

砂柱中铁锰的淋溶淀积及其对 Pb(Ⅱ)和 Cd(Ⅱ)的吸附特征

夏 彪, 尹兰果, 陈 斌, 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:以不同浓度(0~0.04 mol·L⁻¹)的 FeSO₄ 和 MnCl₂ 溶液淋溶白云石砂柱 50 次,形成砂粒表面铁锰氧化物胶膜,分析其中铁锰氧化物的淀积以及胶膜对 Pb(Ⅱ)、Cd(Ⅱ)的等温吸附特征。研究结果表明:(1)当淋溶液的铁浓度为 0.04 mol·L⁻¹ 时,随着淋溶液中锰浓度的增加,砂粒表面胶膜的游离锰和非晶形锰含量呈增加趋势,而游离铁和非晶形铁含量的变化规律不明显;原子吸收光谱(AAS)和能谱(EDS)分析表明,砂粒表面游离铁和非晶形铁的淀积量均显著高于锰氧化物的。(2)扫描电镜(SEM)图像表明,铁锰在砂粒表面呈球形或板状淀积,分布不规则。(3)砂粒表面铁锰胶膜对 Pb(Ⅱ)拟合的最大吸附量远大于对 Cd(Ⅱ)的,最大时为 Cd(Ⅱ)的 8.43 倍。(4)Cd(Ⅱ)的最大吸附量与砂粒表面游离铁和非晶形铁的含量呈显著正相关,说明铁的淀积对重金属 Cd(Ⅱ)的吸附起了重要作用;但 Pb(Ⅱ)的最大吸附量与游离和非晶形铁锰都没有显著的相关性。

关键词:砂柱;铁锰淀积;淋溶;Pb(Ⅱ);Cd(Ⅱ);等温吸附

中图分类号:X53 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2014)02-0345-07 **doi:**10.11654/jaes.2014.02.020

Leaching and Deposition of Fe and Mn in Sand Column and Their Adsorption Characteristics of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ)

XIA Biao, YIN Lan-guo, CHEN Bin, HUANG Li*

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

Abstract: Dynamics of Fe and Mn oxides have important impacts on the behaviors of Pb and Cd in soils. In this paper, deposition of iron-manganese oxides and their isothermal adsorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) were studied using Dolomite sand column. Cutans of iron-manganese oxides were generated by leaching different concentrations(0~0.04 mol·L⁻¹) of FeSO₄ and MnCl₂ solution through the column for 50 times. At 0.04 mol·L⁻¹ of Fe concentration in the leaching solution, free and amorphous manganese contents in the cutans on the sand surface increased with Mn concentrations in the leaching solution, but free and amorphous iron contents in the cutans had no obvious changes. Atomic absorption spectroscopy(AAS) and Energy Dispersive Spectrometer(EDS) analysis showed that the amounts of free and amorphous iron in the cutans were higher than free and amorphous Mn oxides. Scanning electron microscopy(SEM) images showed that the forms of iron and manganese oxides deposited on the surface of the sand appeared spherical or platy shapes and their distributions were irregular. The maximum adsorption of Pb(Ⅱ) and Cd(Ⅱ) generally increased with iron and manganese concentrations in the leached solution, with the maximum adsorbed Pb(Ⅱ) higher than that of Cd(Ⅱ), with the greatest difference of 8.43 times. The maximum adsorption of Cd(Ⅱ) had significant positive correlation with free and amorphous iron oxides on the sand surfaces, indicating an important role of iron deposited in the cutans in the adsorption of Cd(Ⅱ), but the maximum adsorption of Pb(Ⅱ) had no correlation with free and amorphous iron-manganese oxides.

Keywords: sand column; iron-manganese deposition; leaching; Pb(Ⅱ); Cd(Ⅱ); isothermal adsorption

收稿日期:2013-06-09

基金项目:国家自然科学基金(No.40971143);教育部博士点基金(No.20110146110027)

作者简介:夏 彪(1987—),男,硕士研究生,主要从事土壤化学方面的研究。E-mail:312353257@qq.com

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

土壤胶膜是土壤中各组分接触和影响的核心微域,是土壤固相表面-土壤溶液-土壤空气-植物根系-土壤生物相互接触、作用和影响最频繁的交汇场所,是土壤中元素转化、物质迁移、矿物形成和能量传递的重要界面^[1-3]。土壤铁锰胶膜主要由铁锰氧化物组成,铁锰氧化物有高的比表面积和活性功能团,具有明显的化学吸附特征,且表现出一定的氧化还原作用,能与金属和其他的阳离子和阴离子反应,具有潜在的净化重金属污染的功能^[4]。因此,研究铁锰胶膜的形成及其对重金属的吸附行为具有重要的环境意义。

铁锰胶膜形成过程中,铁锰氧化物受环境条件的影响有其特有的迁移和淀积规律。由于土壤中 MnO_2 的氧化还原电位比 Fe_2O_3 高,其移动性受土壤环境的影响比 Fe_2O_3 强^[5],因此在胶膜形成时,频繁的干湿交替导致的氧化还原电位的变化,使锰先从基质土壤中移出,其在土壤裂隙壁中因环境条件变化而淀积;亚热带土壤中的氧化铁也具有较高活性,各形态的铁处在活化、老化的频繁变化中,湿润的条件有利于其转化。胶膜中氧化铁的沉积量一般高于氧化锰^[6]。酸性土壤淹水后,pH升高,土壤中Fe浓度降低;其Eh则降低,还原作用加强,铁的有效性也增加^[7]。从水稻土剖面不同形态铁含量变化可以发现,其全铁、游离铁以及晶质铁的含量沿剖面从上而下逐渐增加,无定形铁则相反。这主要是因为在水稻土的发育过程中,表层氧化铁经过还原络合作用而活化,沿剖面向下淋溶迁移并在氧化条件下老化转变为晶质铁^[8-9]。

氧化锰和氧化铁对重金属元素吸附的影响较为突出。对于氧化锰,有研究表明,铅的吸附与水合锰氧化物表面的羟基相关,并且主要的吸附形式为 PbOH^+ ,最后Pb的化学状态类似于 $\text{PbO}^{[10]}$ 。另有报道,水钠锰矿对金属离子吸附能力的顺序为 $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ ^[5,11]。铁氧化物对重金属离子也有一定的吸附作用,有研究表明,针铁矿对水体中的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 吸附率均能达到95%以上,而且吸附较稳定^[12]。此外,有研究发现, Pb^{2+} 在铁氧化物上的吸附平衡常数和速率常数随着固体表面特性(如表面积和表面电荷)的不同而有很大的变化^[13]。我国黄褐土、黄棕壤、红壤中铁锰胶膜的活化度比基质土壤高一倍,导致与铁结合的重金属元素易迁移^[14]。

前人对土壤中的铁锰氧化物胶膜和人工合成的铁锰氧化物对重金属的吸附研究较多,而自然条件下胶膜形成过程的模拟及其与重金属吸附关系的研究较缺乏。白云石是一种常见的碳酸盐岩石,其表面易

淀积铁锰氧化物。本文以白云石砂粒为载体,模拟土壤环境条件,淋溶不同浓度(0~0.04 mol·L⁻¹)的铁锰溶液,使其在砂粒表面淀积形成铁锰氧化物胶膜,并探讨其对Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)的等温吸附,为土壤界面化学和重金属元素(Cd、Pb等)化学行为的研究提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 实验材料

供试白云石砂粒产自湖北省黄冈市,粒径大小为机械过筛2 mm。将砂粒在1 mol·L⁻¹的 HNO_3 的溶液中浸泡48 h(除去砂粒中的杂质),再用蒸馏水将其冲洗至pH接近中性,最后将洗好的砂粒在低温下(50~60℃)烘干备用。砂粒经能谱扫描得元素组成及重量百分比为:O(59.45%)、C(18.51%)、Mg(9.09%)、Al(0.44%)、Si(0.04%)、Ca(12.48%)。

1.2 实验方法

淋溶柱为10 cm×10 cm×40 cm的长方形有机玻璃柱,淋溶柱两侧自上而下20、40 cm处设置通气口,柱子一侧面为活动面以方便取样。将柱子底部垫上纱网,填入玻璃珠,装入备用的白云石砂粒3800 g(装柱高30 cm),在砂粒表面盖上纱网,均匀铺上一层玻璃珠。设置5种同时淋溶不同浓度 FeSO_4 和 MnCl_2 溶液的处理,处理A、B、C、D、E的铁锰浓度 $[\text{Fe}(\text{Ⅱ}), \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} / \text{Mn}(\text{Ⅱ}), \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ 分别为:0/0、0.04/0、0.04/0.01、0.04/0.02、0.04/0.04。淋溶液的pH值调节为5,每4 d淋溶一次,通过间隔通气模拟干湿交替,共淋溶50次。淋溶十次为砂粒的一个取样周期,在砂柱的上层(5 cm)、中层(15 cm)和下层(25 cm)各取样20 g。

白云石表面的游离态铁锰氧化物(Fed和Mnd)采用柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚硫酸钠方法(DCB法)浸提,非晶形铁锰氧化物(Feo和Mno)采用草酸-草酸铵法(Tam法)浸提,浸提液中铁和锰的含量采用原子吸收光谱法(AAS法)测定。

选取胶膜包被较好的典型样品,经过真空镀铂后用SEM分析其形貌、结晶、包被情况。测试加速电压为15 kV,测试电流为25 μA,工作距离(WD)为10~20 mm,仪器型号为JSM.6390LV(日本电子)。用能谱(EDS)(OXFORD INCA型)对样品表面的微域元素含量进行分析,测试条件为电压20 kV,电流10 μA,微束直径5 μm。

称取一系列0.25 g(精确至0.000 1 g)砂柱下层的样品于50 mL塑料离心管中,分别加入含0~20 mmol·

L^{-1} 硝酸铅或 $0\sim 5\text{ mmol}\cdot L^{-1}$ 硝酸镉的单一离子系列浓度溶液 25 mL (固液比为 $1:100$),用 KNO_3 溶液将离子强度控制在 $0.01\text{ mol}\cdot L^{-1}$,用稀 KOH 或稀 HNO_3 溶液调节悬液的 pH 值为 5.0 ,在 $25\text{ }^{\circ}C$ 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金属离子 $Pb(Ⅱ)$ 和 $Cd(Ⅱ)$ 的浓度,差减法求出 $Pb(Ⅱ)$ 或 $Cd(Ⅱ)$ 的吸附量,绘出样品对 $Pb(Ⅱ)$ 或 $Cd(Ⅱ)$ 的等温吸附曲线。所有实验均设计 3 个重复。

用 Langmuir 方程 $Y=A_{\max}KC/(1+KC)$ 对 $Pb(Ⅱ)$ 和 $Cd(Ⅱ)$ 的吸附进行拟合。其中: Y 为单位质量样品对重金属的吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; $A_{\max}$ 为重金属的最大吸附量, $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$; K 为亲和力常数(吸附平衡常数); C 为平衡液中重金属离子的浓度, $\text{mmol}\cdot L^{-1}$ 。

1.3 数据处理

实验所得数据用 Microsoft Excel 2007 进行处理;吸附实验数据使用 Oring 8.0 进行 Langmuir 方程拟合及作图。

本文计算采用公式:活化度(%)=非晶形氧化物/游离态氧化物 $\times 100$ 。用 Mnd/Fed 表示各阶段游离氧化锰含量除以游离氧化铁含量,铁锰淀积量表示游离铁锰和非晶形铁锰含量之和。

2 结果与讨论

2.1 砂柱淋溶模拟形成铁锰胶膜

2.1.1 砂粒表面不同形态铁锰的淀积

比较淋溶液中铁浓度为 $0.04\text{ mol}\cdot L^{-1}$ 、锰浓度梯度为 $0\sim 0.04\text{ mol}\cdot L^{-1}$ 的处理下,砂粒表面游离态铁锰

的含量(表 1)可知(处理 A 为空白,铁锰含量极低,因此没有测定相关数据):当初始淋溶液的铁浓度相同时,处理 B(淋溶铁溶液)的游离铁含量明显大于处理 C、D、E(淋溶铁、锰溶液)的,而处理 C、D、E 的游离铁含量为 $C<D<E$,说明随着淋溶液中锰离子浓度的增加,铁锰在白云石表面淀积时可能先存在吸附位点的竞争,但当锰离子浓度大于一定值时,锰在白云石表面的淀积对铁的淀积有一定的促进作用,且供试条件下锰浓度越大对铁的促进作用越大。处理 C、D、E 的游离锰含量与游离铁的变化相同,也为 $C<D<E$,且大多数达到显著性差异,说明在淋溶液中铁离子浓度不变时,随着淋溶液中锰离子浓度的增加,胶膜中游离锰含量亦增加。砂柱中各层次游离铁、游离锰的含量为下层 $>$ 中层 $>$ 上层,可能是由于砂柱的上、中层干湿交替较频繁,下层长期处于潮湿环境,淋溶液中的铁锰在淋溶过程中大部分淋失到下层淀积。

处理 B、C、D、E 的非晶形铁含量范围为 $0.74\sim 1.35\text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$,其铁的活化度为 $7.85\%\sim 17.89\%$,变化范围较大。淋溶液不含锰的处理 B,其非晶形铁的含量变化明显大于铁锰共存时的,但是随着淋溶液中锰浓度的增加,非晶形铁的含量没有明显的变化规律,而非晶形锰随着淋溶液中锰浓度的增加逐渐增加。另外可以看出,各处理砂柱下层的铁活化度均低于中上层的,处理 C、D、E 的砂柱下层砂粒表面锰的活化度分别为 $12.09\%、11.51\%、11.57\%$,也分别低于其对应的中上层的。这可能与砂柱中铁锰氧化物的形成环境有关,砂柱中、上层的干湿交替变化较频繁,不利于铁锰

表 1 砂粒表面淀积的铁锰氧化物含量

Table 1 Contents of iron-manganese oxides deposited on sand surfaces

处理	取样部位	游离铁Fed/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	游离锰Mnd/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	非晶形铁Feo/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	非晶形锰Mno/ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$	铁活化度/%	锰活化度/%	锰铁比Mnd/Fed
B	上层(5 cm)	$7.53\pm 0.17c$	—	$1.35\pm 0.07a$	—	17.89	—	—
	中层(15 cm)	$7.53\pm 0.44c$	—	$1.15\pm 0.04b$	—	15.2	—	—
	下层(25 cm)	$12.07\pm 0.83a$	—	$0.95\pm 0.03c$	—	7.85	—	—
C	上层(5 cm)	$5.20\pm 0.01d$	$0.18\pm 0.00e$	$0.91\pm 0.05cd$	$0.028\pm 0.002g$	17.54	15.75	0.034
	中层(15 cm)	$7.06\pm 0.04c$	$0.25\pm 0.01d$	$1.14\pm 0.05b$	$0.035\pm 0.002ef$	16.19	14.13	0.035
	下层(25 cm)	$8.94\pm 0.2b$	$0.30\pm 0.01bc$	$0.74\pm 0.00e$	$0.036\pm 0.000def$	8.3	12.09	0.033
D	上层(5 cm)	$5.88\pm 0.27d$	$0.20\pm 0.01de$	$1.01\pm 0.02c$	$0.034\pm 0.001f$	17.27	17.2	0.033
	中层(15 cm)	$6.97\pm 0.35c$	$0.24\pm 0.01d$	$1.17\pm 0.08b$	$0.043\pm 0.003bc$	16.78	17.43	0.035
	下层(25 cm)	$9.62\pm 0.54b$	$0.34\pm 0.02b$	$1.01\pm 0.07c$	$0.039\pm 0.003cde$	10.48	11.51	0.035
E	上层(5 cm)	$6.00\pm 0.21d$	$0.26\pm 0.01cd$	$0.81\pm 0.05de$	$0.040\pm 0.001cd$	13.53	15.61	0.043
	中层(15 cm)	$7.33\pm 0.3c$	$0.32\pm 0.01b$	$0.91\pm 0.02cd$	$0.049\pm 0.002ab$	12.4	15.25	0.044
	下层(25 cm)	$9.19\pm 0.38b$	$0.41\pm 0.02a$	$0.74\pm 0.06e$	$0.047\pm 0.002a$	8.09	11.57	0.044

注:“—”表示该项数据未测。B: $FeSO_4\ 0.04\text{ mol}\cdot L^{-1}$ 、 $MnCl_2\ 0.00\text{ mol}\cdot L^{-1}$; C: $FeSO_4\ 0.04\text{ mol}\cdot L^{-1}$ 、 $MnCl_2\ 0.01\text{ mol}\cdot L^{-1}$; D: $FeSO_4\ 0.04\text{ mol}\cdot L^{-1}$ 、 $MnCl_2\ 0.02\text{ mol}\cdot L^{-1}$; E: $FeSO_4\ 0.04\text{ mol}\cdot L^{-1}$ 、 $MnCl_2\ 0.04\text{ mol}\cdot L^{-1}$ 。

的淀积;下层的砂粒长期处于潮湿的环境中,可能有利于铁锰的淀积。

各处理的 Mnd/Fed 为 0.033~0.044, 其中 E 处理上、中、下层的 Mnd/Fed 分别大于其他处理的,这是因为 E 处理淋溶液中的锰浓度最大,砂粒表面淀积的锰含量最多。但最高的 Mnd/Fed 也只有 0.044,说明砂粒表面游离铁的淀积量明显高于游离锰的。

2.1.2 砂粒表面胶膜的微域形态和化学成分

B 和 E 处理样品的上、中、下层铁氧化物或铁锰氧化物都是以似球形或板状的形态淀积于砂粒表面(图 1),分布不规则,但下层的表面淀积物比上层和中层的更密集,这与下层铁锰的含量比上、中层高的结果相一致。比较 B 和 E 处理之间的差异可见,E 处理的上、中、下层砂粒表面淀积物皆比对应的 B 处理密集,这可能与 E 处理不同层次的锰淀积量都远远大于 B 处理有关。可见,样品表面铁锰氧化物的淀积量影响着其淀积的密集程度。

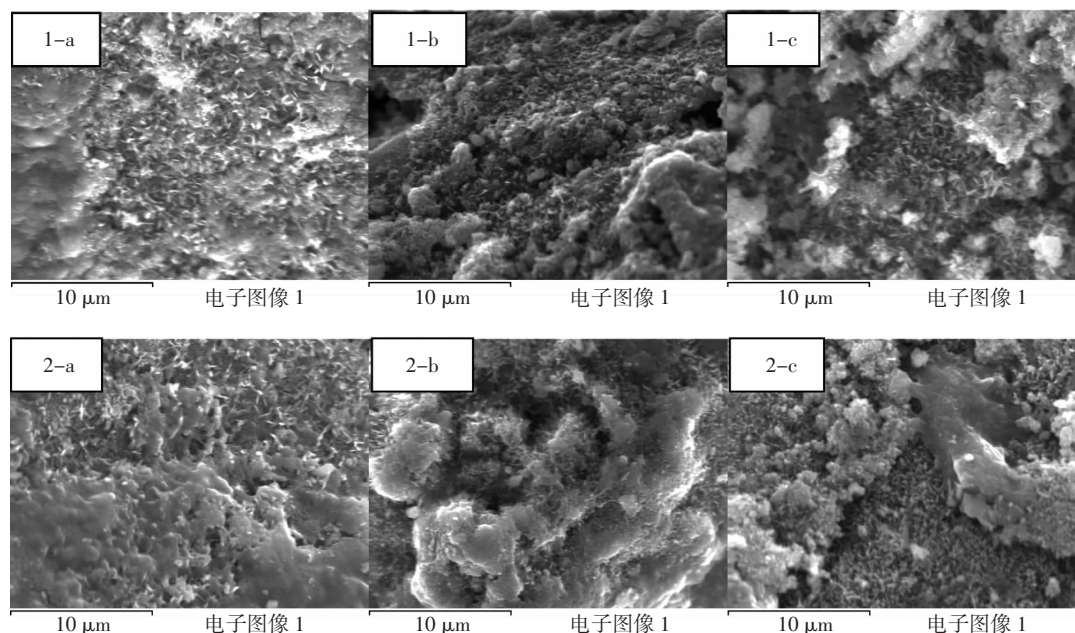
B 和 E 处理样品不同部位的能谱(EDS)面扫分析结果见表 2。B 处理上层砂粒胶膜表面(图 1-a)的 Fe 含量最高,达到 47.16%;中层最低,只有 17.3%。而上、中、下层 Mn 的含量几乎为零,其结果与 B 处理淋溶液中不含 MnCl_2 一致,因此也没有检测出 Cl。E 处理砂粒胶膜表面的 Fe、Mn 含量都是下层达到最高,

分别为 35.62%、1.72%;上层的最低,只有 13.53%、0.43%。这表明,B 和 E 处理砂粒不同层次胶膜中的淀积物主要为铁氧化物。EDS 数据与化学分析得到的铁锰不同形态的数据相一致,说明白云石表面铁锰胶膜表面以氧化铁的淀积为主,氧化锰较少。

2.2 样品对 Pb(II)的等温吸附

由 Pb(II)的等温吸附曲线(图 2)可知,样品对 Pb(II)的吸附量随着 Pb(II)平衡浓度的增大而增加。随着平衡液中重金属离子浓度的升高,样品对 Pb(II)的初始吸附量迅速增大,随后增幅减缓,趋于稳定。处理 A、B、C、D、E 的样品在平衡浓度低于 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,对 Pb(II)的吸附量随着平衡溶液浓度的增加大幅度增加;在 Pb(II)平衡浓度大于 $4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,其对 Pb(II)吸附量的增幅减缓。

用 Langmuir 方程对 Pb(II)的吸附曲线进行拟合(表 3), R^2 的范围为 0.987 2~0.995 4,表明砂粒表面的铁锰胶膜对 Pb(II)的吸附符合 Langmuir 方程。样品对 Pb(II)的最大吸附量大小顺序为 $A < B < C < D < E$,其中 E 的最大吸附量达到 $390.96 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,比最小的(A 处理) $291.25 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 高出 $100 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$,而 K 值(吸附平衡常数)大小顺序为 $A > E > C > D > B$ 。由处理 B、C、D、E 之间的等温吸附曲线可以看出,重金属 Pb(II)的吸附量随着胶膜表面铁锰淀积量的增加而



1-a、1-b、1-c 和 2-a、2-b、2-c 分别表示 B 处理(淋溶液为 FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 MnCl_2 $0.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)和 E 处理(淋溶液为 FeSO_4 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 MnCl_2 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)样品上、中、下层的电镜图像

图 1 B 和 E 处理不同部位样品电镜图像

Figure 1 SEM micrographs of different layers of treatment B and E samples

表 2 B 和 E 处理不同部位样品元素含量的能谱(EDS)分析
Table 2 Element contents of different layers of treatment B and E samples by the EDS analysis

区域	元素质量百分数/%							
	C	O	Mg	S	Ca	Fe	Mn	Cl
图 1-a 面扫	0	45.28	0.53	0.56	6.47	47.16	—	—
图 1-b 面扫	13.41	59.03	2.68	0.27	7.3	17.3	—	—
图 1-c 面扫	6.96	48.09	0.75	0.32	5.01	38.86	—	—
图 2-a 面扫	13.84	62.67	3.39	0.32	5.83	13.53	0.43	0
图 2-b 面扫	7.87	53.97	0.49	0.59	1.97	33.41	1.72	0
图 2-c 面扫	0	57.72	0.83	0.54	3.25	35.62	1.72	0.32

注:1-a、1-b、1-c 和 2-a、2-b、2-c 分别表示 B 处理(淋溶液为 FeSO_4 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 MnCl_2 $0.00\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)和 E 处理(淋溶液为 FeSO_4 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 MnCl_2 $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)样品上、中、下层的 EDS 分析。

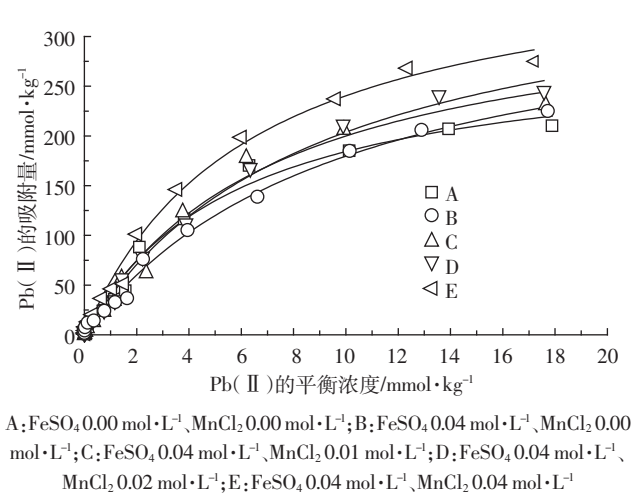


图 2 各处理(A、B、C、D、E)样品对 Pb(Ⅱ)的等温吸附曲线
Figure 2 Isotherms of Pb(Ⅱ) adsorption by tested samples(A、B、C、D、E)

表 3 Langmuir 方程拟合样品等温吸附 Pb(Ⅱ)的有关参数
Table 3 Langmuir parameters for adsorption of Pb(Ⅱ) on the samples

处理	最大吸附量/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	K	R^2	n
A	291.25	0.172 3	0.987 2	15
B	357.66	0.101 0	0.993 3	14
C	366.39	0.126 3	0.988 4	15
D	385.27	0.112 3	0.995 4	15
E	390.96	0.159 7	0.991 5	14

注: K 表示吸附平衡常数, R^2 表示相关系数, n 表示使用的拟合点数量。

增加。这是因为整体上胶膜中铁的淀积量变化不大,锰的淀积量升高比较明显,吸附曲线反映锰的淀积对 Pb(Ⅱ)的吸附影响较大。

2.3 样品对 Cd(Ⅱ)的等温吸附

从白云石砂粒对 Cd(Ⅱ)的等温吸附曲线(图 3)可以看出,随着平衡溶液中重金属 Cd(Ⅱ)浓度的增

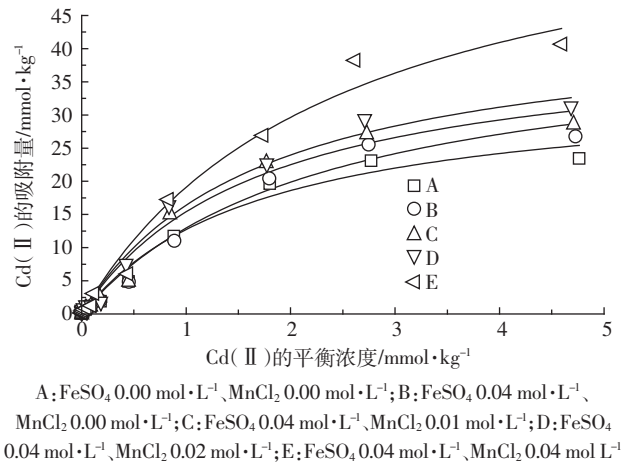


图 3 供试样品(A、B、C、D、E)对 Cd(Ⅱ)的等温吸附曲线
Figure 3 Isotherms of Cd(Ⅱ) adsorption by tested samples(A、B、C、D、E)

大,样品对 Cd(Ⅱ)的吸附量随之增大。其趋势与 Pb(Ⅱ)的吸附相似。在 Cd(Ⅱ)平衡浓度低于 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,各样品对 Cd(Ⅱ)的吸附量随着平衡浓度的增加而迅速增加;在 Cd(Ⅱ)平衡浓度大于 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时,其对 Cd(Ⅱ)吸附量的增幅均减缓。

用 Langmuir 方程对 Cd(Ⅱ)的吸附曲线进行拟合,结果见表 4。各处理对 Cd(Ⅱ)的最大吸附量大小

表 4 Langmuir 方程拟合样品等温吸附 Cd(Ⅱ)的有关参数
Table 4 Langmuir parameters for adsorption of Cd(Ⅱ) on the samples

处理	最大吸附量/ $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$	K	R^2	n
A	34.56	0.582 8	0.980 9	13
B	42.56	0.438 0	0.982 1	12
C	41.74	0.585 2	0.980 5	13
D	44.49	0.584 6	0.986 3	11
E	66.03	0.407 3	0.983 9	13

注: K 表示吸附平衡常数, R^2 表示相关系数, n 表示使用的拟合点数量。

顺序为 $E > D \approx B \approx C > A$, 其中 E 处理的达到 $66.03 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 接近 A 处理的一倍, K 值大小顺序为 $C \approx D \approx A > B > E$, R^2 的范围为 $0.9805 \sim 0.9863$ 。这表明砂粒表面铁锰胶膜对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附符合 Langmuir 方程。与 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附相似, 在初始淋溶液中铁浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 处理 B、C、D、E 对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附量也基本上是随着胶膜表面锰淀积量的增加而增加, 但与 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附规律略有不同, 主要体现在 C 处理的最大吸附量略大于 B 处理的, 而且 B、C、D 处理的最大吸附量非常接近。这说明锰的淀积对重金属 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附起到了一定的促进作用, 但并不是锰的含量越高吸附量就一定越大, 铁对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附也有影响。

2.4 讨论

样品对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最大吸附量基本上随着胶膜表面铁锰淀积量的增加而增大, 说明铁锰氧化物对 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附都有一定的影响。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^[14]。但本研究对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最大吸附量顺序为 $E > D \approx B \approx C > A$, 说明胶膜中锰含量高, 其吸附量并不一定大, 锰氧化物不是决定金属离子吸附量大小的唯一因素^[2], 铁氧化物在重金属 $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附过程中也起到了一定的作用。有人研究了无定形氢氧化铁吸附水溶液中 Cd^{2+} 后的电子结构变化, 发现吸附时氢氧化铁是作为得电子的路易斯酸, Cd^{2+} 是作为给电子的路易斯碱参加吸附的^[15]。

随着 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 离子浓度的增加, 同一样品对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附增量较 $\text{Cd}(\text{II})$ 的大, 各处理对 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附性能(K 值)为 $A > E > C > D > B$, 而对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的为 $A > C > B > D > E$ 。处理 E 和 A 对 $\text{Pb}(\text{II})$ 拟合的最大吸附量分别是对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的 5.92 倍和 8.43 倍, 表明本实验中铁锰氧化物更易吸附 $\text{Pb}(\text{II})$ 。在 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 的平衡浓度相同时 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量也明显大于 $\text{Cd}(\text{II})$, 这可能与 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 的元素特性不同有关^[16], 说明重金属本身的特性也与吸附结果有很大的关系。由实验结果可以看出, 砂粒表面铁锰胶膜对两种离子的吸附能力是 $\text{Pb}(\text{II}) > \text{Cd}(\text{II})$, 这可能与它们形成水合离子半径的大小有关^[17]。

为了进一步探讨不同形态铁锰氧化物含量对重金属 $\text{Pb}(\text{II})$ 和 $\text{Cd}(\text{II})$ 最大吸附量的影响, 我们进行了两者的相关分析。由表 5 可知, 淋溶后的白云石对重金属 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最大吸附量与游离铁和非晶形铁呈显著正相关, 相关系数分别达到 0.847、0.882, 表明胶

膜中的铁氧化物对重金属离子吸附也有影响。有结果表明, Cd^{2+} 吸附到铁锰氧化物表面主要是由铁氧化物主导, 锰氧化物起到的作用很小^[18], 与本文的结果相符。而 $\text{Pb}(\text{II})$ 的最大吸附量与各形态的铁锰无显著相关性, 但与游离锰和非晶形锰的相关系数分别达到 0.705、0.692, 明显高于其与游离铁和非晶形铁的相关系数, 表明在 $\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附中锰氧化物的作用明显大于铁氧化物的。有研究表明, Pb^{2+} 吸附到铁锰氧化物表面主要是受锰氧化物的影响, 铁氧化物的作用小^[18], 亦与本实验结果一致。然而, 铁锰的相互作用与单独作用对重金属 $\text{Pb}(\text{II})$ 、 $\text{Cd}(\text{II})$ 吸附的影响有何不同则有待进一步研究。

表 5 最大吸附量与不同形态铁锰的相关系数($n=5$)

Table 5 Correlation between Pb and Cd max adsorption and different forms of Fe-Mn oxides($n=5$)

铁锰氧化物/ $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$	$\text{Cd}(\text{II})$ 最大吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$\text{Pb}(\text{II})$ 最大吸附量/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$
游离铁	0.847*	0.432
游离锰	0.801	0.705
非晶形铁	0.882*	0.381
非晶形锰	0.797	0.692

注: * 表示在 0.05 水平相关性显著, ** 表示在 0.01 水平相关性极显著。

3 结论

随供试铁锰淋溶液中锰浓度的增加, 铁锰在白云石表面的淀积量增大。当淋溶液中铁浓度为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着淋溶液中锰浓度的增加, 砂粒表面胶膜的锰含量随之增加, 而铁含量变化不明显。砂粒表面胶膜中铁的淀积量远大于锰的。胶膜中的铁锰氧化物呈球形或板状淀积, 且分布不均匀。

$\text{Pb}(\text{II})$ 的吸附量随着胶膜表面铁锰淀积量的增加而增加; $\text{Cd}(\text{II})$ 的吸附量也基本上是随着胶膜表面铁锰淀积量的增加而增加, 但 B、C、D 处理的吸附量变化不大。砂粒表面铁锰胶膜对 $\text{Pb}(\text{II})$ 拟合的最大吸附量远大于对 $\text{Cd}(\text{II})$ 的, 最大时为 $\text{Cd}(\text{II})$ 的 8.43 倍。 $\text{Cd}(\text{II})$ 的最大吸附量与砂粒表面淀积的游离铁和非晶形铁呈显著正相关, 但 $\text{Pb}(\text{II})$ 的最大吸附量与游离铁锰和非晶形铁锰都没有显著的相关性。

参考文献:

- [1] Sullivan L A, Koppi A J. Manganese oxide accumulations associated with some soil structural pores. II. Composite coatings and translocation

- [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1993, 31:227-233.
- [2] Liu F, Gilkes R J, Hart R D, et al. Differences in potassium forms between cutans and adjacent soil matrix in a grey clay soil[J]. *Geoderma*, 2002, 106:289-303.
- [3] Sokolova T A. What can cutans tell us about?[J]. *Eurasian Soil Science*, 2008, 41:102-104.
- [4] 鲁安怀, 卢晓英, 任子平, 等. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. 地学前缘, 2000, 7(2):473-483.
- Lu A H, Lu X Y, Ren Z P, et al. New advances in environmental mineralogy of natural oxides and hydroxides of iron and manganese[J]. *Earth Science Frontiers*, 2000, 7(2):473-483.
- [5] McKenzie R M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 1980, 18:61-73.
- [6] Manceau A, Lanson M, Geoffroy N. Natural speciation of Ni, Zn, Ba, and As in ferromanganese coatings on quartz using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71:95-128.
- [7] 谢伯承, 张春霞, 薛绪掌. 土壤中微量元素的环境化学特性[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(增刊):132-135.
- Xie B C, Zhang C X, Xue X Z. Characteristics of environmental chemistry for trace elements in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(Suppl):132-135.
- [8] 邢世和, 吴金奖, 林景亮. 铁的淋溶淀积与水稻土的发育[J]. 福建农业学报, 1988, 17(1):62-67.
- Xing S H, Wu J L, Lin J L. The leaching and deposition of iron and the growth of paddy soil[J]. *Fujian Agricultural College Journal*, 1988, 17(1):62-67.
- [9] 杨义. 重庆水稻土剖面胶膜中铁锰形态特征研究[D]. 重庆:西南大学, 2007.
- Yang Y. Iron manganese in cutans of paddy soil profile from Chongqing morphological characteristics research[D]. Chongqing:Southwest University, 2007.
- [10] Xu M, Wang H J, Lei D, et al. Removal of Pb(II) from aqueous solution by hydrous manganese dioxide[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2013, 25(3):479-486.
- [11] Tebo B M, Bargar J R, Clement B G, et al. Biogenic manganese oxides: Properties and mechanisms of formation[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2004, 32:287-328.
- [12] 王丹丽, 董晓丹, 王恩德. 针铁矿对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2002, 23(2):44-46.
- Wang D L, Dong X D, Wang E D. Adsorption of heavy metal ions on goethite[J]. *Gold*, 2002, 23(2):44-46.
- [13] Liu C, Huang P M. Pressure-jump relaxation studies on kinetic of lead sorption by iron oxides formed under the influence of citric acid[J]. *Geoderma*, 2001, 102:1-25.
- [14] Huang L, Liu F, Wang M K, et al. Factors influencing the elemental distribution in iron-manganese cutans of three subtropical soils[J]. *Soil Science*, 2011, 176:48-56.
- [15] 陈晋阳, 黄卫. 无定形氢氧化铁吸附水溶液中镉离子机理的 XPS 研究[J]. 分析测试学报, 2002, 21(3):70-72.
- Chen J Y, Huang W. XPS Study on mechanism of adsorption of cadmium in aqueous solution by amorphous ferric oxyhydroxide[J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2002, 21(3):70-72.
- [16] Forbes E A. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite[J]. *Soil Science*, 1976, 7:154-166.
- [17] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: I. Selectivity sequences[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 147:852-861.
- [18] Dong D, Nelson Y M, Lion L W, et al. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: New evidence for the importance of Mn and Fe oxides[J]. *Water Research*, 2000, 34:427-436.