

几种土壤中铁锰结核的重金属离子 吸附与锰矿物类型*

刘 凡 谭文峰 刘桂秋 李学垣 贺纪正

(华中农业大学农业部亚热带土壤资源与环境重点开放实验室, 武汉 430070)

摘 要 土壤与水体中的锰氧化物对某些重金属离子有强烈的富集作用, 本研究表明我国几种土壤铁锰结核中锰氧化物的重金属离子(Pb、Cu、Zn、Co、Ni 和 Cd)吸附量占结核吸附这些离子总量的 60% ~ 100%。结核中所含锰矿物类型不同, 对重金属离子吸附的能力不一样。山东砂姜黑土中含钙锰矿和锂硬锰矿, 其锰氧化物的重金属离子吸附量最高; 其次是湖北黄棕壤和黄褐土中铁锰结核的锰氧化物, 它们为锂硬锰矿与水钠锰矿组合; 吸附量最低的是湖南红壤中铁锰结核的锰氧化物, 它们仅为锂硬锰矿。上述几种锰矿物构造上的差异和结晶程度不同是导致不同土壤铁锰结核中锰氧化物吸附重金属离子量不一样的重要原因。Co²⁺ 在吸附过程中被氧化及试样中氧化锰含量和 Mn(IV) 百分率不同也是影响其铁锰结核中 Co 吸附量变化的原因。

关键词 土壤, 铁锰结核, 吸附, 重金属离子, 锰矿物

中图分类号 S153.6⁺ 1

重金属污染因其毒性强、滞留时间长等原因一直是环境中的突出问题, 它们在土壤和水体中的行为及归宿倍受人们的关注^[1]。ZPC 低、比表面积大和负电荷量高的氧化锰矿物, 对某些金属元素的吸附固定, 影响和决定着它们在土壤和沉积物中的浓度、形态、化学行为、生物毒性以及进入水生和陆地生态系统食物链的数量和速度^[2,3]。关于氧化锰对重金属离子吸附的研究已有许多报道, 主要是明确了氧化锰能吸附大量的重金属离子, 这些离子在其表面的选择吸附顺序, pH 对这些离子吸附的影响等^[2,4~6], 此外, 就少数几种金属离子的吸附机制进行了较深入的探讨^[7,8]。这些研究虽然多少涉及不同锰氧化物与重金属离子的吸附, 但所用材料多限于合成样品, 且往往与土壤中常见的锰矿物类型不同; 或虽取自于土壤样品, 但没有明确这些样品中锰矿物的类型。与之相比, 土壤氧化铁矿物类型对阴离子吸附影响的研究就显得更深入一些^[9,10]。

海洋、湖泊和不同土壤中均含有锰的主要富集体——铁锰结核, 这些结核中锰矿物类型不同, 是否富集环境中重金属离子能力不一样并不清楚。为此, 本文在已明确了我国几种土壤铁锰结核中锰矿物类型的基础上^[11], 探讨了它们与重金属离子吸附的关系。

* 国家自然科学基金项目资助(批准号: 49771049)

收稿日期: 2000-11-04; 收到修改稿日期: 2001-03-08

1 材料与方法

1.1 供试样品

供试土壤铁锰结核分别采自湖南桂阳的红壤、湖北武汉的黄棕壤和枣阳的黄褐土以及山东临沂的砂姜黑土和临沭的棕壤。基本性状见表 1。

表 1 供试土壤铁锰结核的基本性状

Table 1 The basic properties of the examined Fe-Mn nodules in soils

样号 Sample No.	采样地 Location	土壤类型 Soil types	母质 Parent material	土壤铁锰结核 Fe-Mn nodules in soils				
				颗粒大小 Particle size (mm)	pH ¹⁾	Fe ₂ O ₃ g kg ⁻¹	MnO ₂ g kg ⁻¹	主要锰矿物类型 ^[11] Types of Mn minerals
N1-1	湖南桂阳	红壤	砂页岩	< 5	7.43	104.7	278.8	锂硬锰矿
N2-1	湖北武汉	黄棕壤	Q ₃	< 5	7.84	120.8	99.4	锂硬锰矿, 水钠锰矿
N4-1	湖北枣阳	黄褐土	Q ₃	< 5	7.33	108.4	98.9	锂硬锰矿, 水钠锰矿
N5-1	山东临沂	砂姜黑土	河流冲积物	< 5	7.96	271.1	105.4	钙锰矿, 锂硬锰矿
N6-1	山东临沭	棕壤	花岗岩	< 5	6.51	212.3	85.4	锂硬锰矿

1) 样水比为 1 : 2.5 / pH in 1 : 2.5 sample-water suspension

1.2 实验方法

- 1.2.1 土壤铁锰结核样品的制备 用去离子水洗净的铁锰结核经风干、磨细、过 0.25 mm 筛后备用。
- 1.2.2 NH₂OH·HCl(HAHC) 处理 将结核样品按液比 1 : 100 加入 0.1 mol L⁻¹ HAHC (pH3.0), 振荡 2h, 离心, 保留上清液待测^[11]。
- 1.2.3 供试样品对重金属离子的等温吸附与解吸 称取一系列供试铁锰结核 0.1 g 于 50 ml 塑料离心管中, 分别加入含单一重金属离子的系列浓度溶液 10 ml (样/液比 1 : 100), 用 KNO₃ 溶液将离子强度控制在 0.01, 用稀 KOH、HNO₃ 溶液调节悬液 pH = 5.5。在 25 °C 条件下, 振荡 2 h, 静置 24 h, 离心, 保留上清液待测。然后向离心管中的残余物加入 10 ml (pH3.0) 0.1 mol L⁻¹ HAHC, 在 25 °C 条件下振荡 2 h, 离心, 保留上清液待测。锰、铅、铜、镍、镉和锌用原子吸附光谱法测定。
- 1.2.4 土壤铁锰结核中锰的价态分析 将土壤铁锰结核粉末样在 KRATOS XSAM800X 射线光电子能谱仪上, 用 MgK_αX 射线分析 Mn_{2p} 电子结合能 (BE)。测试条件为: 真空 3 × 10⁻⁷ Pa 电流 16 mA, 电压 12.5 kV, 电子出射角 40°, 能量准确度 ± 0.1 eV。分别录制试样的 XPS 全谱和 Mn_{2p}3/2 高精度窄区谱, 经退卷积与分峰拟合处理后作锰价态化学状态和定量分析。数据用 C_{1s} = 284.60 eV 进行校正。

2 结果与分析

2.1 铁锰结核中的铁锰氧化物含量、锰的价态及锰矿物类型

由表 1 可以看出, 供试土壤铁锰结核中氧化铁的含量顺序为 N5-1 > N6-1 > N2-1 > N4-1 > N1-1, 其中 N5-1 和 N6-1 的氧化铁含量最高, 分别为 271.1 g kg⁻¹ 和 212.3 g kg⁻¹, 是其他试样中的 2~ 2.5 倍; 氧化锰含量顺序为 N1-1 > N5-1 > N2-1 > N4-1 > N6-1, 试样 N1-1 的

氧化锰含量最高(278.8 g kg⁻¹), 是其他样品的 2~3 倍, N6-1 的最低(85.4 g kg⁻¹)。

结核中所含的锰矿物类型, N1-1 和 N6-1 为锂硬锰矿; N2-1 和 N4-1 为锂硬锰矿和水钠锰矿组合; N5-1 为钙锰矿和锂硬锰矿组合。

X 射线光电子能谱分析(XPS)表明(表 2), 供试土壤铁锰结核中锰的价态主要为+3、+4 价, 没有检测出+2 价。Mn⁴⁺ 百分率以 N1-1 最高, N6-1、N4-1、N2-1 依次降低, 最低的为 N5-1。

表 2 供试土壤铁锰结核中锰的价态百分比率

Table 2 Percentages of Mn valences in the examined Fe-Mn nodules of soils

样号 Sample No.	锰的价态百分比率 Percentages of Mn valences (%)	
	Mn ³⁺	Mn ⁴⁺
N1-1	14.8	85.2
N2-1	53.6	46.4
N4-1	43.6	56.4
N5-1	58.9	41.1
N6-1	38.8	62.1

2.2 供试土壤铁锰结核对重金属离子的等温吸附

由图 1 可以看出, N1-1 至 N6-1 号样在 pH5.5 下对 Pb²⁺ 的等温吸附曲线不同。平衡液的 Pb²⁺ 浓度小于 0.1 mmol L⁻¹ 时, 供试 N1-1、N2-1、N4-1、N6-1 号样的 Pb²⁺ 吸附量随体系 Pb²⁺ 浓度提高而急剧上升, 大于 0.5 mmol L⁻¹ 时, Pb²⁺ 吸附量增幅减缓, 吸附趋于饱和。而 N5-1 号样在 Pb²⁺ 平衡液浓度为 0.5 mmol L⁻¹ 时, 仍以较大幅度上升, 在 1.5 mmol L⁻¹ 时, 才开始减缓, 供试几种土壤中的铁锰结核对 Cd²⁺、Cu²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺ 的吸附曲线变化与对 Pb²⁺ 的吸附相似。反映样品吸附量大小的平衡曲线由高到低的顺序大体为 N5-1 > N4-1、N2-1 > N1-1 > N6-1, 其中 N5-1 号样对各种金属离子的吸附量明显高于其他样品, N4-1 与 N2-1 号样的吸附量大体相近, 而 N1-1 和 N6-1 号样明显最小。样品之间对 Co²⁺ 的吸附有较大变化, 吸附 Co²⁺ 的平衡曲线是 N1-1 号样高于 N4-1 和 N2-1。

用 Langmuir 方程对试样吸附重金属离子的等温吸附曲线进行拟合, 相关系数 $r > 0.93$ ($n = 8, p < 0.01$), 为极显著相关, 表明供试铁锰结核对 Pb、Cd、Co、Cu、Ni 和 Zn 离子的吸附符合 Langmuir 方程, 由此求得的最大吸附量列于表 3(第 3 列)。从表中可知, 虽然样品不同, 但它们对上述几种金属离子的最大吸附量顺序相同(单位: mmol kg⁻¹) / Pb²⁺ ≈ Cu²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺ > Ni²⁺ > Cd²⁺。这表明就以上重金属离子富集的顺序而言, 与供试结核类型关系不明显。

平衡吸附曲线中, 不同样品对同一金属离子的最大吸附量不一样, 其中对 Pb、Cu 和 Zn 离子的最大吸附量依次为 N5-1 > N2-1 > N4-1 > N1-1 > N6-1, 对 Ni 和 Cd 的为 N5-1 > N4-1 > N2-1 > N1-1 > N6-1。这些离子种类不同, 并不改变 N5-1 号样吸附量最大、N2-1 和 N4-1 号样其次并两者相近、N1-1 和 N6-1 号样最小的结果。由于供试铁锰结核中氧化锰、

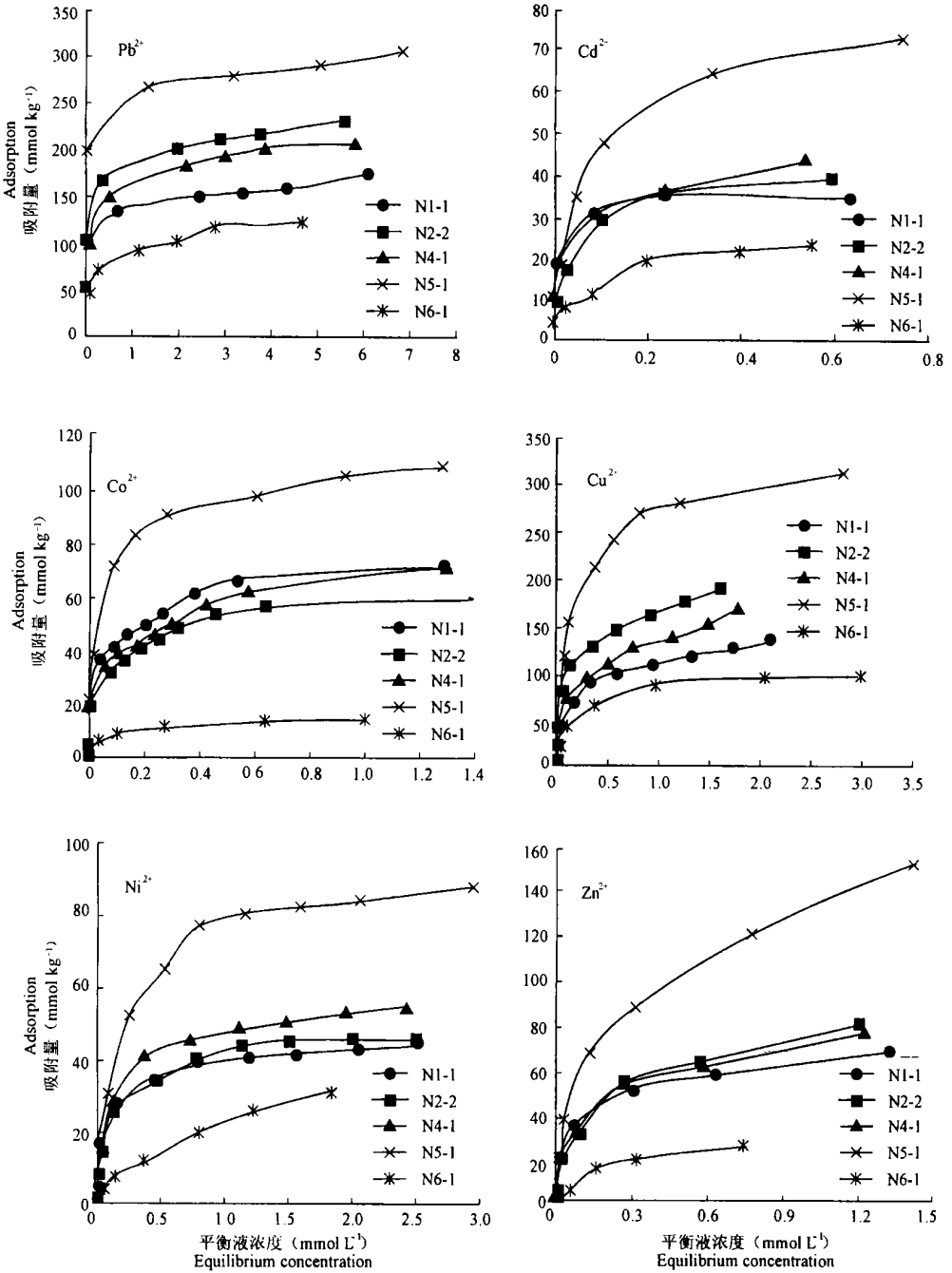


图 1 供试土壤铁锰结核的重金属离子吸附等温线

Fig. 1 Adsorption isotherms of heavy metal ions for the tested Fe-Mn nodules in soils

表 3 铁锰结核的重金属离子最大吸附量及其氧化锰矿物的表观吸附量

Table 3 Maximum amounts of heavy metal ions adsorbed by Fe-Mn nodules and Mn minerals

离子种类 Ion type	样号 Sample No.	最大吸附量(A) Amount of maximum adsorption mmol kg ⁻¹ (nodules)	锰氧化物的吸附量(B) Adsorption amount of Mn oxides mmol kg ⁻¹ (nodules)	B/A (%)	锰矿物的表观吸附量 Amount of apparent adsorption of Mn minerals mmol kg ⁻¹ (MnO ₂)
Pb ²⁺	N1-1	170	80	47	376
	N2-1	233	140	60	1673
	N4-1	204	133	65	1690
	N5-1	313	169	54	1848
	N6-1	137	60	44	874
	Cd ²⁺	N1-1	35	34	95
N2-1		42	39	93	463
N4-1		44	41	94	528
N5-1		76	66	87	728
N6-1		26	19	74	281
Co ²⁺		N1-1	72	72	100
	N2-1	61	61	100	731
	N4-1	71	71	100	910
	N5-1	110	110	100	1204
	N6-1	18	17	95	242
	Cu ²⁺	N1-1	133	67	50
N2-1		185	102	55	1221
N4-1		164	107	65	1357
N5-1		313	166	53	1814
N6-1		98	80	81	1167
Ni ²⁺		N1-1	44	44	100
	N2-1	48	48	100	579
	N4-1	55	55	100	705
	N5-1	91	75	83	826
	N6-1	33	21	65	309
	Zn ²⁺	N1-1	69	55	80
N2-1		98	78	80	940
N4-1		76	61	81	782
N5-1		154	123	80	1348
N6-1		32	24	75	349

氧化铁和层状硅酸盐矿物等均可吸附重金属离子, 因此选用 pH3.0 和 0.1 mol L⁻¹ 盐酸羟胺(HAHC) 对土壤铁锰结核中的锰矿物进行专性溶提^[11]。将 HAHC 溶提样品中吸附了重

金属离子后的锰矿物,所伴随提取的重金属离子量与 HAHC 溶提原样中该元素含量的差值,视为结核中该部分氧化锰矿物的表观吸附量,其计算结果表明(表3中第5列),试样中的锰矿物所吸附的 Pb 和 Cu 量占结核总吸附 Pb 和 Cu 量的 50%~65%,吸附的 Zn 量约占其 80%左右,而吸附的 Co、Cd 和 Ni 则达到 90%~100%。可见,结核中的锰矿物是结核吸附上述重金属离子的主体。

从表3第4列可以看出,在单位重量的不同结核样品中,氧化锰对 Cu、Ni 和 Cd 的吸附量顺序为 N5-1>N4-1>N2-1>N1-1>N6-1,对 Pb 和 Zn 的吸附量顺序仅 N4-1 和 N2-1 之间位置的互换,对 Co 的吸附顺序则是 N5-1>N1-1>N4-1>N2-1>N6-1。由于样品中氧化锰的含量依次为 N1-1>N5-1>N2-1>N4-1>N6-1,N1-1 号样的氧化锰含量为其他样品的两倍,但其金属离子吸附量却不及 N5-1 号样的一半,比 N2-1 和 N4-1 号样也少 20%~30%,这表明不同土壤铁锰结核中氧化锰的含量顺序与其重金属离子的吸附量顺序不一致。N1-1 号样对 Co^{2+} 的吸附量(72 mmol kg^{-1})略高于 N4-1 和 N2-1 号样($61\sim 71 \text{ mmol kg}^{-1}$),明显不同于对其他金属离子的吸附,其原因应与 Co^{2+} 在吸附过程中被锰矿物中的 Mn^{4+} 或 Mn^{3+} 氧化成 Co^{3+} 有关,且这种氧化作用可促进 Co^{2+} 的吸附^[6,8]。N1-1 号样的 MnO_2 含量和 Mn^{4+} 百分率显著高于其他试样,以致对 Co^{2+} 的吸附会更有利一些。

表3第6列表明,单位重量氧化锰吸附 Pb、Cu、Zn、Ni 和 Cd 金属离子量的顺序依然是(单位: mmol kg^{-1}): N5-1(727~1848)>N4-1(528~1690)>N2-1(463~1673)>N6-1(280~1167)>N1-1(159~376),与样品中氧化锰含量顺序不一致。由此看来,虽然供试结核中的氧化锰是重金属离子吸附的主体,但锰含量高,其吸附量并非就大,它不是决定金属离子吸附量大小的惟一因素。

3 讨 论

供试不同土壤铁锰结核对重金属离子的吸附中氧化锰对其吸附占了 60%~100%,成为重金属离子吸附的主体,但结核中不同氧化锰矿物吸附重金属离子能力却不一样。N5-1 号样的吸附量最大,N4-1、N2-1 号样的其次,N1-1 和 N6-1 号样的最小。N5-1 号样的氧化锰矿物以钙锰矿为主、有一定的锂硬锰矿,N2-1、N4-1 号样中主要为锂硬锰矿和水钠锰矿,N1-1 和 N6-1 号样只含锂硬锰矿。钙锰矿为隧道结构,中间有较大空道,内外比表面大,为吸附重金属离子提供了较大的空间;锂硬锰矿、水钠锰矿为层状构造,内外比表面比钙锰矿的小,吸附重金属离子的能力相对较小,因而 N5-1 号样中氧化锰矿物对重金属离子吸附能力比 N2-1、N4-1、N1-1 和 N6-1 号样中氧化锰矿物的大。锂硬锰矿是 $\text{M}_{\text{H}}\text{O}$ 八面体层与 $(\text{Al}, \text{Li})(\text{OH})_6$ 八面体层通过氢键连接而成的层状结构,即两个 $\text{M}_{\text{H}}\text{O}$ 八面片中间夹了一个连接较紧的 $(\text{Al}, \text{Li})(\text{OH})_6$ 八面片;水钠锰矿为一层 $\text{M}_{\text{H}}\text{O}$ 八面体与一层水分子交互堆叠而成的层状结构,即两个 $\text{M}_{\text{H}}\text{O}$ 八面片之间夹了一个水分子层。在吸附重金属离子过程中二者相比,重金属离子较易进入水钠锰矿的层间,以致 N4-1 和 N2-1 号样中的锰矿物吸附重金属离子量比 N1-1 和 N6-1 号样的大。供试结核中锰矿物的透射电镜(TEM)观察表明:水钠锰矿和钙锰矿在 TEM 明场像下者为微晶集合体,前者的单个晶粒不易分辨,电子衍射花样呈多晶环,只在暗场像下才显示出了 20 nm~40 nm 的极细小的

晶体颗粒; 后者多呈纤维状、长片状或针状, 结晶也较差, 其电子衍射花样呈较清晰的多晶环, 晶粒大小约为 30 nm~ 60 nm; 而锆硬锰矿的电子衍射花样清晰, 结晶好, 晶粒大小约 500 nm~ 1000 nm, 呈片状或板块状^①。因此, 试样中所含锰矿物类型的不同, 钙锰矿、水钠锰矿及锆硬锰矿构造上的差异以及它们的结晶程度明显不同是导致供试土壤铁锰结核吸附重金属离子量不一样的重要原因。尽管所有试样中 N5-1 号样的 Mn^{4+} 百分率最小, 但由于锰矿物类型的差异, 它对 Co^{2+} 的吸附仍最大。

参 考 文 献

1. 陈怀满. 我国土壤污染状况、背景趋势及其对策建议. 土壤学进展, 1990, 18(1): 53~ 57
2. McKenzie R M. Manganese oxides and hydroxides. In Dixon J B & Weed S B eds. Minerals in Soil Environments. SSSA Book Ser. 1, SSSA Madson WI. 1989. 439~ 465
3. Dixon J B, Skinner H C W. Manganese minerals in surface environments. In Skinner H C W & Fitzpatrick R W eds. Biomineralization Processes of Iron and Manganese Modern and Ancient Environments. Cronlingen: CATENA Verlag. 1992, 21: 31~ 50
4. Allen H E, Fu G, Cowan C E. Adsorption of cadmium and copper by manganese dioxide. Soil Sci., 1991, 151: 72~ 81
5. Loganathan P, Barau R G, Fuenstenau D W. Influence of pH on the sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} and Ca^{2+} by a hydrous manganese oxide. Soil Sci. Soc. Am. J., 1977, 41: 57~ 62
6. 武玫玲. 土壤矿质胶体可变电荷表面对重金属离子的专性吸附. 熊毅, 陈家坊主编. 土壤胶体(第三册). 北京: 科学出版社, 1990. 298~ 375
7. 冉勇, 傅家谟, Gilkes R J, 等. 氧化锰对金(I)和金(II)络合物的吸附. 中国科学, 1998, 28(6): 523~ 531
8. Murray J W, Dillard J G. The oxidation of cobalt(II) adsorbed on manganese dioxide. Geochim. Cosmochim. Acta, 1979, 43: 781~ 787
9. Liu F, Xu F L, Li X Y. Types of crystalline iron oxides and phosphate adsorption in variable charge soils. Pedosphere, 1994, 4(1): 35~ 46
10. 刘凡, 李学垣, 徐凤琳, 等. 鄂湘两省几种土壤中磷的有效性 with 氧化铁类型. 中国农业科学, 1995, 28(3): 49~ 57
11. 谭文峰, 刘凡, 李永华, 等. 我国几种土壤铁锰结核中的氧化锰矿物类型. 土壤学报, 2000, 37(2): 192~ 202

ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS ON Fe-Mn NODULES IN SEVERAL SOILS AND TYPES OF Mn OXIDE MINERALS

Liu Fan Tan Wen-feng Liu Gui-jiu Li Xue-yuan He Ji-zheng

(Key lab of subtropical soil resource & environment, Ministry of Agriculture.

Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070)

Summary

Some heavy metal ions were strongly adsorbed by Mn oxide minerals in soils and aquatic environment. The results showed that the amount of heavy metals (Pb, Cd, Co, Cu, Ni, Zn) adsorbed by Mn oxide minerals in Fe-Mn nodules in soils from China accounted for 60~ 100 percentage of the total amount of the heavy metals absorbed by the Fe-Mn nodules. The heavy metals adsorption capacity varied with types of Mn

① 谭文峰. 我国几种土壤中铁锰结核的物质组成及表面电荷表面化学性质. 武汉: 华中农业大学博士学位论文. 2000

oxide minerals in the Fe-Mn nodules. The amount of heavy metals adsorbed by Mn oxide minerals which contained todorokite and lithiophorite in Fe-Mn nodules of Shajiang black soils in Shandong province was the highest, that of yellow-brown soil and yellow-cinnamon soil in Hubei province with birnessite and lithiophorite next, and that of red soil in Hunan Province which contained only lithiophorite the lowest. Difference in structure and crystallinity of the Mn oxide minerals led to different amounts of heavy metals adsorbed by Mn oxide minerals in the Fe-Mn nodules. The contents of Mn oxide minerals and percentage of Mn(IV) in nodules affected the amounts of Co^{2+} adsorbed by Fe-Mn nodules because Co^{2+} was oxidized to Co^{3+} in the process of Co^{2+} adsorption.

Key words Soil, Fe-Mn nodule, Adsorption, Heavy metal ion, Mn mineral