

两种亚热带土壤中铁锰的淋溶淀积及其对 Pb 和 Cd 的吸附特征

汤帆, 尹兰果, 王瑞, 刘凡, 黄丽

(华中农业大学农业部长江中下游耕地保育重点实验室, 武汉 430070)

摘要:以亚热带的棕红壤和黄棕壤为装柱材料,用铁锰混合溶液($0\sim 0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)淋溶土柱,研究铁锰在土壤中的淀积特征,并用等温吸附法研究其对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附规律。结果表明:土柱淋溶后,各处理中棕红壤淀积的锰含量比黄棕壤的低 $0.24\sim 1.17\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,各处理土壤表面淀积的游离铁和非晶质铁的含量均显著高于锰氧化物。经铁锰溶液淋溶而形成的土壤样品对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量比未淋溶的土壤高,最大增加量可达 $33.07\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,可见铁锰淀积能显著提高土壤对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附能力。土柱上层(装柱 5 cm 处)土壤样品对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量大于土柱下层(装柱 25 cm 处)样品,最大差值可达到 $16.22\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。两种土壤对 Pb^{2+} 的吸附量是对 Cd^{2+} 的 8~15 倍。

关键词:棕红壤;黄棕壤;铁锰氧化物;淀积; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; 等温吸附

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2013)03-0579-08 **doi:**10.11654/jaes.2013.03.025

Leaching and Deposition of Fe and Mn in Two Subtropical Soils and Their Adsorption Characteristics of Pb and Cd

TANG Fan, YIN Lan-guo, WANG Rui, LIU Fan, HUANG Li

(Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtse River), Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: The characteristics of the deposition of iron and manganese in the brown red soil and yellow brown soil of subtropical area were studied using soil columns leached by the mixed solution of iron and manganese ($0\sim 0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), and their isothermal adsorptions to Pb^{2+} and Cd^{2+} by the leached soils were studied by batch experiments. The results were as follows: after soils were leached in the columns, manganese deposited $0.24\sim 1.17\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ less in brown red soils than those in yellow brown soils, and the contents of free iron and amorphous iron were significantly higher than those of manganese oxides in the samples. The maximum adsorption capacities to Pb^{2+} and Cd^{2+} of leached soil samples were higher than those of the soils not leached, and the increased maximum was up to $33.07\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$. Soil samples at the upper part of the column (column packing at 5 cm) had a larger adsorption capacity compared with the lower (column packing at 25 cm) samples, and the maximum of adsorption difference reached to $16.22\text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$. The adsorption amounts to Pb^{2+} of two leached soils were 8~15 times higher than those of Cd^{2+} .

Keywords: brown red soil; yellow brown soil; iron and manganese oxides; deposition; Pb^{2+} ; Cd^{2+} ; isothermal adsorption

地壳中铁是岩石和土壤含量最多的元素(Si、Al、Fe)之一。锰在地壳中含量丰富(居第 10 位),是丰度仅次于铁的最常见过渡金属元素。铁氧化物是土壤

表面元素地球化学循环最为活跃的部分;锰氧化物迁移性强,进入地表和水体环境后被氧化成许多种类的锰矿物^[1]。它们的比表面积大、电荷零点(PZC)低、吸附能力强^[2-6],影响和决定着一些营养元素、污染物在土壤和水体中的释放、迁移及生物有效性^[7-8],在调控土壤溶液和天然水体重金属浓度中起重要作用^[9-10]。

铁锰氧化物的形成与淀积需要强氧化还原条件以及反复的干湿交替变化^[11-13]。亚热带地区气候湿润,

收稿日期:2013-01-06

基金项目:教育部博士点基金(20110146110027);国家自然科学基金(40971143)

作者简介:汤帆(1989—),女,湖南岳阳人,硕士研究生,主要从事土壤污染修复。E-mail: nmtf.ok@163.com

* 通信作者:黄丽 E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn

雨量丰富, 水热变化频繁, 有利于铁锰氧化物的形成与淀积。研究表明, 亚热带地区矿物风化较强烈, 铁锰氧化物处于频繁的迁移和淀积阶段, 使铁锰胶膜在亚热带土壤中大量存在, 并且表层土壤铁锰含量高于下层土体, 这与表层并经常处于干湿交替状态有关^[10,14-15]。

目前的研究多侧重于已有的铁锰氧化物及铁锰胶膜的形成演化、表面化学性质及其与重金属元素地球化学行为的关系^[1-12], 鲜见模拟自然界土壤铁锰氧化物形成淀积过程的报道。因此, 本文拟用土柱淋溶的方法, 模拟亚热带土壤干湿交替的变化过程, 在接近自然土壤条件下, 研究棕红壤和黄棕壤中铁锰的淋溶淀积特征, 以探讨土壤铁锰氧化物的形成过程, 及其对重金属离子 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特点, 为揭示亚热带土壤矿物演化特点和治理重金属污染提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试土壤为亚热带的棕红壤和黄棕壤, 其中棕红壤取自湖北武汉市狮子山($30^{\circ}27'53.5''N$, $114^{\circ}21'21.1''$), 由砂页岩发育; 黄棕壤采至湖北省孝感市孝昌县季店乡($31^{\circ}15'11.9''N$, $113^{\circ}55'33.7''E$), 由第四纪沉积物 Q_3 发育而来。两种土壤样品均采自荒地。取样时, 选择铁锰胶膜发育较少的棕红壤 B 层和没有铁锰胶膜发育的黄棕壤 B 层土块, 块状土壤经自然风干后, 保持原状。其中, 棕红壤中少量铁锰胶膜, 用不锈钢刀片将其刮下, 将其深褐色或黑色部分刮净。供试土壤基本理化性质如表 1。

表 1 供试土壤的基本理化性质

Table 1 The physical and chemical properties of soils

土壤	pH	有机质/ $g \cdot kg^{-1}$	CEC/ $cmol \cdot kg^{-1}$	质地	比表面积/ $m^2 \cdot g^{-1}$
棕红壤	5.81	5.81	18.39	粉粘壤	102.10
黄棕壤	7.10	4.59	25.31	粘土	108.10

1.2 试验方法

立柱规格: 立柱的材料为有机玻璃, 长和宽均为 10 cm、高 40 cm, 从侧边通气孔进行通气, 柱子上方敞开, 便于加入淋溶液。柱子三面固定, 另外一面可拆卸, 便于打开取样, 立柱底部做成一个四锥体型漏斗, 将立柱三面固定, 另外做一拆卸面板(装柱时, 用玻璃胶将其与立柱黏合)。立柱上方敞开, 便于加淋溶液和通气。

土柱装柱过程: 柱底先垫上纱网, 填入 2 cm 高玻璃珠, 再填入大于 2 mm 砂石 5 cm(约 600 g), 装入块状(每块约为 $2 cm^3$)棕红壤或黄棕壤约 3700 g(装柱高 30 cm), 再盖上纱网, 然后在上均匀铺一层玻璃珠。

淋溶液及淋溶次数: 铁锰混合淋溶液为 $FeSO_4$ 和 $MnCl_2$, 用酸碱溶液($0.1 mol \cdot L^{-1}$ 的 NaOH 或 HCl)调节淋溶液的 pH 到 5(接近土壤 pH 值), 淋溶液体积为 1.5 L。分 7~8 次将淋溶液倒入土柱内, 每天用空气泵(80 L)通气 8~10 h, 使土柱中溶液落干 7 d, 再淋溶下 1 次, 共淋溶 20 次。

设计处理如表 2。

表 2 淋溶实验的处理

Table 2 The treatments of leaching experiments

不同处理	棕红壤				黄棕壤			
	ZH	A	B	C	HZ	D	E	F
$FeSO_4/mol \cdot L^{-1}$	0	0.04	0.04	0.04	0	0.04	0.04	0.04
$MnCl_2/mol \cdot L^{-1}$	0	0	0.02	0.04	0	0	0.02	0.04

取样及铁锰测定: 淋溶 20 次后, 分别在土柱 5 cm(上层)和 25 cm(下层)取样, 每层取样 20 g, 样品自然风干, 将土样磨细, 过 60 目筛。全量铁锰采用王水消煮法提取, 游离铁锰、非晶质铁锰、络合铁锰分别采用 DCB(柠檬酸钠-重碳酸氢钠-连二亚硫酸钠)、草酸-草酸铵缓冲液、焦磷酸钠浸提, 原子吸收分光光度计(FAAS-240)测定。计算氧化物的游离度和活化度, 游离度($\%$)=游离态氧化物含量($mg \cdot g^{-1}$)/全量含量($mg \cdot g^{-1}$) $\times 100$, 活化度($\%$)=非晶形氧化物含量($mg \cdot g^{-1}$)/游离态氧化物含量($mg \cdot g^{-1}$) $\times 100$ 。

等温吸附: 称取一系列上述土样 0.1 g(精确至 0.000 1 g)于 50 mL 塑料离心管中, 分别加入含 0~2.5 $mmol \cdot L^{-1}$ 硝酸铅或 0~1 $mmol \cdot L^{-1}$ 硝酸镉的单一离子的系列浓度溶液 10 mL(固液比为 1:100), 用 KNO_3 溶液将离子强度控制在 0.01 $mmol \cdot L^{-1}$, 用稀 KOH 或稀 HNO_3 溶液调节悬液的 pH 值为 5.0, 在 25 $^{\circ}C$ 条件下, 振荡 2 h, 静置 24 h, 离心, 保留上清液。用原子吸收光谱法测定各金属离子的浓度。所有实验均设计 3 个重复。差减法求出 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 的吸附量, 绘出样品对 Pb^{2+} 或 Cd^{2+} 的等温吸附曲线。

1.3 数据处理

数据用 Microsoft Excel2007、SAS9.0 统计分析软件进行处理; 吸附实验数据使用 Oring8.0 软件进行 Langmuir 方程拟合及作图。

2 结果与讨论

2.1 土壤中全量铁锰含量

淋溶 20 次后,棕红壤和黄棕壤的全量铁都有所增加(表 3),分别提高了 0.32~0.50 倍和 0.29~0.88 倍。各处理铁氧化物随淋溶液浓度的变化差异显著,同一处理上层土壤淀积的铁氧化物要比下层的多,且显著差异,如黄棕壤 E 处理上层铁淀积量为 $40.47 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,下层仅为 $19.86 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。黄棕壤铁的淀积量平均高于棕红壤 $8.34 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,达到棕红壤全铁含量的 11.66%。

淋溶 20 次后,除 A、D(淋溶液中 Mn^{2+} 浓度为 0)处理外,棕红壤和黄棕壤的全量锰都有所增加,分别增加了 3.04~5.81 倍和 1.73~3.83 倍。但每个处理中黄棕壤锰氧化物的变化量都比棕红壤的高。各处理的锰氧化物与淋溶液浓度变化有显著相关性,相关系数达到 0.93。土柱上层淀积的锰量要比下层的多,且显著差异,如黄棕壤 E 处理上层的锰淀积量为 $1.91 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,下层仅为 $1.63 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。黄棕壤锰的淀积量也明显高于棕红壤,平均增加 $0.81 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,达到棕红壤全锰含量的 48.51%。

棕红壤和黄棕壤淋溶 20 次后,土壤全量铁锰含量均有不同程度的增加,尤其以土壤中全量锰增加较为显著。原因是在 pH5 的条件下,土壤介质表面铁氧化淀积的产物对土壤吸附淋溶液中的锰起促进作用,这可能因为锰主要以铁锰氧化态存在^[13]。棕红壤土样上下层的铁锰增量无明显变化规律,而黄棕壤上层样

品的增量明显大于下层样品,上层铁、锰平均含量分别达到 76.26 、 $2.49 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$,下层铁、锰平均含量分别仅为 67.46 、 $2.17 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。在铁锰氧化物形成过程中,不同层次铁锰氧化物随淋溶液的移动而溶解、迁移、淀积也会导致不同层次氧化物的含量差异^[16]。

2.2 土壤中不同形态铁锰含量

土壤不同形态铁锰含量如表 4 所示。淋溶 20 次后,棕红壤中游离态、非晶形态和络合态的铁含量分别提高 1.26~1.36 倍、5.39~8.92 倍和 37.41~67.43 倍;锰含量分别提高 0.39~7.55 倍、0.24~11.11 倍和 0.21~31.97 倍。黄棕壤游离态、非晶形态和络合态铁含量分别提高 1.24~1.56 倍、8.07~18.60 倍和 42.99~227.27 倍;锰含量分别提高 0.16~13.58 倍、0.15~13.61 倍和 1.42~243.93 倍。由此可见,土壤淋溶 20 次后,非晶形态铁锰含量、络合态铁锰含量增加显著。

淋溶 20 次后,棕红壤淋溶前后铁锰游离度变化不大,而铁锰活化度变化较为明显,尤其是铁活化度增大了 18.72%~34.92%。黄棕壤淋溶前后铁游离度、锰活化度变化不大,而黄棕壤铁活化度变化较为明显,增大了 21.51%~41.04%。

不同处理中,各种形态铁锰含量除 A、D(淋溶液中 Mn^{2+} 浓度为 0)外都有所增加,但铁的各形态变化规律不明显,而锰的各种形态随淋溶液中 Mn^{2+} 浓度的增加而增加。

2.3 样品对 Pb^{2+} 和 Cd^{2+} 的等温吸附

由黄棕壤的对照处理 HZ 对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线(图 1)可知,在浓度低于 $1.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对 Pb^{2+} 的吸

表 3 土壤中全量铁锰含量

Table 3 The contents of total Fe and Mn in soils

处理	取样部位	棕红壤			处理	取样部位	黄棕壤		
		全铁/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	全锰/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Mn/Fe			全铁/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	全锰/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	Mn/Fe
ZH		$45.51 \pm 0.65\text{d}$	$0.42 \pm 0.00\text{c}$	0.010	HZ		$48.15 \pm 0.03\text{d}$	$0.93 \pm 0.03\text{e}$	0.020
A	上层	$67.91 \pm 0.63\text{a}$	$0.23 \pm 0.00\text{d}$	0.003	D	上层	$72.09 \pm 0.35\text{b}$	$0.18 \pm 0.03\text{f}$	0.002
	下层	$63.88 \pm 0.14\text{b}$	$0.28 \pm 0.01\text{d}$	0.004		下层	$72.43 \pm 3.80\text{b}$	$0.15 \pm 0.00\text{f}$	0.002
B	上层	$60.70 \pm 1.09\text{c}$	$1.79 \pm 0.03\text{b}$	0.029	E	上层	$88.62 \pm 2.57\text{a}$	$2.84 \pm 0.00\text{c}$	0.032
	下层	$62.78 \pm 1.90\text{bc}$	$1.71 \pm 0.02\text{b}$	0.027		下层	$68.01 \pm 0.04\text{bc}$	$2.56 \pm 0.03\text{d}$	0.038
C	上层	$64.51 \pm 0.49\text{b}$	$2.78 \pm 0.11\text{a}$	0.043	F	上层	$68.06 \pm 2.75\text{bc}$	$4.46 \pm 0.04\text{a}$	0.065
	下层	$63.96 \pm 1.15\text{b}$	$2.83 \pm 0.03\text{a}$	0.044		下层	$61.95 \pm 0.52\text{c}$	$3.79 \pm 0.12\text{b}$	0.061

注:(1)ZH、A、B、C 为棕红壤;HZ、D、E、F 为黄棕壤;ZH: FeSO_4 0, MnCl_2 0; A: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.00; B: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HZ: FeSO_4 0, MnCl_2 0; D: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.00; E: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; F: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (2)不同小写字母为不同处理间的差异水平达 0.05。

Note: (1)ZH, A, B and C are brown red soils and HZ, D, E and F are yellow brown soils; ZH: FeSO_4 0, MnCl_2 0; A: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.00; B: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; C: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; HZ: FeSO_4 0, MnCl_2 0; D: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.00; E: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; F: FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, MnCl_2 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (2) Different letters mean significant different at 0.05 level.

表 4 土壤中不同形态铁锰含量

Table 4 The contents of different Fe and Mn forms in soil

土壤	处理	取样部位	游离铁/ mg·g ⁻¹	铁游离度/ %	游离锰/ mg·g ⁻¹	锰游离度/ %	非晶形铁/ mg·g ⁻¹	铁活化度/ %	非晶形锰/ mg·g ⁻¹	锰活化度/ %	络合铁/ mg·g ⁻¹	络合锰/ mg·g ⁻¹
棕红壤	ZH	—	34.64±0.58d	76.12	0.33±0.00d	78.57	2.18±0.09e	6.29	0.20±0.00ef	60.61	0.054±0.00e	0.04±0.00c
	A	上层	47.18±0.09a	69.48	0.13±0.00e	55.71	19.44±0.34a	41.21	0.076±0.00e	59.31	3.37±0.11a	0.01±0.00c
		下层	46.96±0.68ab	73.52	0.13±0.00e	48.31	11.74±0.04d	25.01	0.049±0.00f	36.36	1.87±0.05d	0.01±0.00c
	B	上层	43.85±1.60c	72.24	1.44±0.00b	80.30	16.22±0.80b	36.99	1.35±0.01c	93.71	2.46±0.10b	0.82±0.04b
		下层	44.48±0.75bc	70.85	1.36±0.02c	79.57	14.07±0.08c	31.63	1.26±0.02d	92.54	2.23±0.16c	0.78±0.02b
	C	上层	45.92±0.82abc	71.18	2.49±0.02a	89.68	16.93±0.21b	36.88	2.15±0.01b	86.32	1.98±0.01d	1.29±0.06a
		下层	43.79±1.58c	68.47	2.48±0.02a	87.34	14.44±0.14c	32.98	2.22±0.00a	89.76	2.08±0.08cd	1.28±0.08a
	黄棕壤	HZ	—	31.87±0.96d	66.19	0.30±0.00e	32.25	1.14±0.06f	1.72	0.24±0.00e	80.00	0.031±0.00e
D		上层	49.59±0.11a	68.79	0.076±0.00f	43.13	21.20±0.63a	42.76	0.062±0.00f	81.99	3.45±0.08a	0.01±0.00d
		下层	47.16±1.14ab	65.11	0.049±0.00f	32.12	18.42±0.52b	39.07	0.035±0.00f	71.75	2.52±0.03b	0.01±0.00d
E		上层	45.67±2.68b	51.54	2.60±0.04c	91.72	17.59±0.80bc	38.52	2.38±0.03c	91.30	3.52±0.11a	1.54±0.08c
		下层	45.89±1.82b	67.48	2.29±0.00d	89.46	16.75±0.32c	36.49	2.10±0.00d	91.60	2.34±0.07c	1.61±0.05c
F		上层	46.51±0.70ab	68.33	4.07±0.07a	91.38	14.71±0.29d	31.62	3.27±0.02a	80.18	2.40±0.08bc	2.44±0.05a
		下层	39.60±0.24c	63.93	3.50±0.08b	92.38	9.20±0.43e	23.23	2.96±0.05b	84.43	1.29±0.03d	1.93±0.06b

注: (1)ZH、A、B、C 为棕红壤;HZ、D、E、F 为黄棕壤;ZH:FeSO₄ 0, MnCl₂ 0; A:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.00; B:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.02 mol·L⁻¹; C:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.04 mol·L⁻¹; HZ:FeSO₄ 0, MnCl₂ 0; D:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.00; E:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.02 mol·L⁻¹; F:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.04 mol·L⁻¹; (2)不同小写字母为不同处理间的差异水平达 0.05。

Note: (1)ZH, A, B and C are brown red soils and HZ, D, E and F are yellow brown soils; ZH:FeSO₄ 0, MnCl₂ 0; A:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.00; B:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.02 mol·L⁻¹; C:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.04 mol·L⁻¹; HZ:FeSO₄ 0, MnCl₂ 0; D:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.00; E:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.02 mol·L⁻¹; F:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.04 mol·L⁻¹; (2)Different letters mean significant different at 0.05 level.

附量随着加入溶液浓度的增加增长迅速;在 Pb²⁺浓度分别高于 1.5 mmol·L⁻¹ 时,对 Pb²⁺吸附量的增幅减缓,逐渐趋于平衡。其他各处理具有相同的变化趋势。

用 Langmuir 方程对 Pb²⁺吸附的各处理进行曲线拟合(表 5),R² 的范围为 0.986 0~0.999 9,说明该方程拟合较好;黄棕壤对 Pb²⁺的最大吸附量较棕红壤的大 13.86~19.56 mmol·kg⁻¹。比较两种土壤相同淋溶处理的土柱上层样品,黄棕壤的吸附量比棕红壤的分别高 13.86、18.30、16.63、15.75 mmol·kg⁻¹,且黄棕壤的吸附增加量平均比棕红壤大 2.96 mmol·kg⁻¹,可见不同土壤对铅的吸附有较大影响,与两种土壤的不同理化性质相关。上层样品对 Pb²⁺的最大吸附量较下层样品增大 0~16.22 mmol·kg⁻¹,与已有报道^[14-15]有相同的结果。各处理最大吸附量均随淋溶液中锰离子浓度增加而增加,如棕红壤中 HZ、A、B 和 C 处理的上层最大吸附量分别为 133.21、135.16、149.85 和 164.39 mmol·kg⁻¹,与对照相比增量分别达到 1.95、16.64、31.18 mmol·kg⁻¹;黄棕壤中 HZ、D、E 和 F 处理的上层最大吸附量分别为 147.07、153.46、166.48 和 180.14 mmol·kg⁻¹,与对照相比增量分别达到 6.39、19.41、33.07 mmol·kg⁻¹,说明锰是影响吸附作用的重要因子^[12]。

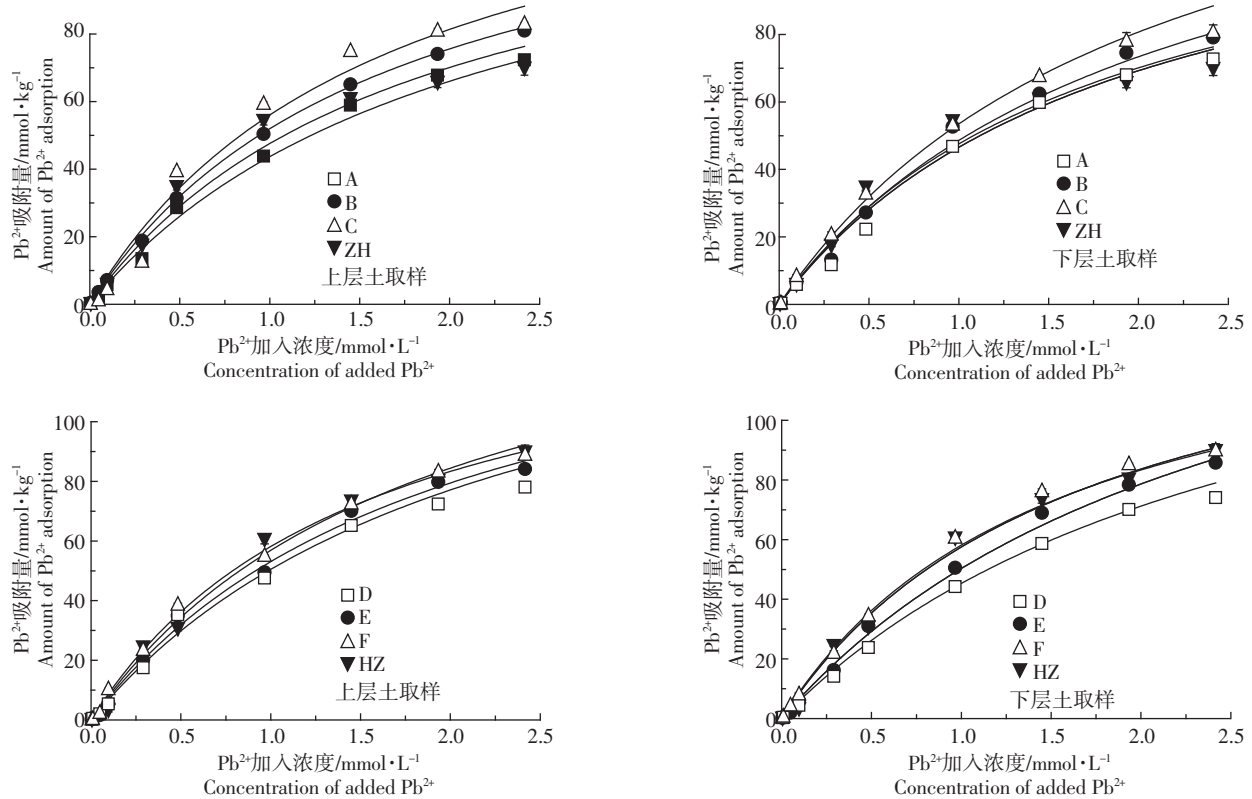
表 5 Langmuir 等温吸附模型参数(mmol·kg⁻¹)

Table 5 The parameters for Langmuir adsorption isotherms

处理	取样部位	model(mmol·kg ⁻¹)					
		Cd 吸附			Pb 吸附		
		最大吸附量	k	R ²	最大吸附量	k	R ²
ZH		8.82	4.12	0.739 2	133.21	0.56	0.986 0
A	上层	10.59	4.25	0.937 7	135.16	0.53	0.997 7
	下层	9.81	5.32	0.993 1	136.16	0.48	0.999 9
B	上层	12.82	3.35	0.956 8	149.85	0.48	0.997 4
	下层	10.86	2.1	0.976 1	138.38	0.60	0.999 4
C	上层	16.68	1.54	0.976 7	164.39	0.48	0.996 9
	下层	11.32	2.25	0.961 2	148.62	0.60	0.987 9
HZ		15.52	1.58	0.979 3	147.07	0.65	0.991 4
D	上层	18.98	1.06	0.994 3	153.46	0.60	0.999 2
	下层	16.02	1.05	0.994 2	150.51	0.46	0.996 4
E	上层	21.14	1.06	0.995 6	166.48	0.37	0.999 7
	下层	19.54	1.55	0.990 6	157.94	0.51	0.997 1
F	上层	24.07	4.12	0.928 0	180.14	0.39	0.993 1
	下层	21.78	4.12	0.992 1	163.92	0.53	0.992 5

注:k 表示吸附平衡常数,R² 表示吸附量与底物浓度的相关系数,n 表示自由度(n=8)。

Note:K is the adsorption equilibrium constant,R² is the correlation coefficient of adsorption amount and substrate concentration,n is the degree of freedom.



注:ZH、A、B、C为棕红壤;HZ、D、E、F为黄棕壤;ZH: FeSO_4 0, MnCl_2 0; A: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0; B: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; C: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; HZ: FeSO_4 0, MnCl_2 0; D: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0; E: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; F: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

Note: ZH, A, B and C are brown red soils and HZ, D, E and F are yellow brown soils; ZH: FeSO_4 0, MnCl_2 0; A: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0; B: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; C: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; HZ: FeSO_4 0, MnCl_2 0; D: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0; E: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.02 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; F: FeSO_4 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, MnCl_2 0.04 $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

图1 两种土壤样品(ZH、HZ、A、B、C、D、E、F)对 Pb^{2+} 的等温吸附曲线

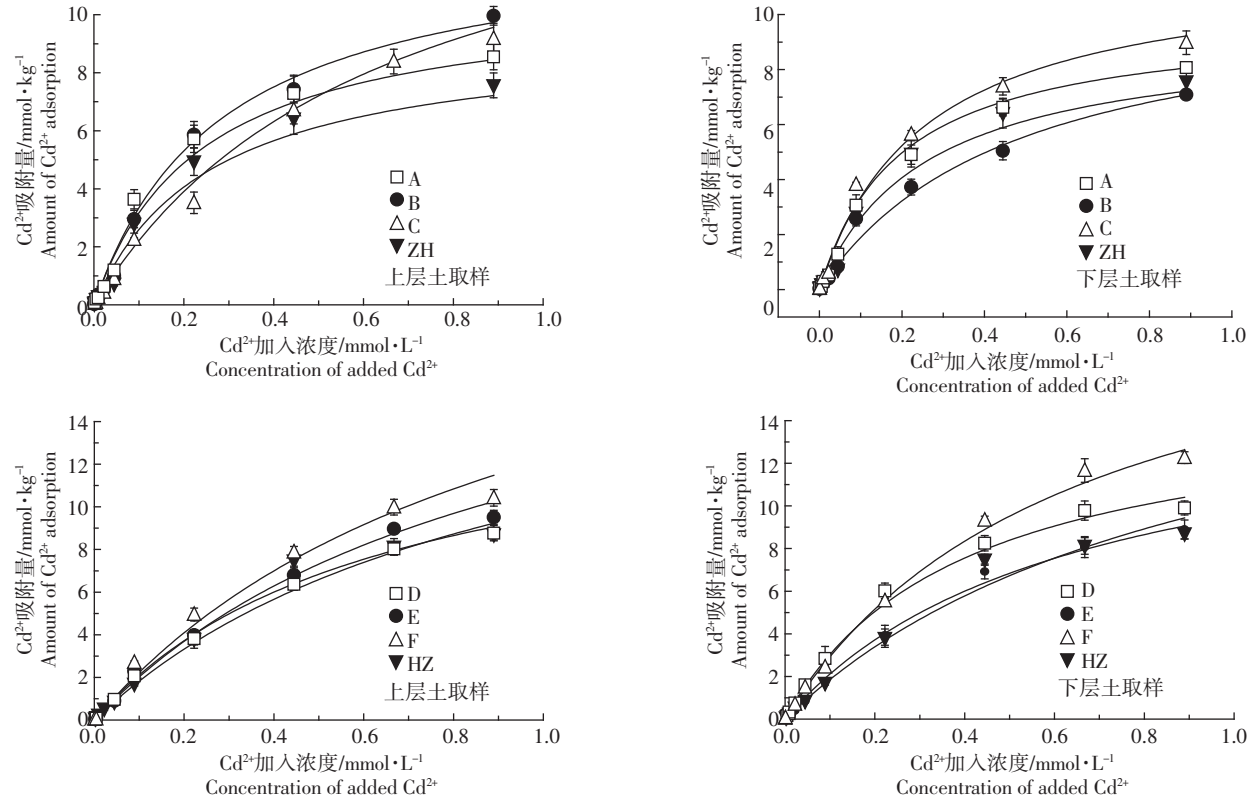
Figure 1 Isotherms adsorption of Pb^{2+} by tested samples(ZH、HZ、A、B、C、D、E、F)

处理 HZ 对 Cd^{2+} 的等温吸附曲线(图 2)与对 Pb^{2+} 的趋势类似。在 Cd^{2+} 浓度低于 0.3 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对 Cd^{2+} 的吸附量随着加入浓度的增加而迅速增加;在浓度高于 0.7 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,各样品对 Cd^{2+} 吸附量的增幅很小,吸附趋于饱和。而有研究表明,黄棕壤、红壤和黄褐土的铁锰胶膜在重金属离子浓度小于 0.1 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,对重金属离子的吸附量急剧增加,以后逐渐趋于饱和^[11]。

用 Langmuir 方程对 Cd^{2+} 的吸附曲线进行拟合, R^2 的范围为 0.739 2~0.995 6,拟合较好;黄棕壤对 Cd^{2+} 的最大吸附量比棕红壤的高 6.21~10.73 $\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。比较两种土壤相同淋溶处理的土柱上层样品,黄棕壤的吸附量同样比棕红壤的高,但差值较小,在 6.70~8.32 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ 之间,且黄棕壤的吸附增加量平均较棕红壤的高 1.54 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$;上层样品对 Cd^{2+} 的最大吸附量大于下层样品 0.78~5.36 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$;各处理最大吸附量也均随淋溶液中锰离子浓度增加而增加。

比较图 1 和图 2 可知,各处理中黄棕壤对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量均大于棕红壤。黄棕壤质地为黏土,棕红壤质地为粉粘壤,淋溶实验表明 Mn^{2+} 易在黏粒较多的黄棕壤中氧化淀积,而黄棕壤的阳离子交换量大于棕红壤 6.92 $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,黄棕壤的比表面积略大于棕红壤 6.00 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$,说明土壤质地、阳离子交换量、比表面积是影响吸附的重要因子^[17-18]。土柱上层样品对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量均大于下层样品,这与上层样品的锰氧化物含量高于下层样品相一致,表明在影响 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附量的各因子中,锰氧化物的贡献较大^[12]。

经过淋溶后的土壤比对照处理吸附的 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 量多,各处理最大吸附量随着淋溶液中铁锰的浓度增加呈递增趋势($\text{ZH}<\text{A}<\text{B}<\text{C}$, $\text{HZ}<\text{D}<\text{E}<\text{F}$),其中淋溶液中仅含有铁离子的 A、D 处理上层 Pb^{2+} 吸附量分别比对照增加 1.95、6.39 $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$,上层 Cd^{2+} 吸附量分别



注:ZH、A、B、C 为棕红壤;HZ、D、E、F 为黄棕壤;ZH:FeSO₄ 0, MnCl₂ 0; A:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0; B:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.02 mol·L⁻¹; C:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.04 mol·L⁻¹; HZ:FeSO₄ 0, MnCl₂ 0; D:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0; E:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.02 mol·L⁻¹; F:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.04 mol·L⁻¹。
Note:ZH、A、B 和 C 是棕红壤和 HZ、D、E 和 F 是黄棕壤;ZH:FeSO₄ 0, MnCl₂ 0; A:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0; B:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.02 mol·L⁻¹; C:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.04 mol·L⁻¹; HZ:FeSO₄ 0, MnCl₂ 0; D:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0; E:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.02 mol·L⁻¹; F:FeSO₄ 0.04 mol·L⁻¹, MnCl₂ 0.04 mol·L⁻¹。

图 2 两种土壤样品(ZH、HZ、A、B、C、D、E、F)对 Cd²⁺的等温吸附曲线
Figure 2 Isotherms adsorption of Pb²⁺ by tested samples(ZH、HZ、A、B、C、D、E、F)

比对照增加 1.77、3.46 mmol·kg⁻¹;当淋溶液添加锰离子后 Pb²⁺、Cd²⁺增幅更大,其中 B 与 C 处理上层 Pb²⁺吸附量增加量分别是 A 处理上层增加量的 8.53 倍和 15.99 倍,B 与 C 处理上层 Cd²⁺吸附量增加量分别是 A 处理上层增加量的 2.26 倍和 4.44 倍。其与所测实验样品表面的铁锰含量和 Mn/Fe 之比的结果呈正增长趋势,说明铁锰氧化物的淀积对 Pb²⁺、Cd²⁺的吸附促进作用显著。有研究表明,黄棕壤、红壤和黄褐土的铁锰胶膜中,氧化锰是吸附重金属离子的主体^[1],相关性分析(表 6)也表明,全锰含量与供试重金属的最大吸附量成正相关。

总体而言,各种处理中土壤对 Pb²⁺的最大吸附量远大于对 Cd²⁺的最大吸附量,平均达到 136.24 mmol·kg⁻¹,其中棕红壤 A 处理下层样品对 Pb²⁺的最大吸附量是 Cd²⁺的 13.88 倍。表明它们对 Pb²⁺的吸附量比 Cd²⁺的大,可能是由 Pb²⁺、Cd²⁺的不同元素特性影响的^[19];

土壤铁锰氧化物对两种离子的吸附能力为 Pb²⁺>Cd²⁺,这与离子形成难溶性氢氧化物的难易程度及形成的

表 6 最大吸附量与不同形态铁锰的相关分析(n=14)
Table 6 The correlation analysis between the max adsorption amount and different form of Fe or Mn(n=14)

	Cd 最大吸附量/mm ³ ·kg ⁻¹	Pb 最大吸附量/mm ³ ·kg ⁻¹
全铁/mg·g ⁻¹	0.49	0.47
全锰/mg·g ⁻¹	0.64*	0.80**
游离铁/mg·g ⁻¹	0.18	0.29
游离锰/mg·g ⁻¹	-0.01	-0.01
非晶形铁/mg·g ⁻¹	0.28	0.35
非晶形锰/mg·g ⁻¹	0.05	0.04
络合铁/mg·g ⁻¹	0.32	0.41
络合锰/mg·g ⁻¹	0.04	0.03

注:* 表示相关性显著,** 表示相关性极显著。R_{0.05}=0.539,R_{0.01}=0.753。
Note:* The correlation is significant,** The correlation is extremely significant. R_{0.05}=0.539,R_{0.01}=0.753.

水合离子半径的大小有关^[20]。土柱上层样品对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量显著大于下层样品的最大吸附量,这与上层铁锰含量高于下层的一致,且随土壤淀积的铁锰氧化物含量增加而增加,铁锰复合氧化物联合作用效果明显加强,表现出良好的吸附重金属离子效果^[21]。这也表明,铁锰氧化物具有稳定的化学性质和较高的比表面积,吸附性能良好,对重金属离子迁移和沉淀有重要影响^[6]。由相关分析(表6)可知,淋溶后的土壤对重金属的最大吸附量与全锰成正相关,Pb、Cd最大吸附量与全锰均成极显著相关,相关系数分别达到0.64、0.80,在土壤吸持重金属离子的过程中,土壤中的锰氧化物起着重要的作用^[22-23]。而最大吸附量与各形态的锰无相关性,表明两种土壤中锰氧化物对重金属吸附的影响可能是由各形态锰的综合作用决定的。

3 结论

土柱淋溶后,棕红壤和黄棕壤中铁锰含量均有不同程度的增加,尤其以土壤中全量锰增加最为显著,增加倍数达5.43~5.81倍。各处理中土壤表面淀积的游离铁和非晶形铁的含量均显著高于锰氧化物的。黄棕壤的不同形态锰增量均大于红棕壤;各处理中不同形态的锰氧化物均随淋溶液中锰离子浓度增加而增加,且土柱上层的含量高于下层的;但铁氧化物含量变化无明显的规律。

淋溶后的土壤样品由于铁锰淀积增强了土壤对重金属的吸附能力,所以对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量显著增加,最大增加量可达 $33.07 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,各处理的吸附量随淋溶液中锰离子浓度增加而增加。土柱上层(5 cm处)土壤样品对 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的最大吸附量大于土柱下层(25 cm处)样品,最大差值可达到 $16.22 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。淋溶后的两种土壤样品对 Pb^{2+} 的最大吸附量均大于对 Cd^{2+} 的。

参考文献:

- [1] 刘凡,冯雄汉,陈秀华,等.氧化锰矿物的生物成因及其性质的研究进展[J].地学前缘,2008,15(6):67-73.
LIU Fan, FENG Xiong-han, CHEN Xiu-hua, et al. Advances in the study of biological genesis of manganese oxide minerals and their characteristics[J]. *Earth Science Frontiers*, 2008, 15(6):67-73.
- [2] 肖平,袁林,魏世强.针铁矿对重金属 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的吸附特征[J].四川环境,2009,28(1):17-19.
XIAO Ping, YUAN Lin, WEI Shi-qi. Adsorption of heavy metal ions Pb^{2+} and Cd^{2+} on goethite[J]. *Sichuan Environment*, 2009, 28(1):17-19.
- [3] 高翔,鲁安怀,秦善,等.天然锰钾矿晶体化学特征及其环境属

- 性[J].岩石矿物学,2001,20(4):477-484.
GAO Xiang, LU An-huai, QIN Shan, et al. A study of crystal structural characteristics and environmental properties of natural cryptomelane[J]. *Acta Petrologica Et Mineralogica*, 2001, 20(4):477-484.
- [4] 高翔,鲁安怀,郑轍,等.锰的氧化物和氢氧化物在污染水体净化中的应用研究现状[J].矿物岩石,2002,22(1):77-82.
GAO Xiang, LU An-huai, ZHEN Zhe, et al. Review of the application of manganese oxide and hydroxide to the purification of the polluted water system[J]. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 2002, 22(1):77-82.
- [5] Post J E. Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance[J]. *Proceeding of the National Academy of Sciences*, 1999, 96:3447-3454.
- [6] 曾相峰,王祖伟,于晓曼,等.铁锰氧化物在碱性条件下对镉的吸附特征研究[J].中国地质,2011,38(1):212-216.
ZENG Xiang-feng, WANG Zu-wei, YU Xiao-Man, et al. The adsorption of cadmium by goethite and manganite under alkaline conditions[J]. *Geology in China*, 2011, 38(1):212-216.
- [7] Stepniowski A Z, Bucior K, Bennicelli R P. The effect of MnO_2 on sorption and oxidation of Cr by soils[J]. *Gedema*, 2004, 122:291-296.
- [8] PAN G X. Accumulation of transition metals in Fe-Mn concretions from selected soils in North Huai region, Jiangsu and its environmental geochemical significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1990, 35(4):329-333.
- [9] Chon C, Kim J G, Lee G H, et al. Influence of extractable soil manganese on oxidation capacity of different soils in Korea[J]. *Environmental Geology*, 2008, 55:763-773.
- [10] 黄丽,刘凡,谭文峰,等.华中地区几种土壤铁锰胶膜及其基质中某些元素的地球化学特征[J].地球化学,2002,31(5):487-494.
HUANG Li, LIU Fan, TAN Wen-feng, et al. Geochemical characteristics of some elements in iron manganese cutan and matrix of some soils in the central China[J]. *Geochimica*, 2002, 31(5):487-494.
- [11] 黄丽,洪军,谭文峰,等.几种亚热带土壤铁锰胶膜和基质的表面化学特性[J].地球化学,2006,35(3):295-303.
HUANG Li, HONG Jun, TAN Wen-feng, et al. Surface chemical characteristics of iron-manganese cutan and matrix in several subtropical soils in Central China[J]. *Geochimica*, 2006, 35(3):295-303.
- [12] 黄丽.亚热带典型土壤铁锰胶膜的微型态与化学特性[D].武汉:华中农业大学,2004.
HUANG Li. The micromorphology and chemical characteristic of iron-manganese cutans in typical subtropical soils in China[D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University, 2004.
- [13] 谭文峰,刘凡,李永华,等.我国几种土壤铁锰结核中的锰矿物类型[J].土壤学报,2000,37(2):192-201.
TAN Wen-feng, LIU Fan, LI Yong-hua, et al. Mineralogy manganese of iron-manganese nodules of several soils in China[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2000, 37(2):192-201.
- [14] 苏春田,唐建生,单海平,等.黎塘岩溶区土壤铁锰结核的地球化学特征研究[J].中国岩溶,2008,27(1):43-49.
SU Chun-tian, TANG Jian-sheng, SHAN Hai-ping, et al. Study on the geochemical properties of Fe-Mn nodule in Litang karst area[J]. *Carso-logica Sinica*, 2008, 27(1):43-49.

- [15] 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 铁锰氧化物在污染土壤修复中的作用[J]. 地球科学进展, 2002, 17(4):557-563.
TANG Yan-jie, JIA Jian-yie, XIE Xian-de. The environmental mineralogical significance of iron and manganese oxides in remediation of contaminated soil [J]. *Advance In Earth Sciences*, 2002, 17 (4):557-563.
- [16] 冯金良, 崔之久, 张 威, 等. 云贵高原红土性风化壳定年对象——锰结核的基础研究[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2003, 23(3):45-53.
FENG Jin-liang, CUI Zhi-jiu, ZHANG Wei, et al. Dating materials of lateritic weathering mantles of manganese nodules[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2003, 23(3):45-53.
- [17] 叶雅杰, 杨铁金, 罗金明, 等. 消融期湿地水环境及其中铁和锰的变化特征[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(12):2571-2578.
YE Ya-jie, YANG Tie-jin, LUO Jin-ming, et al. Hydro environment of wetland and variation iron and manganese during the thawing season[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(12):2571-2578.
- [18] 王 果. Cu、Cd 在两种土壤上的吸附特征 [J]. 福建农业大学学报, 1995, 24(4):436-441.
WANG Guo. Adsorption characteristics of Cu and Cd on two kinds of soil[J]. *Fujian Journal of Agricultural Sciences*, 1995, 24(4):436-441.
- [19] 焦文涛, 蒋 新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解析行为的影响[J]. 环境化学, 2005, 24(5):545-549.
JIAO Wen-tao, JIANG Xin, YU Gui-fen, et al. Effect of organic matter on cadmium adsorption-desorption in three soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(5):545-549.
- [20] Forbes E A. The specific adsorption of divalent Cd、Co、Cu、Pb and Zn on goethite[J]. *Soils Science*, 1976, 27(2):154-166.
- [21] 常方方, 曲久辉, 刘锐平, 等. 铁锰复合氧化物的制备及其吸附除砷性能[J]. 环境科学学报, 2006, 26(11):1769-1774.
CHANG Fang-fang, QU Jiu-hui, LIU Rui-ping, et al. Preparation of Fe-Mn bimetal oxide adsorbent and its adsorption characteristics of arsenic[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, 26(11):1769-1774.
- [22] 林 青. 土壤中重金属 Cu、Cd、Zn、Pb 吸附及迁移的实验研究[D]. 青岛: 青岛大学, 2008.
LIN Qing. Study on adsorption and migration of Cu、Cd、Zn、Pb in soil [D]. Qingdao: Qingdao University, 2008.
- [23] Alloway B T. Heavy metals in soils[M]. London: Blackie, Academic and Professional, 1995.