

不同形态氧化铁对黄土性土壤吸附铅的影响

梁化学, 王益权, 石宗琳, 史红平, 王加旭

(西北农林科技大学资源环境学院, 陕西 杨凌 712100)

摘要: 针对土壤含氧化铁的普遍性以及氧化铁对土壤理化性质的重要影响, 探求氧化铁对土壤吸附重金属离子的作用与影响。采用了化学选择性溶提技术, 分别去除黄土性母质上发育的古土壤、淋溶褐土和黄褐土中不同形态的氧化铁, 采用了等温吸附试验, 并以 Langmuir 和 Freundlich 方程拟合参数为指标, 分析去除不同形态氧化铁前后土壤对 Pb^{2+} 的吸附特征。结果表明: 原土壤对 Pb^{2+} 的吸附曲线逐渐递增, 并无明显阶段特征, 且更符合 Freundlich 方程; 而去除不同形态氧化铁后的 3 类土壤对 Pb^{2+} 的吸附曲线均为 L 型, 阶段特征显著, 更加符合 Langmuir 方程, 且土壤对 Pb^{2+} 的亲合力 (K_L) 成倍增加; 去除络合态铁和无定形氧化铁后, 土壤对 Pb^{2+} 的最大吸附量均有不同程度增加, 其中去除无定形氧化铁之后, 古土壤对 Pb^{2+} 的最大吸附量增幅最大, 增加了 $14.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; 去除游离态氧化铁后古土壤、淋溶褐土对 Pb^{2+} 的吸附量分别下降了 $5.95, 3.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$, 黄褐土对 Pb^{2+} 的吸附量则增加了 $2.98 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。土壤中氧化铁对 Pb^{2+} 吸附能力与吸附容量的影响不完全依赖于氧化铁的含量, 在很大程度上依赖于土壤中氧化铁的形态。对于不同氧化铁形态的土壤采用相应的化学溶提技术, 能够获得具有较高吸附性能的粘土矿物环境材料。

关键词: 黄土性土壤; 铁氧化物; 铅; 化学溶提

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A

Effects of iron oxides on adsorption of Pb^{2+} by several loessial soils

LIANG Hua-xue, WANG Yi-quan, SHI Zong-lin, SHI Hong-ping, WANG Jia-xu

(College of Resources and Environmental Sciences, Northwest A&F University, Yangling, Shaanxi 712100, China)

Abstract: Considering the ubiquity of iron oxide in soil and the important impact of iron oxide on soil physical and chemical properties, this paper studied the effects of different forms of iron oxide on the adsorption of heavy metals in soil. After removal of different forms of Fe oxide from Loessial soils by chemical selective stripping technique, the adsorption characteristics of Pb^{2+} on several loessial soils were studied by isothermal adsorption experiments and the Langmuir equation and Freundlich equation were used to analyze Pb^{2+} adsorption characteristics of soil before and after removal of different forms of iron oxide. The adsorption process of Pb^{2+} in three kinds of original soils increased gradually, the isotherm curve of Pb^{2+} adsorbed was more fitted by Freundlich equation and with no significant stage characteristics; after removal of different forms of Fe oxide, the isotherm curve of Pb^{2+} adsorbed was L-shaped, which was more fitted by Langmuir equation, and the phase characteristics was significant, while the bonding strength and the affinity of lead by soil multiplied; after removal complexing Fe oxides and amorphous Fe oxides in different soils could increase the amount of Pb^{2+} absorption, and after removal of amorphous Fe oxides, the adsorption amount of Pb^{2+} by paleosol increased by $14.71 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$; after removal free Fe oxides, the adsorption amount of Pb^{2+} by paleosol and eluvial cinnamon soil decreased by $5.95, 3.10 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ compared to their original soils, but increased by yellow cinnamon soil. In nature soil, the effect of iron oxide on the adsorption capacity of Pb^{2+} was not entirely depend on the content of iron oxide, but also affected by the state of iron oxide in the soil. Using chemical selective stripping technique to remove different forms of Fe oxide can obtain clay mineral materials with high adsorption capacity.

Keywords: loessial soil; Fe oxides; lead; chemical selective stripping technique

收稿日期: 2016-01-26

基金项目: 陕西省农业厅项目“陕西苹果土壤与施肥标准化管理技术研究”(K332021312)

作者简介: 梁化学(1990—), 男, 江苏徐州人, 在读硕士, 主要从事土壤环境材料方面的研究。E-mail: lianghuaxue1991@163.com。

通信作者: 王益权(1957—), 男, 陕西旬邑人, 主要从事土壤物理与改良方面的研究。E-mail: soilphysics@163.com。

粘土矿物作为廉价、易获取的环境修复材料日益受到关注,以粘土为基材的改性粘土^[1]、有机粘土^[2-3]、柱撑粘土^[4-5]等环境材料是当前环境科学和土壤科学研究的重要课题之一。粘土矿物作为环境修复材料首先是因为它具有独特特性的矿物类型,此外,粘土矿物中各类氧化物含量及状态也是影响粘土矿物吸附性能的重要因素^[6]。氧化铁作为土壤中最为普遍存在的次生粘土矿物组成部分,一方面对重金属元素有专性吸附作用^[6],另一方面“无定形”胶膜态的氧化铁与矿物颗粒结合,促使颗粒团聚,钝化了矿物表面化学性质,屏蔽了矿物表面特性的发挥^[7],改变了颗粒之间微孔性,影响土壤一系列特性等。为此,探求各类形态氧化铁对土壤重金属吸附性能的影响,是揭示粘土矿物对环境修复作用机理的迫切需求,也是评价自然界富铁土壤环境容量及环境质量安全性的重要研究任务。土壤氧化铁有巨大的表面积、丰富的表面活性功能团及大量表面电荷,对重金属铅吸附产生着一定的影响^[8-9]。无定形氧化铁在一定程度上反映着土壤中氧化铁的表面积情况^[10]。作为无机胶结剂的土壤氧化铁也促进了颗粒的团聚作用,降低了有效阳离子交换量(CEC),去除氧化铁后土壤交换量增大^[11],提高对重金属的吸附能力;去除土壤中络合态氧化铁,也会影响土壤对铅的吸附^[12-14]。自然界矿物表面普遍存在着“不定”物质,对矿物表面性质具有一定影响。在利用表面吸附作用过程中,首先要对矿物表面不定物质作溶解处理,以暴露矿物体相的化学成分,真正发挥矿物体相吸附性能^[7]。然而,在学者们开展的去除氧化铁后土壤吸附重金属性能变异研究文献中,有得出吸附容量会递增^[15]、也有得出吸附容量会递减的相反结果^[10]。土壤粘土矿物类型以及氧化铁在原土中的数量、状态是决定去除氧化铁前后重金属吸附性能变化情况的重要因素。剖析学者关于氧化铁对粘土矿物吸附重金属影响的研究,发现所选用土壤的粘土矿物类型不具有可比性^[15-17],而决定去除氧化铁后土壤颗粒吸附性能的主要因素

是粘土矿物类型;其次,多数学者将氧化铁视作整体,笼统地不分形态地研究了氧化铁对土壤吸附 Pb^{2+} 的能力^[18-19]。然而,不区别氧化铁形态的研究结论难以准确表征不同形态氧化铁对不同土壤性质的影响及对 Pb^{2+} 吸附的作用机理。

本文分别采取不同化学选择性溶提技术,研究去除不同类型氧化铁后,土壤对 Pb^{2+} 吸附能力的变化情况。本研究是以同为黄土母质发育的、具有不同类型氧化铁含量的古土壤、淋溶褐土、黄褐土为供试材料,使得研究材料的粘土矿物类型、质地类别以及碳酸盐含量无较大差异,分别去除络合态、无定形态及游离态氧化铁,研究氧化铁对土壤吸附 Pb^{2+} 的作用与影响。以期探求不同形态氧化铁对土壤重金属 Pb^{2+} 的环境行为,也为预测黄土地区土壤对铅的环境容量,寻求修复 Pb^{2+} 污染土壤材料提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 土壤样品的制备与性质

供试土壤选用了由黄土母质发育的古土壤、淋溶褐土层和黄褐土,其中古土壤样品(Paleoso, PS)采自杨凌镇后河马家底村、埋藏于黄土剖面约 110 ~ 120 m 处新暴露的红褐色古土壤层;淋溶褐土(Eluvial cinnamon soil, ECS)样品采自秦岭北麓浅山区,周至县马召镇坡耕地的淋溶褐土 0 ~ 60 cm 土层;黄褐土(Yellow cinnamon soil, YCS)样品采自秦岭南麓浅山丘陵区,陕西安强县汉源镇坡耕地的黄褐土 0 ~ 40 cm 土层。将采集的土壤样品经自然风干、去除石块以及植物残体等后,经研磨通过 80 目筛孔备用。供试土壤的基本理化性质见表 1。选取的 3 种均发育于黄土性母质的供试土壤,土壤质地差异不显著(表 1),且具有基本相同的次生层状硅酸盐粘矿物,即均以伊利石与高岭石粘矿物为主^[20]。它们的成土母质与过程基本相同,只因成土条件以及发育程度不同,土壤中氧化铁的数量与类型有着明显的差异性(表 1)。

表 1 供试土壤基本理化性状

Table 1 The basic physical and chemical properties of tested soils

土样 Soil	pH	有机质 OM /(g· kg ⁻¹)	CEC /(cmol· kg ⁻¹)	CaCO ₃ /(g· kg ⁻¹)	机械组成/% Particle composition			络合态铁(Fe _p) Complexing iron oxide /(g·kg ⁻¹)	无定形氧化铁(Fe _o) Amorphous iron oxide /(g·kg ⁻¹)	游离氧化铁(Fe _d) Free iron oxide /(g·kg ⁻¹)
					> 0.02 mm	0.020 ~ 0.002mm	< 0.002 mm			
					古土壤 PS	8.55	2.63			
淋溶褐土 ECS	6.87	9.08	28.06	0.09	28.18	17.48	54.34	0.07c	2.48b	17.96a
黄褐土 YCS	6.25	5.34	31.09	0.08	23.43	25.78	50.79	0.05c	1.48b	31.30a

注 Note:同行数据后不同小写字母表示在 0.05 水平上差异显著。Different small letters in the same row indicated significant level at $P < 0.05$.

PS—paleosol; ECS—eluvial cinnamon soil; YCS—yellow cinnamon soil.

1.2 土壤各类形态氧化铁的溶提去除方法

利用化学选择性溶提技术,分别处理了土壤中不同形态的氧化铁^[21]。具体操作过程分别为,称取供试土壤样品各 3 份,分别用 pH 8.5 的焦磷酸钠溶液处理土壤中络合态氧化铁;用 pH 3.0 的草酸铵缓冲液处理土壤中无定形氧化铁;用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠溶液处理土壤中游离态氧化铁。土样经不同溶剂与方法处理后离心过滤,再用蒸馏水洗涂土样 3 次。将去除氧化铁后的土壤样品再经风干、研磨,供重金属吸附试验用。即将用不同方法处理氧化铁后的 3 种供试土壤样品作吸附剂,并设为试验处理,以未经处理的原土壤样品作对照处理(CK)。

1.3 土壤对溶液 Pb²⁺ 的吸附试验

称取 0.1 g 经过不同处理的土壤样品各 11 份,置于 50 ml 离心管中,再加入含 Pb²⁺ 浓度分别为 0、5、10、20、30、60、120、180、270、360、540 mg·L⁻¹ 的 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 初始溶液 20 ml,每个初始液浓度处理均设 3 次重复。将盛有悬液的离心管置于振荡机上,在 298K 的恒温条件下连续震荡 24 h,再在离心机上于 4 000 转·min⁻¹ 下离心 10 min,用原子吸收分光光度计测定上部离心清液中 Pb²⁺ 的浓度,用差减法计算土壤对 Pb²⁺ 的吸附量,见式 1。

1.4 土壤性质测定方法

土壤 pH 值用电位测定法,土液比为 1:2.5;土壤有机质含量(OM)用 K₂Cr₂O₇-H₂SO₄ 外加热容量滴定法测定;土壤阳离子交换量(CEC)用乙酸钠交换,火焰光度计法测定;碳酸钙含量(CaCO₃)用气量法测定;土壤机械组成用沉降分析的吸管法测定。

1.5 数据处理

不同浓度平衡液中土壤对 Pb²⁺ 离子吸附量可用式(1)进行计算。

$$q = \frac{(c_0 - c_e)V}{m} \quad (1)$$

式中, q 为单位质量土壤对 Pb²⁺ 的吸附量(mg·g⁻¹); c_0 为初始溶液中 Pb²⁺ 的浓度(mg·L⁻¹); c_e 为吸附平衡后溶液中 Pb²⁺ 的浓度(mg·L⁻¹); V 为初始溶液的体积(L); m 为烘干土重(g)。

土壤对 Pb²⁺ 的等温吸附曲线分别采用了 Langmuir 模型^[22](见式 2) 和 Freundlich 模型^[22](见式 3),用 Origin9.0 软件进行数学拟合,并获得模型参数。

$$q = \frac{S_m \times K_L \times c_e}{1 + K_L \times c_e} \quad (2)$$

式中, q 为单位质量土壤对 Pb²⁺ 的吸附量

(mg·g⁻¹); S_m 为单位质量土壤对 Pb²⁺ 的理论饱和吸附量(mg·g⁻¹); c_e 为吸附平衡时溶液中 Pb²⁺ 的浓度(mg·L⁻¹); K_L 为 Langmuir 吸附常数。

$$q = K_F \times c_e^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

式中, q 为单位质量土壤对 Pb²⁺ 的吸附量(mg·g⁻¹); C_e 为吸附平衡时溶液中 Pb²⁺ 的浓度(mg·L⁻¹); $K_{F,n}$ 为 Freundlich 模型常数。

2 结果与分析

2.1 不同形态氧化铁对古土壤吸附 Pb²⁺ 的影响

从图 1 可以看出,经去除不同形态氧化铁处理的古土壤对溶液中 Pb²⁺ 的吸附特征差异非常明显。古土壤原样对溶液中 Pb²⁺ 的吸附量呈现着随初始溶液中 Pb²⁺ 浓度的增加而渐进递增的趋势。去除不同形态氧化铁后的古土壤样品,在初始溶液含 Pb²⁺ 浓度低于 60 mg·L⁻¹ 的范围内,土壤对溶液中 Pb²⁺ 的吸附量呈现着急剧增加的趋势,其中以去除无定形氧化铁处理的增幅最大;当初始溶液中 Pb²⁺ 的浓度高于 60 mg·L⁻¹ 时,随初始溶液中 Pb²⁺ 浓度的增加,土壤对 Pb²⁺ 的吸附量呈现着缓慢递增趋势。从表 2 可以看出,虽然各处理古土壤对溶液中 Pb²⁺ 的吸附过程既符合 Langmuir 模型,又符合 Freundlich 模型,用两种模型拟合的结果均能达到显著水平。但是,去除氧化铁处理的古土壤对 Pb²⁺ 的吸附曲线更符合 Langmuir 模型,而原古土壤对 Pb²⁺ 的吸附曲线则更符合 Freundlich 模型。Langmuir 模型参数 K_L 值表示土壤对 Pb²⁺ 吸附的难易程度或者与 Pb²⁺ 亲和力, K_L 值越大,意味着吸附反应越容易发生,土壤对 Pb²⁺ 的亲和力越强^[22]。从表 2 看出,与古土壤原样相比,去除不同形态氧化铁后的古土壤, K_L 值均有所增加,意味着吸附 Pb²⁺ 的能力明显增强,其中去除无定形氧化铁和去除游离态氧化铁后的土壤 K_L 值的增幅最为明显,去除络合铁的土壤 K_L 值增加幅度相对较小。

通过 Langmuir 模型,可以获得不同处理土壤的最大吸附量 S_m 。从表 2 可以看出,4 种处理的古土壤在去除不同形态氧化铁后对 Pb²⁺ 的吸附容量差异极为明显,其最大吸附量是 PS-o > PS-p > PS-d,与原古土壤相比,只有去除无定形氧化铁后的土壤对溶液中 Pb²⁺ 的最大吸附量显著地增大,增幅达 14.71 mg·g⁻¹;而去除络合态铁后的土壤对溶液中 Pb²⁺ 的最大吸附量变化并不明显;去除游离态氧化铁后的土壤对溶液中 Pb²⁺ 的最大吸附量明显减少,减小幅度为 5.95 mg·g⁻¹。

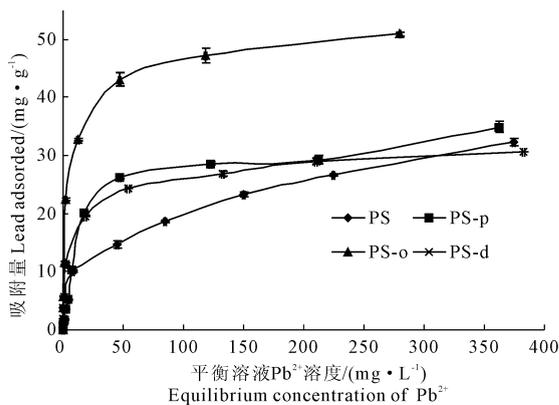


图 1 古土壤对 Pb²⁺ 的吸附等温线

Fig.1 The equilibrium adsorption of Pb²⁺ by paleosol

注:PS - p,PS - o,PS - d 分别是去除络合态铁、去除无定形氧化铁、去除游离氧化铁的古土壤,下同。

Note: PS - p, PS - o, PS - d are paleosol after removal of complexing Fe, amorphous Fe, free Fe. The same below.

表 2 古土壤吸附 Pb²⁺ 的等温吸附方程拟合参数

Table 2 Parameters of isothermal sorption of Pb²⁺ adsorbed by paleosol

土样 Soil	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
	S_m /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L	R^2	K_F	n	R^2
PS	33.87	0.02	0.922	4.74	3.13	0.996
PS - p	33.85	0.06	0.986	5.69	3.13	0.905
PS - o	48.58	0.26	0.987	13.75	3.96	0.925
PS - d	27.92	0.29	0.975	7.91	4.10	0.947

2.2 不同形态氧化铁对淋溶褐土吸附 Pb²⁺ 的影响

与淋溶褐土原样相比,去除不同形态氧化铁后的土壤对溶液中 Pb²⁺ 的吸附规律变化也非常明显。随着溶液中 Pb²⁺ 浓度的递增,淋溶褐土原样对 Pb²⁺ 的吸附量是逐渐递增的,并没有明显的阶段性特征;而去除氧化铁处理的淋溶褐土吸附曲线则呈现着明显的 L 型变化过程。在初始溶液中 Pb²⁺ 浓度低于 60 mg·L⁻¹ 时,去除无定形态氧化铁的淋溶褐土对 Pb²⁺ 吸附量均呈现急剧增长趋势,而在初始溶液 Pb²⁺ 浓度为 60 mg·L⁻¹ 时几乎达到最大吸附量,此时淋溶褐土原样的吸附量仅达到最大吸附量的 1/2 左右(图 2)。4 种不同去铁处理的淋溶褐土最适合的等温吸附模型也有所不同,淋溶褐土原样的吸附过程更加符合 Freundlich 模型,去除不同形态氧化铁处理的淋溶褐土更符合 Langmuir 模型(见表 3)。以 Langmuir 模型的参数 K_L 为依据,可以看出去除氧化铁处理的淋溶褐土对 Pb²⁺ 吸附强度明显增强,对 Pb²⁺ 亲和力比原淋溶褐土成倍增大。4 种不同处理

的淋溶褐土对溶液中 Pb²⁺ 的最大吸附量 S_m 差异明显,表现为 ECS - o > ECS - p > ECS > ECS - d,即与淋溶褐土原样相比,去除络合态铁和无定形氧化铁的土壤对 Pb²⁺ 的最大吸附量 S_m 分别增加了 8.83 mg·g⁻¹ 和 12.17 mg·g⁻¹,而去除游离态氧化铁后的淋溶褐土对 Pb²⁺ 的最大吸附量下降了 3.10 mg·g⁻¹ (见表 3)。

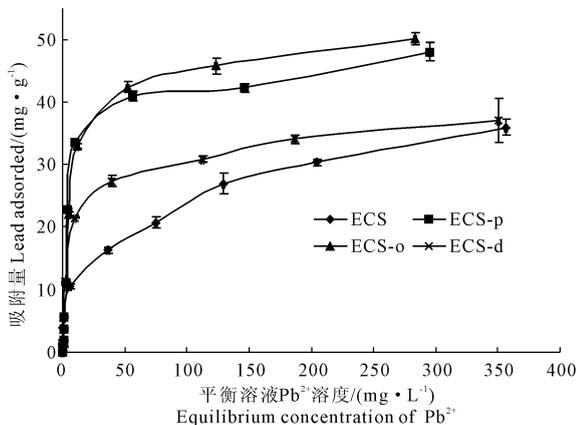


图 2 淋溶褐土对 Pb²⁺ 的吸附等温线

Fig.2 The equilibrium adsorption of Pb²⁺ by eluvial cinnamon soil

注:ECS - p,ECS - o,ECS - d 分别是去除络合态铁、去除无定形氧化铁、去除游离氧化铁的淋溶褐土,下同。

Note: ECS - p, ECS - o, ECS - d are eluvial cinnamon soil after removal of complexing Fe, amorphous Fe, free Fe. The same below.

表 3 淋溶褐土吸附 Pb²⁺ 的等温吸附方程拟合参数

Table 3 Parameters of isothermal sorption of Pb²⁺ adsorbed by eluvial cinnamon soil

土样 Soil	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
	S_m /($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_L	R^2	K_F	n	R^2
ECS	38.06	0.02	0.933	5.78	3.23	0.996
ECS - p	46.89	0.17	0.977	10.85	3.58	0.851
ECS - o	50.23	0.13	0.988	10.93	3.43	0.890
ECS - d	34.96	0.15	0.978	7.56	3.47	0.901

2.3 不同形态氧化铁对黄褐土吸附 Pb²⁺ 的影响

由图 3 可以看出,去除不同形态氧化铁后的黄褐土对溶液中 Pb²⁺ 的吸附过程与吸附量同样有不同程度的变化。去除氧化铁处理的黄褐土对 Pb²⁺ 的吸附过程呈现出着 3 个明显的阶段。在初始溶液中 Pb²⁺ 浓度为 0~60 mg·L⁻¹ 的范围内吸附呈现急速递增趋势,与上述两个土壤基本相同,但在 60~270 mg·L⁻¹ 之间呈现出了慢速递增趋势,当初始溶液中 Pb²⁺ 的浓度高于 270 mg·L⁻¹ 以后才极缓慢递增,直至达到饱和和吸附状态。而黄褐土原样对 Pb²⁺ 的吸附量则随溶液中 Pb²⁺ 浓度的升高逐渐递增,吸

附过程中阶段特征不够明显。4 种不同氧化铁处理的黄褐土对溶液中 Pb^{2+} 的吸附过程都符合 Langmuir 模型和 Freundlich 模型,但去除氧化铁处理的黄褐土更符合 Langmuir 模型,而黄褐土原样更符合 Freundlich 模型。不同处理黄褐土对 Pb^{2+} 的吸附曲线形状和吸附模型参数 K_L 的倍数递增现象(见表 4),均能说明去除氧化铁处理,极大地增强了黄褐土对重金属 Pb^{2+} 的亲合力。去除不同形态氧化铁的黄褐土对 Pb^{2+} 的最大吸附容量 S_m 呈现着 $YCS-o > YCS-p > YCS-d > YCS$ 的规律性(表 4),其中去除络合态铁和无定形氧化铁的土壤增加幅度极为明显,而去除游离态氧化铁处理的土壤增加幅度较小。总之,去除不同形态氧化铁处理,均能够程度不同地增加黄褐土对溶液中 Pb^{2+} 的吸附量,这一点与上述两个供试土壤不完全相同。

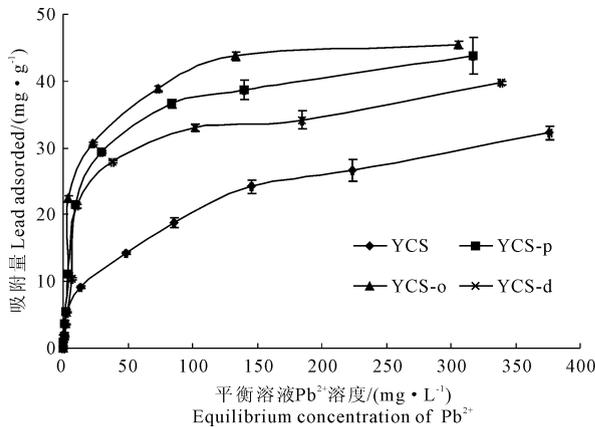


图 3 黄褐土对 Pb^{2+} 的吸附等温线

Fig. 3 The equilibrium adsorption of Pb^{2+} by yellow cinnamon soil

注: YCS-p、YCS-o、YCS-d 分别是去除络合态铁、去除无定形氧化铁、去除游离氧化铁的黄褐土,下同。

Note: YCS-p, YCS-o, YCS-d are yellow cinnamon soil after removal of complexing Fe, amorphous Fe, free Fe. The same below.

表 4 黄褐土吸附 Pb^{2+} 的等温吸附方程拟合参数

Table 4 Parameters of isothermal sorption of Pb^{2+} adsorbed by yellow cinnamon soil

土样 Soil	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation		
	S_m /($mg \cdot g^{-1}$)	K_L	R^2	K_F	n	R^2
YCS	35.61	0.02	0.962	3.53	2.67	0.998
YCS-p	44.80	0.08	0.992	7.94	3.11	0.917
YCS-o	45.92	0.10	0.963	8.80	3.21	0.875
ECS-d	38.59	0.08	0.985	6.68	3.12	0.910

3 讨论

氧化铁作为土壤中极为重要的次生矿物质,不

仅指示着土壤的发生、发育以及演化过程,而且它对土壤氧化还原性、团聚作用以及颗粒表面积、表面电荷性状等均有极为重要的作用与影响^[23]。土壤中氧化铁对于 Pb^{2+} 具有极强的专性吸附能力^[23],即氧化铁的含量直接影响着对 Pb^{2+} 的吸附,还通过与其他土壤组分相互联系、相互制约影响 Pb^{2+} 的吸附。如果土壤中氧化铁是完全游离状态,不与层状矿物质颗粒相互结合,由于它作为重金属离子的专性吸附剂,故去除氧化铁就会降低土壤对重金属的亲合力 and 吸附容量;如果土壤中氧化铁与层状次生粘土矿物质颗粒相互结合,或以凝胶态包裹于矿物表面,或淀积于颗粒凹缝或细孔隙中^[24],氧化铁因对粘土矿物颗粒比表面积、表观电荷以及吸附点位有掩蔽作用^[25-26],同时使得氧化铁本身活性丧失等。此时,去除氧化铁一定程度上会有可能增加土壤对重金属离子的亲合力与吸附容量。

3 种供试土壤原样对 Pb^{2+} 的亲合力参数 K_L 和 K_F 差别均不明显,说明吸附机理基本相同,但吸附容量 S_m 差别却较大,且与土壤中氧化铁的含量关系又不够密切(见表 2~4),证实了在供试的 3 类土壤范围内,氧化铁对土壤吸附 Pb^{2+} 离子能力的影响不完全取决于氧化铁的含量。3 种供试土壤原样对 Pb^{2+} 的吸附过程处于缓慢地持续递增态势,无明显阶段特征;但去除各类氧化铁后,土壤对 Pb^{2+} 的吸附能力则明显增强,对 Pb^{2+} 的吸附呈现先急剧增加,后缓慢递增趋势,表现出明显的不同阶段性特征。试验结果也再次证实,“在黄土性土壤上的吸附量随溶液中 Pb^{2+} 浓度的增加先迅速增加,后缓慢增加”的结论^[27-28]仅发生在去除各类氧化铁后的土壤上,而不是发生在原土样上。去除各类氧化铁后土壤对溶液中 Pb^{2+} 吸附曲线形状的变化及吸附模型参数 K_L 的成倍增加,证明与原土壤相比,去除氧化铁处理,均增大土壤对 Pb^{2+} 的亲合力,前人在研究去除氧化铁土壤吸附 Zn^{2+} 时,也得到过同样的结果^[17]。自然界中氧化铁与土壤矿物表面相互作用,降低了土壤颗粒对重金属离子的亲和性,去除氧化铁可以增加土壤对重金属离子的亲合力。

以 Langmuir 模型获得的最大吸附量 S_m 为依据分析表明,去除不同形态氧化铁之后,土壤对 Pb^{2+} 吸附容量的变化随着土壤类型、氧化铁类型及其含量有所不同。去除络合态氧化铁处理对 3 种供试土壤吸附溶液中 Pb^{2+} 的影响与土壤中络合态氧化铁的含量有密切关系。对于络合态氧化铁含量小的古土壤而言,去除络合态氧化铁没有影响到土壤对 Pb^{2+} 的吸附容量;而对于络合态氧化铁含量相对较

高的淋溶褐土和黄褐土,去除络合态氧化铁土壤对 Pb^{2+} 的吸附量分别比对照增加了 23.2% 和 25.8%。这是因为络合态氧化铁作为与有机质结合的铁络合物,用焦磷酸钠溶液提取土壤中络合态铁的同时,会造成土壤有机质含量的减少。有研究表明,有机质覆盖在土壤颗粒表面,会阻碍土壤对其他物质的吸附解吸^[29],去除络合态铁铝后,土壤颗粒上被有机质覆盖的活性点位暴露,使土壤对 Pb^{2+} 吸附量增加^[30]。

去除无定形氧化铁后,3种供试土壤对溶液中 Pb^{2+} 的吸附量分别比对照增加了 43.4%、32.2% 和 29.0%。因为无定形氧化铁多以胶膜态附着在矿物颗粒表面,掩蔽了粘土矿物表面的有效吸附位点,直接影响粘土矿物表面的亲和力;无定形氧化铁可使土壤比表面积变化在 $200 \sim 300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ^[31]。因此,去除无定形氧化铁后土壤颗粒表面积增大,被无定形氧化铁掩蔽的吸附位点暴露,明显增加了矿物表面对 Pb^{2+} 的吸附力及吸附容量。

有学者研究表明去除游离态氧化铁会增大土壤对重金属的吸附量^[8,15],也有人研究认为去除游离态氧化铁降低土壤对重金属的吸附量^[9,16]。本试验3种供试土壤去除游离态氧化铁后同样也出现了两种不同的结果,去除游离态氧化铁后的古土壤和淋溶褐土与对照相比,对 Pb^{2+} 的吸附容量分别减小了 17.4% 和 8.1%,而黄褐土则增大了 8.3%。其原因主要在于各类土壤中游离态氧化铁的存在状态。去除土壤中游离态氧化铁,必然降低了氧化铁本身对重金属离子吸附的贡献率,同时又能使粘土矿物表面吸附点位充分暴露^[32],增大粘土矿物对重金属离子的吸附贡献率。两个过程平衡的结果直观地表现为去除游离态氧化铁后土壤吸附 Pb^{2+} 容量的变化情况。对于古土壤和淋溶褐土而言,去除的游离氧化铁对 Pb^{2+} 的吸附率高于所释放粘土矿物表面增加的贡献率,导致去除游离氧化铁后的土壤吸附 Pb^{2+} 容量的减小。对于黄褐土而言,去除的游离氧化铁对 Pb^{2+} 的吸附贡献率低于所释放的粘土矿物表面增加的贡献率,导致去除游离氧化铁后的黄褐土对 Pb^{2+} 吸附量的增大,也就说对于黄褐土而言,较高含量的游离态氧化铁也掩蔽了部分粘土矿物的吸附点位或者影响着粘土矿物的表面特性。

4 结 论

1) 3个供试土壤原样对溶液中 Pb^{2+} 的吸附呈渐进递增过程,吸附曲线更符合 Freundlich 模型,对 Pb^{2+} 亲和力 (K_L) 差别不明显,但对 Pb^{2+} 的最大吸附量差异明显。

2) 利用选择性溶提技术分别去除土壤中各类氧化铁后,土壤对 Pb^{2+} 的吸附曲线明显变化,阶段特征明显,特别是急剧增长阶段非常明显,其吸附曲线更符合 Langmuir 模型,土壤对 Pb^{2+} 的亲合力 (K_L) 成倍增加。与原土壤相比,去除络合态铁、无定形氧化铁均不同程度地增加土壤对 Pb^{2+} 的吸附容量,而去除游离态氧化铁使古土壤、淋溶褐土增加了对 Pb^{2+} 的吸附容量,使黄褐土减少了对 Pb^{2+} 的吸附容量。

3) 自然界因为氧化铁与粘土矿物复合,使其吸附重金属能力受到一定的影响。不同形态氧化铁的含量并不是左右土壤吸附 Pb^{2+} 的重要影响因素,氧化铁在土壤中的存在状态极大程度上影响着土壤吸附 Pb^{2+} 的能力。

参 考 文 献:

- [1] 兰黄鲜. 粘土改性的研究进展[J]. 中国粉体工业, 2011, (1): 11-14, 18.
- [2] 王晓蓉, 吴顺年, 李万山, 等. 有机粘土矿物对污染环境修复的研究进展[J]. 环境化学, 1997, 16(1): 1-14.
- [3] 任 杰, 廖文俊. 有机粘土合成的介孔材料[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 1-5.
- [4] 丁雪军, 安太成, 傅家谟, 等. 柱撑粘土复合材料的研究进展及其在环境污染物治理方面的应用[J]. 地球化学, 2005, 34(6): 626-634.
- [5] Hutson N D, Gualdoni D J, Yang R T. Synthesis and characterization of the microporosity of ion-exchanged Al_2O_3 -pillared clays[J]. Chemistry of Materials, 1998, 10(11): 3707-3715.
- [6] 刘 瑞, 秦 善, 鲁安怀, 等. 锰氧化物和氢氧化物中的孔道结构矿物及其环境属性[J]. 矿物岩石, 2003, 23(4): 28-33.
- [7] 鲁安怀, 王长秋, 李 艳, 等. 矿物学环境属性概论[M]. 北京: 科学出版社, 2015: 9-10.
- [8] Elliott H A, Liberati M R, Huang C P. Effect of iron oxide removal on heavy metal sorption by acid subsoils[J]. Water, Air, and Soil Pollution, 1986, 27(3-4): 379-389.
- [9] 王英英, 温 华, 史小云, 等. 土壤矿物质对镉的吸附-解吸热力学与动力学研究[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(3): 72-76.
- [10] 熊 毅. 土壤胶体: 土壤胶体的性质[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 298-304.
- [11] Roth C B, Jackson M L, Syers J K. Deferration effect on structural ferrous - ferric iron ratio and CEC of vermiculites and soils[J]. Clays and Clay Minerals, 1969, 17(5): 253-264.
- [12] Gerritse R G, Van Driel W. The relationship between adsorption of trace metals, organic matter, and pH in temperate soils[J]. Journal of Environmental Quality, 1984, 13(2): 197-204.
- [13] 杨金燕, 杨肖娥, 何振立, 等. 土壤中铅的吸附-解吸行为研究进展[J]. 生态环境, 2005, 14(1): 102-107.
- [14] 胡宁静, 骆永明, 宋 静, 等. 长江三角洲地区典型土壤对铅的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系[J]. 土壤学报, 2010, 47(2): 246-252.
- [15] Shuman L M. Effect of removal of organic matter and iron or man-

- ganese oxides on zinc adsorption by soil[J]. *Soil Science*, 1988, 146(4):248-254.
- [16] Cavallaro N, McBride M B. Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: Effect of selective dissolutions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1984, 48(5): 1050-1054.
- [17] Shuman L M. Zinc adsorption isotherms for soil clays with and without iron oxides removed[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1976, 40(3):349-352.
- [18] 宋娇艳,袁林,杨志丹,等.铁锰复合氧化物对铅离子的吸附特征及影响因素研究[J]. *西南大学学报(自然科学版)*, 2014, 36(7):135-142.
- [19] 丁振华,冯俊明,王明士.天然氧化铁矿物对铅离子的吸附研究[J]. *生态环境*, 2003, 12(2):131-134.
- [20] 陕西省土壤普查办公室. *陕西土壤*[M]. 北京: 科学出版社, 1992.
- [21] 熊毅. *土壤胶体: 土壤胶体研究法*[M]. 北京: 科学出版社, 1985:241-268.
- [22] 朱健,吴庆定,王平,等.经典等温吸附模型在重金属离子/硅藻土体系中的应用及存在问题[J]. *环境科学*, 2013, 34(11):4341-4348.
- [23] 熊毅. *土壤胶体: 土壤胶体的物质基础*[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [24] Abd-Elfattah A L Y, Wada K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials[J]. *Journal of Soil Science*, 1981, 32(2):271-283.
- [25] Follett E A C. The retention of amorphous, colloidal 'ferric hydroxide' by kaolinites[J]. *Journal of Soil Science*, 1965, 16(2): 334-341.
- [26] 刘冬碧,贺纪正,刘凡,等.中南部地区几种土壤的表面电荷特性IV.氧化铁铝对土壤表面电荷性质的影响[J]. *土壤学报*, 2001, 38(1):123-127.
- [26] Liu Dong-bi, He Ji-zheng, Liu Fan, et al. Surface charge characteristics of soils in central and southern china IV. The effect of Fe and Al oxides on surface charge characteristics of soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2001, (1):123-127.
- [27] 杨亚提,张一平.离子强度对恒电荷土壤胶体吸附 Cu^{2+} 和 Pb^{2+} 的影响[J]. *环境化学*, 2001, 20(6):566-571.
- [28] 杨亚提,张一平.几种土壤粘粒表面 Pb^{2+} 吸附—解吸不可逆性特征[J]. *西北农林科技大学学报(自然科学版)*, 2007, 35(1):127-132.
- [29] Malekani K, Rice J A, Lin J S. The effect of sequential removal of organic matter on the surface morphology of humin[J]. *Soil Science*, 1997, 162(5):333-342.
- [30] 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(2):427-436.
- [31] Bascomb C L, Thanigasalam K. Comparison of aqueous acetylacetone and potassium pyrophosphate solutions for selective extraction of organic-bound Fe from soils[J]. *Journal of Soil Science*, 1978, 29(3): 382-387.
- [32] Jordao C P, Carari D M, Pereira W L, et al. Adsorption of Zn (II) in Oxisols as affected by selective removal of soil fractions[J]. *International Journal of Environmental Studies*, 2010, 67(6):879-897.

(上接第 40 页)

- [19] 张杰,任小龙,罗诗峰,等.环保地膜覆盖对土壤水分及玉米产量的影响[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(6):14-19.
- [20] 高玉红,郭丽琢,牛俊义,等.栽培方式对玉米根系生长及水分利用效率的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2012, 20(2):78-81.
- [21] 邹聪明,王国鑫,胡小东,等.秸秆覆盖对套作玉米苗期根系发育与生理特征的影响[J]. *中国生态农业学报*, 2010, 18(3): 496-500.
- [22] 杨青华,黄勇,马二培.液体地膜覆盖对棉花根系生长发育的影响[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(3):299-302.
- [23] 熊瑛,吕强,王小东,等.液体地膜覆盖对烟苗生长发育的影响[J]. *河南农业科学*, 2007, (7):31-33.
- [24] 周昌明,李援农,银敏华,等.连垄全覆盖降解膜集雨种植促进玉米根系生长提高产量[J]. *农业工程学报*, 2015, 31(7):109-117.
- [25] 严昌荣,梅旭荣,何文清,等.农用地膜残留污染的现状与防治[J]. *农业工程学报*, 2006, 22(11):269-272.
- [26] Wang Q, Zhang EH, Li FM, et al. Runoff efficiency and the technique of micro-water harvesting with ridges and furrows for potato production in semi-arid areas[J]. *Water Resources Management*, 2008, 22(10):1431-1443.
- [27] Qin, S H, Zhang, J L, Dai, H L, et al. Effect of ridge-furrow and plastic-mulching planting patterns on yield formation and water movement of potato in a semi-arid area[J]. *Agricultural Water Management*, 2014, 131(1):87-94.
- [28] 李倩,张睿,贾志宽,等.不同地膜覆盖对垄体地温及玉米出苗的影响[J]. *西北农业学报*, 2009, 18(2):98-102.
- [29] 陈素英,张喜英,胡春胜,等.秸秆覆盖对夏玉米生长过程及水分利用的影响[J]. *干旱地区农业研究*, 2002, 20(4):55-57.
- [30] 杨丽雯,张永清.4种旱作谷类作物根系发育规律的研究[J]. *中国农业科学*, 2011, 44(11):2244-2251.
- [31] 吕强,熊瑛,陈明灿,等.不同覆盖方式对烟苗根系生长及耕层生态环境的影响[J]. *干旱地区农业研究*, 2008, 26(1):86-89.
- [32] 苗果园,尹钧,张云亭,等.中国北方主要作物根系生长的研究[J]. *作物学报*, 1998, 24(1):2-6.
- [33] 乐章燕,刘晶森,廖荣伟,等.土壤温湿度对玉米根系的影响[J]. *玉米科学*, 2013, 21(6):68-72.
- [34] 薛丽华,段俊杰,王志敏,等.不同水分条件对冬小麦根系时空分布、土壤水利用和产量的影响[J]. *生态学报*, 2010, 30(19): 5296-5305.
- [35] 朱维琴,吴良欢,陶勤南.作物根系对干旱胁迫逆境的适应性研究进展[J]. *土壤与环境*, 2002, 11(4):430-433.