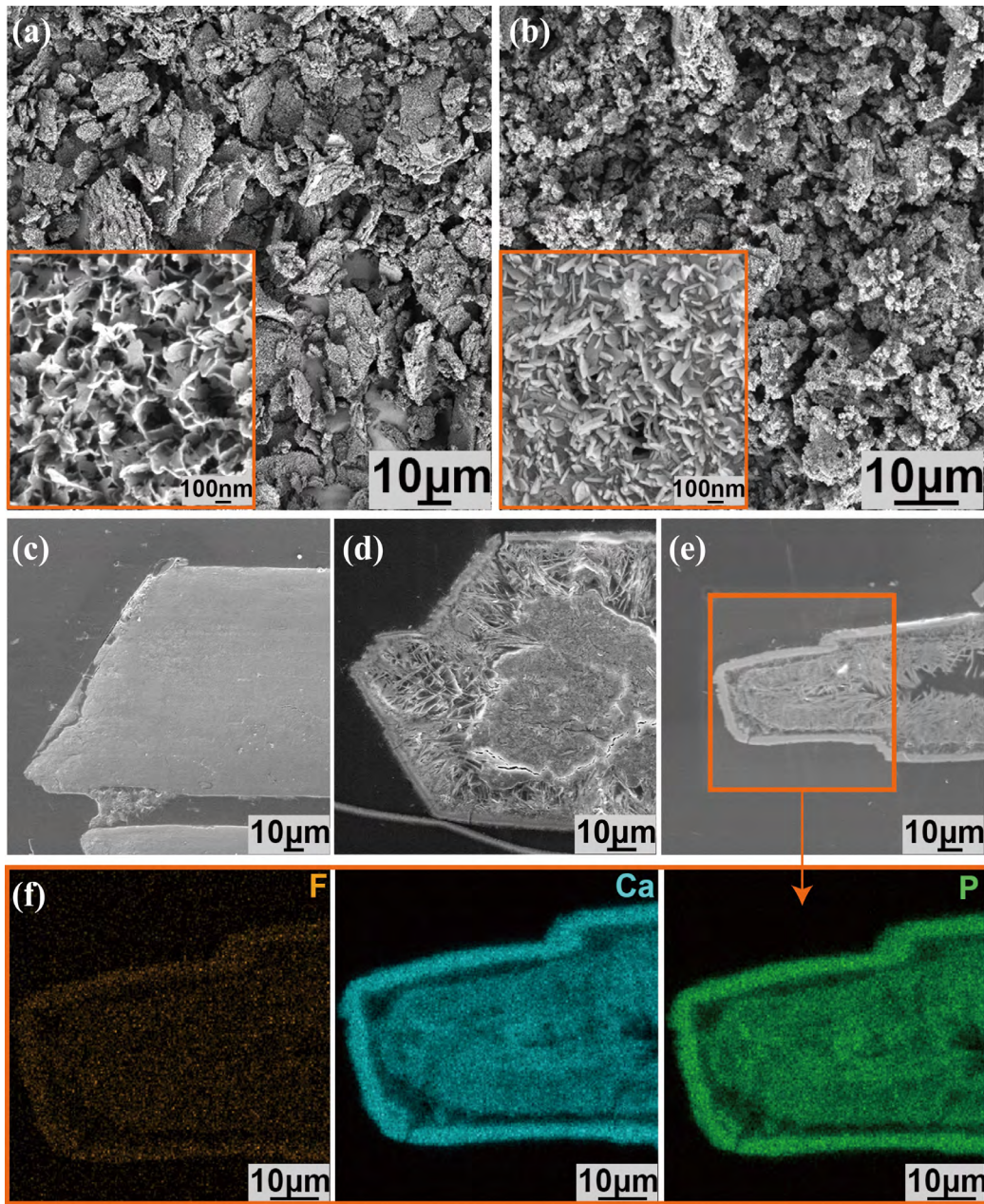


图 5 在氟含量 50 mg/L 的 Tris-HCl 溶液中, DP-磷灰石转化过程中溶液 pH、氟、磷和钙浓度的变化

Fig. 5. Variations of pH values, and F, P and Ca concentrations of the evolved solution in the transformation process of DP to AP in the Tris-HCl solution with initial fluorine content of 50 mg/L.



a. 无氟溶液中转化的 DP; b. 100 mg/L 的氟溶液中转化的 DP; c. 未转化的 DSC 横切面; d. 部分转化的 DSC 横切面; e. 完全转化的 DSC 横切面; f. 完全转化的 DSC 横切面氟、钙、磷元素分布

图 6 部分转化产物的 SEM 图和 EDS 面扫描元素分布图

Fig. 6. SEM images and correlated SEM-EDS elemental mapping images for some selected transformation products.

### 3 讨论

#### 3.1 磷灰石结构与氟的选择性固定

在本研究中, 未转化的透钙磷石对氟的固定量远低于转化过程对氟的固定量, 这表明磷灰石的形成是推动溶液中的氟转移至固相的主要原因。从磷灰石的晶体结构上看, 由 Ca 原子交错排列而形成的平行于 *c* 轴的通道结构可以广泛容纳 F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、OH<sup>-</sup> 以及 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>[32]。与其他离子相比, 磷灰石对氟的固定具有高度选择性。前人研究表明, 磷灰石的形成过程中离子的掺入与其大小有关, 半径较小的离子更容易进入磷灰石的结构中[33-34]。在 F<sup>-</sup> (离子半径=0.126 nm, 下略)、Cl<sup>-</sup> (0.172 nm)、OH<sup>-</sup> (0.133

nm)、 $\text{CO}_3^{2-}$  (0.178 nm)、 $\text{SO}_4^{2-}$  (0.258 nm) 和  $\text{NO}_3^-$  (0.179 nm) 存在的条件下, 离子半径最小的 F 会优先进入磷灰石结构中<sup>[35]</sup>。此外, 氟磷灰石的溶度积 ( $K_{\text{sp}}=10^{-60}$ ) 低于羟基磷灰石 ( $K_{\text{sp}}=10^{-56}$ ) 和氯磷灰石 ( $K_{\text{sp}}=10^{-53}$ ), 因此热力学更稳定的氟磷灰石更容易沉淀<sup>[36-37]</sup>。 $\text{CO}_3^{2-}$  在磷灰石中可以有 2 种不同的晶体学位置, 即 OH 位和  $\text{PO}_4^{3-}$  位<sup>[38]</sup>。当  $\text{CO}_3^{2-}$  占据 OH 位时, 与氟具有竞争关系, 这导致本研究中  $\text{CO}_3^{2-}$  对透钙磷石-磷灰石转化过程对氟固定量的影响略高于  $\text{SO}_4^{2-}$  和  $\text{NO}_3^-$ 。

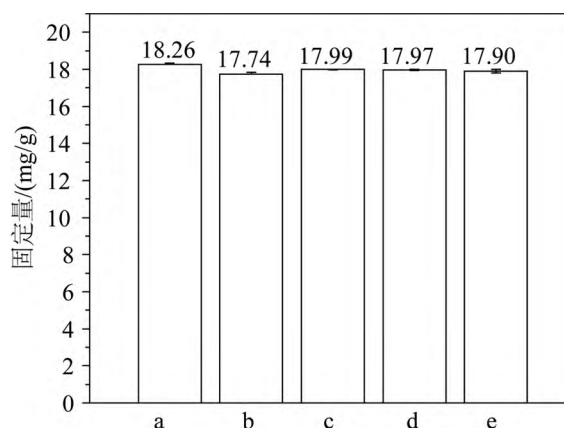
### 3.2 磷灰石直接使用的限制

前人研究表明, 直接使用磷灰石吸附/固定氟, 其除氟机理主要包括表面吸附、磷灰石晶格中的 OH 被 F 取代、磷灰石表面的溶解-沉淀<sup>[36]</sup>。虽然这几种机制的相对贡献尚未明确, 但有研究认为, 由于磷灰石的稳定性, F 的吸附/沉淀作用仅能发生在磷灰石几纳米厚的表层<sup>[39]</sup>。此外, 有学者通过分子动力学模拟证明了在羟基磷灰石表面形成的氟磷灰石可阻止氟进一步向磷灰石内部扩散<sup>[40]</sup>。因此, 直接使用磷灰石时其对于氟的去除量远低于其理论上的氟容纳量 (假设羟基磷灰石中的 OH 被 F 完全替代)。

### 3.3 矿物替代反应与氟固定机理

在一种矿物被另一种矿物取代的过程中, 可能发生的相变机制包括 2 种: 固相之间的扩散机制以及耦合的溶解-再沉淀机制<sup>[41]</sup>。扩散机制通常发生于高温、高压以及干燥的环境条件; 而溶解-再沉淀机制则是溶液参与下矿物相变的主要机理<sup>[33, 42]</sup>。溶解-再沉淀机制基本原理是当溶液与固体接触时, 母体矿物表面的溶解导致其表面的流体薄膜相对于新的沉淀物相过饱和, 诱导新的物相在母相表面成核。溶解-再沉淀机制下矿物转化可以持续进行的必要条件是流体与母体矿物能够持续接触, 这就要求母体矿物与新沉淀的矿物之间存在空隙<sup>[41-42]</sup>。Zhai 等<sup>[18]</sup> 通过原子力显微镜直接在纳米尺度上观测到了透钙磷石溶解产生的三角形蚀坑以及磷灰石沉淀形成的纳米颗粒, 证实透钙磷石-磷灰石的转化过程为溶解-再沉淀过程。在本研究中, 透钙磷石向磷灰石的转化过程中首先出现了钙的溶出, 伴随着磷灰石的沉淀已溶液中的钙又再次回到了固相中 (图 5)。此外, 透钙磷石单晶的转化为磷灰石的过程中也观察到了磷灰石沉淀交互生长形成的通道状结构。这些现象进一步证实了透钙磷石转化为磷灰石的过程为溶解-再沉淀机制。

综上, 当透钙磷石与氟溶液接触时, 透钙磷石表面发生部分溶解, 释放部分  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ , 此时在固液反应界面处的流体薄膜相对于氟磷灰石过饱和, 氟磷灰石在透钙磷石表面成核。磷灰石取代透钙磷石首先由外表面发生, 并且随着反应的进行逐渐向内部进行 (图 6d, 图 6e)。在此过程中, 溶液中的氟伴随着氟磷灰石的形成而掺入至其结构中 (图 6f)。反应后的磷灰石保持了透钙磷石的外部形态, 并且交互生长形成通道状结构 (图 6e)。这些通道结构允许流体在透钙磷石-磷灰石表面传输和元素交换, 保证反应的持续进行。



a. 无添加; b. 0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; c. 0.05 mol/L  $\text{KNO}_3$ ; d. 0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ;  
e. 0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ +0.05 mol/L  $\text{KNO}_3$ +0.05 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

图 7 共存阴离子对透钙磷石-磷灰石转化过程除氟量的影响

Fig. 7. Effect of coexisted anions on the fluorine removal amount in the transformation process of DCPD to AP.



### 3.4 对氟环境地球化学循环的指示意义

矿物-流体界面发生的反应如吸附/解吸附、沉淀/溶解、氧化/还原等影响着多种元素的分配, 控制着它们的迁移、转化等地球化学行为<sup>[43-44]</sup>。研究表明, 矿物发生物相转变的过程常常伴随着元素在矿物水界面的再分配<sup>[45]</sup>。一方面, 已经固定于矿物中的元素可能伴随矿物的溶解再次释放到环境中<sup>[46]</sup>; 另一方面, 次生矿物的沉淀过程又可能将游离态的元素再次固定<sup>[47]</sup>。在现代农业中, 磷肥的大量使用常导致土壤中大量的磷酸盐沉积, 这些磷酸盐均会随着环境条件的变化而发生物相转化。在石灰性土壤中, 透钙磷石是肥料施用后首先产生的亚稳态磷酸钙物相, 会逐渐转化为热力学更稳定的磷酸钙如磷灰石<sup>[18]</sup>。根据本文研究结果, 透钙磷石转化为磷灰石的过程可以对游离态的氟的迁移产生影响, 使其由液相转移至次生磷灰石的结构中。因此, 透钙磷石向磷灰石的转化过程有助于氟的固定, 对降低氟的生物毒性以及降低土壤中的氟向地下水的迁移具有重要意义。

## 4 结论

我们合成了透钙磷石 (DCPD), 然后将其在含氟溶液中转化为磷灰石 (AP), 以研究该过程对氟的固定能力和机理, 得到如下主要结论:

- 1) 溶液中的氟显著抑制了透钙磷石向磷灰石的转化过程, 其抑制强度与氟浓度呈正相关关系。
- 2) 氟在固液两相之间的分配受控于矿物相转化, 磷灰石的形成过程与溶液中的氟去除过程高度耦合, 此过程对氟的固定量高达 21.8 mg/g, 是同条件下磷灰石对氟吸附量的 2.2 倍。
- 3) 透钙磷石转化为磷灰石过程对于氟的固定具有高度选择性, 溶液中高浓度干扰离子  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  未对其除氟性能产生显著影响。

### 参 考 文 献:

- [1] 黄廷林, 孙田, 邓林煜. 诱导结晶法去除地下水中氟离子[J]. 环境工程学报, 2014, 8(1): 1-5.
- [2] Mondal P, George S. Removal of fluoride from drinking water using novel adsorbent magnesia-hydroxyapatite[J]. Water, Air, Soil Pollut, 2015, 226(8): 241.
- [3] 徐卫华, 冯莉, 刘腾飞. 羟基磷灰石除氟滤料的吸附平衡及动力学[J]. 环境工程学报, 2012, 6(7): 2351-2355.
- [4] Choi A L, Sun G, Zhang Y, et al. Developmental fluoride neurotoxicity: a systematic review and meta-analysis[J]. Environ Health Perspect, 2012, 120(10): 1362-1368.
- [5] WHO G. Guidelines for drinking-water quality[J]. World Health Organization, 2011, 216: 303-304.
- [6] 王滨滨, 郑宝山, 廖昂. 氟在土壤中的富集与淋滤[J]. 矿物学报, 2010, 30(4): 496-500.
- [7] 杨金燕, 苟敏. 中国土壤氟污染研究现状[J]. 生态环境学报, 2017, 26(3): 506-513.
- [8] Ekamparam A S S, Singh A. Transformation of calcite to fluorapatite at room temperature: Impact of initial phosphate and fluoride levels[J]. Geochim Cosmochim Acta, 2020, 288: 16-35.
- [9] Fawell J, Bailey K, Chilton J, et al. Fluoride in drinking-water[M]. IWA publishing, 2006.
- [10] Rakovan J. Growth and surface properties of apatite[J]. Rev Mineral. Geochem, 2002, 48(1): 51-86.
- [11] Yang T, Kim C, Jho J, et al. Regulating fluoride uptake by calcium phosphate minerals with polymeric additives[J]. Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp, 2012, 401: 126-136.
- [12] Mehta D, Mondal P, Saharan V K, et al. Synthesis of hydroxyapatite nanorods for application in water defluoridation and optimization of process variables: advantage of ultrasonication with precipitation method over conventional method[J]. Ultrason Sonochem, 2017, 37: 56-70.
- [13] Sundaram C S, Viswanathan N, Meenakshi S. Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: equilibrium and kinetic studies[J]. J Hazard Mater, 2008, 155(1-2): 206-215.
- [14] 赵延杰, 张蒋维, 迟万凯, 等. 纳米羟基磷灰石对氟离子的吸附[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2011, 25(2): 138-141.
- [15] 李玲, 朱志良, 仇雁翎, 等. 缺钙型羟基磷灰石对溶液中氟离子的吸附作用研究[J]. 环境科学, 2010, 31(6): 1554-1559.
- [16] Idini A, Dore E, Fancello D, et al. Defluoridation of water through the transformation of octacalcium phosphate into fluorapatite[J]. Heliyon, 2019, 5(8): e2288.
- [17] Zhai H, Wang L, Qin L, et al. Direct observation of simultaneous immobilization of cadmium and arsenate at the brushite-fluid interface[J]. Environ Sci Technol, 2018, 52(6): 3493-3502.

- [18] Wang L, Nancollas G H. Calcium orthophosphates: crystallization and dissolution[J]. *Chem Rev*, 2008, 108(11): 4628-4669.
- [19] Brown W E, Lehr J R. Application of phase rule to the chemical behavior of monocalcium phosphate monohydrate in soils[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1959, 23(1): 7-12.
- [20] Kar G, Schoenau J J, Hilger D, et al. Direct chemical speciation of soil phosphorus in a Saskatchewan Chernozem after long-and short-term manure amendments[J]. *Can J Soil Sci*, 2017, 97(4): 626-636.
- [21] Terman G L, Bouldin D R, Lehr J R. Calcium phosphate fertilizers: I. Availability to plants and solubility in soils varying in pH[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1958, 22(1): 25-29.
- [22] Bouldin D R, Sample E C. Calcium phosphate fertilizers: IV. The relation between solubility in soils and availability coefficients of dicalcium and fused tricalcium phosphates[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 1959, 23(4): 281-285.
- [23] Rubini K, Boanini E, Bigi A. Role of aspartic and polyaspartic acid on the synthesis and hydrolysis of brushite[J]. *J Funct Biomater*, 2019, 10(1): 11.
- [24] Ucar S, Bjørnøy S H, Bassett D C, et al. Transformation of brushite to hydroxyapatite and effects of alginate additives[J]. *J Cryst Growth*, 2017, 468: 774-780.
- [25] Mourabet M, El Boujaady H, El Rhilassi A, et al. Defluoridation of water using Brushite: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies[J]. *Desalination*, 2011, 278(1-3): 1-9.
- [26] Madsen H E L. Influence of foreign metal ions on crystal growth and morphology of brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) and its transformation to octacalcium phosphate and apatite[J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310(10): 2602-2612.
- [27] Bamzai K K, Suri S, Singh V. Synthesis, characterization, thermal and dielectric properties of pure and cadmium doped calcium hydrogen phosphate[J]. *Mater Chem Phys*, 2012, 135(1): 158-167.
- [28] Mandel S, Tas A C. Brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) to octacalcium phosphate ( $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) transformation in DMEM solutions at 36.5 °C[J]. *Mater Sci Eng C*, 2010, 30(2): 245-254.
- [29] Madsen H E L. Optical properties of synthetic crystals of brushite ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )[J]. *J Cryst Growth*, 2008, 310(3): 617-623.
- [30] Temizel N, Giriskan G, Tas A C. Accelerated transformation of brushite to octacalcium phosphate in new biomineralization media between 36.5 °C and 80 °C[J]. *Mater Sci Eng C*, 2011, 31(5): 1136-1143.
- [31] Tulajterová R, Medvecký. Effect of calcium ions on transformation brushite to hydroxyapatite in aqueous solutions[J]. *Colloids Surf, A*, 2008, 316(1/2/3): 104-109.
- [32] Boanini E, Gazzano M, Bigi A. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature[J]. *Acta Biomater*, 2010, 6(6): 1882-1894.
- [33] Jonas L, John T, Putnis A. Influence of temperature and Cl on the hydrothermal replacement of calcite by apatite and the development of porous microstructures[J]. *Am Miner*, 2013, 98(8/9): 1516-1525.
- [34] Sternitzke V, Kaegi R, Audinot J, et al. Uptake of fluoride from aqueous solution on nano-sized hydroxyapatite: examination of a fluoridated surface layer[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(2): 802-809.
- [35] Jenkins H, Thakur K P. Reappraisal of thermochemical radii for complex ions[J]. *J Chem Educ*, 1979, 56(9): 576.
- [36] Sternitzke V, Kaegi R, Audinot J N, et al. Uptake of fluoride from aqueous solution on nano-sized hydroxyapatite: examination of a fluoridated surface layer[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(2): 802.
- [37] Clara M, Magalhaes F, Williams P A. Apatite group minerals: solubility and environmental remediation[A]//Thermodynamics, solubility and environmental issues[M]. Elsevier, 2007: 327-340.
- [38] Fleet M E, Liu X. Accommodation of the carbonate ion in fluorapatite synthesized at high pressure[J]. *Am Miner*, 2008, 93(8/9): 1460-1469.
- [39] Bengtsson S, Shchukarev A, Persson P, et al. Phase transformations, ion-exchange, adsorption, and dissolution processes in aquatic fluorapatite systems[J]. *Langmuir*, 2009, 25(4): 2355-2362.
- [40] Leeuw D, Nora H. Resisting the onset of hydroxyapatite dissolution through the incorporation of fluoride[J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(6): 1809-1811.
- [41] Ruiz-Agudo E, Putnis C V, Putnis A. Coupled dissolution and precipitation at mineral-fluid interfaces[J]. *Chem Geol*, 2014, 383: 132-146.
- [42] Putnis A, Putnis C V. The mechanism of reequilibration of solids in the presence of a fluid phase[J]. *J. Solid State Chem*, 2007, 180(5): 1783-1786.
- [43] Brown G E. How minerals react with water[J]. *Science*, 2001, 294(5540): 67-69.
- [44] Qin L, Zhang W, Lu J, et al. Direct imaging of nanoscale dissolution of dicalcium phosphate dihydrate by an organic ligand: concentration matters[J]. *Environ Sci Technol*, 2013, 47(23): 13365-13374.
- [45] Munemoto T, Fukushi K, Kanzaki Y, et al. Redistribution of Pb during transformation of monohydrocalcite to aragonite[J]. *Chem Geol*, 2014, 387: 133-143.
- [46] Paikaray S, Schröder C, Peiffer S. Schwertmannite stability in anoxic Fe(II)-rich aqueous solution[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 2017, 217: 292-305.
- [47] Fan C, Guo C, Chen M, et al. Transformation of cadmium-associated schwertmannite and subsequent element repartitioning behaviors[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2019, 26(1): 617-627.