

## 基于光谱识别技术的土壤铁锰结核对镉的吸附行为研究

范春辉<sup>1,2</sup>, 郑金焕<sup>3</sup>, 王宇飞<sup>3</sup>, 苏哲<sup>3</sup>, 蔺龙健<sup>3</sup>, 杨晨<sup>3</sup>

1. 沈阳师范大学生命科学学院, 辽宁 沈阳 110031

2. Department of Soil and Crop Sciences, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523, USA

3. 陕西科技大学环境科学与工程学院, 陕西 西安 710021

**摘要** 铁锰结核是具有高反应活性的矿物复合体;与海洋铁锰结核不同,土壤铁锰结核常在干湿交替、水气干扰条件下存在,形成了独具特色的地球化学特征。作为土壤“新生体”,不同地区铁锰结核常表现出较大差异。研究典型区域土壤铁锰结核与重金属的结合行为,有助于深入了解铁锰结核的微生态属性,对于后续土壤的开发利用、保育改良、污染修复等都具有战略性指导意义。目前,关于中国西部地区土壤铁锰结核的相关研究极少,本研究有望从光谱学层面弥补领域不足、充实科学体系。采用水洗法获得西部地区土壤铁锰结核,使用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)、紫外-可见光谱(UV-Vis)、X射线衍射(XRD)和傅里叶变换红外光谱(FTIR)表征铁锰结核主量元素和结构特点。通过静态批次实验考察铁锰结核与Cd的结合行为,探讨时间、Cd溶液浓度和温度对吸附的影响,引入动力学方程和等温线方程拟合反应过程,计算热动力学参数并探讨吸附后铁锰结核的洗脱可能性。不同粒径铁锰结核主量元素氧化物都以 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ 为主, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 含量最高, $\text{SiO}_2$ 次之;铁锰结核与土壤基质的矿物组成高度相似,FTIR图谱证实—OH, Si—O—Si(Al), Fe(Mn)—O等基团的存在。吸附过程总体表现为“先快后慢”:反应6 h后的吸附量 $Q$ 为 $4.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ ,至12 h后吸附效果趋于不变。Cd溶液浓度的增加有助于吸附量 $Q$ 的升高,温度对吸附反应的影响较小。准二级动力学方程可以更好地拟合吸附反应( $R^2$ 为0.9943),说明化学吸附为控速步骤。Langmuir方程的拟合系数( $R^2$ 为0.9991)高于Freundlich方程,表明吸附反应属于单分子层化学吸附。吸附过程自发、吸热且存在络合性吸附,反应后体系混乱度增加。由自来水配制的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl溶液的洗脱效果更好。本研究可以为后续(光谱层面的)反应机制剖析提供基础数据。

**关键词** 土壤铁锰结核;镉;吸附;洗脱

**中图分类号**: O657.3

**文献标识码**: A

**DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0616-06

## 引言

作为自然界广泛存在的稀有金属元素,镉(Cd)常以化合物形态存在于环境之中<sup>[1]</sup>。Cd是人体非必需元素,环境中较低含量的Cd不会影响人体健康。但相关资料表明,Cd在土壤圈、大气圈、水圈等圈层超量存在,已先后被日本、美国等国家列为严格监管的高危物质。2019年7月,中华人民共和国生态环境部发布《有毒有害水污染物(第一批)》公告,Cd及其化合物被正式列入其中。土壤圈是生态系统的基础圈层和交叉界面,天然地成为Cd污染的重要“汇”。土壤Cd污染

主要源于大气沉降、农药化肥施用、污水灌溉、危废堆积等方面;目前,土壤Cd的环境地球化学行为已成为相关领域的热点问题<sup>[2]</sup>。

土壤铁锰结核是一类土壤新生体,其孕育、形成、演化过程常常能够指示土壤生成信息和历史环境变化。近些年,土壤铁锰结核逐渐成为新的研究对象,国内外学者对其矿物学特征、元素化学特征、生物学特征等进行了系统剖析<sup>[3-4]</sup>;但相关研究多以合成矿物(铁氧化物或锰氧化物)为参照,关注对象主要为As, Cr和Se<sup>[5]</sup>,缺乏Cd与实际土壤铁锰结核界面吸附的相关数据。作为土壤环境交替变化的产物,铁锰结核常因土壤基质、地形地貌、水文气候等差异而呈现多样

收稿日期: 2021-01-03, 修订日期: 2021-02-07

基金项目: 国家自然科学基金项目(21407103), 国家留学基金项目(201508615006), 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810708024), 沈阳师范大学引进人才科研项目启动基金项目(BS202021), 沈阳师范大学高层次人才支持计划项目(“百人计划”第二层次-拔尖人才, SSDBRJH2002019)资助

作者简介: 范春辉, 1982年生, 沈阳师范大学生命科学学院副教授

e-mail: fanchunhui@synu.edu.cn

性。同时，土壤铁锰结核与土壤重金属都存在于土壤体系，两者之间不可避免地存在相互作用、相互影响。深入探究铁锰结核与重金属之间的反应行为，有助于明确土壤铁锰结核的微观信息和内在本质，对于土壤圈的开发利用、保育改良、污染防控等都具有重要的现实意义。

笔者前期曾对土壤体系的另外两种重要组分——粘土矿物和有机无机复合体做过研究<sup>[6]</sup>。作为前期内容的延伸和继承，以土壤铁锰结核为研究对象，在掌握铁锰结核关键识别信息的基础上，通过静态批次实验考察 Cd/铁锰结核的结合特性和洗脱行为，并从动力学和热力学层面解析反应规律，以期为后续的吸附机制和土壤修复研究提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

pH 计(PB-10, Sartorius), X 射线衍射仪(MAXima\_X 7000, Shimadzu), 傅里叶变换红外光谱仪(VECTOR-22, Bruker), 偏振塞曼原子吸收光谱仪(Z-2000, Hitachi), 电感耦合等离子体发射光谱仪(720-ES, Varian), 紫外-可见分光光度计(UV2300, 上海天美)。实验用水为桶装纯净水, KBr 为光谱纯, Cd 粉等其余化学试剂均为优级纯。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 采集土壤

土壤样品采自陕西省西安市北三环外东北角, 具体为未央区、高陵区、灞桥区交界处的西航花园(居民小区)东部的农用地块。样品采集地周边有灞河、西安浐灞国家湿地公园、西安泾渭工业园、西安国际港务区、西安未央大学城、西安北站等生态板块。该区域地貌类型为渭河冲积平原, 为高程最低的一级阶地, 属暖温带大陆性半湿润季风气候, 土壤的成土母质为黄土状物质。样品采集当天天气晴好、风速适中, 参照《野外土壤描述与采样手册》<sup>[7]</sup>采集样品后, 将其置于室内自然风干、去杂、筛分后保存备用。

#### 1.2.2 提取铁锰结核

采用水洗法提取土壤铁锰结核<sup>[3]</sup>。将自然风干土称重后过 2 mm(10 目)筛, 大于 2 mm 的铁锰结核洗净、烘干后留

存备用。将过筛土与纯净水按比例(1 : 15 g · mL<sup>-1</sup>)混合, 加入少量 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 煮沸, 依次过 1 mm(18 目)、0.5 mm(35 目)、0.25 mm(60 目)湿筛, 105 °C 烘干后即得不同粒径铁锰结核。将所得粒径大于 2, 1~2, 0.5~1, 0.25~0.5 mm 和小于 0.25 mm 的五种铁锰结核混合(各占 20%), 经研磨后得到本文所用土壤铁锰结核。

#### 1.2.3 吸附实验

通过批次实验考察土壤铁锰结核对 Cd 的吸附效果。称取 0.1 g 铁锰结核于棕色样品瓶中, 向其中加入 100 mL Cd 溶液, 以 0.1 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 或 HCl 调节溶液 pH 值为 7.0 ± 0.1。将样品瓶于 100 r · min<sup>-1</sup> 条件下振荡, 反应完成后离心(5 000 r · min<sup>-1</sup>, 5 min), 测定上清液 Cd 含量。

### 1.3 样品表征和分析方法

依据《土壤调查实验室分析方法》测定土壤铁锰结核主量元素含量, 操作步骤不再赘述。样品 XRD 分析采用 Cu K<sub>α</sub> 射线, 步宽 0.02°, 管压/管流 40 kV/30 mA。FTIR 检测采用 KBr 压片法, 分辨率 2 cm<sup>-1</sup>, 扫描累加次数 32 次, 样品与 KBr 质量比约为 1 : 100。溶液 Cd 含量采用本课题组建立的原子吸收光谱法测定<sup>[8]</sup>, 每个样品测定三次, 取平均值。所用玻璃器皿均经 10% HNO<sub>3</sub> 浸泡 24 h, 经纯净水洗净后备用。采用 Origin 软件进行数据处理和绘图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 铁锰结核表征

#### 2.1.1 主量元素含量

铁锰结核和土壤基质的主量元素含量见表 1。结果发现: 不同粒径铁锰结核主量元素氧化物都以 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO 为主, 其中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量最高, SiO<sub>2</sub> 次之。随着铁锰结核粒径的增大, SiO<sub>2</sub> 含量趋于升高, 其余氧化物含量变化规律不明显。与土壤基质相比, 铁锰结核的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量明显偏低, 但 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 MnO 含量更高。这暗示了铁锰结核与土壤基质的地球化学特征有异, 推测可能与成土环境和生态演变有关。

表 1 铁锰结核和土壤基质主量元素氧化物含量

Table 1 Contents of main elemental oxides in Fe-Mn nodules and soil samples

样品	主量元素氧化物/(mg · g <sup>-1</sup> )								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MgO	CaO	
小于 0.25 mm	253.2	163.7	309.6	30.2	5.68	1.89	1.41	2.03	
0.25~0.5 mm	267.4	162.4	323.8	26.4	5.02	2.25	1.37	2.21	
铁锰结核	0.5~1 mm	269.6	168.4	315.4	28.3	5.86	2.14	1.55	1.87
	1~2 mm	288.5	165.5	320.9	25.5	5.15	2.23	1.62	2.08
	大于 2 mm	289.1	162.2	301.7	29.6	5.17	2.09	1.29	1.94
本文使用	271.3	165.9	312.9	26.6	5.33	2.11	1.45	1.99	
土壤基质	583.2	183.5	56.8	1.07	7.41	3.32	1.65	1.21	

#### 2.1.2 XRD

土壤铁锰结核的 XRD 图谱如图 1 所示。在 2θ 为 26.7°

出现主要衍射峰, 峰形尖锐, 强度较大; 经与 Jade 5.0 标准卡片比对, 证实为石英(quartz)特征峰。20.9°和 36.6°发现针

铁矿衍射峰, 24.3° 出现赤铁矿衍射峰, 这几处并非最强衍射峰, 推测可能与晶体结构对称性、晶体结晶程度、晶粒大小等有关。此外, 27.5° 和 29.5° 鉴定为长石类 (feldspars) 矿物, 10.5° 和 12.5° 衍射峰表明云母 (micas) 的存在。对比之前的研究结果<sup>[6]</sup>, 发现铁锰结核与土壤基质的矿物组成高度相似, 暗示了两者之间的密切关系以及物源的相似性。

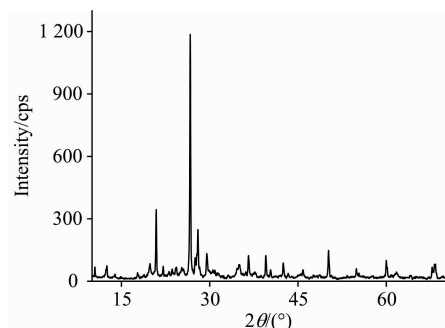


图 1 铁锰结核的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Fe-Mn nodules sample

### 2.1.3 FTIR

土壤铁锰结核的 FTIR 图谱详见图 2。对谱带进行归属发现: 3 858  $\text{cm}^{-1}$  处的波峰代表了一 OH 伸缩振动, 为大量层间结晶水和少量自由水的综合贡献; 3 518  $\text{cm}^{-1}$  则为硅铝酸盐中一 OH 伸缩振动峰。1 652  $\text{cm}^{-1}$  源于苯环 C=C 伸缩或含氮化合物 N—H 的弯曲振动, 表明铁锰结核可能含有少量有机组分, 因为有机结合态金属通常广泛存在于各类环境体系中<sup>[9]</sup>。在 1 300~400  $\text{cm}^{-1}$  指纹区中, 1 022  $\text{cm}^{-1}$  鉴定为铝酸盐和硅酸盐中 Si—O—Si (Al) 的伸缩振动峰; 532  $\text{cm}^{-1}$  为 Fe(Mn)—O 的吸收谱带, 代表了铁锰结核中铁氧化

物和锰氧化物的存在。土壤铁锰结核的生成属熵减过程, 期间伴随着物流、能流的不断输入, 这必将导致结核组分和官能团的动态差异。鉴于此, 本部分土壤铁锰结核 FTIR 结果可能不具有普适性。

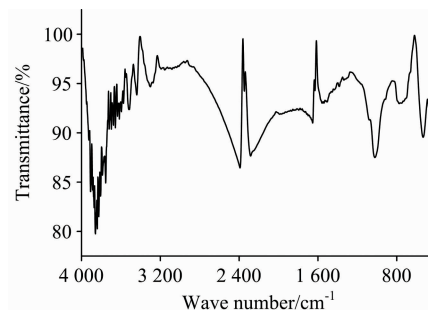


图 2 铁锰结核的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of Fe-Mn nodules sample

## 2.2 吸附实验

### 2.2.1 影响因素

反应时间对铁锰结核吸附 Cd 的影响见图 3(a) 和 (b) (图 3(b) 为图 3(a) 的局部放大)。吸附过程分为快速和慢速两个阶段: 反应开始时, 曲线斜率较大, 铁锰结核对 Cd 的吸附量增加较快, 吸附量  $Q$  达到  $4.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  (6 h)。随着反应的持续推进, 吸附量升高趋势变缓; 至反应进行 12 h 后, 吸附效果趋于不变。在 12 和 24 h 时, 吸附量  $Q$  分别为  $5.58$  和  $5.65 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 。这体现了吸附反应由最初“空余吸附结合点位多”、到中期“剩余点位不足+内部扩散”、到后期“内部扩散+替换代位”的渐变过程。综合考虑, 将后续吸附时间定为 12 h。

Cd 溶液浓度对反应过程的影响如图 3(c) 所示。随着 Cd

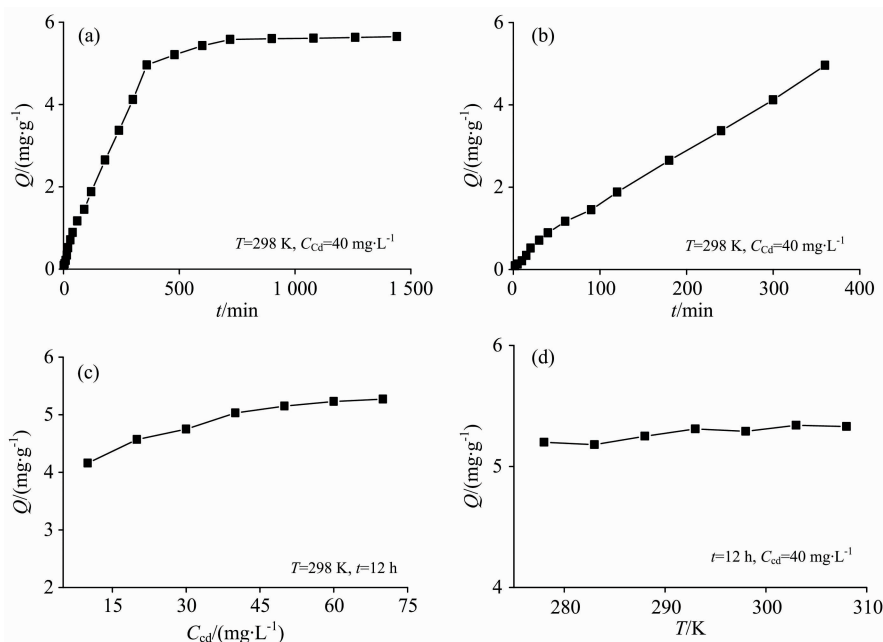


图 3 反应条件对吸附过程的影响

Fig. 3 Effect of reaction conditions on adsorption process

溶液浓度的增加,铁锰结核对其吸附量  $Q$  也缓慢增加,这主要源于 Cd 的浓度梯度扩散效应。当 Cd 溶液浓度升高到一定程度时,吸附量  $Q$  增加效果不显著。推测铁锰结核的绝大部分结合位点都已被占用,继续增加 Cd 浓度无助于吸附量和去除率的改善。按照吸附扩散理论,此时的“扩散限制”效应将愈发明显<sup>[10]</sup>,Cd 的“吸附量”和“脱附量”将接近动态平衡,整个反应体系趋于稳定。据此认为,本实验条件下的 Cd 溶液浓度为  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  比较合适。

反应温度对 Cd 吸附的影响见图 3(d)。通常认为,温度能够影响分子热运动规律,进而改变吸附和脱附速率。本研究发现,温度对铁锰结核吸附 Cd 的影响不明显,总体呈现温度升高、吸附量略微增加的趋势。诸多研究表明:温度对吸附过程的影响并不一致,大体表现为“温度升高,吸附量降低”、“温度升高,吸附量趋于不变”、“温度升高,吸附量增加”、“温度与吸附量变化关联度差”四种情况<sup>[11]</sup>,这可能与吸附质性质、吸附剂性质、溶液体系性质等多种因素有关。

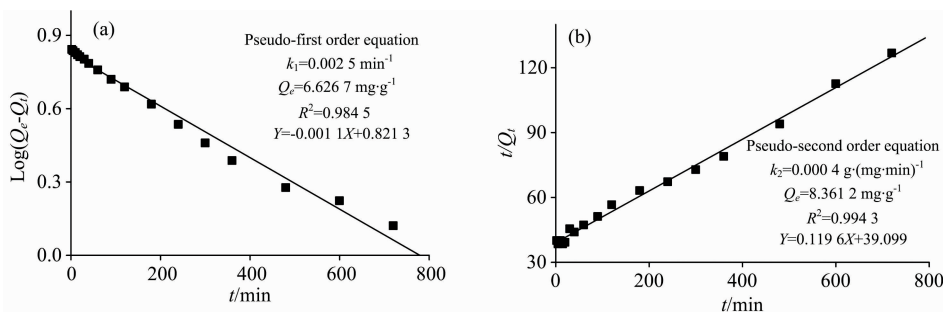


图 4 铁锰结核对 Cd 的吸附动力学

Fig. 4 Adsorption kinetics of Cd on Fe-Mn nodules sample

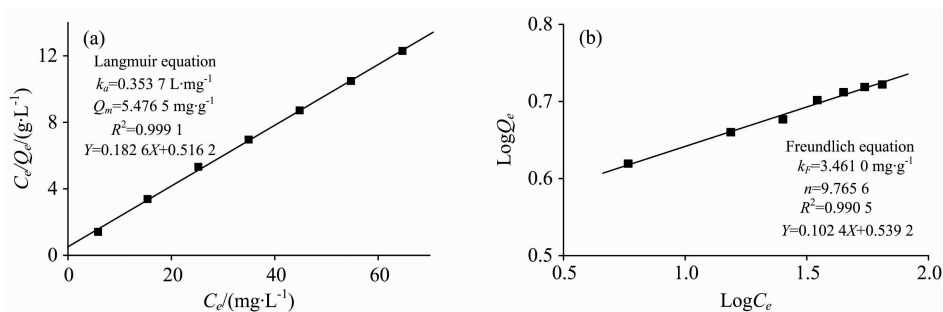


图 5 铁锰结核对 Cd 的吸附等温线

Fig. 5 Adsorption isotherms of Cd on Fe-Mn nodules sample

#### 2.2.4 吸附热力学

利用 Van't Hoff 公式计算铁锰结核对 Cd 的吸附热力学特性,结果见表 2。吸附过程的  $\Delta G^0$  小于零,说明反应过程具有自发属性; $\Delta G^0$  随反应温度的升高略有降低,表明升高温度有利于反应进行。 $\Delta H^0$  为正值说明反应过程吸热,其数值介于  $8 \sim 60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间,说明反应类型为络合性吸附<sup>[13]</sup>。 $\Delta S^0$  值为正值,表明吸附平衡后体系混乱度略有增加。

#### 2.3 洗脱实验

为了后续深入考察降雨、水灌、酸雨等条件对土壤铁锰

#### 2.2.2 吸附动力学

使用准一级动力学方程和准二级动力学方程<sup>[12]</sup>拟合 Cd 的吸附过程,结果见图 4。在反应温度为 298 K 时,准一级动力学方程和准二级动力学方程都能描述铁锰结核对 Cd 的吸附过程,拟合系数  $R^2$  分别为 0.9845 和 0.9943;准二级动力学方程的拟合效果更好,说明化学吸附为反应过程的控速步骤。

#### 2.2.3 吸附等温线

使用 Langmuir 和 Freundlich 等温方程<sup>[12]</sup>拟合 Cd 的去除过程。由图 5 可知:Langmuir 方程和 Freundlich 方程都能描述反应过程,拟合系数  $R^2$  都达到 0.99 以上。Langmuir 方程的拟合效果更好( $R^2$  为 0.9991),表明铁锰结核对 Cd 的吸附属于单分子层化学吸附;同时考虑到温度对反应过程影响很小[结果见 2.2.1 节和图 3(d)],推测吸附过程还涉及单分子层物理吸附。 $k_a$  值相对较高,说明铁锰结核与 Cd 具有较强的结合能力。常数  $n$  介于 2~10 之间,说明铁锰结核对 Cd 具有良好的吸附性能。

结核吸附重金属的可能影响,选用纯净水、自来水、由自来水配制的  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液(酸液)模拟吸附后铁锰结核的洗脱行为。在温度为 298 K、振荡速率  $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  时,不同溶液对 0.1 g 铁锰结核的洗脱结果如表 3 所示。经过 12 h 的洗脱反应,三种溶液都能不同程度地实现铁锰结核再生;其中酸液的洗脱效果更好,最高可达 58.68%。随着溶液体积的增加,洗脱率有所升高,至溶液体积为 250 mL 之后变化很小。纯净水和自来水的洗脱率相对较低,可能源于铁锰结核对 Cd 的吸附涉及化学吸附;而酸液能够提供氢离子,

有助于 Cd 洗脱效果的提升。考虑到土壤铁锰结核的理化属性,酸液洗脱可能带来铁锰结核组分变化或导致洗脱液成分复杂化,推测与铁锰结核对 Cd 的吸附/洗脱机制相关,后续研究将给予特别关注。

表 2 铁锰结核对 Cd 的吸附热力学参数

Table 2 Thermodynamic parameters of Cd adsorption on Fe-Mn nodules sample

T/ K	$\Delta H^0 /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0 /$ (kJ · mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0 /$ [J · (mol · K) <sup>-1</sup> ]
278		-4.34	
283		-4.75	
288		-5.16	
293	8.14	-5.57	160.23
298		-5.98	
303		-6.39	
308		-6.80	

表 3 不同溶液对铁锰结核的洗脱效果

Table 3 Desorption effect of Fe-Mn nodules sample with different aqueous solutions

溶液体积/mL	洗脱率/%		
	纯净水	自来水	酸液
50	33.66	38.45	47.33
100	35.95	40.21	53.66
150	38.25	42.26	55.25
200	39.32	43.05	56.91
250	40.35	43.58	57.45
500	40.67	43.78	57.98
750	41.11	43.91	58.41
1 000	41.35	44.02	58.68

铁锰结核蕴含丰富的土壤风化成土证据和古地貌环境变化指纹信息,文献记载的相关研究最早可追溯到二十世纪三四十年代。但铁锰结核与其土壤母质处于动态变化之中,这个过程是持续的、不确定的、具有时空差异的,在铁锰结核的形态特性、元素地球化学特征、矿物组成示踪、形成路径机制等方面都存在很多未解之处。目前可以检索到的“中国西部地区土壤铁锰结核”相关文献极少,为数不多的研究多

集中于华南地区、华中地区和东北地区,且对土壤重金属/铁锰结核的反应行为关注不够。

本研究主要考察土壤铁锰结核与 Cd 的结合行为。和大多数吸附过程类似,铁锰结核对 Cd 的吸附速率呈现“先快后慢”的变化规律。与其他种类土壤矿物相比,铁锰结核对 Cd 的吸附量不高,推断可能与矿物类型、氧化物含量、晶格缺陷、分子结构等因素有关,这有待后续持续研究。本文铁锰结核对 Cd 的吸附量不高也是可以接受的,因为研究体系的落脚点是“环境地球化学行为”而非“吸附量”。笔者预测,吸附过程可能导致铁锰结核自身组分发生变化。铁锰结核是铁锰氧化物和多种土壤矿物聚集体,吸附过程可能带来结核组分溶出或元素价态改变,在非中性溶液体系可能表现的更加明显。同时,溶液组分的复杂化将加剧离子间的电荷互斥(或互吸)、竞争共存等可能性,进而为金属离子和元素的赋存形态变化提供条件。进而,组分赋存形态差异将持续干扰吸附过程途径和方向,并可能有助于体系长时间的相对紊乱或动态平衡。这种原位动态识别和连续示踪将提供关键反应信息,后续将引入光(波)谱技术形成“图谱集”,比如 X 射线光电电子能谱、二维红外光谱等,探究是否有“内圈化合物”形成<sup>[14]</sup>,深度剖析反应过程的内在机制,如离子交换、表面络合、氧化还原等,为系统性掌握土壤铁锰结核的全面信息提供微观证据。

### 3 结 论

通过对土壤铁锰结核的表征发现:铁锰结核主量元素化合物中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量最高,铁锰结核与土壤基质的矿物组成高度相似,结核样品中含有—OH, Si—O—Si (Al), Fe (Mn)—O 等活性官能团。反应开始阶段吸附量增加较快,6 h 的吸附量 Q 为 4.96 mg · g<sup>-1</sup>;升高 Cd 溶液浓度能够一定程度上促使吸附量 Q 的增加,反应温度对吸附过程的影响较小。准二级动力学方程和 Langmuir 方程能够更好地拟合吸附反应,证实了化学吸附的重要贡献。反应过程自发、吸热,Cd 的去除涉及络合性吸附。由自来水配制的 0.1 mol · L<sup>-1</sup> HCl 溶液对 Cd 的洗脱效果更好。本研究为后续深度剖析土壤重金属/铁锰结核的反应机制提供了可能。

### References

- [1] Rizwan M, Ali S, Rehman M Z U, et al. Science of the Total Environment, 2018, 631-632: 1175.
- [2] Mortensen L H, Ronn R, Vestergard M. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2018, 156: 452.
- [3] Ettler V, Chren M, Mihaljevic M, et al. Geoderma, 2017, 299: 32.
- [4] Segvic B, Girardclos S, Zanoni G, et al. Applied Clay Science, 2018, 160: 22.
- [5] Xu W P, Zhu J M, Johnson T M, et al. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2020, 272: 121.
- [6] Fan C H, Du B, Zhang Y C, et al. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 176: 50.
- [7] ZHANG Gan-lin, LI De-cheng(张甘霖,李德成). Manual of Soil Description and Sampling(野外土壤描述与采样手册). Beijing: Science Press(北京:科学出版社), 2016.
- [8] FAN Chun-hui, DU Bo, ZHANG Ying-chao, et al(范春辉,杜波,张颖超,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(8): 2625.

- [ 9 ] Adusei-Gyamfi J, Ouddane B, Rietveld L, et al. *Water Research*, 2019, 160: 130.
- [10] Inglezakis V J, Fyrrillas M M, Park J. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 367: 224.
- [11] Neris J B, Luzardo F H M, Silva E G P D, et al. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 357: 404.
- [12] Syafiuddin A, Salmiati S, Jonbi J, et al. *Journal of Environmental Management*, 2018, 218: 59.
- [13] Khosravi R, Moussavi G, Ghaneian M T, et al. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 256: 163.
- [14] Kashiwabara T, Kubo S, Tanaka M, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 204: 52.

## Adsorption of Cadmium on Fe-Mn Nodules Derived From Soil by Spectral Methods

FAN Chun-hui<sup>1,2</sup>, ZHENG Jin-huan<sup>3</sup>, WANG Yu-fei<sup>3</sup>, SU Zhe<sup>3</sup>, LIN Long-jian<sup>3</sup>, YANG Chen<sup>3</sup>

1. College of Life Sciences, Shenyang Normal University, Shenyang 110031, China

2. Department of Soil and Crop Sciences, Colorado State University, Fort Collins, CO 80523, USA

3. School of Environmental Science and Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China

**Abstract** As clay minerals complex with high reactivity, Fe-Mn nodules in soil, with special geochemical characteristics, different from Fe-Mn nodules in the ocean, can always be found in drying-wetting cycle condition and water-air disturbing environment. Fe-Mn nodules, the new-formed component in the pedosphere, appear the various qualities in different regions. The investigation on adsorption behavior between soil Fe-Mn nodules and metals in the representative areas is helpful to understand further the micro-ecological property of Fe-Mn nodules and is significant for soil exploitation and utilization, conservation and improvement, and contamination remediation. It currently lacks the related research on soil Fe-Mn nodules in western China, while this paper might supply unclear information and improve the research level from a spectral aspect. Water-washing method was used and spectral analysis approaches of Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer (ICP-OES), Ultraviolet-Visible Spectroscopy (UV-Vis), X-Ray Diffractometer (XRD) and Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) were applied to analyze the main elemental oxides and structure of Fe-Mn nodules in western China. Batch adsorption procedures were involved in study the reaction, and the effects of time, cadmium concentration and temperature were discussed. The kinetics equation and isotherms equations were used to fit the reaction, thermodynamic parameters were calculated, and the desorption experiments were studied. The dominant elemental oxides include  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{MnO}$ , with the highest content of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  followed by  $\text{SiO}_2$  in Fe-Mn nodules. Similar mineral components are found between Fe-Mn nodules and soil samples, and functional groups of  $-\text{OH}$ ,  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  (Al) and  $\text{Fe}(\text{Mn})-\text{O}$  appear in the FTIR spectrum. The adsorption is fast at the beginning of the reaction and then becomes slow gradually. The adsorption capacity ( $Q$ ) reaches  $4.96 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  at 6 h, and changes little after 12 h. The increased concentration of cadmium leads to higher  $Q$  values, and temperature affects little the reaction. Pseudo-second order equation fit better with a higher coefficient of  $R^2$  (0.994 3), indicating the reaction rate might be controlled by chemical adsorption. The value of  $R^2$  (0.999 1) from the Langmuir equation, is higher than that from the Freundlich equation, suggesting the reaction belongs to the monolayer chemical adsorption. The reaction is spontaneous and endothermic, and complexation might be involved during the process. Positive  $S$  value suggests an increase in randomness during the interaction. The desorption efficiency is better with HCl solution ( $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , prepared with tap water). The research is significant for mechanism analysis with spectral approaches in future.

**Keywords** Soil Fe-Mn nodules; Cadmium; Adsorption; Desorption

(Received Jan. 3, 2021; accepted Feb. 7, 2021)