

·环境矿物学·

淋溶条件下石英砂柱中铁锰氧化物的形成特点

吴新亮, 顾沛, 王贻俊, 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, 湖北 武汉 430070)

摘要: 用不同浓度铁锰离子混合溶液对石英砂柱进行 40 次淋溶实验, 研究砂柱中铁锰氧化物的形成状况。结果表明, 淋出液中铁锰离子浓度与其 pH 值随着淋溶次数的增加呈现先降低后升高的趋势, 各处理所形成的铁锰氧化物含量之间存在极显著差异, 淋溶液中铁锰离子浓度越大, 形成的铁锰氧化物含量越高, 当淋溶液中铁锰摩尔浓度比即 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 为 2:1 时最有利于铁锰氧化物的形成, 随着淋溶次数的增加, 铁锰氧化物含量的增长逐渐减慢, 不同层次铁锰氧化物含量差异显著, 下层 (20~30 cm) 含量明显高于其它层次, 各阶段 (每淋溶 10 次为一阶段) 不同形态 (非晶形态、晶形态) 铁锰氧化物含量间的相关性存在差异, 铁锰氧化物尤其是非晶形态的相对比例 (Fe/Mn) 随着淋溶次数的增加逐渐增大。

关键词: 石英砂柱, 铁锰氧化物, 淋溶, 形成, 地球化学

中图分类号: P578.4; P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2013)02-0221-11

The formation characteristics of iron and manganese oxides in the quartz sand columns under the leaching condition

WU Xin-liang, GU Pei, WANG Yi-jun, LIU Fan and 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: The formation characteristics of the iron-manganese oxides were studied by leaching the quartz sand columns periodically with different concentrations of mixed iron and manganese ions for forty times. The results were as follows: ① With the increasing leaching times, the concentrations of iron and manganese ions and pH value of leaching liquids generally exhibited decreasing first and increasing afterwards. ② Iron and manganese oxides produced under different treatment conditions showed extremely significant difference in content. The higher the concentrations of iron and manganese ions in the treatments were, the higher the content of iron and manganese oxides coated on the sands was. The condition that the molar concentration ratio of iron and manganese ions of leaching liquid was 2:1 seemed to be the most favorable condition for the formation of iron and manganese oxides. With the increase of leaching times, the increase of iron-manganese oxides content slowed down. The content of iron and manganese oxides in different layers of sand columns showed significant difference. The content of oxides in the sub-layer (20~30 cm) was obviously higher than that in the other layers. ③ The correlations between different forms (amorphous form and crystal form) of iron oxides and manganese oxides

收稿日期: 2012-10-26; 修订日期: 2013-01-23

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

作者简介: 吴新亮 (1989-), 男, 硕士, 土壤学, 研究方向土壤化学, E-mail: 1057760218@qq.com 通讯作者: 黄丽 (1968-), 女, 教授, 博士生导师, 主要从事土壤化学方面研究, E-mail: daisyh@mail.hzau.edu.cn.

in various stages (ten leaching times comprising one stage) showed difference, and the ratio of iron and manganese oxides, especially in amorphous form, rose with the increase of leaching times.

Key words: quartz sand column; iron and manganese oxides; leaching; formation; geochemistry

矿物是岩石、地表沉积物和土壤的基本组成物质,许多表生矿物(如粘土矿物、铁锰氧化物等)直接影响土壤的物理化学特性和环境质量特征(鲁安怀, 2000; 汤艳杰等, 2002)。开展土壤矿物方面的研究对许多环境生态问题的解决具有重要的意义(赵其国, 2007; Guo *et al.*, 2007)。天然铁锰氧化物与氢氧化物的代表性矿物种类主要有磁铁矿、赤铁矿、针铁矿、软锰矿和硬锰矿等,它们在自然界分布广泛(谭文峰等, 2000; 汤艳杰等, 2002)。在亚热带土壤中,存在大量铁锰结核、铁锰胶膜等由铁锰氧化物形成的集合体,其地球化学特性明显不同于周围基质土壤(黄丽等, 2002, 2006; Huang *et al.*, 2007)。铁锰氧化物一般具有电荷零点(PZC)低、比表面积大、表面电荷多的特点,对重金属吸附解吸、元素的迁移转化、氧化还原有重要影响(刘凡等, 2002; Tan *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2008; 曾祥峰等, 2011)。土壤中铁锰氧化物在形成过程中受土壤酸碱度、水分、通气状况和生物因子等多种因素的影响。律兆松和徐琦(1995)及Huang等(2008, 2011)研究了自然条件下几种土壤中铁锰胶膜的形成过程,发现铁锰氧化物频繁的迁移和淀积有利于铁锰胶膜的形成,此外铁氧化物本身具有较高的活性,有利于铁和与铁结合元素的淋溶和淀积。Tan等(2005)研究认为在潮湿酸性条件下,Fe(II)和Mn(II)的迁移能力大大提高,从而有利于铁锰氧化物的重新淀积。

目前的报道多集中于土壤铁锰氧化物的性质,对其形成、演化过程及与环境条件的关系研究较缺乏。为此,本实验模拟铁锰氧化物的形成条件,设置石英砂柱中铁锰混合溶液的淋溶实验,通过淋出液和石英砂表面不同形态铁锰氧化物的变化,研究干湿交替的淋溶条件下石英砂柱中铁锰氧化物的淀积和分布特点,为阐明土壤中铁锰氧化物的形成机理提供依据。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

实验采用产自湖北蕲春市、直径小于 2 mm 天

然石英砂作为基质材料。石英砂中各元素质量分数为 C(7.59%)、O(55.60%)、Si(36.69%)、Fe(0.12%)、Mn(0.01%)。石英砂装柱前经稀硝酸浸泡,并用蒸馏水洗涤,洗涤至 pH 值不发生变化,在烘箱 40℃ 条件下烘干备用。实验过程中铁锰混合溶液中 Fe²⁺ 和 Mn²⁺ 分别采用分析纯 FeSO₄·7H₂O 和 MnCl₂·4H₂O 配制,实验中所用其它试剂都为分析纯,配制溶液所用水都为蒸馏水。

1.2 淋溶实验

1.2.1 淋溶柱装填

实验所用淋溶柱为有机玻璃制成,体积为 10 cm × 10 cm × 40 cm,柱子一侧面为活动面方便取样。填装石英砂之前在柱子底部垫 250 g 玻璃珠并在上面铺两层纱布,然后将石英砂均匀填入柱内,填装高度 30 cm,石英砂质量为 3 800 g,最上面垫两层纱布,纱布上铺少量玻璃珠,以防淋入液直接冲刷。淋溶柱两侧自上而下在 20 cm、40 cm 处设置通气口。共填装 7 个石英砂柱子。

1.2.2 淋溶过程

本实验以淋溶液中不同 Fe²⁺ 浓度 A(A1=0.04 mol/L, A2=0.08 mol/L) 和 Mn²⁺ 浓度 B(B1=0, B2=0.02 mol/L, B3=0.04 mol/L) 为控制变量,设置 7 组处理[括号内表示淋溶液中铁锰摩尔浓度比即 c(Fe²⁺)/c(Mn²⁺)] 分别为:CK(0:0)、A1B1(4:0)、A1B2(2:1)、A1B3(1:1)、A2B1(8:0)、A2B2(4:1)、A2B3(2:1)。每次配置淋溶液体积为 1.5 L,用 0.1 mol/L 稀盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 值至 3.5,避免 Fe²⁺ 氧化,溶液配制过程在 1 h 内完成(徐绍龄等, 1986)。将液体缓慢注入淋溶柱后,静置 5 min,打开柱子底部出水口,收集淋出液,随后测定其 pH 值,每个阶段前 3 次淋出液每次取出 100 mL,加入 5 mL 浓硝酸置于塑料瓶中密封保存,待分析其中铁锰含量用,以后每间隔 1 次测定其淋出液中铁锰离子含量。待不再有液体流出时,打开通气泵进行通气,通气 3 d 后,进行下次淋溶。本实验每淋溶 10 次为一个阶段,每个阶段结束后,打开石英砂柱,自上而下分 3 个层次:上层(0~10 cm)、中层(10~20 cm)和下层(20~30 cm)取样,每次取样 15 g 左右。取样后组合好柱子,进行下阶段淋溶。取出样品自然风干后保存

备用。本实验共完成 40 次淋溶,分 4 个阶段。

1.3 化学分析

淋出液的 pH 值采用电位法测定,淋溶实验中收集的淋出液经稀释一定倍数后用原子吸收光谱法(AAS法)测定其中铁和锰含量;石英砂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,非晶形态铁锰氧化物(Feo和Mno)采用草酸-草酸铵法(Tam法)浸提,浸提液中铁和锰含量采用原子吸收光谱法(AAS法)测定(鲁如坤,2000)。

1.4 数据分析

实验数据采用 EXCEL2003 和 SAS8.1 软件进行方差分析和相关性分析(盖钧镒,2000);计算采用公式: $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 表示淋溶液中铁锰摩尔浓度比;活化度(%)=非晶形氧化物(mg/g)/游离态氧化物(mg/g)×100;晶形氧化物(mg/g)=游离态氧化物(mg/g)-非晶形氧化物(mg/g)(章海波和骆永明,2010);Fed/Mnd表示各阶段游离氧化铁含量除以游离氧化锰含量;Feo/Mno表示各阶段非晶形氧化铁含量除以非晶形氧化锰含量。

2 结果与讨论

2.1 淋出液中铁锰离子含量及 pH 值变化

淋出液中铁锰含量和 pH 值测试结果见表 1 和图 1,对其进行分析后发现:

(1)随着淋溶次数的增加,各处理淋出液中铁锰离子浓度总体表现出在前两个阶段波动降低、后两个阶段波动上升的趋势,而且淋出液中铁锰离子浓度和淋入液相比差异不显著,如处理 A1B3 淋出液铁锰离子平均浓度分别为 0.04 mol/L 和 0.04 mol/L,

表 1 不同处理淋出液中铁锰浓度和 pH 值平均变化状况

Table 1 Average changes of iron-manganese and pH value of leaching liquids for different treatments

处理	Fe 浓度 (mol/L)	Mn 浓度 (mol/L)	pH
CK	0.001 ± 0.001cC	0.001 ± 0.001dD	3.62 ± 0.08aA
A1B1	0.039 ± 0.002bB	0.000 ± 0.000eD	3.33 ± 0.07bB
A1B2	0.040 ± 0.002bB	0.020 ± 0.001cC	3.28 ± 0.08cdBC
A1B3	0.040 ± 0.002bB	0.040 ± 0.001aA	3.25 ± 0.08deCD
A2B1	0.078 ± 0.003aA	0.000 ± 0.000eD	3.29 ± 0.09bcBC
A2B2	0.079 ± 0.003aA	0.019 ± 0.001cC	3.21 ± 0.10eD
A2B3	0.079 ± 0.004aA	0.039 ± 0.002bB	3.15 ± 0.11fE

注:数值后相同字母之间差异不显著,其中小写字母检验水平为 $\alpha = 0.05$,大写字母检验水平 $\alpha = 0.01$ 。

与淋入液无差异,说明每次淋溶过程中石英砂表面铁锰的直接吸附沉淀量较小;

(2)淋出液 pH 值表现出先降低后升高的趋势。不同处理淋出液 pH 值差异极显著,除 CK 外,其它处理淋出液的 pH 值相对于淋入液都有不同程度的降低。其中 CK 的 pH 值最高,为 3.62,原因是在淋溶过程中石英砂表面由于质子化作用发生表面配位,导致溶液 H^+ 减少,pH 值升高(吴大清等,2000;魏俊峰等,2000)。处理 A1B1、A2B1、A1B2、A1B3、A2B2、A2B3 淋出液的 pH 值依次降低,A2B3 仅为 3.15。淋出液的 pH 值与其中铁离子浓度呈极显著负相关($r = -0.81, n = 28$),与锰离子浓度呈显著负相关($r = -0.62, n = 28$),说明铁离子和锰离子浓度越高,溶液的 pH 值越低,这主要是铁锰离子在溶液中发生氧化、水解或聚合过程引起 H^+ 的增加所致(Krishnamurti, 1997; Cudennec and Lecerf, 2006; 张俊洁等,2011)。

2.2 石英砂柱中铁氧化物的变化

2.2.1 游离态铁氧化物

对游离氧化铁分析(图 2)发现,随着淋溶次数的增加,各处理游离氧化铁含量表现出第 1 和第 2 阶段增加较快、第 3 和第 4 阶段增长较慢的现象,而且不同处理之间平均游离氧化铁含量存在极显著差异,处理 A2B3、A2B2 和 A2B1 明显高于处理 A1B3、A1B2 和 A1B1。对于铁离子浓度为 0.08 mol/L 的处理,随着淋入液 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 减小(8:0、4:1、2:1),游离氧化铁含量有增大趋势,其中处理 A2B3 在各个阶段的平均游离铁含量最高,如在第 4 阶段,其游离氧化铁含量为 0.323 6 mg/g,显著高于其他处理(图 2a)。而在铁离子浓度为 0.04 mol/L 的处理中,处理 A1B2 各阶段游离氧化铁含量最高。石英砂柱不同层次样品中游离氧化铁含量差异显著,下层的游离氧化铁含量明显高于其他层次,中层的游离氧化铁含量最低;各层次不同处理间游离氧化铁含量变化存在差异(图 2b、2c、2d)。

上述说明淋溶液中铁离子浓度对游离氧化铁的形成影响最大,这是因为淋溶液中铁离子浓度越大,石英砂表面所吸附铁离子量越多,越有利于铁氧化物的形成;由于离子间竞争作用,淋溶液中 Mn^{2+} 的存在不利于 Fe^{2+} 的吸附氧化;而石英砂表面已形成的锰氧化物对游离氧化铁的形成尤其是下层铁氧化物形成有促进作用,这因为是锰氧化物对 Fe^{2+} 的氧化具有表面催化作用,而且在淋溶环境中锰氧化物

表面呈负电位有利于铁离子的吸附 (Mckenzie, 1975; 冯雄汉, 2003)。在淋溶液中铁离子浓度相同的条件下, 当 $\alpha(\text{Fe}^{2+})/\alpha(\text{Mn}^{2+})$ 为 2:1 时最有利于铁氧化物的形成。此外不同层次间游离氧化铁含量差异是通气状况、氧化物的溶解、迁移和重新吸附沉淀综合作

用的结果 (黄丽等, 2002; Tan *et al.*, 2005)。

2.2.2 非晶形氧化铁和晶形氧化铁

各处理不同形态铁氧化物含量见表 2。各阶段不同处理非晶形氧化铁含量之间存在极显著差异, 非晶形氧化铁的变化和游离氧化铁比较一致。当淋

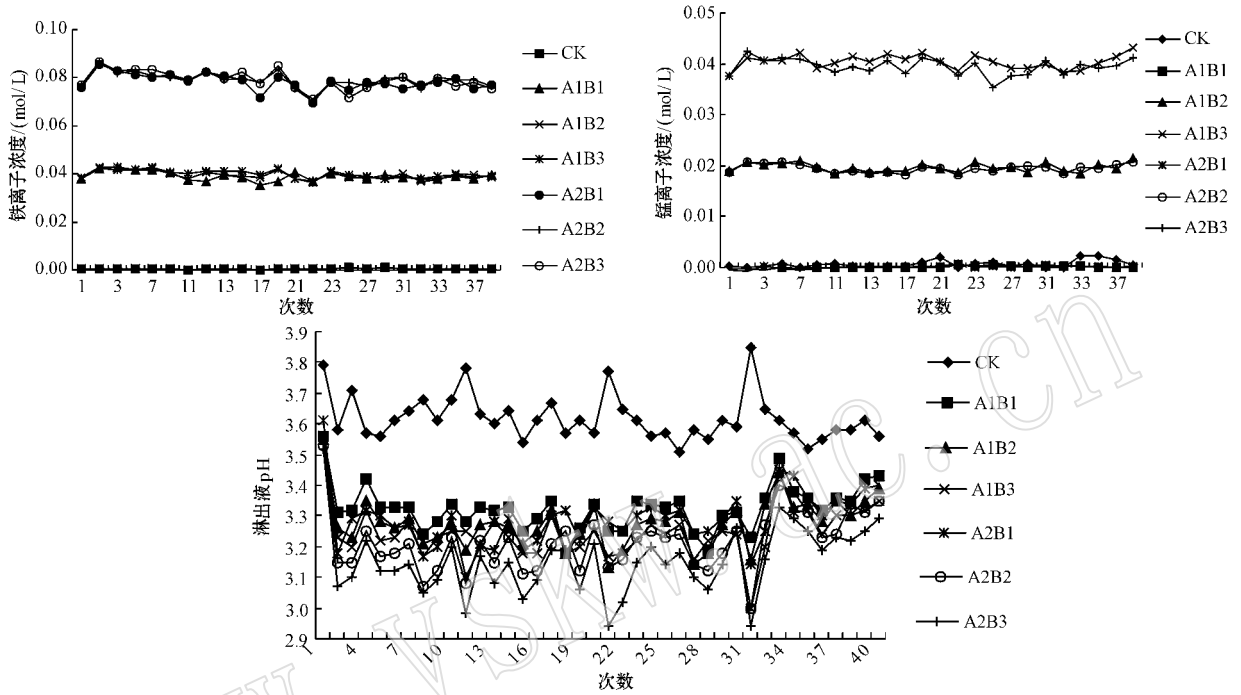


图 1 淋出液中铁、锰离子含量和 pH 值的变化

Fig. 1 Changes of the content of iron ions, manganese ions and pH value of leaching liquids for different treatments

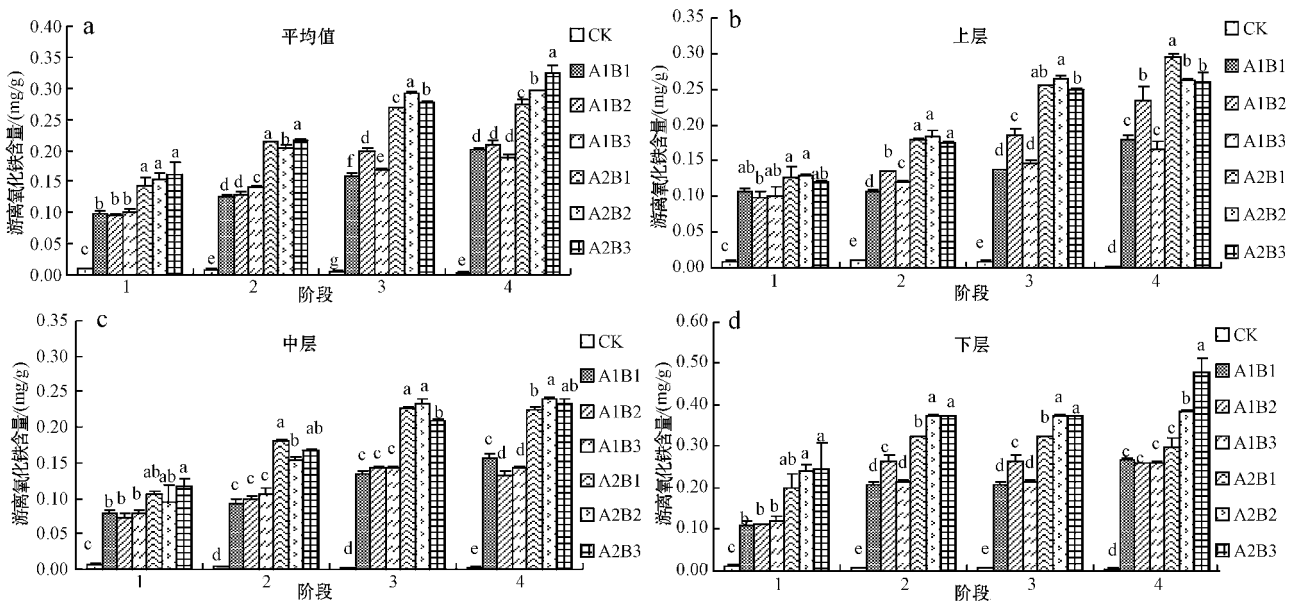


图 2 各阶段不同处理的游离氧化铁的变化

Fig. 2 Changes of free iron oxides at every stage of different treatments

表 2 不同处理各阶段非晶形和晶形铁氧化物的变化
Table 2 Changes of amorphous and crystal iron oxides at every stage of different treatments

处理	第2阶段			第3阶段			第4阶段			
	非晶形氧化铁	晶形氧化铁	活化度/%	非晶形氧化铁	晶形氧化铁	活化度/%	非晶形氧化铁	晶形氧化铁	活化度/%	
上层	CK	-0.0017±0.0008eE	0.0127±0.0004	-	0.0078±0.0015dC	0.0005±0.0016	-	0.0029±0.0009eE	0.0000±0.0005	-
	A1B1	0.0436±0.0071cC	0.0634±0.0039	41±7	0.1024±0.0169aB	0.0345±0.0085	75±12	0.1142±0.0096dD	0.0647±0.0060	64±6
	A1B2	0.0433±0.0041cC	0.0917±0.0022	32±3	0.1240±0.0101bB	0.0611±0.0070	67±6	0.1529±0.0041cC	0.0816±0.0095	65±5
	A1B3	0.0206±0.0019dD	0.0995±0.0017	17±2	0.0740±0.0028cB	0.0736±0.0019	50±2	0.0928±0.0059dD	0.0742±0.0061	56±5
	A2B1	0.1056±0.0031bB	0.0746±0.0020	59±2	0.2042±0.0243aA	0.0517±0.0122	80±10	0.2481±0.0131aA	0.0476±0.0070	84±5
	A2B2	0.1296±0.0041aA	0.0552±0.0042	70±4	0.2055±0.0082aA	0.0602±0.0044	77±3	0.1802±0.0064bBC	0.0830±0.0032	68±2
	A2B3	0.1312±0.0052aA	0.0447±0.0029	75±3	0.1813±0.0117aA	0.0673±0.0059	73±5	0.1948±0.0037bB	0.0647±0.0076	75±4
	CK	-0.0071±0.0001eE	0.0104±0.0001	-	0.0064±0.0028fF	-0.0034±0.0014	-	0.0017±0.0005fF	0.0010±0.0006	-
	A1B1	0.0408±0.0015cC	0.0526±0.0028	44±3	0.0972±0.0049cC	0.0381±0.0031	72±4	0.0745±0.0026dD	0.0827±0.0027	47±2
中层	A1B2	0.0387±0.0009cC	0.0607±0.0019	39±2	0.0681±0.0005dD	0.0746±0.0009	48±1	0.0665±0.0021dDE	0.0651±0.0035	51±3
	A1B3	0.0243±0.0019dD	0.0815±0.0041	23±2	0.0456±0.0023eE	0.0975±0.0018	32±2	0.0500±0.0022eE	0.0922±0.0015	35±2
	A2B1	0.1142±0.0038bB	0.0654±0.0024	64±2	0.1966±0.0059aA	0.0311±0.0030	86±3	0.1447±0.0056bB	0.0808±0.0034	64±3
	A2B2	0.1299±0.0042aA	0.0243±0.0028	84±3	0.1450±0.0034bB	0.0893±0.0037	62±2	0.1270±0.0051cC	0.1140±0.0026	53±2
	A2B3	0.1183±0.0030bB	0.0499±0.0017	70±2	0.1860±0.0084aA	0.0235±0.0044	89±4	0.2042±0.0061aA	0.0292±0.0043	87±3
	CK	0.0013±0.0004fE	0.0108±0.0004	-	0.0041±0.0032eE	0.0023±0.0017	-	0.0016±0.0008fF	0.0027±0.0009	-
	A1B1	0.1467±0.0074dC	0.0304±0.0057	83±5	0.1762±0.0112cC	0.0303±0.0070	85±6	0.1400±0.0133dD	0.1280±0.0069	52±5
	A1B2	0.0874±0.0036eE	0.0651±0.0064	57±2	0.1766±0.0086cC	0.0888±0.0075	67±4	0.1534±0.0091dD	0.1063±0.0047	59±4
	A1B3	0.0805±0.0040eE	0.1156±0.0022	41±2	0.1027±0.0048dD	0.1140±0.0026	47±2	0.0931±0.0002eE	0.1665±0.0020	36±1
下层	A2B1	0.2534±0.0041cB	0.0267±0.0026	90±1	0.3224±0.0059abAB	0.0007±0.0033	100±2	0.2825±0.0022bB	0.0170±0.0109	94±7
	A2B2	0.2819±0.0143bB	-0.0065±0.0074	102±4	0.3008±0.0100bB	0.0730±0.0053	80±3	0.2178±0.0099cC	0.1658±0.0053	57±3
	A2B3	0.3406±0.0167aA	-0.0342±0.0085	111±5	0.3441±0.0050aA	0.0282±0.0028	92±1	0.3400±0.0063aA	0.1380±0.0179	71±5
	CK	-0.0025±0.0003gG	0.0113±0.0002	-	0.0061±0.0015eE	-0.0002±0.0009	-	0.0021±0.0004gG	0.0012±0.0004	-
	A1B1	0.0771±0.0035dD	0.0488±0.0025	61±3	0.1253±0.0070cC	0.0343±0.0038	78±5	0.1096±0.0056eE	0.0918±0.0032	54±3
	A1B2	0.0565±0.0018eE	0.0725±0.0023	44±2	0.1229±0.0044cC	0.0749±0.0034	62±3	0.1243±0.0034dD	0.0843±0.0037	60±2
	A1B3	0.0418±0.0016fF	0.0988±0.0016	30±1	0.0741±0.0020dD	0.0950±0.0012	44±1	0.0786±0.0021fF	0.1110±0.0022	41±1
	A2B1	0.1577±0.0021cC	0.0556±0.0013	74±1	0.2411±0.0086aA	0.0278±0.0043	90±3	0.2251±0.0048bB	0.0485±0.0045	82±3
	A2B2	0.1805±0.0052bB	0.0243±0.0030	88±3	0.2171±0.0045bB	0.0742±0.0026	75±2	0.1750±0.0043cC	0.1210±0.0023	59±1
A2B3	0.1967±0.0059aA	0.0201±0.0030	91±3	0.2372±0.0051aAB	0.0396±0.0026	86±2	0.2463±0.0032aA	0.0773±0.0066	76±3	

注：数值后相同字母之间差异不显著，其中小写字母检验水平 $\alpha=0.05$ ，大写字母检验水平 $\alpha=0.01$ ；“-”表示没有计算。

溶液铁离子浓度相同时, $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 为 2:1 的处理非晶形氧化铁含量较高, 其中处理 A2B3 各阶段非晶形氧化铁的含量最高, 第 4 阶段非晶形氧化铁含量为 0.246 3 mg/g, 其它处理非晶形氧化铁含量高低顺序为: A2B1 > A2B2 > A1B2 > A1B1 > A1B3 > CK。不同层次非晶形氧化铁含量变化为: 下层明显高于上、中层, 上层略高于中层。

对于晶形氧化铁, 淋溶液中铁离子浓度越高, 所形成晶形氧化铁含量越低, 活化度越高, 如处理 A2B1 中晶形氧化铁在第 4 阶段平均含量为 0.048 5 mg/g, 明显低于处理 A1B1。对于淋溶液中铁离子浓度为 0.04 mol/L 的处理, 随着淋入液 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 减小 (4:0, 2:1, 1:1), 晶形氧化铁含量增大, 活化度降低; 而铁离子浓度为 0.08 mol/L 的处理, 在第 2 阶段晶形氧化铁含量随淋入液 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 减小逐渐降低, 而在第 3、第 4 阶段处理 A2B2 的晶形氧化铁含量最高, 活化度最低。随着淋溶次数的增加, 下层晶形氧化铁逐渐高于中层、上层。

上述现象说明淋溶液中铁离子浓度对非晶形氧化铁和晶形氧化铁的形成影响不同, 这可能与两种形态氧化物的形成次序不同有关, 因为当砂柱中通气状况相同时, Fe^{2+} 首先氧化沉淀形成非晶形氧化物, 非晶形氧化物再经过脱水、重排形成晶形氧化物

(Liu *et al.*, 2005; Cudennec and Lecerf, 2006); 而且 Mn^{2+} 浓度在不同铁离子浓度条件下对铁氧化物形成的影响不同, 这可能与铁锰离子间相互竞争及锰氧化物催化氧化特性有关(李学垣, 2001)。

2.3 石英砂柱中锰氧化物的变化

2.3.1 游离态锰氧化物

不同处理游离氧化锰含量之间存在极显著差异(图 3)。除第 1 阶段外, 在其他各阶段中处理 A2B3 游离氧化锰含量最高, 在第 4 阶段含量达到 0.061 3 mg/g, 其次为处理 A1B3, 其明显高于处理 A2B2 和处理 A1B2。相对于游离氧化铁, 游离氧化锰的形成速率较慢, 而且游离氧化锰的含量较低, 如处理 A2B3 第 4 阶段游离氧化锰含量相对于第 1 阶段增长 27%, 而且游离氧化铁的含量是游离氧化锰的 3.7 倍, 原因是 Mn^{2+} 的氧化电位比 Fe^{2+} 高, 相对较难发生氧化。下层游离氧化锰含量明显高于中上层, 而中层和上层的游离氧化锰含量差异不显著。不同层次的游离氧化锰含量变化见图 3b、3c、3d。

上述现象说明淋溶液中锰离子浓度对各处理氧化锰的形成影响最大, 当锰离子浓度较高时, 更多的锰离子吸附在石英砂表面, 有利于锰氧化物的形成; 同样, 淋溶液中 Fe^{2+} 存在不利于 Mn^{2+} 的吸附氧化, 对锰氧化物的形成可能存在阻碍作用(图 3c), 但石英砂表面已形成的铁氧化物对氧化锰的形成有促进

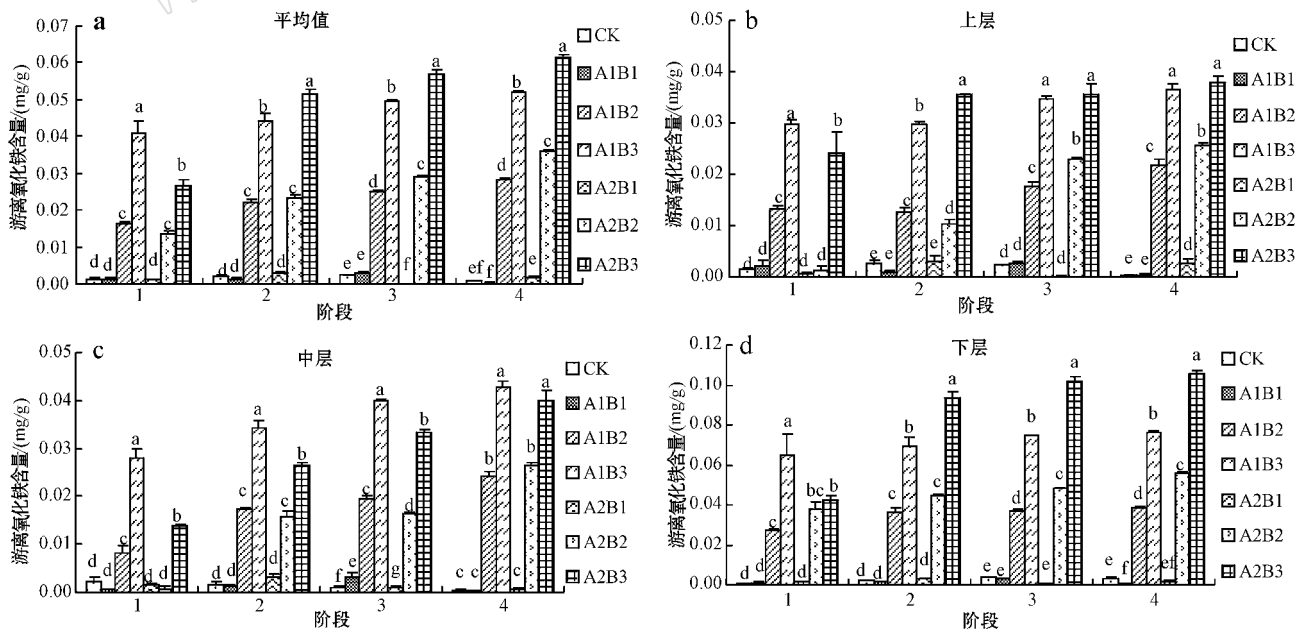


图 3 各阶段不同处理游离氧化锰的变化

Fig. 3 Changes of free manganese oxides at every stage of different treatments

作用(图 3d),而且随着游离氧化铁含量的增加,其影响逐渐增大,这可能与铁氧化物表面的羟基自由基对锰离子的催化氧化有关(Morgan and Stumm, 1964;张俊洁等,2011)。当锰离子浓度相同时,淋入液 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 越大越有利于锰氧化物的形成。石英砂柱各层次氧化锰含量差异明显,可能与不同层次的通气状况以及锰氧化物溶解迁移有关(Mcdaniel and Buol, 1991)。

2.3.2 非晶形锰氧化物和晶形锰氧化物

各处理不同形态锰氧化物含量见表 3。各处理非晶形氧化锰含量之间存在极显著差异,晶形氧化锰含量差异明显。随着淋溶液中锰离子浓度的增加,非晶形氧化锰和晶形氧化锰含量随之增加。各处理非晶形氧化锰含量: $\text{A2B3}(2:1) > \text{A1B3}(1:1) > \text{A1B3}(2:1) > \text{A2B3}(4:1)$ 。对于铁离子浓度为 0.04 mol/L 的处理,锰氧化物活化度随着淋溶液 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 减小而降低,而对于铁离子浓度为 0.08 mol/L 的处理,其活化度随淋溶液 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 减小而增大。第 3 阶段之前,锰氧化物主要以非晶形为主,活化度都在 66% 以上,到第 4 阶段结束主要以晶形氧化锰为主,如处理 A2B24 第 4 阶段锰氧化物活化度仅为 18%。随着淋溶次数的增加,晶形氧化锰含量升高,非晶形氧化锰含量和活化度逐渐降低,这与非晶形铁氧化物含量及活化度变化状况相反,如处理 A2B34 第 2 阶段非晶形和晶形氧化锰含量分别为 0.050 1 mg/g 和 0.001 7mg/g,到第 4 阶段分别变化到 0.023 9 mg/g 和 0.037 4 mg/g。下层锰氧化物(非晶形态和晶态)含量及活化度最大,其次为中层,上层最低。

上述现象说明,淋溶液中 Fe^{2+} 存在不利于非晶形锰氧化物的形成,这可能是 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 吸附、氧化过程中的竞争作用阻碍了非晶形氧化锰的形成,此外铁离子在锰氧化物表面吸附时导致锰离子的释放也是造成非晶形氧化锰减少的原因(李学垣,2001;冯雄汉,2003)。而铁氧化物对 Mn^{2+} 氧化及晶形氧化锰形成有促进作用,并且随着铁氧化物的增加,其影响逐渐增大。在锰离子浓度相同的条件下,淋溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 为 2:1 时最有利于非晶形氧化锰的形成。

2.4 铁锰氧化物的相关关系

对各阶段铁锰氧化物(非晶形态、晶形态)进行

相关分析发现(表 4):

(1)相邻阶段非晶形氧化铁之间、晶形氧化铁之间相关性较高,其相关系数在 0.57 以上,达到极显著相关,且非晶形氧化铁之间的相关程度($r \geq 0.95$)比晶形氧化铁要高。说明前期形成的铁氧化物对以后氧化铁的形成有促进作用,尤其是非晶态氧化铁,这与其本身活性较高有关;

(2)相邻阶段非晶形氧化锰之间相关性较高($r \geq 0.94$),而对于晶形氧化锰,只有第 3 阶段与第 4 阶段的相关程度达到极显著($r = 0.77$),这可能与晶形氧化锰的形成比较缓慢有关,非晶形氧化锰和晶形氧化锰之间都达到显著相关程度($r \geq 0.48$),这与氧化铁的形成略有不同,说明前期已形成的锰氧化物同样对以后石英砂表面氧化锰的形成有促进作用;

(3)第 2 阶段非晶形氧化铁与第 3、4 阶段晶形氧化锰呈显著相关($r \geq 0.50$),非晶形氧化锰与第 4 阶段晶形氧化铁达到极显著相关,说明铁锰氧化物在形成过程中彼此影响,而非晶形态氧化物对后来氧化物,尤其是晶形氧化物的形成有促进作用(Mckenzie, 1981;Navrotsky *et al.*, 2008)。

对不同层次铁锰氧化物含量进行相关分析发现(表 5):不同层次间相关性较好,达到极显著程度($r \geq 0.63$)。对于游离态氧化物,上层和中层、中层和下层之间的相关性高于上层和下层之间的相关性,说明上面层次所形成的游离态氧化物通过淋溶迁移,对下面层次铁锰氧化物的形成淀积有影响(Mcdaniel and Buol, 1991;叶雅洁等,2011);而与晶形氧化物相比,非晶形氧化物各层次之间的相关程度较高,说明在淋溶过程中非晶形氧化物更容易发生溶解迁移,而晶形氧化物尤其晶形氧化铁的活动性相对较差。

淋溶液中 $c(\text{Fe}^{2+})/c(\text{Mn}^{2+})$ 越大,铁锰氧化物含量的相对比例越大,而且随着淋溶次数的增加,除晶形氧化物外游离态铁锰氧化物和非晶形态铁锰氧化物含量的相对比例逐渐增大(表 6)。如处理 A1B3 和 A2B2 第 1 阶段的 Fed/Mnd 分别为 2.46 和 11.61,第 4 阶段的 Feo/Mno 分别为 4.41 和 27.36,而处理 A1B2 和 A2B3 中铁锰氧化物的相对比例比较接近。随着淋溶次数的增加,铁氧化物相对于锰氧化物更容易在固体表面富集(谭文峰等,2000;黄丽等,2002;曾丁才等,2009)。

mg/g

表 3 不同处理各阶段非晶形和晶形锰氧化物的变化

Table 3 Changes of amorphous and crystal manganese oxides at every stage of different treatments

处理	第 2 阶段			第 3 阶段			第 4 阶段		
	非晶形氧化锰	晶形氧化锰	活化度/%	非晶形氧化锰	晶形氧化锰	活化度/%	非晶形氧化锰	晶形氧化锰	活化度/%
上层									
CK	0.000 9±0.000 4eD	0.001 8±0.000 3	-	0.001 1±0.000 5fD	0.001 1±0.000 3	-	0.000 5±0.000 1dD	-0.000 2±0.000 1	-
A1B1	0.003 1±0.000 6deD	-0.002 1±0.000 3	-	0.001 1±0.000 6fD	0.001 5±0.000 3	-	0.000 9±0.000 2dD	-0.000 5±0.000 2	-
A1B2	0.012 4±0.000 3cC	0.000 3±0.000 4	97±6	0.011 6±0.000 9dC	0.006 1±0.000 7	65±6	0.008 5±0.000 5bB	0.013 4±0.000 6	39±3
A1B3	0.018 7±0.000 7bB	0.011 0±0.000 5	63±3	0.025 9±0.000 6aA	0.008 8±0.000 4	75±2	0.014 4±0.001 9aA	0.022 2±0.001 1	39±5
A2B1	0.005 2±0.000 5dD	-0.002 1±0.000 6	-	0.003 6±0.001 0eD	-0.003 5±0.000 5	-	0.002 2±0.000 5cD	0.000 6±0.000 5	-
A2B2	0.009 1±0.000 4cC	0.001 1±0.000 5	89±8	0.013 9±0.000 7cC	0.009 1±0.000 4	60±3	0.004 3±0.000 7cD	0.021 4±0.000 4	17±3
A2B3	0.030 6±0.001 7aA	0.004 9±0.000 9	86±5	0.021 4±0.000 5bB	0.014 0±0.001 1	60±4	0.007 5±0.000 8bB	0.030 5±0.000 6	20±2
中层									
CK	0.000 7±0.000 6eD	0.000 9±0.000 4	-	0.000 7±0.000 1cC	0.000 3±0.000 0	-	0.000 9±0.000 3eD	-0.000 6±0.000 2	-
A1B1	0.003 2±0.000 5deD	-0.001 8±0.000 3	-	0.000 7±0.000 2cC	0.002 5±0.000 4	-	0.002 4±0.000 7deD	-0.002 2±0.000 3	-
A1B2	0.018 2±0.000 3bB	-0.000 9±0.000 2	105±2	0.012 6±0.000 3bB	0.007 1±0.000 3	64±2	0.005 3±0.000 7cC	0.019 0±0.000 5	22±3
A1B3	0.033 1±0.001 9aA	0.001 2±0.001 3	97±7	0.029 6±0.002 0aA	0.010 3±0.001 0	74±5	0.008 8±0.000 9bB	0.033 9±0.000 8	21±2
A2B1	0.004 0±0.000 8dD	-0.001 0±0.000 6	-	0.002 3±0.000 5cC	-0.001 3±0.000 3	-	0.002 9±0.000 4deD	-0.002 2±0.000 2	-
A2B2	0.015 1±0.000 5cC	0.000 7±0.000 7	96±9	0.013 7±0.000 3bB	0.002 6±0.000 2	84±2	0.003 2±0.000 3dD	0.023 2±0.000 4	12±1
A2B3	0.020 6±0.000 5bB	0.005 9±0.000 4	78±3	0.028 4±0.000 9aA	0.004 8±0.000 6	86±3	0.018 3±0.001 0aA	0.021 7±0.001 2	46±4
下层									
CK	0.001 1±0.001 1dD	0.001 1±0.000 5	-	0.000 5±0.000 2eE	0.003 1±0.000 2	-	0.002 7±0.000 2eD	0.000 6±0.000 2	-
A1B1	0.003 6±0.000 2dD	-0.001 8±0.000 1	-	0.000 5±0.000 0eE	0.002 3±0.000 2	-	0.001 5±0.000 5eD	-0.001 1±0.000 3	-
A1B2	0.038 8±0.001 8cC	-0.002 3±0.001 4	106±8	0.045 8±0.000 7cC	-0.008 6±0.000 3	123±2	0.026 7±0.002 1cB	0.011 9±0.001 1	69±5
A1B3	0.076 8±0.002 4bB	-0.007 7±0.002 8	111±9	0.072 2±0.001 4aA	0.002 2±0.000 7	97±2	0.030 2±0.000 2bB	0.045 9±0.000 3	40±0
A2B1	0.004 0±0.000 4dD	-0.001 1±0.000 3	-	0.002 8±0.000 7eE	-0.001 7±0.000 4	-	0.003 0±0.000 7eD	-0.001 3±0.000 4	-
A2B2	0.035 8±0.001 4cC	0.008 3±0.000 8	81±3	0.030 2±0.000 7dD	0.018 0±0.000 4	63±2	0.011 7±0.001 1dC	0.043 9±0.000 7	21±2
A2B3	0.099 0±0.007 4aA	-0.005 7±0.004 0	106±9	0.066 6±0.000 9bB	0.035 3±0.001 3	65±2	0.045 9±0.000 8aA	0.059 9±0.000 8	43±1
平均值									
CK	0.000 9±0.000 4eD	0.001 3±0.000 2	-	0.000 8±0.000 2fF	0.001 5±0.000 1	-	0.001 4±0.000 1eE	-0.000 5±0.000 1	-
A1B1	0.003 3±0.000 3deD	-0.001 9±0.000 1	-	0.000 8±0.000 2fF	0.002 0±0.000 2	-	0.001 6±0.000 3eE	-0.001 4±0.000 2	-
A1B2	0.023 1±0.000 6cC	-0.000 9±0.000 5	104±5	0.023 3±0.000 4cC	0.001 5±0.000 3	94±2	0.013 5±0.000 7cC	0.014 8±0.000 4	48±3
A1B3	0.042 9±0.001 1bB	0.001 4±0.001 0	97±5	0.042 6±0.000 8aA	0.007 1±0.000 4	86±2	0.017 8±0.000 7bB	0.034 0±0.000 5	34±1
A2B1	0.004 4±0.000 3dD	-0.001 4±0.000 3	-	0.002 9±0.000 4eE	-0.002 8±0.000 2	-	0.002 7±0.000 3eE	-0.001 0±0.000 2	-
A2B2	0.020 0±0.000 5cC	0.003 4±0.000 4	86±3	0.019 3±0.000 4dD	0.009 9±0.000 2	66±1	0.006 4±0.000 4dD	0.029 5±0.000 3	18±1
A2B3	0.050 1±0.002 5aA	0.001 7±0.001 4	97±5	0.038 8±0.000 5bB	0.018 1±0.000 6	68±2	0.023 9±0.000 5aA	0.037 4±0.000 5	39±1

注: 数值后相同字母之间差异不显著, 其中小写字母检验水平为 $\alpha=0.05$, 大写字母检验水平 $\alpha=0.01$; “-”表示没有计算。

表 4 各阶段不同形态铁锰氧化物之间的相关关系

Table 4 The correlation between different types of iron/manganese oxides at every stage

	Feo2	Feo3	Feo4	Fec2	Fec3	Fec4	Mno2	Mno3	Mno4	Mnc2	Mnc3	Mnc4
Feo2	1.00											
Feo3	0.95	1.00										
Feo4	0.88	0.96	1.00									
Fec2	-0.51	-0.32	-0.22	1.00								
Fec3	-0.01	0.02	0.03	0.57	1.00							
Fec4	0.48	0.43	0.34	0.11	0.70	1.00						
Mno2	0.50	0.39	0.41	-0.08	0.45	0.65	1.00					
Mno3	0.39	0.31	0.33	0.10	0.56	0.64	0.96	1.00				
Mno4	0.46	0.40	0.44	-0.05	0.33	0.53	0.93	0.94	1.00			
Mnc2	-0.09	-0.09	-0.10	-0.04	-0.01	-0.22	-0.31	-0.21	-0.26	1.00		
Mnc3	0.55	0.39	0.40	-0.44	0.09	0.39	0.64	0.48	0.52	0.14	1.00	
Mnc4	0.50	0.36	0.37	-0.08	0.57	0.66	0.88	0.86	0.76	0.04	0.77	1.00

注：Feon、Fecn、Mnon、Mncn 表示第 n = 2, 3, 4 阶段非晶形氧化铁、晶形氧化铁、非晶形氧化锰、晶形氧化锰；样本数 n = 21, r_{0.05} = 0.43, r_{0.01} = 0.55 加粗体表示极显著相关, 斜体表示显著相关。

表 5 铁锰氧化物不同层次之间的相关关系

Table 5 The correlation between different layers of iron and manganese oxides

	游离氧化铁		非晶形氧化铁		晶形氧化铁		游离氧化锰		非晶形氧化锰		晶形氧化锰	
	上层	中层	上层	中层	上层	中层	上层	中层	上层	中层	上层	中层
中层	0.97	1.00	0.90	1.00	0.73	1.00	0.92	1.00	0.86	1.00	0.87	1.00
下层	0.93	0.96	0.86	0.95	0.63	0.69	0.92	0.96	0.95	0.92	0.87	0.78

注：游离氧化物中样本数 n = 28, r_{0.05} = 0.28, r_{0.01} = 0.36; 非晶形和晶形氧化物中样本数 n = 21, r_{0.05} = 0.42, r_{0.01} = 0.55。

表 6 各阶段不同处理铁锰氧化物平均含量的相对比例

Table 6 The relative ratio of iron-manganese oxides at every stage of different treatments

处理	Fed/Mnd				Feo/Mno		
	第 1 阶段	第 2 阶段	第 3 阶段	第 4 阶段	第 2 阶段	第 3 阶段	第 4 阶段
A1B2	5.83 ± 0.28	5.82 ± 0.29	7.96 ± 0.24	7.38 ± 0.26	2.44 ± 0.10	5.28 ± 0.21	9.19 ± 0.57
A1B3	2.46 ± 0.25	3.17 ± 0.14	3.40 ± 0.03	3.66 ± 0.09	0.98 ± 0.04	1.74 ± 0.06	4.41 ± 0.21
A2B2	11.61 ± 1.26	8.75 ± 0.25	9.99 ± 0.11	8.25 ± 0.11	9.02 ± 0.35	11.28 ± 0.31	27.36 ± 2.04
A2B3	6.01 ± 0.86	4.19 ± 0.09	4.87 ± 0.10	5.28 ± 0.22	3.93 ± 0.23	6.11 ± 0.15	10.31 ± 0.26

3 结论

随着淋溶次数的增加, 淋出液中铁锰离子浓度和 pH 值总体上呈现波动式变化, 其中铁锰离子浓度与淋入液差异不显著, 淋溶液中铁锰离子浓度越高, pH 值越低。在铁锰氧化物形成初期, 淋入液中 c(Fe²⁺) 与 c(Mn²⁺) 大小对铁锰氧化物的形成影响较大。随着淋溶次数的增加, 石英砂表面已形成的氧化物对以后铁锰氧化物的形成淀积的促进作用更加明显, 而且游离态铁锰氧化物及非晶形铁锰氧化物之

间的相对比例越来越大。当淋入液中 c(Fe²⁺) / c(Mn²⁺) 为 2:1 时, 对石英砂表面铁锰氧化物形成更有利。对于铁氧化物, 石英砂柱中不同层次含量变化为下层 > 上层 > 中层, 而对于锰氧化物为下层 > 中层 > 上层。

References

Feng Xionghan. 2003. Synthese, Transformation and Surface Chemistry Characteristics of the Common Manganese Oxide Minerals in Soils [D]. Wuhan: Huazhong Agricultural University (in Chinese).

- Gai Junyi. 2000. *Methods of Experimental Statistics* [M]. Beijing: Chinese Agriculture Press, 172~178 (in Chinese).
- Cudennec Y and Lecerf A. 2006. The transformation of ferrihydrite into goethite or hematite revisited [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 179: 716~722.
- Guo H, Doris S and Zolt B. 2007. Arsenic removal from water using natural iron mineral-quartz sand columns [J]. *Science of the Total Environment*, 377: 142~151.
- Huang Li, Liu Fan, Tan Wenfeng, *et al.* 2002. Geochemical characteristics of some elements in iron-manganese cutan and matrix of some soils in the central China [J]. *Geochimica*, 31(5): 487~494 (in Chinese).
- Huang Li, Hong Jun, Tan Wenfeng, *et al.* 2006. Surface chemical characteristics of iron-manganese cutan and matrix in several subtropical soils in central China [J]. *Geochimica*, 35(3): 295~303 (in Chinese).
- Huang L, Hong J, Tan W F, *et al.* 2008. Characteristics of micromorphology and element distribution of iron-manganese cutans in typical soils of subtropical China [J]. *Geoderma*, 146: 40~47.
- Huang L, Liu F, Wang M K, *et al.* 2011. Factors influencing the elemental distribution in iron-manganese cutans of three subtropical soil [J]. *Soil Science*, 176: 48~56.
- Huang L, Tan W F, Liu F, *et al.* 2007. Composition and transformation of 1.4 nm minerals in cutan and matrix of Alfisols in central China [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 7: 240~246.
- Krishnamrti G S R. 1997. *Soil Components with Variable Charge with Special Reference to Iron Oxides* [M]. Dip. di Scienze Chimico-Agrarie, Univ. di Napoli Federico II, Naples, Italy.
- Li Xueyuan. 2001. *Soil Chemistry* [M]. Beijing: Higher Education Press, 316~341 (in Chinese).
- Liu Fan, Tan Wenfeng and Wang Yijun. 2002. Types of Mn oxides minerals in soils relationship between their types and soil environment condition [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 33(3): 175~180 (in Chinese).
- Liu H, Wei Y and Sun Y H. 2005. The formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalys [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 226: 135~140.
- Lu Anhuai. 2000. Development of properties of mineralogy from resource to environmental [J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(2): 245~251 (in Chinese with English abstract).
- Lu Rukun. 2000. *Analysis Methods of Soil Agricultural Chemistry* [M]. Beijing: Chinese Agricultural Science and Technology Press, 60~73 (in Chinese).
- Lü Zhaocong and Xu Qi. 1995. Study on albic soils in China II. Properties and geochemical variability of amorphous iron, manganese and aluminium oxides [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 33(1): 32~40 (in Chinese).
- McDaniel P A and Buol S W. 1991. Manganese distributions in acid soils of the north Carolina Piedmont [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 55: 152~158.
- Mckenzie R M. 1975. An electron microprobe study of the relationships between heavy metals and manganese and iron in soils and ocean floor nodules [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 13: 177~188.
- Mckenzie R M. 1981. The surface charge on manganese dioxides [J]. *Australian Journal of Soil Research*, 19: 41~50.
- Morgan J J and Stumm W. 1964. Colloid-chemical properties of manganese dioxide [J]. *Journal of Colloid Science*, 19: 347~359.
- Navrotsky A, Mazeina L and Majzlan J. 2008. Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides [J]. *Science*, 319: 1635~1638.
- Tan Wenfeng, Liu Fan, Li Yonghua, *et al.* 2000. Mineralogy of manganese in iron-manganese nodules of several soils in China [J]. *Acta Petrologica Sinica*, 37(2): 192~201 (in Chinese).
- Tan W, Liu F, Feng X, *et al.* 2005. Adsorption and redox reaction of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 284: 600~605.
- Tang Yanjie, Jia Jianye and Xie Xiande. 2002. The environmental mineralogical significance of iron and manganese oxides in remediation of contamination soil [J]. *Advance in Earth Sciences*, 17(4): 557~563 (in Chinese).
- Wei Junfeng and Wu Daqing. 2000. Surface ionization and surface complexation models at mineral/water interface [J]. *Advance in Earth Sciences*, 15(1): 90~96 (in Chinese with English abstract).
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Wei Junfeng, *et al.* 2000. Surface function groups and surface reactions of minerals [J]. *Geological Journal of China Universities*, 6(4): 225~233 (in Chinese).
- Xu Shaoling, Duan Weiheng, Liu Shijie, *et al.* 1986. A study on the ferrous ion oxidized by the air in aqueous solution—I. The effect of pH value on the oxidizing rate and the catalytic mechanism of the "screen effect" on hydrated ferrous ion destroyed by the hydrolytic product of ferric ion [J]. *Journal of Yunnan University*, 8(2): 191~197 (in Chinese).
- Ye Yajie, Yang Tiejun, Luo Jinning, *et al.* 2011. Hydro environment of wetland and variation iron and manganese during the thawing season [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 30(12): 2571~2578 (in Chinese).
- Zeng Dingcai, Wu Honghai, Lin Yiyi, *et al.* 2009. An experimental study of goethite-water interface reaction [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 28(4): 387~394 (in Chinese with English abstract).
- Zeng Xiangfeng, Wang Zuwei, Yu Xiaoman, *et al.* 2011. The adsorption of cadmium by goethite and manganite under alkaline conditions [J]. *Geology in China*, 38(1): 212~216 (in Chinese).

- Zhang Haibo and Luo Yongming. 2010. Relationship between geochemical characteristics of rare earth elements and speciation of iron/manganese oxides in paddy soil and chao soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 47(4): 639~645 (in Chinese).
- Zhang Junjie, Xiao Liping and Liu Baowei. 2011. Treatment of Fe-Mn-mine wastewater by Fenton reagent-quartz sand process[J]. Journal of Water Resources & Water Engineering, 22(4): 121~123 (in Chinese).
- Zhao Qiguo. 2007. The review of eighteenth annual international soil science conference[J]. Soils, 39(1): 2~18 (in Chinese).

附中文参考文献

- 冯雄汉. 2003. 几种常见氧化锰矿物的合成、转化及表面化学性质[D]. 武汉: 华中农业大学.
- 盖钧镒. 2000. 试验统计方法[M]. 北京: 中国农业出版社, 172~178.
- 黄丽, 刘凡, 谭文峰, 等. 2002. 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, 31(5): 487~494.
- 黄丽, 洪军, 谭文峰, 等. 2006. 几种亚热带土壤中铁锰胶膜和基质的表面化学特征[J]. 地球化学, 35(3): 295~303.
- 李学垣. 2001. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 316~341.
- 刘凡, 谭文峰, 王贻俊. 2002. 土壤中氧化锰矿物的类型及其与土壤环境条件的关系[J]. 土壤通报, 33(3): 175~180.
- 鲁安怀. 2000. 矿物学研究从资源属性到环境属性的发展[J]. 高校地质学报, (2): 245~251.
- 鲁如坤. 2000. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 60~73.
- 律兆松, 徐琪. 1995. 中国白浆土研究 II. 无定形铁、锰、铝氧化物特性及其元素地球化学分异[J]. 土壤学报, 32(1): 32~40.
- 谭文峰, 刘凡, 李永华, 等. 2000. 我国几种土壤中铁锰结物中的锰矿物类型[J]. 土壤学报, 37(2): 192~201.
- 汤艳杰, 贾建业, 谢先德. 2002. 铁锰氧化物在污染土壤修复中的作用[J]. 地球科学进展, 17(4): 557~563.
- 魏俊峰, 吴大清. 2000. 矿物-水界面的表面离子化和络合反应模式[J]. 地球科学进展, 15(1): 90~96.
- 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 2000. 矿物表面基团与表面作用[J]. 高校地质学报, (4): 225~232.
- 徐绍龄, 段维恒, 刘时杰, 等. 1986. 空气氧化水溶液中亚铁离子的研究——1. 溶液 pH 值对氧化速率的影响及铁的水解产物破坏水合亚铁离子“遮蔽效应”的催化机理[J]. 云南大学学报, 8(2): 191~197.
- 叶雅杰, 杨铁金, 罗金明, 等. 2011. 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, 30(12): 2571~2578.
- 曾丁才, 吴宏海, 林怡英, 等. 2009. 针铁矿/水界面反应性的实验研究[J]. 岩石矿物学杂志, 28(4): 387~394.
- 曾祥峰, 王祖伟, 于晓曼, 等. 2011. 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, 38(1): 212~216.
- 章海波, 骆永明. 2010. 水稻土和潮土中铁锰氧化物形态与稀土元素地球化学特征之间的关系研究[J]. 土壤学报, 47(4): 639~645.
- 张俊洁, 肖丽萍, 刘保卫. 2011. Fenton 试剂-石英砂工艺处理铁锰矿井废水[J]. 水资源与水工程学报, 22(4): 121~123.
- 赵其国. 2007. 第 18 届国际土壤学大会综述[J]. 土壤, 39(1): 2~18.