

· 环境矿物学 ·

石英砂表面锰胶膜的合成及其影响因素研究

谢坤, 马格, 黄丽

(华中农业大学 农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室, 湖北 武汉 430070)

摘要: 以石英砂为载体, 在其颗粒表面合成锰胶膜, 运用 X 射线衍射(XRD)和扫描电镜(SEM)等手段对胶膜中矿物的结构进行表征, 探讨体系中不同锰摩尔比 $R(\text{Mn}^{2+}、\text{Mn}^{7+})$ 摩尔比分别为 1:1、1:2、1:3、1:4)、合成温度(30、50、70、90、110℃)、搅拌时间(48、72、96 h)和石英砂添加量(5、10、20、30、40 g)等因素对锰胶膜合成的影响。研究结果表明, 随着 R 的减小, 锰胶膜中的锰钾矿向水钠锰矿转化, 且矿物的结晶度增大, 锰含量减小, 晶体颗粒逐渐增大; 随着温度的升高, 胶膜中矿物的结晶度增大, 锰含量下降, 但矿物类型没有变化; 搅拌不会影响胶膜的矿物类型, 但搅拌时间越长胶膜中锰矿物含量越高; 随石英砂添加量的增大, 胶膜中锰矿物类型不变, 但其结晶度减弱, 锰含量先降低但在石英砂添加量为 10 g 时开始升高。

关键词: 锰胶膜; 锰摩尔比; 合成温度; 搅拌时间; 石英砂添加量

中图分类号: P579

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2020)04-0495-09

A study of the synthesis of manganese cutans on the surface of quartz sand and its influencing factors

XIE Kun, MA Ge and HUANG Li

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

Abstract: In this study, manganese cutans were synthesized on the surface of quartz sand particles. Crystal structure characteristics of the minerals in the cutans were investigated by means of X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). The effects of mole ratio R of $\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{7+}$ (1:1, 1:2, 1:3 and 1:4 respectively), synthetic temperature (30, 50, 70, 90 and 110℃ respectively), standing and churning time (48, 72 and 96 h respectively), and quartz sand amount (5, 10, 20, 30 and 40 g respectively) on the formation of manganese oxides in the cutans were discussed. The obtained results showed that, with the decrease of R ($\text{Mn}^{2+}:\text{Mn}^{7+}$), the minerals in the manganese cutans were transformed from cryptomelane to birnessite. Moreover, the crystallinity of minerals increased, the manganese content decreased, and the granular structure increased. With the rising of synthesis temperature, the crystallinity of the mineral in the cutans increased, and the manganese content in the cutans decreased, but there was no variation of the type of the mineral. The churning did not affect the mineral type of the cutans, but the longer the stirring time, the higher the mineral content in the cutans. As the quartz added amount increased, the crystallization of the minerals was declined, and the mineral content on the surface of the cutans was reduced first and then rose when the content of quartz sand was 10 g, but the mineral type did not change.

收稿日期: 2020-02-01; 接受日期: 2020-06-02; 编辑: 尹淑苹

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

作者简介: 谢坤(1998-), 男, 汉族, 硕士研究生, 主要从事土壤环境化学方面研究, E-mail: 15770692132@163.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.

Key words: manganese cutan; manganese mole ratio; synthesis temperature; churning time; added amount of quartz sand

Fund support: National Natural Science Foundation of China (40971143); Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (20110146110027)

我国亚热带地区具有良好的水热条件,干湿交替频繁(Gao *et al.*, 2019),使得土壤中的铁锰氧化物及硅酸盐等物质容易淀积在土壤表面形成胶膜(Huang *et al.*, 2008)。锰胶膜是土壤胶膜的一种,它是由土壤中大量的锰氧化物等物质在土壤颗粒、结构体和孔隙等表面长期淀积形成的(安芷生等, 1979; Huang *et al.*, 2011; 马微等, 2015)。锰胶膜中的大量锰氧化物具有活跃的表面化学性质,显著影响土壤和环境中许多元素的地球化学特性、有效性、毒性与最终归宿等(Skinner *et al.*, 1994; Feng *et al.*, 2018; 周海燕等, 2019),所以对锰胶膜形成和环境效应的研究有重要的意义。

土壤锰胶膜主要由水钠锰矿、锰钾矿、六方水锰矿、粘土矿物等组成,是一种成分复杂的沉积物(李岩等, 2016; 许晓明等, 2017)。锰的价态和环境因素均影响胶膜中锰氧化物的形成(Huang *et al.*, 2008)。研究表明,碱性水钠锰矿在合成过程中受反应液的流动速率、氧气流量、温度和酸根离子等因素的影响,其中反应液的流动速率和氧气流量是合成水钠锰矿的主要影响因素(冯雄汉等, 2002)。在酸根离子(Cl^- 、 SO_4^{2-} 和 ClO_4^-)中,硫酸根离子处理的水钠锰矿具有最小的晶体,而氯离子处理的水钠锰矿具有最大的晶体(Cheney *et al.*, 2009)。二价锰盐还原 KMnO_4 合成锰矿物时锰(Mn^{2+} 、 Mn^{7+})摩尔比 R 值从1:1到1:4逐渐减小,形成的锰矿物由锰钾矿向水钠锰矿转变,锰氧化度也相应增加;随着合成温度的升高,锰矿物的结晶度增大,锰氧化度略有升高(马格等, 2013)。

由于天然土壤胶膜形成周期长,铁锰氧化物矿物含量低,组成复杂(黄丽等, 2003),相关研究一般通过实验室模拟合成锰氧化物的方法间接研究土壤锰胶膜的形成机理(Feng *et al.*, 2005; Frias *et al.*, 2007; 殷辉等, 2011)。已有石英砂表面合成锰氧化物对重金属离子等吸附的研究(Manceau *et al.*, 2006; 白筱莉等, 2017),但对锰氧化物包膜的形成机理及影响因素很少涉及,故本文模拟土壤条件,在实验室条件下合成石英砂表面锰胶膜,并分析不同锰离子摩尔比、合成温度、搅拌时间以及石英砂添加

量对胶膜中锰矿物类型和形成过程的影响,为进一步揭示土壤锰胶膜的形成机理,丰富土壤界面化学的研究提供理论参考。

1 材料与方法

1.1 实验材料

主要实验试剂有:硫酸锰、盐酸羟胺、草酸(国药集团化学试剂有限公司);高锰酸钾(天津科密欧化学试剂有限公司); H_2SO_4 (开封东大化工有限公司试剂厂)。石英砂(国药集团化学试剂有限公司)呈白色粒状,颗粒度(0.30~0.71 mm) $\geq 95.0\%$ 。将所购石英砂磨碎后过100目筛,经pH值为1的硫酸(矿物合成使用 MnSO_4 故选择 H_2SO_4 浸泡)溶液浸泡24 h后,用超纯水洗至上清液电导率和超纯水电导相等,110℃烘干。实验用水均为超纯水。

1.2 石英砂表面锰胶膜的合成

称取10 g预处理后的石英砂加入装有300 mL一定浓度(1、2、3和4 mol/L) KMnO_4 的反应器中,用蠕动泵将30 mL 1 mol/L MnSO_4 溶液以1 mL/min的速度滴加到一定温度(30、50、70、90、110℃)的 KMnO_4 溶液中,并通过磁力搅拌器搅拌,滴加完后继续恒温搅拌30 min,冷却后置于60℃下老化48 h。实验温度以恒温水浴或油浴控制(Frias *et al.*, 2007)。老化完成后的矿物用去离子水反复洗涤至上清液电导率小于20 $\mu\text{S}/\text{cm}$,去掉上清液后于60℃下烘干,待测。分别通过控制不同条件来探讨锰胶膜合成的影响因素:

(1) 控制合成温度为30℃,老化时间48 h,在 R (Mn^{2+} 、 Mn^{7+} 摩尔比)值分别为1:1、1:2、1:3和1:4的条件下合成锰胶膜;

(2) 控制 R 值为1:3,老化时间48 h,分别在合成温度为30、50、70、90、110℃的条件下以合成锰胶膜;

(3) 控制合成温度为30℃, R 值为1:3,添加石英砂量为10 g,非搅拌与搅拌老化时间分别为48、72、96 h的条件下合成锰胶膜;

(4) 控制合成温度为30℃, R 值为1:3,老化时间为48 h,分别在石英砂添加量为5、10、20、30、40 g

的条件下合成锰胶膜。

1.3 矿物分析方法

样品中的锰氧化物用 X 射线衍射仪 (Bruker D8 Advance 型) 鉴定, 采用粉末压片法。测试条件: CuK α 辐射, 管压 40 kV, 管流 40 mA, 步进扫描, 速度为 10 °/min, 步长 0.02°。通过布拉格方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (其中 $n = 1$, $\lambda = 0.15406$) 来计算矿物特征衍射峰的 d 值 (单位 nm)。石英砂表面的锰胶膜经真空镀金后用扫描电镜 (JEOL-场发射 JSM 6700F) 分析, 测试加速电压为 5 kV, 观察锰胶膜形貌及包被情况。

锰胶膜中锰含量的测定: 准确称量 3 份包被锰胶膜的石英砂 0.1 g 于 50 mL 离心管中, 加入 0.25 mol/L 的盐酸羟胺溶液 20 mL, 振荡 24 h, 然后过滤到 10 mL 的离心管中, 用原子吸收分光光度计 (Varian AAS240FS 型) 测定溶液中的锰含量 (Rusch *et al.*, 2009)。

2 结果与分析

2.1 R 值对合成锰胶膜的影响

由于模拟自然锰胶膜的合成, 故控制合成温度为接近常温的 30°C, 分别在 Mn²⁺ 和 Mn⁷⁺ (KMnO₄) 的摩尔比 R 值为 1:1、1:2、1:3、1:4 的条件下合成锰胶膜并对其进行表征。

由图 1 可以看出, 当 R 值为 1:1 时, 胶膜样品在 0.711、0.491、0.36、0.311、0.24、0.215、0.184、0.154、0.142 nm 处有较微弱的衍射峰, 其中在 0.721、

0.36、0.24、0.142 nm 的衍射峰为酸性水钠锰矿的特征衍射峰, 0.692、0.491、0.311、0.24、0.215、0.184 nm 处的衍射峰为锰钾矿的特征衍射峰, 0.711 nm 和 0.24 nm 处的衍射峰为两种矿物的峰叠加, 故在两处的衍射峰较强; 当 R 值为 1:2、1:3、1:4 时, 胶膜中矿物的 XRD 图谱中只显示酸性水钠锰矿的 4 个特征衍射峰, 而且 R 值越小, 衍射峰强度越强, 胶膜矿物的结晶度越大。

当 R 值为 1:1 时, 石英砂表面胶膜的矿物为颗粒状和细针状的混合形态 (图 2a), 颗粒状和细针状分别为酸性水钠锰矿和锰钾矿的晶体形貌, 与 XRD 图谱中的结果相符合; 当 R 值为 1:2 时, 石英砂表面胶膜的矿物以颗粒状的水钠锰矿为主, 掺杂了少量的针状锰钾矿 (图 2b), 且颗粒大小不均一; 当 R 值为 1:3 和 1:4 时, 所得产物晶体呈均匀的颗粒状 (图 2c、2d), 是酸性水钠锰矿的晶体形貌; 对比图 2 中水钠锰矿的晶体大小和结晶程度可看出, 随着 R 值的减小, 所得胶膜中水钠锰矿的结晶度增大。

当 R 值为 1:1、1:2、1:3 和 1:4 时, 胶膜中的锰含量整体较低, 分别约为 0.63、0.55、0.42 和 0.40 mg/g (图 3, 图上 a、b、c、d 表示各处理之间差异显著), 呈逐渐降低趋势, 且各摩尔比 R 值下的胶膜锰含量差异显著 ($P < 0.05$), 这可能与矿物的结晶程度有关, 矿物的结晶越弱, 形成矿物的晶体越小, 越容易在石英砂表面包被形成锰胶膜。

锰摩尔比 R 值影响胶膜中矿物的类型, 在一定 R 值范围内, 随着 R 值的减小, 胶膜中的矿物由锰钾矿和水钠锰矿的混合物向水钠锰矿转化; 且 R 值影响胶膜中矿物的结晶程度和胶膜中锰的含量, R 值越小, 胶膜中矿物的结晶度越高, 矿物的晶体越大, 与石英砂接触的有效面积减少, 使得胶膜中锰含量越低。

2.2 温度对锰胶膜合成的影响

由于自然界锰胶膜中锰氧化物的成分主要为水钠锰矿, 故为了研究单相水钠锰矿胶膜的合成, 控制锰摩尔比值为 1:3, 静置恒温老化 48 h, 分别在 30、50、70、90 和 110°C 的条件下合成锰胶膜。由 XRD 图谱 (图 4) 可以看出, 各个温度下胶膜中的矿物均为酸性水钠锰矿, 且随合成温度的升高, 产物的衍射峰强度增强, 说明胶膜中矿物的结晶度提高。SEM 图 (图 5) 显示, 胶膜中矿物均为颗粒状的酸性水钠锰矿, 并随着温度的升高, 胶膜中矿物的晶体颗粒变大。当合成温度为 30、50、70、90 和 110°C 时, 所得胶膜中锰含量分别为 0.42、0.37、0.34、0.37 和 0.33 mg/g

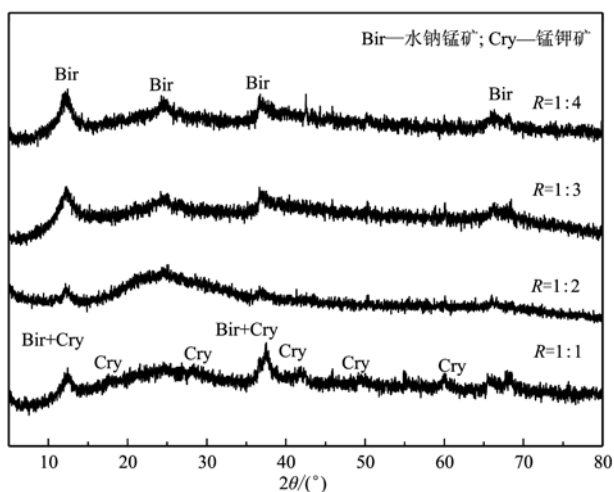


图 1 不同锰摩尔比 R 值下合成锰胶膜中矿物的 XRD 图谱
Fig. 1 XRD patterns of the products synthesized at different mole ratios R of manganese

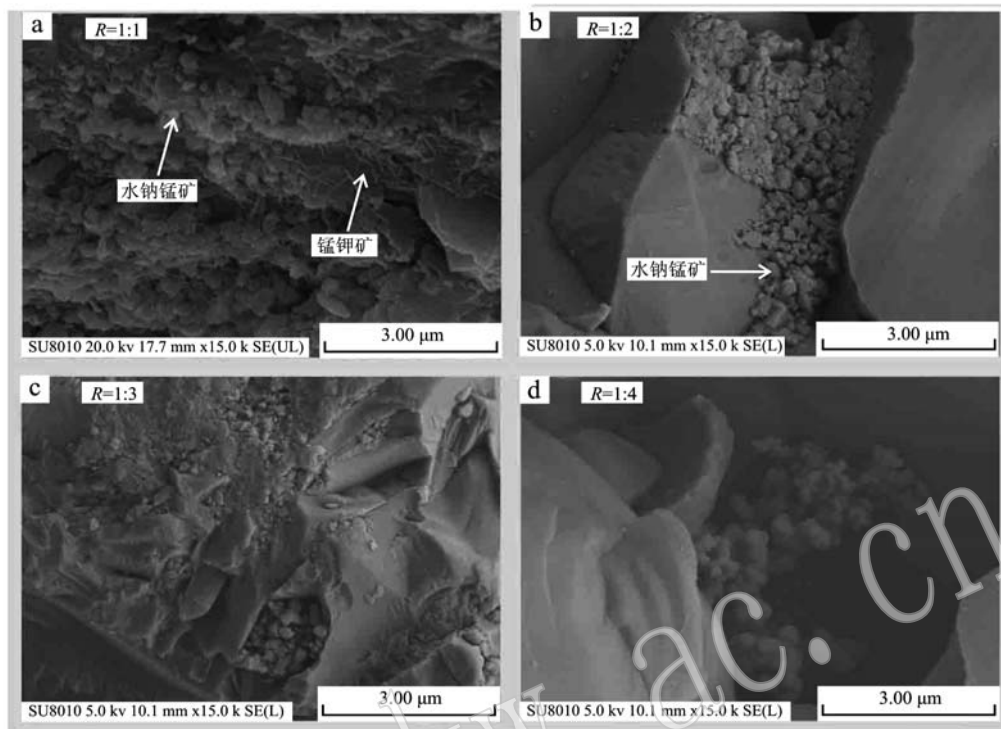


图2 不同锰摩尔比 R 值下合成产物的 SEM 图

Fig. 2 SEM of the products synthesized at different mole ratios R of manganese

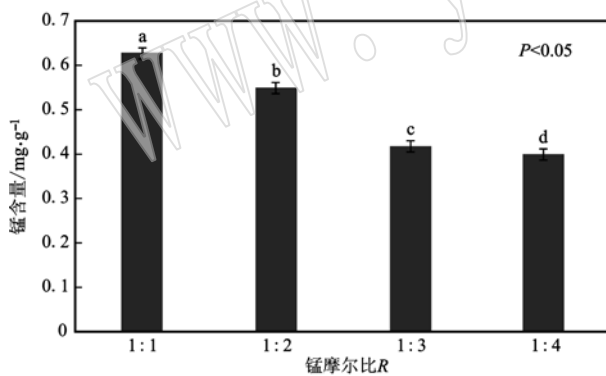


图3 不同锰摩尔比 R 值下的锰胶膜中的锰含量

Fig. 3 The content of manganese in cutans coated on sands with different mole ratios of manganese

(图6),且随着温度的升高,胶膜中锰含量有一定下降趋势,各温度间胶膜中锰含量差异显著 ($P < 0.05$)。上述结果表明合成温度只对胶膜中矿物的结晶度有影响,对矿物的类型没有影响,而矿物结晶度会影响胶膜中的锰含量,合成温度与胶膜中矿物的结晶度呈正相关关系,而与胶膜中的锰含量呈负相关关系。

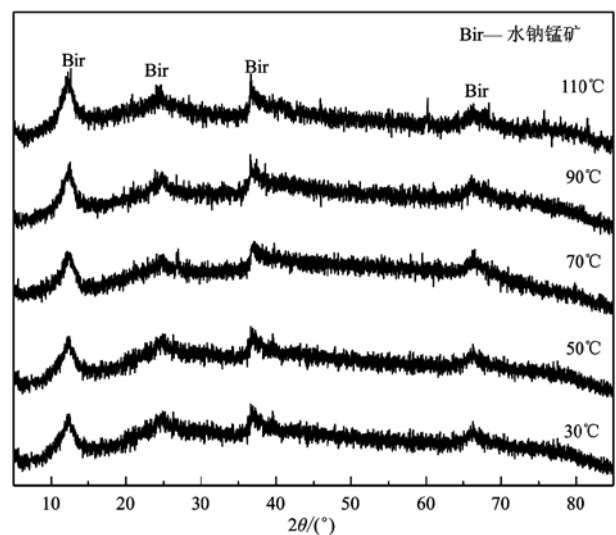


图4 不同温度下合成产物的 XRD 图谱

Fig. 4 XRD patterns of the products synthesized at different temperatures

2.3 静置时间、搅拌时间对锰胶膜合成的影响

控制合成温度为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 锰摩尔比值为 1:3, 分别在恒温静置和恒温搅拌老化 48、72 和 96 h 条件下合

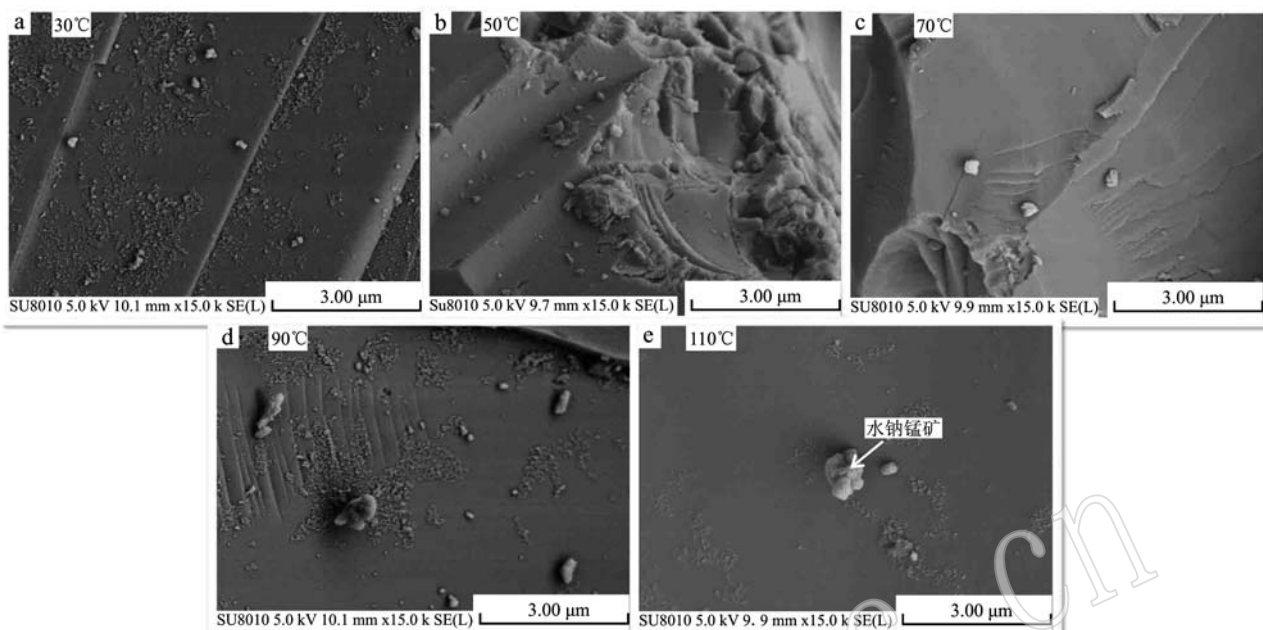


图 5 不同合成温度下合成产物的 SEM 图谱

Fig. 5 SEM patterns of the products synthesized at different temperatures

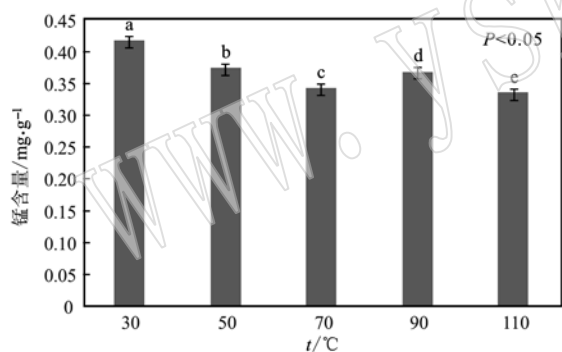


图 6 不同合成温度下锰胶膜中的锰含量

Fig. 6 The content of manganese in cutans coated on sands synthesized at different temperatures

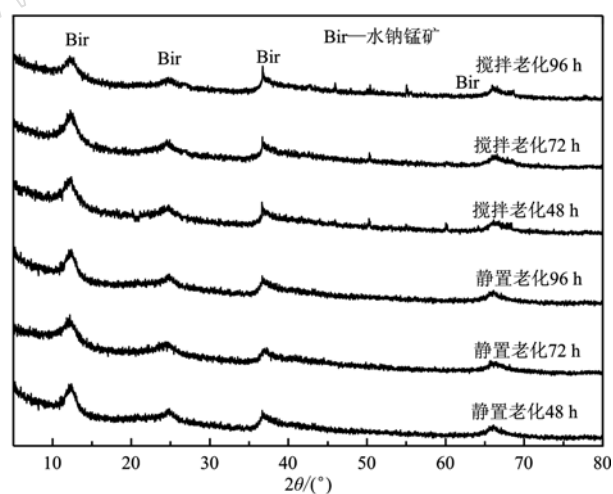


图 7 不同静置、搅拌老化时间下合成产物的 XRD 图谱

Fig. 7 XRD patterns of the products synthesized at different churning time spans

成锰胶膜。由矿物的 XRD 图谱(图 7)可以看出,所得矿物均为单相的酸性水钠锰矿,但搅拌条件下胶膜矿物的结晶度比静置条件下明显下降,且随搅拌时间的延长结晶度下降。由 SEM 图(图 8)可见,搅拌条件下胶膜中矿物的晶体形貌均为颗粒状的水钠锰矿,但搅拌 96 h 条件下胶膜中矿物的包被量比搅拌 48 h 和 72 h 条件下多,且搅拌 96 h 条件下的矿物颗粒较其他两个条件明显减小,这与 XRD 图谱的显示结果相同。图 9 表明,当搅拌时间为 48、72 和 96 h 时,所得胶膜锰的含量分别为 0.60、0.72 和 1.68 mg/g,变幅很大,各处理间差异显著($P < 0.05$);静置条件下胶膜的锰含量分别为 0.42、0.42 和 0.43

mg/g,处理间无显著差异($P < 0.05$)。静置时间延长对胶膜的锰含量基本没有影响,搅拌是决定胶膜锰含量的重要因素,且随着搅拌时间的延长胶膜的锰含量增加明显,这与 SEM 结果一致。

在 30 °C 和 R 值为 1:3 条件下,对比静置老化(图 2c)和搅拌老化(图 8a)48 h 的矿物形貌特征,发现搅拌比静置条件下胶膜包被的矿物略有增多,但结晶略微变差;对比两者胶膜中锰含量(图 9, A 表示

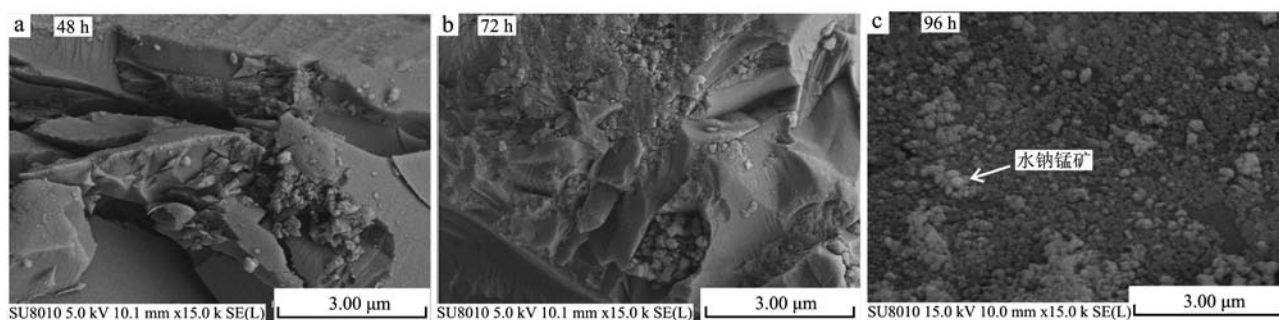


图8 不同搅拌时间下合成产物的SEM图谱

Fig. 8 SEM patterns of the products synthesized at different churning time spans

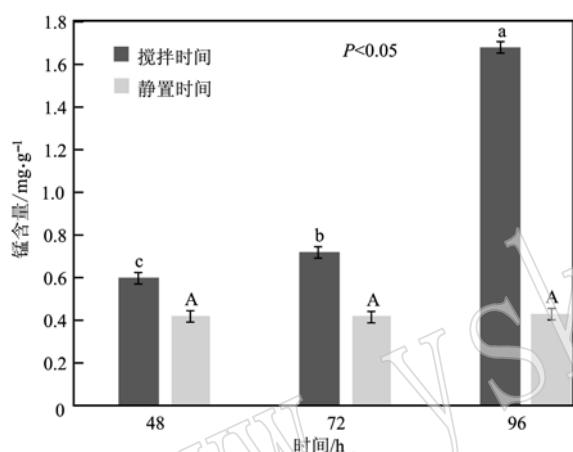


图9 不同静置、搅拌时间下的锰胶膜中的锰含量

Fig. 9 The content of manganese in cutans coated on sands synthesized at different standing and churning time spans

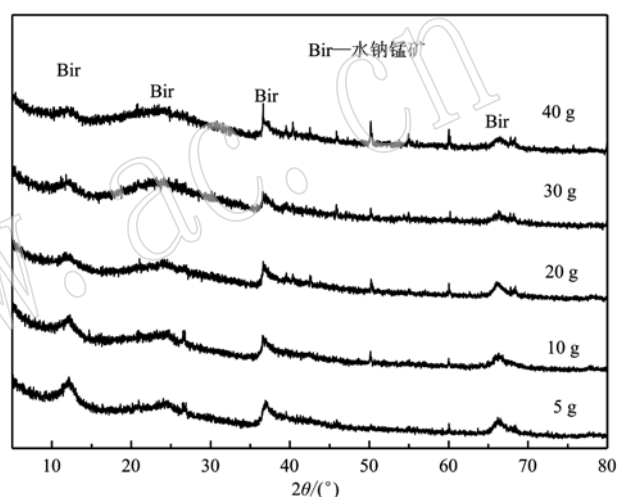


图10 不同石英砂添加量下合成产物的XRD图谱

Fig. 10 XRD patterns of the products synthesized at different quartz sand amounts

静置时间处理之间无显著差异), 搅拌条件下胶膜中锰含量为0.60 mg/g, 而静置条件下仅有0.42 mg/g。上述结果表明, 搅拌可以加大胶膜中矿物的包被量, 且随着搅拌时间的延长, 胶膜中的矿物含量大幅增多, 但胶膜中矿物的结晶度略有下降。

2.4 不同石英砂添加量对锰胶膜合成的影响

控制合成温度为30℃, R 值为1:3, 分别在石英砂添加量为5、10、20、30和40 g下合成锰胶膜, XRD结果显示, 所得胶膜矿物均为单相的水钠锰矿, 且随着石英砂添加量的增大, 所得胶膜矿物的结晶度降低(图10)。随着石英砂添加量的增大, 所得石英砂-锰胶膜的颜色(图11)逐渐变深, 说明石英砂表面附着的锰矿物随石英砂添加量的增大而增多。整体上, 随着石英砂添加量的提升, 胶膜锰含量由0.42 mg/g增大到0.72 mg/g(图12), 变化幅度较大, 且不同石英砂添加量下胶膜的锰含量差异显著($P < 0.05$)。

以上结果表明, 石英砂添加量可影响胶膜中矿物的结晶度, 但不影响胶膜的矿物类型。此外, 石英砂添加量对胶膜中矿物的包被量有较大的影响, 这是由于石英砂大量加入使石英砂和锰矿物晶粒充分碰撞, 使得锰矿物晶粒变小, 导致其结晶度下降, 而矿物晶体颗粒变小会使矿物更有利于包被在石英砂表面的空隙和裂缝中, 从而导致石英砂表面矿物包被量的增多。

3 讨论

由以上结果得知, 在 R 值为1:1时, 锰胶膜中的矿物类型为水钠锰矿和锰钾矿的混合物, 而在不含石英砂的矿物体系中, 不会出现水钠锰矿, 生成矿物为单相的锰钾矿(马格等, 2013), 其原因可能是体系中



图 11 不同石英砂添加量下合成产物的照片

Fig. 11 Photos of the products synthesized at different quartz sand amounts

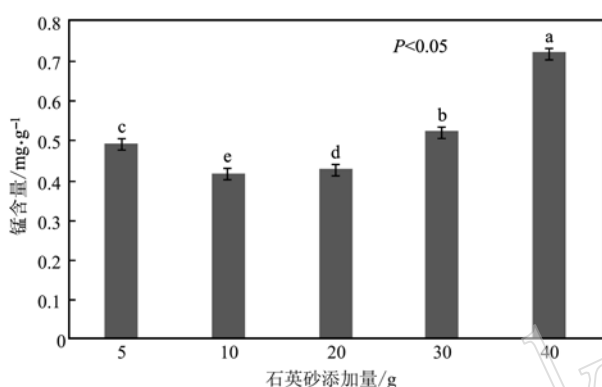


图 12 不同石英砂添加量的锰胶膜中的锰含量

Fig. 12 The content of manganese in cutans coated on sands synthesized at different quartz sand amounts

存在的石英砂为惰性物质,减缓了形成水钠锰矿的溶解再结晶的过程,从而导致最终的产物中有少许弱晶质的水钠锰矿。当 R 值为 1:2 时,产物的 SEM 图像显示胶膜中混合矿物非常松散,没有良好的结晶,这可能是水钠锰矿处在溶解-再结晶的阶段(Tu *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 2011)。另外,由于体系内的 MnO_4^- 量不足,随着 Mn^{2+} 的逐渐滴入, MnO_4^- 被不断的消耗,并形成水钠锰矿;当 MnO_4^- 消耗殆尽时,会有 Mn^{2+} 慢慢地在体系中累积,氧化度显著降低,促使水钠锰矿通过溶解再结晶的形式向锰钾矿转化(刘凡等, 2002; 彭波等, 2015),故胶膜中锰矿物的类型主要是受锰摩尔比 R 值的影响,这也与自然土壤胶膜在氧化还原电位高的环境中更容易形成的报道(Vogelsang *et al.*, 2016; 胡露等, 2017)相一致。

锰胶膜表面矿物的包被量主要受到实验中机械搅拌和石英砂添加量的影响,搅拌时间增长会使石英砂和合成矿物更好地接触,进而使得锰矿物包被于石英砂表面;增大石英砂添加量会使石英砂和锰矿物晶粒充分碰撞导致其晶粒变小变松散,使其更

容易包被在石英砂表面的空隙和裂缝中,从而导致石英砂-锰胶膜的颜色逐渐变深(章明奎, 2000)。除此之外,矿物的类型也会影响到锰胶膜表面矿物的包被情况,矿物类型不同,矿物晶体的大小就不同,晶体较小的比较容易包被在石英砂表面(王瑞等, 2013);结晶程度也是影响锰胶膜包被情况的重要原因,结晶弱,晶体较小,晶粒较松散,相应的就比较容易附着在石英砂表面。

4 结论

(1) 锰摩尔比 R 值是影响胶膜中矿物种类的主要因素, R 值为 1:2、1:3 和 1:4 时,胶膜中形成的矿物为单相水钠锰矿,而 R 值为 1:1 时为颗粒状的水钠锰矿和针状锰钾矿的混合物;且随着 R 值的减小,胶膜中矿物的颗粒和结晶度均增大。

(2) 合成温度只对矿物的结晶度有影响,随着合成温度从 30℃ 增至 110℃,胶膜中的矿物均为酸性水钠锰矿,但胶膜中矿物的结晶度有所增大。

(3) 胶膜表面矿物的包被量主要受搅拌和石英砂添加量的影响,搅拌时间从 48 h 增至 96 h 以及石英砂添加量从 5 g 增至 40 g 都导致矿物包被量明显增多。

References

- An Zhisheng and Wei Lanying. 1979. Deposition of ferruginous clay cutans and its genetic significance[J]. Bulletin of Science, 24(8): 356 ~ 359(in Chinese with English abstract).
- Bai Xiaoli, Huang Tinglin, Zhang Ruifeng, *et al.* 2017. The simultaneous removal of ammonium and manganese from surface water by iron-manganese co-oxides film[J]. China Environmental Science, 37(12): 4 534 ~ 4 540(in Chinese with English abstract).

- Cheney M A, Jose R, Banerjee A, *et al.* 2009. Synthesis and characterization of birnessite and cryptomelane nanostructures in presence of Hoffmeister anions[J]. *Journal of Nanomaterials*, 4: 1~8.
- Feng X H, Shi Z Q, Liu F, *et al.* 2018. A quantitative model for the coupled kinetics of arsenic adsorption/desorption and oxidation on manganese oxides[J]. *Environmental Science & Technology Letters*, 5: 175~180.
- Feng X H, Tan W F, Liu F, *et al.* 2005. Pathways of birnessite formation in alkali medium[J]. *Science in China, Ser. D*, 48(9): 1438~1451.
- Feng Xionghan, Liu Fan, Tan Wenfeng, *et al.* 2002. The factors influencing synthesis of birnessite in alkali media[J]. *Geochimica*, 31(5): 495~500(in Chinese with English abstract).
- Frias D, Nouisir S, Barrio I, *et al.* 2007. Synthesis and characterization of cryptomelane-type and birnessite-type oxides: Precursor effect[J]. *Materials Characterization*, 58: 776~781.
- Gao L, Peng X H and Biswas A. 2019. Temporal instability of soil moisture at a hillslope scale under subtropical hydroclimatic conditions [J]. *Catena*, 10. 1016/j. catena. 2019. 104362.
- Hu Lu, Chen Qi, Bao Yanyu, *et al.* 2017. The effect of citric acid on iron plaque formation on root surface and iron uptake/translocation in rice after $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ NPs exposure[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 36(11): 2185~2192(in Chinese with English abstract).
- 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(1~2): 40~47.
- Huang Li, Liu Fan, Tan Wenfeng, *et al.* 2003. The progress of soil Cutan study[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 34(2): 143~147(in Chinese with English abstract).
- Huang L, Liu F, Wang M K, *et al.* 2011. Factors influencing the elemental distribution in iron-manganese cutans of three subtropical soils [J]. *Soil Science*, 176: 48~56.
- Li Yan, Li Yan, Lu Anhuai, *et al.* 2016. Mineralogical characteristics of iron-manganese cutans in yellow brown earth of Wuhan[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 35(2): 355~362(in Chinese with English abstract).
- Liu Fan, Tan Wenfeng and Wang Yijun. 2002. Types of Mn oxide minerals in soils relationship between their types and soil environment conditions[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 33(3): 175~180(in Chinese with English abstract).
- Ma Ge, Liu Fan, Huang Li, *et al.* 2013. The process and influence factors of the synthesis of manganese minerals by the reactions between KMnO_4 and bivalent manganese salts[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 32(3): 393~400(in Chinese with English abstract).
- Ma Wei and Bao Yanyu. 2015. Effect of root iron plaque on norfloxacin uptake by rice[J]. *Environmental Science*, 36(6): 2259~2265(in Chinese with English abstract).
- Manceau A, Lanson M and Geoffroy N. 2006. 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*, 71(1): 95~128.
- Peng Bo, Cheng Xiaodi, Zhang Qin, *et al.* 2015. Influencing factors of Cr(III) oxidation by alkaline birnessite[J]. *Environmental Engineering*, 33(7): 36~40(in Chinese with English abstract).
- Rusch B, Hanna K and Humbert B. 2009. Coating of quartz silica with iron oxides: Characterization and surface reactivity of iron coating phases[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 353(2~3): 172~180.
- Skinner H, Fitzpatrick R W and Tate Iii R L. 1994. Biomineralization processes of iron and manganese-modern and ancient environments [J]. *Soil Science*, 157(4): 263.
- Tu S, Racz G J and Goh T B. 1994. Transformations of synthetic birnessite as affected by pH and manganese concentration[J]. *Clays and Clay Minerals*, 42: 321~330.
- Vogelsang V, Kaiser K, Wagner F E, *et al.* 2016. Transformation of clay-sized minerals in soils exposed to prolonged regular alternation of redox conditions[J]. *Geoderma*, 40~48.
- Wang Rui, Huang Li, Liu Fan, *et al.* 2013. Synthesis of iron Cutan on the surface of quartz sand—the influence of pH and iron mole ratio $[\text{Fe(II)}]/[\text{Fe(III)}]$ [J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 33(3): 415~422(in Chinese with English abstract).
- Xu Xiaoming, Li Yan, Lu Anhuai, *et al.* 2017. The morphology and mineralogy of three typical manganese coatings[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 36(6): 765~778(in Chinese with English abstract).
- Yin Hui, Liu Fan, Feng Xionghan, *et al.* 2011. Synthesis of ramsdellite by refluxing process and its influencing factors[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 26(3): 321~326(in Chinese with English abstract).
- Zhang Mingkui. 2000. Mineralogy of some concretions in red soils from Zhejiang Province, China[J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 12(3): 13~15(in Chinese with English abstract).
- Zhang Q, Xiao Z, Feng X, *et al.* 2011. $\alpha\text{-MnO}_2$ nanowires transformed from precursor $\delta\text{-MnO}_2$ by refluxing under ambient pressure: The key role of pH and growth mechanism[J]. *Materials Chemistry & Physics*

ics, 125(3): 678 ~ 685.

Zhou Haiyan, Deng Yirong, Lin Longyong, *et al.* 2019. Stabilization of arsenic-contaminated soils using Fe-Mn oxide under different water conditions[J]. *Environmental Science*, 40(8): 3 792 ~ 3 798 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

安芷生, 魏兰英. 1979. 淀积铁质粘粒胶膜及其成因意义[J]. *科学通报*, 24(8): 356 ~ 359.

白筱莉, 黄廷林, 张瑞峰, 等. 2017. 铁锰复合氧化膜同步去除地表水中氨氮和锰[J]. *中国环境科学*, 37(12): 4 534 ~ 4 540.

冯雄汉, 刘 凡, 谭文峰, 等. 2002. 碱性介质中合成水钠锰矿的几个影响因素[J]. *地球化学*, 31(5): 495 ~ 500.

胡 露, 陈 奇, 鲍艳宇, 等. 2017. 柠檬酸对纳米氧化铁诱导水稻根表铁膜形成及对水稻铁吸收转运的影响[J]. *农业环境科学学报*, 36(11): 2 185 ~ 2 191.

黄 丽, 刘 凡, 谭文峰, 等. 2003. 土壤胶膜的研究进展[J]. *土壤通报*, 34(2): 143 ~ 147.

李 岩, 李 艳, 鲁安怀, 等. 2016. 武汉黄棕壤铁锰氧化物胶膜的

矿物学特征研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 35(2): 355 ~ 362.

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.

马 格, 刘 凡, 黄 丽, 等. 2013. 二价锰盐还原 KMnO_4 合成锰矿物及其影响因素研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 32(3): 393 ~ 400.

马 微, 鲍艳宇. 2015. 根表铁氧化物胶膜对水稻吸收诺氟沙星的影响[J]. *环境科学*, 36(6): 2 259 ~ 2 265.

彭 波, 程晓迪, 张 嵌, 等. 2015. 碱性水钠锰矿氧化 Cr(III) 的影响因素研究[J]. *环境工程*, 33(7): 36 ~ 40.

王 瑞, 黄 丽, 刘 凡, 等. 2013. 石英砂表面铁胶膜的合成——pH 和铁摩尔比 $[\text{Fe}(\text{II})]/[\text{Fe}(\text{III})]$ 的影响[J]. *矿物学报*, 33(3): 415 ~ 422.

许晓明, 李 艳, 鲁安怀, 等. 2017. 3 种典型富锰沉积物的形貌学与矿物学特征[J]. *岩石矿物学杂志*, 36(6): 765 ~ 778.

殷 辉, 刘 凡, 冯雄汉, 等. 2011. 常压回流条件下拉锰矿的合成及其影响因素[J]. *无机材料学报*, 26(3): 321 ~ 326.

章明奎. 2000. 浙江红壤中结核的矿物学研究[J]. *浙江农业学报*, 12(3): 13 ~ 15.

周海燕, 邓一荣, 林龙勇, 等. 2019. 铁锰氧化物在不同水分条件下对土壤 As 的稳定化作用[J]. *环境科学*, 40(8): 3 792 ~ 3 798.