

黄棕壤土柱中铁锰的淋溶淀积及其 对 Pb^{2+} 的吸附解吸

杨 松 夏 彪 顾 沛 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 以湖北省孝感市的黄棕壤 B 层土壤为装柱材料, 在干湿交替 ($pH=5$) 条件下, 分别加入不同浓度 ($0\sim 0.08\text{ mol/L}$) $FeSO_4$ 和 $MnCl_2$ 的铁、锰混合溶液, 淋溶土柱 60 次, 分析土壤中游离态和非晶质态铁、锰氧化物的淋溶淀积规律及其对重金属 Pb^{2+} 的吸附与解吸特点。结果表明: 当淋溶液的铁浓度分别为 0.04 和 0.08 mol/L 时, 淋溶液中锰浓度增加, 土壤中的锰含量呈增加趋势, 铁含量无明显变化; 淋溶后土壤中游离和非晶质铁氧化物的淀积量均高于锰氧化物的淀积量, 同一处理土柱上层 ($0\sim 10\text{ cm}$) 的铁、锰淀积量基本上大于下层 ($20\sim 30\text{ cm}$); 淋溶 60 次后, 土壤样品对 Pb^{2+} 的吸附量随平衡溶液浓度的增大而增加, 上层的最大吸附量为 167 mmol/kg , 下层的最大吸附量为 195 mmol/kg ; 淋溶后黄棕壤对 Pb^{2+} 的吸附量随土壤中锰淀积量的增加而增加, 而对 Pb^{2+} 的解吸量却呈相反的趋势; Pb^{2+} 的解吸量随其吸附量的增加而增加。

关键词 黄棕壤土柱; 淋溶淀积; 铁锰氧化物; 吸附解吸; 重金属 Pb; 重金属污染; 重金属吸附

中图分类号 P 595 **文献标识码** A **文章编号** 1000-2421(2016)02-0035-06

不同存在形态的铁、锰元素在土壤中的迁移、转化与其活性联系紧密, 并且受到干湿交替引起的氧化还原作用的影响^[1-2]。地表土壤中, 铁、锰氧化物具有分布广泛、比表面积相对较大、氧化还原性强等特点, 是土壤中重金属吸附的有效载体, 对重金属的地球化学循环起着调控作用^[3-7]。

带有表面电荷及含有变价元素的天然铁、锰氧化物及氢氧化物具有良好的表面吸附与氧化还原等化学活性。在不同介质条件下, 它们不同程度地对 Cr^{6+} 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 、 As^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 等重金属离子有吸附作用^[8]。研究表明, 土壤中的重金属铅、镉、铜、锌、钴等与铁氧化物和锰氧化物的含量具有显著正相关性, 其中铅、镉、铜、钴等元素主要富集于锰氧化物中, 锰氧化物对阳离子的专性吸附能力大于铁氧化物^[9-12]。隧道状锰氧化物对铅离子具有很好的选择性吸附, 吸附率可达 98% ^[13]。研究氧化物表面吸附性重金属阳离子的解吸发现, 去离子水可解吸具有可变电荷的吸附离子^[14]。

亚热带地区黄棕壤的分解、矿化和淋溶作用较强且降水充足, 表土层发生淋失, 心土层产生淀积,

干湿交替、水分运移, 导致土壤中, 铁、锰元素的氧化还原作用和淋溶作用强烈^[15]。淋溶后的土壤由于铁、锰淀积对重金属的吸附能力显著增加^[16]。当前研究报道多侧重于既存土壤中, 铁、锰氧化物的形成演化过程、表面化学性质, 及其与重金属元素的地球化学行为相关性, 鲜有模拟自然条件下土壤铁、锰氧化物淋溶淀积过程及其对重金属的吸附与解吸过程。因此, 笔者在接近自然条件下采用土柱淋溶的方法, 模拟研究黄棕壤中, 铁、锰氧化物的形成过程, 以探讨黄棕壤中, 铁、锰的淋溶淀积及其对重金属离子 Pb^{2+} 的吸附、解吸特征, 力求揭示黄棕壤矿物演化特点, 以期对重金属污染的治理提供参考。

1 材料与方法

1.1 试验材料

供试黄棕壤采自湖北省孝感市孝昌县季店乡莲花村 (北纬 $31^{\circ}15'11.9''$, 东经 $113^{\circ}55'33.7''$), 其为第四纪 Q_3 母质发育。采样点海拔高度为 42 m , 利用方式主要是荒地, 以草本植物为主。选择黄棕壤 B 层土块进行采集, 采样深度为 $123\sim 221\text{ cm}$, 质地

收稿日期: 2015-04-23

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

杨 松, 硕士研究生, 研究方向: 土壤化学, E-mail: 1175759365@qq.com

通信作者: 黄 丽, 博士, 教授, 研究方向: 土壤环境化学和土壤肥力, E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn

为黏土,容重 1.47 g/m³,pH 7.1,比表面积 118.10 m²/g,有机质含量 4.59 g/kg,阳离子交换量 25.31 cmol/kg,全铁含量 68.56 g/kg,游离铁含量 45.57 g/kg,非晶形铁含量 1.63 g/kg,全锰含量 0.58 g/kg。

1.2 试验方法

制备透明的有机玻璃柱,长和宽各 10 cm,高 40 cm,柱子三面固定,另外一面可拆卸,便于打开取样。在柱子底部垫上纱网,填入玻璃珠,将黄棕壤土块 2.9 kg 装入,装柱高度为 30 cm。装柱的土块大小为 2 cm³左右,尽量保证其完整性。在土块表面盖上纱网,然后均匀铺上一层玻璃珠。玻璃柱的两侧有连接气泵的气孔以供通气,柱子上方敞开,便于加入淋溶液。为获得铁、锰单独淋溶淀积以及铁、锰

同时淋溶淀积之间的差异和规律,设置 9 个淋溶试验处理(表 1),并分析铁、锰在淋溶淀积过程中的相互作用。调节淋溶液 pH 值为 5,淋溶 60 次,每 4 d 淋溶 1 次,每次的淋溶液总体积为 1.5 L,20 次为一阶段,土柱间隔通气以保持干湿交替的环境。每阶段土柱分上、下 2 层(上层为 0~10 cm,下层为 20~30 cm)取样,取样部位分别为 5 cm 和 25 cm 处。将土样风干,分别过孔径 0.250、0.150 mm 筛,备用。

采用柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚硫酸钠方法(DCB 法)浸提土壤中游离态铁、锰氧化物(Fed、Mnd),采用草酸-草酸铵法(Tam 法)浸提非晶形铁、锰氧化物(Feo 和 Mno),采用原子吸收光谱法(AAS 法)测定浸提液中铁和锰的含量^[17]。

表 1 淋溶试验的处理

处理 Treatment	A	B	C	D	E	F	G	H	I	mol/L
FeSO ₄	0.00	0.04	0.04	0.04	0.08	0.08	0.08	0.08	0.00	
MnCl ₂	0.00	0.00	0.02	0.04	0.00	0.02	0.04	0.08	0.08	

为分析锰淀积对 Pb²⁺ 吸附与解吸的影响,选用 A、E、G、H、I 5 个处理的上、下层土样,进行 Pb²⁺ 的吸附与解吸试验。称取系列 0.100 0 g 样品(粒径 0.150 mm)于 50 mL 塑料离心管中,分别加入 0~5 mmol/L 硝酸铅溶液 10 mL,KNO₃ 溶液控制离子强度在 0.01 mol/L,调节 pH 值为 5.0,25 °C 振荡 2 h,静置 24 h,离心,保留上清液,过滤至 10 mL 离心管。原子吸收光谱法测定 Pb²⁺ 浓度。所有试验均设 3 个重复。差减法求出 Pb²⁺ 的吸附量,绘出样品对 Pb²⁺ 的等温吸附曲线。上述吸附平衡后的样品,用去离子水洗涤 2 次后,向各样品中加 0.01 mol/L 的 KNO₃ 10 mL 作为解吸剂。在(25±1) °C 的条件下恒温振荡 2 h,静置 24 h,离心过滤到 10 mL 离心管,用原子吸收光谱法测定平衡液中的 Pb²⁺ 浓度。

1.3 数据处理

试验数据分别采用 Microsoft Excel 和 Origin 8.0 进行统计分析及 Langmuir 方程拟合及作图。计算公式:活化度=非晶形铁锰氧化物含量/游离态铁锰氧化物含量×100%;解吸率=解吸量/吸附量×100%;使用的 Langmuir 模型方程式:

$$Q = \frac{X_{\max} KC}{1 + KC}$$

式中,Q 为单位质量样品对重金属的吸附量,mmol/kg;X_{max} 为重金属的最大吸附量,mmol/kg;K 为亲和力常数(吸附平衡常数),K 值越大表明该

吸附等温线弯曲越明显,溶液中重金属离子的浓度在较低时就能使固相物质达到较大的吸附量;C 为平衡液中重金属离子的浓度,mmol/L。

2 结果与分析

2.1 淋溶土柱中铁、锰的淀积

1) 不同形态铁的淀积。淋溶后黄棕壤样品的游离铁含量随淋溶液 Mn²⁺ 浓度(表 2)的增加呈现显著降低的趋势,即处理 B>C>D,处理 E>F>G>H。随淋溶液中 Fe²⁺ 浓度的增加,样品中游离铁含量呈显著增加的趋势。土柱中游离铁含量在淋溶液无锰的 E 处理的上层达到最高,为 80.4 mg/g;而在淋溶液无铁的 I 处理的下层达最低,为 31.6 mg/g。分析土柱上、下 2 层中游离铁含量,除了处理 B、F 外,其他处理均表现为上层淀积量大于下层。处理 E 至 H 上、下 2 层的样品,随淋溶液中锰浓度的增加其非晶质铁含量降低,而且上层含量(24.1~40.3 mg/g)均显著高于下层(11.8~18.7 mg/g)。处理 A、E、C、F 和 D、H 的上、下层非晶质铁含量分别为 A<E、C<F、D<H,铁活化度除处理 B 之外均为上层大于下层。

2) 不同形态锰的淀积。土柱中游离锰含量随淋溶液中铁浓度升高有显著性下降的趋势,其含量表现为处理 C>F,D>G。处理 H 与 I 的游离锰含量为 H<I,即淋溶液锰浓度相同时,加铁与不加铁处

表2 淋溶60次后黄棕壤中不同形态铁、锰的含量

Table 2 The content of different forms of iron oxide and manganese oxide in leached yellow-brown soil for 60 times

取样部位 Sampling location	游离铁/(mg/g) Free iron	非晶质铁/(mg/g) Amorphous iron	铁活化度/% Activate degrees of Fe	游离锰/(mg/g) Free manganese	非晶质锰/(mg/g) Amorphous manganese	锰活化度/% Activate degrees of Mn	
上层 Upper layer	A	32.500±0.113d	0.993±0.183e	3.05	0.072 1±0.008 0f	0.000±0.000f	0.00
	B	64.800±0.303b	17.300±0.233d	26.70	0.056 7±0.003 7f	0.000±0.000f	2.24
	C	56.200±2.810c	25.000±0.037c	44.50	1.550 0±0.002 2d	0.388±0.005d	25.10
	D	55.900±0.453c	18.700±0.150d	33.40	2.430 0±0.033 1b	0.613±0.006b	25.20
	E	80.400±1.610a	40.300±1.900a	50.10	0.150 0±0.004 9f	0.017±0.001f	11.50
	F	57.200±1.470c	31.000±0.106b	54.10	0.981 0±0.010 3e	0.223±0.005e	22.70
	G	58.400±1.520bc	26.200±3.000c	44.90	1.840 0±0.034 9c	0.436±0.056c	23.60
	H	56.500±0.530c	24.100±0.806c	42.60	2.380 0±0.041 1b	0.642±0.023b	27.00
	I	33.500±0.559d	0.000±0.082e	0.00	5.720 0±0.152 0a	1.450±0.011a	25.30
下层 Lower layer	A	32.200±0.601e	0.874±0.529e	2.72	0.175 0±0.015 5g	0.035±0.019e	20.10
	B	77.500±0.396a	43.100±4.800a	55.60	0.045 5±0.001 2h	0.000±0.000e	0.00
	C	52.800±0.041d	9.2500±0.773d	17.50	1.190 0±0.038 5e	0.258±0.020d	21.60
	D	50.500±0.681d	9.370±0.772d	18.60	1.800 0±0.018 8c	0.436±0.027c	24.20
	E	68.900±2.840b	18.700±0.218b	27.10	0.236 0±0.339 0gh	0.000±0.000e	0.00
	F	65.000±1.370c	13.800±0.144c	21.20	0.887 0±0.084 5f	0.202±0.004d	22.80
	G	57.000±1.630c	11.800±0.483cd	20.70	1.500 0±0.027 0d	0.389±0.002c	25.90
	H	52.100±0.257d	15.000±0.044c	28.80	2.410 0±0.063 2b	0.632±0.006b	26.20
	I	31.600±1.560e	0.000±0.169e	0.00	6.470 0±0.081 9a	1.570±0.109a	24.30

注:不同字母表示差异显著($P<0.05$),下同。Note: Different letters indicated the mean values were significantly different ($P<0.05$) and the same below.

理的游离锰含量有显著性差异。上层的游离锰含量,处理I(5.72 mg/g)比H(2.38 mg/g)增加58.4%;而下层的游离锰含量,处理H与I分别为2.41、6.47 mg/g,处理I比H增加62.8%。

非晶质锰的含量为处理C>F、D>G、I>H,说明在淋溶液中锰浓度不变的情况下,铁浓度增加的处理土柱中非晶质锰的含量下降。处理I、H上层的非晶质锰含量分别为1.45、0.64 mg/g,处理H比I降低55.6%;下层的非晶质锰含量分别为1.57、0.632 mg/g,处理H比I降低59.8%。上、下2层非晶质锰的含量,除处理A、I外均表现为上层>下层。锰的活化度为处理B<C<D和E<F<G<H,说明锰活化度随淋溶液中锰浓度的增加呈现显著增加的趋势。游离与非晶质铁、锰含量相比,铁的含量均高于锰的,游离铁含量最低为处理A的下层(32.2 mg/g),而游离锰含量最高的为处理I的下层(6.47 mg/g);非晶质锰含量在0~1.57 mg/g,而非晶质铁的平均值为16.9 mg/g。

2.2 淋溶土壤对Pb²⁺的等温吸附与解吸

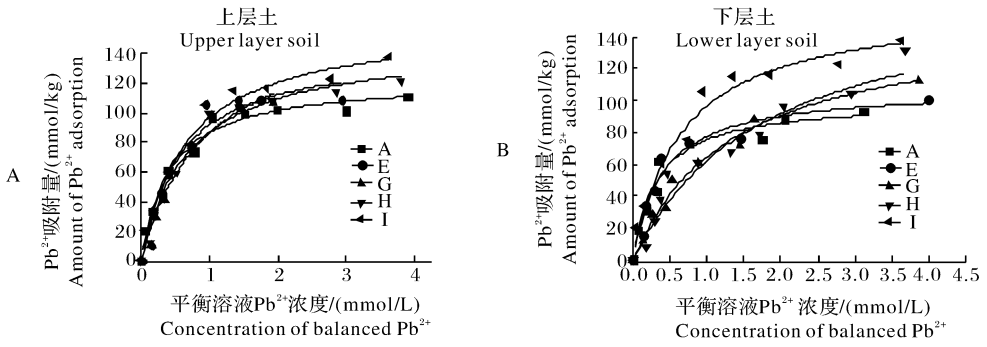
1) Pb²⁺的等温吸附。由图1可知,淋溶铁、锰的处理其Pb²⁺吸附量都大于空白处理A,虽然铁的淀积量远大于锰,但只淋溶锰的处理I的吸附量却最大,下层最大吸附量可达195 mmol/kg,说明土壤中淀积的锰氧化物较铁氧化物更有利于Pb²⁺的吸附。样品对Pb²⁺的吸附量随着平衡液浓度的增大

而增加,并呈现先陡增后缓增的趋势。

淋溶液中锰浓度变化对Pb²⁺吸附量会产生影响(图1A)。当平衡液浓度低于一定区间(上层为1.0~1.5 mmol/L;下层为1.5~1.75 mmol/L)时,土柱上层样品对Pb²⁺的吸附量为E>H>G,即在FeSO₄与MnCl₂浓度比为2:1时最小,而下层的则为E>G>H,即在FeSO₄与MnCl₂浓度比为1:1时最小;而平衡溶液浓度高于该区间时,上、下两层样品对Pb²⁺的吸附量均与低浓度时呈相反的趋势。

排除铁、锰相互作用的干扰,淋溶液仅含铁的处理E对Pb²⁺的吸附量比仅含锰的处理I大,即淋溶液仅有锰比仅有铁处理的样品对Pb²⁺的吸附量要大,而且这种差距随着平衡溶液浓度升高不断增大,这与处理I的锰淀积量大于其他处理相一致。说明锰氧化物对Pb²⁺的吸附,尤其是选择吸附高浓度的Pb²⁺有非常好的效果,表现出很好的契合性和选择性^[13]。用Langmuir方程对Pb²⁺的吸附曲线进行拟合(表3)。上层土样对Pb²⁺的最大吸附量为G>I>H>E>A, R²的范围为0.912~0.968,拟合较好;下层土样对Pb²⁺的最大吸附量为I>H>G>E>A, R²的范围为0.915~0.975,拟合较好。

2) Pb²⁺的解吸。Pb²⁺溶液浓度0.25~1.00 mmol/L时样品对Pb²⁺的解吸率陡然上升,并在0~0.5 mmol/L之间产生一个峰值(图2)。如处理E的上层样品对Pb²⁺的解吸率可达到46.1%,再相



A: FeSO₄ 0.00 mol/L, MnCl₂ 0.00 mol/L; E: FeSO₄ 0.08 mol/L, MnCl₂ 0.00 mol/L; G: FeSO₄ 0.08 mol/L, MnCl₂ 0.04 mol/L; H: FeSO₄ 0.08 mol/L, MnCl₂ 0.08 mol/L; I: FeSO₄ 0.00 mol/L, MnCl₂ 0.08 mol/L. 下图同 The same as below.

图 1 供试样品 (A、E、G、H、I)对 Pb²⁺ 的等温吸附曲线

Fig. 1 Isotherms of Pb²⁺ adsorption by tested samples (A, E, G, H, I)

表 3 Langmuir 方程拟合样品等温吸附 Pb²⁺ 的有关参数

Table 3 Langmuir parameters for adsorption of Pb²⁺ on the samples

处理 Treatment	取样部位 Sampling location	X _{max} /(mmol/kg)	K	R ²	拟合点数量 n The number fitting point
A	上层 Upper layer	123	2.37	0.963	11
	下层 Lower layer	100	3.06	0.938	9
E	上层 Upper layer	144	1.76	0.912	10
	下层 Lower layer	108	2.54	0.915	8
G	上层 Upper layer	166	1.08	0.958	9
	下层 Lower layer	151	0.75	0.975	9
H	上层 Upper layer	147	1.43	0.968	11
	下层 Lower layer	178	0.56	0.934	11
I	上层 Upper layer	161	1.48	0.963	11
	下层 Lower layer	195	1.20	0.944	10

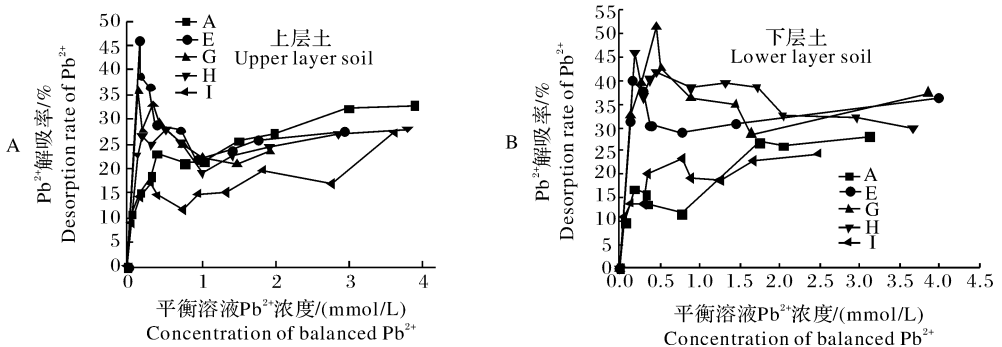


图 2 供试样品 (A、E、G、H、I)对 Pb²⁺ 的解吸曲线

Fig. 2 Isotherms of Pb²⁺ desorption by tested samples (A, E, G, H, I)

对较缓地下降到谷值 21.9%，而后趋于平缓略有上升。各处理上、下两层样品间的趋势不同。随淋溶液锰浓度的增加，上层土样的解吸率大体上呈现下降的趋势，处理 E>G>H。如 Pb²⁺ 溶液浓度为 0.25 mmol/L 时，处理 E、G、H 的解吸率分别为 46.1%、35.7%、22.8%。与铁氧化物相比，锰氧化

物增加导致吸附的 Pb²⁺ 不易解吸，样品对 Pb²⁺ 的解吸率，有铁无锰的处理 E 比有锰无铁的处理 I 要大。在 Pb²⁺ 溶液浓度为 0.5 mmol/L 时，处理 E、I 解吸率分别为 38.8%、14.3%，二者相差 24.5%。说明土样中锰淀积多的土壤对 Pb²⁺ 吸附后不易被解吸出来。这可能是由于锰氧化物的电荷零点

(PZC) 低、比表面积大、酸性位点多、吸附能力强、氧化和催化活性高。

3) Pb²⁺ 吸附与解吸的关系。由图 3 可知,各处理 Pb²⁺ 的解吸量都不大,特别是 I 处理,下层样品的最大吸附量可达 195 mmol/kg,但解吸量仅有 50.5 mmol/kg。随 Pb²⁺ 吸附量的增加,其解吸量也有对应增加的趋势,表明随 Pb²⁺ 吸附量增加,土壤 Pb²⁺ 饱和度(吸附量与最大潜力吸附量的比值)增加^[18],土壤对 Pb²⁺ 的吸附势减弱,被土壤吸附 Pb²⁺ 的稳定性降低,因而释放潜力增加,解吸率也

随之增加。图 3A 和图 3B 中处理 E 曲线始终在处理 I 之上,最大解吸率差值为 0.37,说明锰比铁对 Pb²⁺ 固定效果更好。下层的解吸规律与上层的基本一致,特别是只淋溶铁溶液的 E 处理的吸附量小于 I 处理的,但其解吸量却是很大的。如在 Pb²⁺ 为 2.5 mmol/L 时,E 处理吸附量为 109 mmol/kg,小于 I 处理的 115 mmol/kg;而 Pb²⁺ 浓度相同时,E 处理解吸量(25.9 mmol/kg)大于 I 处理(17.3 mmol/kg),甚至比空白土壤更易解吸,说明铁氧化物吸附 Pb²⁺ 的机制可能与锰氧化物的不同。

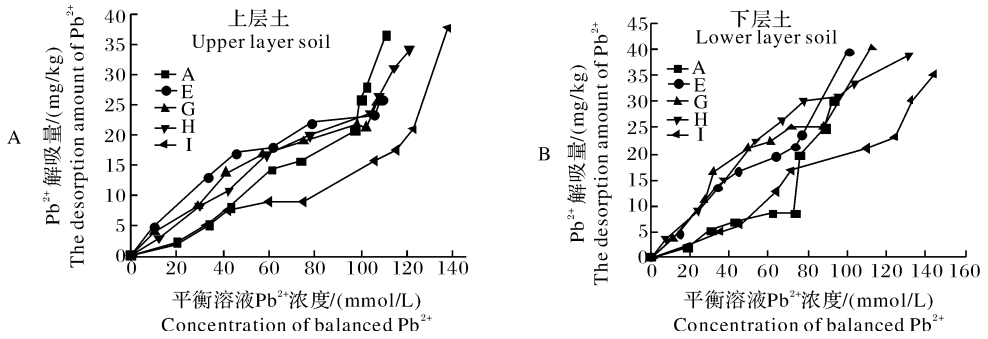


图 3 供试样品 (A、E、G、H、I) 对 Pb²⁺ 的等温吸附与解吸关系曲线

Fig. 3 Isotherms of Pb²⁺ adsorption and desorption curve by tested samples (A, E, G, H, I)

3 讨论

淋溶 60 次后,土柱中铁、锰均有一定的淀积,并且铁的淀积量明显高于锰的。黄棕壤中游离态及非晶质态铁、锰的含量变化,表明淋溶液中 Fe²⁺ 浓度对铁氧化物的形成影响最大,土壤表面所吸附铁离子量随淋溶液 Fe²⁺ 浓度增大而增加;淋溶液中 Mn²⁺ 竞争作用不利于 Fe²⁺ 吸附氧化;而其表面已形成的锰氧化物却具有表面催化作用,对游离铁氧化物的形成特别是下层铁氧化物形成具有促进作用。土壤中铁氧化物表面官能团(Fe-OH)是土壤中正电荷的主要来源之一^[19]。氧化锰矿物对重金属产生富集现象主要通过选择性吸附和专性吸附。此外,吸附 Pb²⁺ 具有离子半径较小、电荷数较多、易水解成羟基阳离子的特点,使其能与氧化物表面形成稳定的内圈配合物,从而产生专性吸附^[20-21]。吸附与解吸试验结果表明,淋溶后土样对 Pb²⁺ 吸附量随 Pb²⁺ 浓度增加而增加,并趋于稳定,最大吸附量可达 195 mmol/kg。土柱中铁锰氧化物的淀积都对 Pb²⁺ 的吸附起到了一定的促进作用,虽然在土壤表面铁的淀积量远大于锰的,但在供试样品中锰氧化

物对 Pb²⁺ 的吸附起到更重要的作用。Pb²⁺ 的解吸量随吸附量的增加而呈增加的趋势。铁、锰淋溶淀积是自然土壤在物质与能量系统中进行的复杂而缓慢的运移交换过程之一^[22]。因而本试验在设计周期上有待完善,但以上研究结果对铁锰淋溶淀积以及重金属吸附解吸的进一步研究具有一定的参考价值。

参 考 文 献

- [1] 地里拜尔·苏里坦,艾尼瓦尔·买买提,蔺娟. 土壤中铁锰的形态分布及其有效性研究[J]. 生态学杂志, 2006, 25(2): 155-160.
- [2] 赵秀芬,刘学军,吕世华,等. 水肥状况对土壤中铁的移动及水稻吸铁的影响[J]. 中国农业大学学报, 2003, 8(5): 74-78.
- [3] FENDORF S E, ZASOSKI R J. Chromium(III) oxidation by δ-MnO₂. I. Characterization[J]. Environment Science Technology, 1992, 26: 79-85.
- [4] 丁振华, FINKELMAM R B, BELKIN H E, 等. 煤中发现镉矿物[J]. 地质地球化学, 2002, 30(2): 95-96.
- [5] O'REILLY S E, HOCELLA M F. Lead sorption efficiencies of natural and synthetic Mn and Fe-oxides[J]. Geochimica Et Cosmochimica Acta, 2003, 67(23): 4471-4487.
- [6] 王丹丽,关子川,王恩德. 腐殖质对重金属离子的吸附作用[J]. 黄金, 2003, 24(1): 47-49.

- [7] 王强,魏世强. 胡敏酸与 Fe^{3+} 络合反应稳定性及热力学特征研究[J]. 环境科学学报, 2006, 26(1): 118-123.
- [8] 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.
- [9] SUARE D L, LANGMUIR D. Heavy metal relationship in pennsylvania soil [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1976, 40: 589-598.
- [10] SHUMAN L M. Separating soil iron and manganese-oxide fractions for microelement analysis[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46: 1099-1102.
- [11] 谭文峰, 刘凡, 李永华, 等. 土壤铁锰结核中锰矿物类型鉴定的探讨[J]. 矿物学报, 2000, 20(1): 63-67.
- [12] HUANG L, LIU F, WANG M K, et al. Factors influencing the elemental distribution in iron-manganese cutans of three sub-tropical soils[J]. *Soil Science*, 2011, 176: 48-56.
- [13] 徐柳, 张立春, 侯贤灯, 等. 不同形貌锰氧化物对重金属离子吸附的 AAS 和 AFS 分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 2842-2846.
- [14] 周代华, 李学垣, 徐凤琳. 重金属在氧化物表面的吸附形态[J]. 土壤学报, 1997, 34(3): 348-351.
- [15] 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点[J]. 地球化学, 2002, 31(5): 487-494.
- [16] 汤帆, 尹兰果, 王瑞, 等. 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[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 579-586.
- [17] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000: 60-73.
- [18] 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.
- [19] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [20] 熊毅. 土壤胶体[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [21] 于天仁, 季国亮, 昌璞, 等. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京: 科学出版社, 1996.
- [22] 张斌, 阳运秀, 刘凡, 等. 淋溶土柱中铁和锰的运移淀积特征[J]. 华中农业大学学报, 2015, 34(2): 56-64.

Leaching and deposition of Fe and Mn in the yellow brown soil columns and its adsorption and desorption of Pb^{2+}

YANG Song XIA Biao GU Pei HUANG Li

Key Laboratory of Arable Land Conservation, Ministry of Agriculture, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China

Abstract Lower the alternating wet and dry conditions with pH 5.0, the mixed solutions of FeSO_4 and MnCl_2 with different concentrations (0.00-0.08 mol/L) were added to yellow-brown soil columns with soil profile layer B leaching 60 times from the Xiaogan City, Hubei Province. The leaching and deposition of iron-manganese oxides of different forms and its adsorption and desorption characteristics on Pb^{2+} were investigated. The results showed that the manganese oxide content of the soil surface showed an increasing trend with the increase of leaching solution of manganese concentration, and the iron oxide content did not change obviously when the concentration of Fe^{2+} in the leaching solution was 0.04 mol/L and 0.08 mol/L. The deposition amount of free and amorphous iron oxides indicators was higher than that of manganese oxides in the soil surface, mostly upper layer (0-10 cm) > lower layer (20-30 cm) lower the same treatment. The adsorption quantities of Pb^{2+} in the soil samples after leaching 60 times increased with the increase of equilibrium concentration. The maximum of adsorption in upper layer and lower layer was 167 mmol/kg and 195 mmol/kg, respectively. The adsorption quantities of Pb^{2+} in the yellow-brown soil samples increased with the increase of the amount of manganese deposition. However, the desorption of Pb^{2+} showed the opposite trend. The trend of Pb^{2+} desorption quantities increased with the increase of Pb^{2+} adsorption quantities.

Keywords yellow-brown soil columns; leaching and deposition; iron-manganese oxides; adsorption and desorption; heavy metal Pb; heavy metals pollution; heavy metal adsorption

(责任编辑: 陆文昌)