

DOI: 10.11766/trxb202110250434

黄金兰, 蒋代华, 王明释, 黄雪娇, 邓华为, 黄智刚, 邓羽松. 广西富硒土壤中氧化铁对 Se(IV) 吸附解吸的影响机制[J]. 土壤学报, 2023, 60(2): 479–490.

HUANG Jinlan, JIANG Daihua, WANG Mingshi, HUANG Xuejiao, DENG Huawei, HUANG Zhigang, DENG Yusong. Effects of Iron Oxide on the Adsorption and Desorption of Se(IV) in Selenium-Rich Soils of Guangxi[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(2): 479–490.

## 广西富硒土壤中氧化铁对 Se(IV) 吸附解吸的影响机制\*

黄金兰<sup>1</sup>, 蒋代华<sup>1†</sup>, 王明释<sup>1</sup>, 黄雪娇<sup>1</sup>, 邓华为<sup>1</sup>, 黄智刚<sup>1</sup>, 邓羽松<sup>2</sup>

(1. 广西大学农学院, 南宁 530004; 2. 广西大学林学院, 南宁 530004)

**摘要:** 为探究游离氧化铁对富硒土壤吸附解吸 Se(IV) 的影响机理, 以广西富硒赤红壤、红壤为研究对象, 通过等温吸附解吸实验, 比较去除游离氧化铁前后土壤对 Se(IV) 的吸附解吸特征, 同时运用 Zeta 电位、扫描电镜-能谱分析和傅里叶红外光谱技术分析其机理。结果表明: Langmuir 和 Freundlich 等温吸附方程均能较好地拟合供试土壤吸附 Se(IV) 过程, 相关系数在 0.920~0.995 之间。供试土壤最大吸附量由高到低依次为: 赤红壤 (1 399 mg·kg<sup>-1</sup>)、红壤 (1 336 mg·kg<sup>-1</sup>)、去氧化铁赤红壤 (444 mg·kg<sup>-1</sup>)、去氧化铁红壤 (352 mg·kg<sup>-1</sup>)。去除游离氧化铁后, 红壤、赤红壤的 Zeta 电位分别由 -24.42、-18.06 mV 变为 -33.06 和 -26.43 mV, 且比表面积减小。红壤、赤红壤及其去氧化铁土对 Se(IV) 的解吸率在 2%~7% 之间, 去氧化铁土的解吸率高于红壤、赤红壤。红外光谱分峰拟合分析可知, 土壤主要通过 -OH、Fe-O、C=O 等含氧基团与硒发生反应, 土壤去除氧化铁后, Fe-O 在吸附中的作用减弱或消失。综上, 游离氧化铁可通过自身理化特性及表面基团提高土壤对 Se(IV) 的吸附容量和强度, 减少土壤对 Se(IV) 的释放。

**关键词:** 富硒土; 游离氧化铁; 亚硒酸盐; 吸附; 解吸

**中图分类号:** S153      **文献标志码:** A

## Effects of Iron Oxide on the Adsorption and Desorption of Se(IV) in Selenium-Rich Soils of Guangxi

HUANG Jinlan<sup>1</sup>, JIANG Daihua<sup>1†</sup>, WANG Mingshi<sup>1</sup>, HUANG Xuejiao<sup>1</sup>, DENG Huawei<sup>1</sup>, HUANG Zhigang<sup>1</sup>, DENG Yusong<sup>2</sup>

(1. College of Agriculture, Guangxi University, Nanning 530004, China; 2. College of Forestry, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**Abstract:** 【Objective】 The influence of free iron oxide on the adsorption and desorption of Se(IV) in a lateritic red soil and red soil in the selenium-rich area of Guangxi was studied. 【Method】 The adsorption and desorption characteristics of Se(IV) in the soil before and after removing free iron oxide were compared by isothermal adsorption and desorption experiments. Zeta potential, scanning electron microscopy and energy spectrum analysis and Fourier transform infrared spectroscopy was used to explore the influencing mechanism. 【Result】 The results showed that the adsorption process for Se(IV) fitted the Langmuir and Freundlich

\* 国家自然科学基金项目 (41967006) 和广西自然科学基金重点项目 (2018GXNSFDA281035) 共同资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41967006) and the Key Project of Guangxi Natural Science Foundation (No. 2018GXNSFDA281035)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: dhjiang2008@gxu.edu.cn

作者简介: 黄金兰 (1996—), 女, 广西宾阳人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境研究。E-mail: 1876175775@qq.com

收稿日期: 2021-10-25; 收到修改稿日期: 2022-01-21; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2022-03-22

models, with correlation coefficients ranging between 0.920–0.995. After removing free iron oxide of red soil and lateritic red soil, the zeta potential became more negative and changed from  $-24.42$  and  $-18.06$  mV to  $-33.06$  and  $-26.43$  mV. Also, the specific surface area was decreased. This observation correlated with the lower adsorption capacities of the soils after the removal of free iron oxide. Hence, the order of maximum adsorption capacity was: lateritic red soil ( $1\ 399\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) > red soil ( $1\ 336\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) > DCB-treated lateritic red soil ( $444\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) > DCB-treated red soil ( $352\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). The desorption rates of the tested soils were between 2% and 7%, while that of DCB-treated soils were higher than that of the original soils. The FTIR peak fitting analysis showed that the soils reacted with selenium mainly through the oxygen-containing groups such as  $-\text{OH}$ ,  $\text{Fe}-\text{O}$  and  $\text{C}=\text{O}$ . After the removal of iron oxide, the effect of  $\text{Fe}-\text{O}$  in the adsorption was weakened or disappeared. 【Conclusion】 Free iron oxide can significantly increase the adsorption capacity and strength of soil for  $\text{Se}(\text{IV})$  and reduce the release of  $\text{Se}(\text{IV})$  by its physical and chemical properties and surface groups.

**Key words:** Selenium-rich soil; Free iron oxide; Selenite; Adsorption; Desorption

硒是人体所必需的微量元素，硒摄取过量 ( $>400\ \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ ) 或不足 ( $<40\ \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$ ) 均会诱发人体疾病<sup>[1]</sup>，而人类主要通过土壤-植物系统来满足自身对硒的营养需求。土壤全硒含量的丰缺是影响植物和人体硒含量的基础，土壤溶液中硒含量的多少是植物吸收利用的关键。我国是一个典型的缺硒国家，72%的土地面积缺硒 ( $<0.125\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )，大多数人仍处在缺硒环境中，因此富硒土壤 ( $>0.4\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 资源尤为宝贵<sup>[2]</sup>。近年来调查发现，我国南方地区分布有大面积连片富硒土壤，如广西壮族自治区、海南、福建等地，为培育富硒作物提供了基础条件<sup>[3]</sup>。但进一步研究发现，富硒土壤中能被植物直接吸收利用的硒含量很低，土壤溶液中的硒不及全硒的10%<sup>[4-5]</sup>，这一现象严重制约南方富硒土壤的开发利用。为此尽快探明富硒区土壤硒赋存机理，研究土壤组成与性质对硒吸附解吸的影响，对推动富硒产业发展具有重要的现实意义。

土壤中的有机质、黏土矿物、铁铝氧化物等组分均对硒有吸附作用<sup>[6]</sup>，其中游离氧化铁是以红壤、赤红壤为主的铁铝土中的标志性次生矿物，因其具有比表面积大、孔隙结构丰富、活性位点多和携带正电荷等特点，对硒具有更强的吸附性能<sup>[7]</sup>。已有研究表明，土壤硒含量与氧化铁含量呈正相关，氧化铁在一定程度上控制着硒的吸附、固定和有效性<sup>[8-10]</sup>。以往关于土壤硒与氧化铁的研究，大多围绕土壤硒与氧化铁含量的相关分析以及人工合成的氧化铁单一组分（赤铁矿、针铁矿等）对硒的吸附<sup>[11-13]</sup>，且仅从表象上解释硒与氧化铁的分布规律关系，难以阐明其内在结合机理。此外，土壤是一个多相不均质的复合体，单一组分对硒的吸附结果不能反映出真实土壤环境中氧化铁对土壤硒吸附的影响。

南方亚热带地区湿热气候条件下，强烈的脱硅作用使土壤富含铁氧化物，这极有可能是造成南方土壤富硒但有效性低的重要原因；此外，广西壮族自治区拥有  $2.1\times 10^4\ \text{km}^2$  的富硒土壤面积，约占全国的 1/5，是目前我国圈定的最大面积的连片富硒土壤区<sup>[9]</sup>。因此，以广西壮族自治区富硒土壤为例，探究氧化铁对硒吸附解吸的影响具有重要意义。本研究以广西壮族自治区富硒区分布广泛的赤红壤、红壤为研究对象，比较去除游离氧化铁前后土壤对亚硒酸钠吸附解吸特征的变化，并结合能谱电镜扫描和傅里叶红外光谱技术分析，探究其吸附机理，进而了解广西壮族自治区富硒土壤中氧化铁对  $\text{Se}(\text{IV})$  富集、释放的影响，明确氧化铁对  $\text{Se}(\text{IV})$  吸附的重要作用，深入了解土壤硒的环境化学行为，为富硒土壤资源开发利用提供理论依据。

## 1 材料与方法

### 1.1 供试材料

供试土壤均为广西壮族自治区富硒土壤，赤红壤采自桂平西山 ( $23^{\circ}24'46''\text{N}$ ,  $110^{\circ}03'2''\text{E}$ )，地处南亚热带，植被为广西壮族自治区著名西山茶，母质为砂页岩；红壤采自桂林永福县 ( $25^{\circ}03'25''\text{N}$ ,  $110^{\circ}05'57''\text{E}$ )，植被为中亚热带天然林，母质为砂页岩。土壤样品均为表土（采样深度 0~20 cm），经实验室风干研磨后过筛备用。供试土壤基本理化性质如表 1 所示。

去游离氧化铁土的制备采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠（DCB）法：称取土样 2.50 g，加 20 mL  $0.3\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  柠檬酸钠和 2.5 mL  $1\ \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  碳酸氢

表 1 供试土壤基本性质及其组成特征

Table 1 Basic properties and composition characteristics of the tested soils

土壤 Soil	pH	有机质 Organic matter/ (g·kg <sup>-1</sup> )	有效硒 Available Se/ (mg·kg <sup>-1</sup> )	游离态氧化铁 Fed/ (g·kg <sup>-1</sup> )	非晶质氧化铁 Feo/ (g·kg <sup>-1</sup> )	比表面积 Specific surface area /(m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup> )	黏土矿物组成 Composition of clay minerals/%			
							石英 Quartz	白云母 Muscovite	高岭石 Kaolinite	三水 铝石 Gibbsite
HR	4.27±0.01	27.69±0.58	0.05±0.01	41.82±0.05	2.75±0.00	20.45	64.8	26.5	7.2	1.5
CHR	4.57±0.02	35.27±0.06	0.01±0.00	45.64±0.03	2.86±0.04	33.48	66.0	11.2	11.6	11.3

注: HR 表示红壤, CHR 表示赤红壤。下同。Note: HR stands for red soil, CHR stands for lateritic red soil. The same below.

钠溶液, 水浴加热至 80 °C, 加入连二亚硫酸钠, 振荡 20 min。冷却, 离心 (5 min, 4 000 r·min<sup>-1</sup>), 保留沉淀土样, 重复操作两次后, 清洗土样, 冻干研磨备用。去除游离氧化铁后, 红壤、赤红壤游离氧化铁含量分别为 0.25、2.64 g·kg<sup>-1</sup>, 去除率分别达到 99%、94%; 有机质含量分别为 26.23、34.60 g·kg<sup>-1</sup>; pH 分别为 7.67、7.57; 表面积分别为 5.25、19.92 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>。

## 1.2 试验设计

**吸附实验:** 称取 0.200 0 g 土样, 加入不同体积的 Se(IV) 溶液 (母液 Se(IV) 质量浓度为 200 mg·L<sup>-1</sup>, 亚硒酸钠配置) 和电解质溶液 (0.01 mol·L<sup>-1</sup> 氯化钠溶液), 使反应总体积为 20 mL, Se(IV) 浓度分别为 0、10、25、50、75、100 mg·L<sup>-1</sup>, 调节 pH 为 5。振荡 24 h (25 °C, 220 r·min<sup>-1</sup>), 达到吸附平衡。离心 10 min (4 000 r·min<sup>-1</sup>), 保留沉淀土壤, 上清液过 0.45 μm 滤膜, 使用原子荧光形态分析仪 (SA-20, 北京吉天) 测定上清液 Se(IV) 浓度, 差值法计算 Se(IV) 吸附量。取初始浓度为 100 mg·L<sup>-1</sup> 的吸附前后土样进行傅里叶红外光谱及扫描电镜能谱分析。

**解吸实验:** 吸附后土样用去离子水清洗 3 次, 加入 20 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 氯化钠溶液, 振荡 24 h (25 °C, 220 r·min<sup>-1</sup>), 离心过滤, 测定上清液 Se(IV) 浓度。

**富硒土样解吸实验:** 称取 0.200 0 g 红壤、赤红壤、去氧化铁红壤、去氧化铁赤红壤于离心管中, 分别加入 20 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 氯化钠溶液。在振荡箱 (25 °C, 220 r·min<sup>-1</sup>) 中分别振荡 0、8、12、16、20、24 h 后取出离心过滤, 测定上清液 Se(IV) 浓度。

## 1.3 样品分析测定

土壤 pH 使用 pH 计测定, 水土比为 2.5 : 1。土

壤有机质采用重铬酸钾外加热法测定。游离氧化铁采用 DCB 法提取; 非晶质氧化铁采用草酸-草酸铵溶液提取, 等离子体发射光谱仪 (ICP-5000, 北京聚光) 测定<sup>[14]</sup>。土壤比表面积采用比表面积及孔径分析仪 (ASAP-2460, 美国麦克) 测定, 测试条件: 脱气时间 20 h, 脱气温度 120 °C, 吸附气体 N<sub>2</sub>。土壤全硒采用 3 : 2 的 HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 混酸消解法提取、有效硒采用磷酸二氢钾浸提、土壤硒形态采用五步连续浸提法提取, 所得待测液通过原子荧光形态分析仪测定<sup>[15]</sup>。土壤黏土矿物组成通过 X 射线衍射分析仪 (Rigaku D/MAX 2500V, 日本理学) 分析测定, 测试条件: 工作电压 40 kV, 电流 100 mA, CuKα (λ=0.154 06 nm), 扫描速度 8°/min, 步长 0.01°, 扫描角度范围 10°~80°。

样品表面电位采用马尔文粒度分析仪 (Nano-ZS90X, 英国马尔文) 测定: 称取 0.1 g 供试土样, 加入 500 mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 氯化钠溶液, 超声分散后均分成 7 份, 用 0.01 mol·L<sup>-1</sup> 的氢氧化钠溶液和盐酸将悬浮液 pH 分别调至 3、4、5、6、7, 再次超声分散后取 1 mL 悬液测定其 Zeta 电位。吸附平衡前后的土样干燥磨细后压片处理, 通过扫描电镜-能谱仪 SEM-EDS (S-3400N, 日本日立) 及傅里叶红外光谱仪 FTIR (VERTEX 70, 德国布鲁克) 进行分析。具体操作方法见文献<sup>[16]</sup>。

## 1.4 数据处理

不同初始浓度下土壤对 Se(IV) 的吸附量、解吸量、解吸率分别进行计算<sup>[17]</sup>:

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (1)$$

式中,  $Q_e$  为土壤对 Se(IV) 的吸附量, mg·kg<sup>-1</sup>;

$C_0$  为初始 Se (IV) 浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $C_e$  为吸附平衡时溶液 Se (IV) 浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V$  为吸附体系溶液体积, L;  $m$  为称取的土壤质量, kg。

$$D_e = \frac{C_d * V_d}{m} \quad (2)$$

式中,  $D_e$  为土壤对 Se (IV) 的解吸量,  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ;  $C_d$  为解吸平衡时溶液 Se (IV) 浓度,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ;  $V_d$  为解吸体系溶液体积, L。

$$V_e = \frac{D_e}{Q_e} \quad (3)$$

式中,  $V_e$  为土壤解吸平衡后的解吸率, %。

土壤对 Se (IV) 的等温吸附曲线分别采用 Langmuir 模型和 Freundlich 模型进行拟合:

$$\text{Langmuir 方程: } Q_e = \frac{Q_m b C_e}{1 + b C_e}$$

式中,  $Q_m$  为最大吸附量,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $b$  为吸附常数,  $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ 。

$$\text{Freundlich 方程: } Q_e = k C_e^n$$

式中,  $k$  为表征吸附能力的方程常数;  $n$  为吸附特征系数。

X 射线衍射图谱使用 MDI jade 6 XRD 软件进行

分析, 根据标准卡片对黏土矿物进行定性分析, 并在此基础上利用各矿物相衍射峰的强度、高度等指标计算其相对百分含量。

通过 Origin 2021 软件对采集的红外数据进行平滑、归一化处理, 对比吸附前后红外谱图吸收峰的变化。同时为避免谱带重叠引起的信息缺失, 原始红外数据基线校正后, 对主要吸收峰波数段  $3\,000\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 、 $1\,300\sim 1\,800\text{ cm}^{-1}$  和  $450\sim 750\text{ cm}^{-1}$  做分峰拟合, 通过二阶导数确定吸收峰位置, 峰形设为 Gaussian 函数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 游离氧化铁对土壤赋存形态及 Zeta 电位的影响

由表 2 可知, 土壤全硒含量均在  $400\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  以上, 达到富硒标准。红壤以有机结合态、铁锰结合态硒为主, 占比为 48.9%、24.6%; 赤红壤以残渣态和有机结合态硒为主, 占比为 36.6%、33.9%。两者的水溶态硒含量均较低, 不到 2%。去除氧化铁后, 土壤全硒含量减少, 除水溶态硒外, 其余各形态硒含量均下降, 说明部分吸附在氧化铁表面和晶格内以及通过与氧化铁、有机质形成三元复合物的硒随着氧化铁的去除而被带走。值得注意的是, 去除氧化铁过程中土壤可溶于水的硒会损失, 但红壤去除氧化铁后水溶态硒含量由  $13.3\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  升

表 2 供试土壤硒素赋存形态

Table 2 The forms of selenium in the tested soils

土壤 Soil	水溶态 Water soluble		可交换态 Exchangeable speciation		铁锰结合态 Fe-Mn bound state		有机结合态 Organic bound		残渣态 Residue state		全硒 Total selenium ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )
	含量 Content ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	占比 Proportion /%	含量 Content ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	占比 Proportion /%	含量 Content ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	占比 Proportion /%	含量 Content ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	占比 Proportion /%	含量 Content ( $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	占比 Proportion /%	
HR	13.3	1.6	137.9	16.3	208.0	24.6	412.9	48.9	72.2	8.6	844.3
HRD	13.6	2.6	26.0	5.0	78.1	14.9	324.7	62.0	81.3	15.5	523.7
CHR	17.1	1.2	184.0	12.3	238.7	16.0	505.9	33.9	546.8	36.6	1492.5
CHRD	34.2	5.2	85.7	12.9	96.6	14.6	306.2	46.2	140.2	21.1	662.9

注: HRD 表示去氧化铁红壤, CHRD 表示去氧化铁赤红壤。下同。Note: HRD stands for DCB-treated red soil, CHRD stands for DCB-treated lateritic red soil. The same below.

至  $13.6 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 赤红壤由  $17.1 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  升至  $34.2 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。说明游离氧化铁的去除, 不仅会减少硒含量, 还会影响土壤硒形态分布, 使各形态硒相互转换, 尤其是向水溶态硒转化。

由图 1 可知, 赤红壤的等电点接近 2, 其余三种土壤的等电点在实验 pH 范围内未测出, 均小于 2。pH 为 5 时, 红壤、赤红壤、去氧化铁红壤、去氧化铁赤红壤的 Zeta 电位分别为  $-24.42$ 、 $-18.06$ 、 $-33.06$ 、 $-26.43 \text{ mV}$ 。硒在酸性土壤中主要以硒氧阴离子 ( $\text{SeO}_3^{2-} / \text{HSeO}_3^-$ ) 的形式存在<sup>[18]</sup>, 土壤中携带的正电荷越多对硒氧阴离子的静电引力越大, 反之亦然。去除游离氧化铁后, 游离氧化铁所携带的正电荷也随之从土壤中去掉; 此外, 原先被氧化铁遮蔽的负电荷也随之暴露, 导致 Zeta 电位下降。随着 pH 升高, 供试土壤 Zeta 电位均呈下降趋势, 这意味着酸性土壤比碱性土壤更容易吸附硒氧阴离子。在低 pH 环境下, 氧化铁、高岭石以及有机质官能团的质子化程度更高, 可为硒氧阴离子提供更多的吸附位点, 对 Se (IV) 的吸附能力更强<sup>[19]</sup>。因此, 研究区土壤呈酸性是当地土壤富硒的重要条件之一。

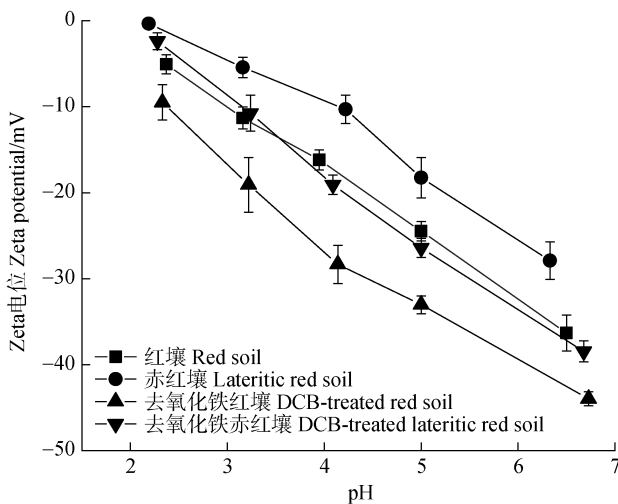


图 1 供试土壤 pH 与 Zeta 电位关系

Fig. 1 Relationship between the tested soil pH and Zeta potential

## 2.2 游离氧化铁对土壤吸附 Se (IV) 的影响

由图 2 可知, 红壤、赤红壤及其去氧化铁土的吸附特征为: 随着平衡溶液 Se (IV) 浓度的升高, 吸附量呈上升趋势。其中红壤、赤红壤在低浓度下, 吸附量上升趋势更为明显, 当加入初始浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  Se (IV) 溶液时, 吸附量趋于稳定达到

饱和, 红壤吸附量为  $1336 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 赤红壤吸附量为  $1399 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。去游离氧化铁后的红壤和赤红壤对 Se (IV) 的吸附量呈现小幅度上升的态势, 未达到饱和, 但各平衡浓度下的吸附量均明显小于红壤、赤红壤。初始 Se (IV) 浓度为  $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 去氧化铁红壤、去氧化铁赤红壤的吸附量分别为  $352$ 、 $444 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 未达到红壤、赤红壤吸附量的 30%。说明游离氧化铁对土壤吸附 Se (IV) 的贡献巨大。

去除氧化铁后, 土壤的 Zeta 电位下降, 对硒氧阴离子的斥力作用加强, 是造成吸附量减少的重要原因之一; 此外, 红壤比表面由  $20.45 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  降至  $5.25 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ , 赤红壤由  $33.48 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  降至  $19.92 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  (表 1), 比表面积减少引起的吸附点位减少是吸附量下降的直接原因。当土壤所赋存的硒达到近似饱和状态时, 土壤本底硒对外源硒吸附有阻碍作用, 一是本底硒占据吸附位点, 二是硒与土壤结合中和了正电荷。本研究所用土壤为“富硒土”, 富硒标准是根据生物安全划定, 实际上, 在地质环境中富硒土中的硒含量仍是微量甚至痕量的<sup>[3]</sup>。当添加足够多的外源硒时, 土壤本底硒对外源硒吸附的阻碍作用十分微弱。本实验中, 硒吸附量远远大于土壤本底硒含量, 说明本底硒对土壤吸附外源硒的影响较小, 土壤中仍有大量吸附点位, 吸附点位仍然是控制吸附量的重要因素。土壤氧化铁的去除, 不仅导致吸附点位减少, 还使土壤中的水溶态硒增多, 使土壤吸附-解吸可逆反应向解吸方向偏移, 导致去氧化铁土壤吸附量下降。

分别采用 Langmuir 和 Freundlich 方程对吸附数据进行拟合, 结果如表 3 所示。两种模型均能较好地拟合供试土壤对 Se (IV) 的吸附过程, 相关系数在  $0.920\sim 0.995$  之间。其中红壤对 Se (IV) 的吸附更符合 Freundlich 方程, 说明其对 Se (IV) 的吸附属多分子层的非均质吸附。赤红壤与去氧化铁土更符合 Langmuir 方程, 表明此吸附过程主要为单分子层的吸附。Langmuir 方程中的参数  $Q_m$  表示理论单层最大吸附量, 红壤、赤红壤的  $Q_m$  值分别为  $1308$ 、 $1554 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 与本实验中的最大吸附量相近。去氧化铁土与红壤、赤红壤的  $Q_m$  值相比差距较大, 与本实验结果相符。Langmuir 方程中, 吸附常数  $b$  越大, 表明其与硒的结合能力越强。Freundlich 方程中,  $k$  值越大, 表示土壤对硒的吸附能力越强;  $n$  为吸附的强度指标,  $n$  值越小, 表示吸附作用力越大。由

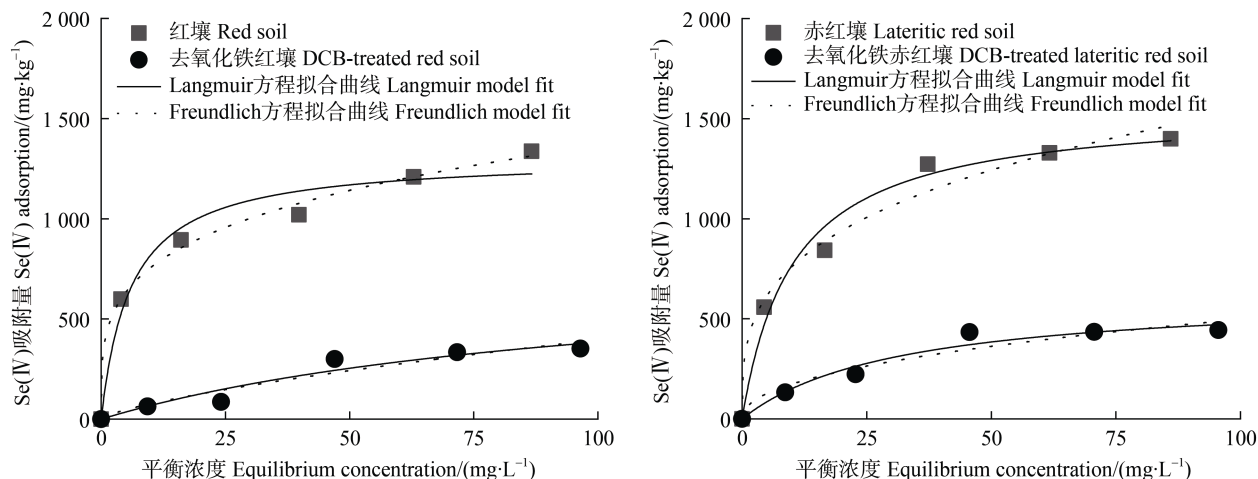


图 2 供试土壤对 Se ( IV ) 的等温吸附

Fig. 2 The tested soil isothermal adsorption model for Se ( IV )

表 3 供试土壤对 Se ( IV ) 的等温吸附模型拟合参数

Table 3 Fitting parameters of isothermal adsorption model for Se ( IV ) in the tested soils

供试土壤 Soil	Langmuir 模型 Langmuir model			Freundlich 模型 Freundlich model		
	$Q_m / (\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$b$	$R^2$	$n$	$k$	$R^2$
HR	1 308	0.17	0.970	0.25	421.1	0.995
HRD	784	0.01	0.936	0.71	14.93	0.920
CHR	1 554	0.10	0.983	0.30	377.4	0.982
CHRD	628	0.03	0.965	0.46	60.83	0.937

此可知, 红壤、赤红壤对 Se ( IV ) 的吸附能力明显大于去氧化铁红壤、去氧化铁赤红壤, 说明游离氧化铁不仅可以提高土壤对硒的吸附容量, 还可以增强其吸附强度。

### 2.3 游离氧化铁对土壤解吸 Se ( IV ) 的影响

对未进行吸附实验的富硒土壤直接进行解吸, 红壤、赤红壤的解吸量为 0, 即红壤、赤红壤无 Se ( IV ) 释放或释放量过小未检出; 而去氧化铁土仍有 Se ( IV ) 解吸到溶液中, 说明富硒红壤、赤红壤对 Se ( IV ) 的固持能力较强, 不易释放。去氧化铁土的解吸量随着时间的推移, 逐渐加大, 24 h 后去氧化铁赤红壤的解吸量为  $96.6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 去氧化铁红壤为  $57.6 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 远小于吸附量, 表明本实验中土壤原赋存的 Se ( IV ) 解吸对吸附实验干扰不大 (图 3)。

由图 4 可知, 随着初始浓度的增加, 土壤解吸量也随之加大, 在设置的最大初始浓度下, 红壤、赤红壤、去氧化铁红壤、去氧化铁赤红壤的解吸量

分别为 31.16、52.48、16.58、28.25  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 解吸率分别为 2.33%、3.75%、4.71%、6.37%。由此可见, 红壤、赤红壤的解吸量明显大于去氧化铁土, 但解

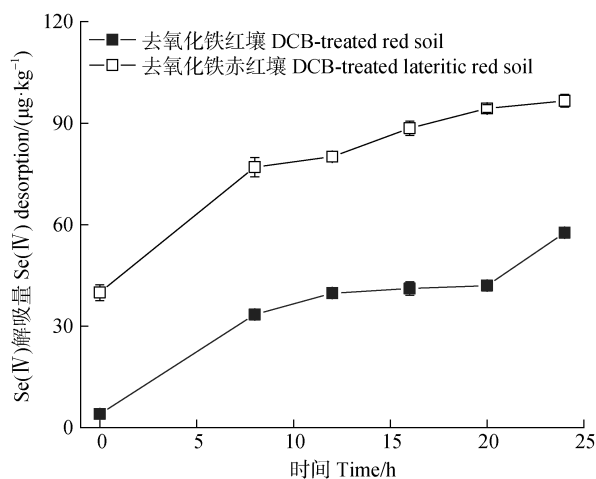


图 3 去氧化铁土中 Se ( IV ) 的释放

Fig. 3 Release of Se ( IV ) in DCB-treated soils

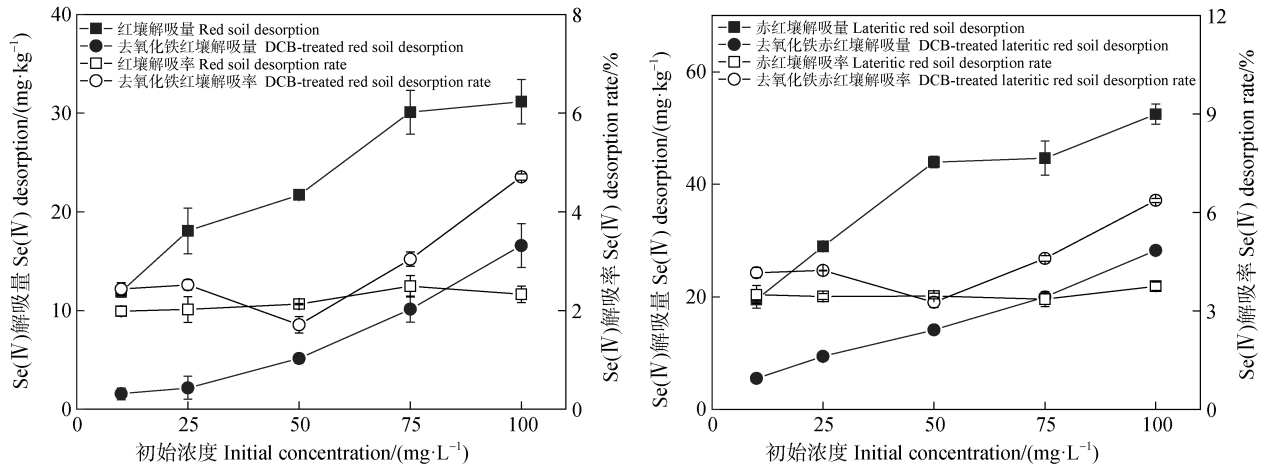


图 4 吸附平衡后土壤 Se (IV) 在氯化钠溶液中的解吸

Fig. 4 Desorption of soil Se (IV) in sodium chloride solution after equilibrium adsorption

率却小于去氧化铁土。这是因为红壤、赤红壤的吸附量远大于去氧化铁土,其中多为低能位点吸附,因此吸附后能解吸出更多的硒;而解吸率表示在同等吸附量的情况下,红壤、赤红壤的解吸量则会比去氧化铁土低,说明去氧化铁土对 Se (IV) 的固持能力弱,更易于释放。

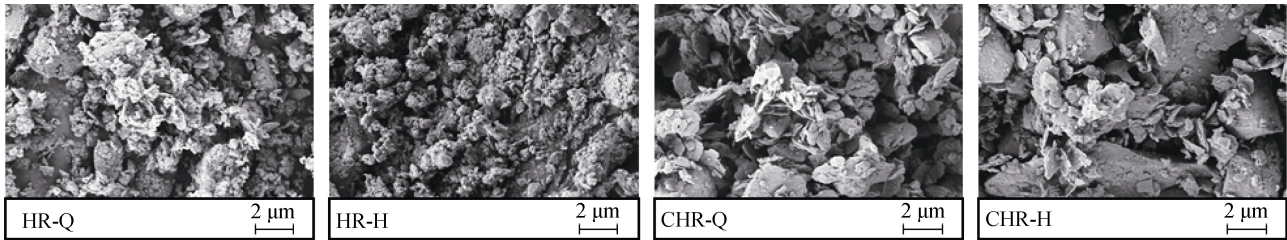
#### 2.4 Se (IV) 吸附对土壤形貌的影响

图 5 为供试土样的扫描电镜图。由图可知,红壤吸附前结构较松散,吸附后土壤团聚成较小颗粒;赤红壤吸附前呈片状结构,边界棱角明显,且较为平整,吸附后土壤边界钝化,结构破碎,并在表面形成小团聚体。去氧化铁土出现同样现象。同时对该区域进行能谱分析(表 4),显示红壤、赤红壤和去氧化铁土的主要元素均为 C、O、Si、Al、Fe,其中 C 含量最高,O、Si 含量次之,说明研究区土壤主要由有机物质芳香烃等碳化合物和石英构成,铁铝氧化物是土壤中普遍的次生黏土矿物,这些物质在土壤硒吸附方面起到重要作用<sup>[19]</sup>。吸附后,土壤中硒元素质量百分比含量上升,说明 Se (IV) 成功吸附于土壤中。对吸附后形成的小团聚体进行能谱分析,能谱分析采样点如图 6 所示,硒百分比含量如表 5 所示,小团聚体硒百分比含量平均值均高于各土壤区域面扫结果,说明这些小团聚体为 Se (IV) 与土壤组分络合而成的复合体。

#### 2.5 Se (IV) 吸附对土壤基团的影响

由图 7 红外图谱可知,土壤红外吸收谱带可分为羟基吸收带(3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$ )、含氧基团吸收带(1 300~1 800  $\text{cm}^{-1}$ )和矿物晶格振动吸收

带(450~750  $\text{cm}^{-1}$ ),分别对其进行分段分峰拟合。图 8 为红壤吸附前的红外分峰谱图。红壤及其去氧化铁土吸附前后分段分峰拟合参数见表 6。由表可知,在 450~750  $\text{cm}^{-1}$  范围内红壤及去氧化铁红壤均出现了四个拟合峰,对应的波数为 472 ( $\nu_1$ )、536 ( $\nu_2$ )、560 ( $\nu_3$ )、695 ( $\nu_4$ )  $\text{cm}^{-1}$ 。吸附后各拟合峰未出现明显位移,但  $\nu_1$ 、 $\nu_2$  的峰面积减少。 $\nu_1$  属于针铁矿晶格中 Fe-O 振动吸收峰, $\nu_2$  属于 Al-OH 弯曲振动峰<sup>[16, 20]</sup>。在吸附体系中( $\text{pH}=5$ ),硒主要以  $\text{HSeO}_3^-$  形式存在, $\text{HSeO}_3^-$  中的 H 可与 Fe-O/Al-OH 中的 O,产生氢键,或与 Al-OH 中的羟基发生配位反应,表面  $\equiv\text{FeOH}$  中 Fe 也可与  $\text{HSeO}_3^-$  中 Se 或 O 之间发生配位作用,导致峰位移和峰面积减小<sup>[21]</sup>。去氧化铁红壤吸附后拟合峰  $\nu_2$  面积下降幅度较红壤大, $\nu_1$  下降幅度减小,说明去除氧化铁后,红壤主要通过 Al-OH 吸附硒,晶格中 Fe-O 作用减弱。在 1 300~1 800  $\text{cm}^{-1}$  波段范围内,有五个拟合峰,其中  $\nu_5$  (1 401  $\text{cm}^{-1}$ ) 为有机质酚醛组 C-O 伸缩振动峰,吸附后该峰面积减少, $\nu_9$  (1 671  $\text{cm}^{-1}$ ) C=O 伸缩振动峰吸附后峰位向高波数段移动,可能是由于基团中的氧原子与  $\text{HSeO}_3^-$  中的氢原子产生氢键<sup>[22]</sup>。在 3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$  波段数段,出现四个拟合峰 3 113 ( $\nu_{10}$ )、3 173 ( $\nu_{11}$ )、3 235 ( $\nu_{12}$ )、3 468 ( $\nu_{13}$ )  $\text{cm}^{-1}$ ,吸附后波数均发生了变化,其中去氧化铁红壤吸附后  $\nu_{12}$  消失。该波段主要为羟基-OH 的伸缩振动峰,羟基可通过双齿配位或单齿配位与硒结合<sup>[23-24]</sup>。



注：后缀为-Q 表示吸附前，-H 表示吸附后。下同。Note: suffix-Q stands for before adsorption, -H stands for after adsorption. The same below.

图 5 吸附 Se ( IV ) 前后土样扫描电镜图 ( ×5 000 倍)  
Fig. 5 SEM micrographs of before and after Se ( IV ) adsorption of soils ( ×5 000 times )

表 4 供试土样能谱分析

Table 4 DEM micrographs of the tested soils

土样 Soil	元素质量百分比 Element mass proportion/%						
	C	O	Si	Al	Fe	Na	Se
HR-Q	42.28	23.62	16.41	8.85	7.21	0.63	1.00
HR-H	35.83	37.93	9.47	7.26	6.49	1.53	1.49
CHR-Q	24.89	43.87	10.23	11.53	5.87	1.40	2.22
CHR-H	24.69	47.35	10.31	10.46	3.76	0.93	2.51
HRD-Q	18.39	47.23	21.17	8.33	1.85	1.34	1.70
HRD-H	18.78	46.84	24.29	6.83	0.56	0.98	1.73
CHRD-Q	23.38	47.67	14.55	11.80	1.10	0.75	0.74
CHRD-H	24.41	47.85	12.08	12.26	0.79	1.01	1.60

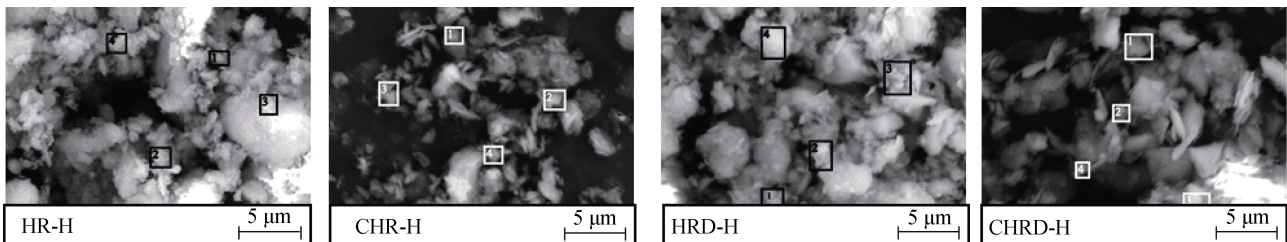


图 6 小团聚体能谱分析采样点  
Fig. 6 Sampling points for small aggregate energy spectrum analysis

表 5 小团聚体硒百分比含量

Table 5 Selenium percentage content of small aggregates

土样 Soil	硒元素质量百分比 Mass percentage of element selenium/%				
	点 1 Site1	点 2 Site2	点 3 Site3	点 4 Site4	平均 Average
HR-H	2.67	1.17	3.47	1.52	2.21
CHR-H	2.34	2.32	2.66	2.82	2.53
HRD-H	2.20	1.77	2.00	1.77	1.94
CHRD-H	2.06	2.67	0.96	1.63	1.83



赤红壤及其去氧化铁土分段分峰拟合参数见表 7。赤红壤吸附后  $v_4'$  ( $553\text{ cm}^{-1}$ ) 位移和积分面积变化最大, 且去除氧化铁后  $v_4'$  消失。 $v_4'$  和红壤中的  $v_1$  同属于 Fe-O 晶格振动峰, 这说明在土壤吸附硒过程中, 铁氧化物发挥着重要作用, Fe-O 吸附机制的减弱或消失可能是导致去氧化铁土壤吸附量显著减少的原因。 $3\ 105$  ( $v_{11}'$ )、 $3\ 158$  ( $v_{12}'$ )、 $3\ 222$  ( $v_{13}'$ )、 $3\ 465$  ( $v_{14}'$ )  $\text{cm}^{-1}$  为羟基吸收峰, 主要为高岭石等矿物表面及其破碎边缘携带的羟基伸缩振动产生, 因与硒发生配位反应过程中, 键能会发生改变, 从而在红外谱图上观察到峰位移和峰面积的改变, 是土壤吸附硒的重要官能团<sup>[25]</sup>。

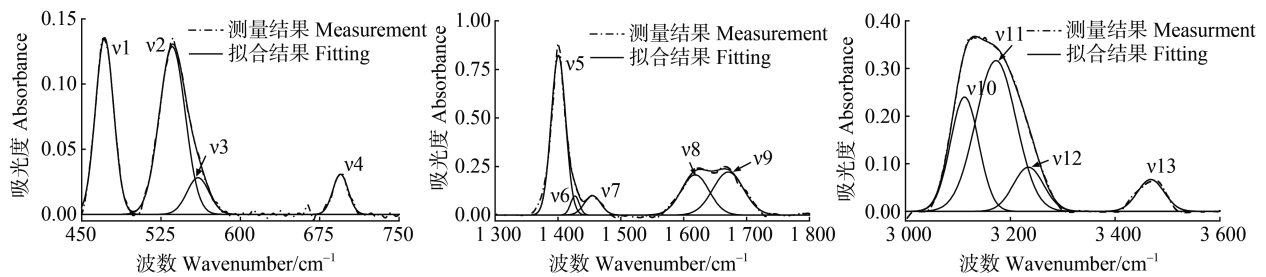


图 8 红壤在  $450\sim 750$ 、 $1\ 300\sim 1\ 800$ 、 $3\ 000\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$  范围的红外分峰图谱

Fig. 8 FTIR peak-fitting graphs of red soil between  $450\sim 750$ 、 $1\ 300\sim 1\ 800$ 、 $3\ 000\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$

表 6 红壤、去氧化铁红壤红外分段分峰拟合参数

Table 6 FTIR peak-fitting parameters of red soil and DCB-treated red soil

峰序号 Peak serial number	波数 Wave number/ $\text{cm}^{-1}$				相对积分面积比 Relative ratio of integral area/%			
	HR-Q	HR-H	HRD-Q	HRD-H	HR-Q	HR-H	HRD-Q	HRD-H
$v_1$	472	472	471	471	36	32	36	34
$v_2$	536	535	536	533	48	48	54	31
$v_3$	560	561	563	548	9	14	1	22
$v_4$	695	695	694	691	7	7	9	13
$v_5$	1 401	1 401	1 401	1 401	44	32	40	36
$v_6$	1 427	1 425	1 427	1 426	3	3	2	3
$v_7$	1 455	1 458	1 455	1 459	6	9	11	9
$v_8$	1 618	1 621	1 620	1 622	22	28	26	28
$v_9$	1 671	1 677	1 675	1 681	25	28	21	24
$v_{10}$	3 113	3 109	3 112	3 115	28	21	25	27
$v_{11}$	3 173	3 169	3 172	3 187	53	51	53	64
$v_{12}$	3 235	3 234	3 235	—	12	17	13	—
$v_{13}$	3 468	3 469	3 464	3 471	7	12	10	9

注: $v_1\sim 4$  为  $450\sim 750\text{ cm}^{-1}$  波数段分峰拟合结果, $v_5\sim 9$  为  $1\ 300\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$  波数段分峰拟合结果, $v_{10}\sim 13$  为  $3\ 000\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$  波数段分峰拟合结果。Note:  $v_1\sim 4$  is the peak fitting result of  $450\sim 750\text{ cm}^{-1}$  wave number segment,  $v_5\sim 9$  is the peak fitting result of  $1\ 300\sim 1\ 800\text{ cm}^{-1}$  wave number segment,  $v_{10}\sim 13$  is the peak fitting result of  $3\ 000\sim 3\ 600\text{ cm}^{-1}$  wave number segment.

表 7 赤红壤、去氧化铁赤红壤红外分段分峰拟合参数

Table 7 FTIR peak-fitting parameters of lateritic red soil and DCB-treated lateritic red soil

峰序号 Peak serial number	波数 Wave number/ ( $\text{cm}^{-1}$ )				相对积分面积比 Relative ratio of integral area/%			
	CHR-Q	CHR-H	CHRD-Q	CHRD-H	CHR-Q	CHR-H	CHRD-Q	CHRD-H
v1'	470	471	471	471	24	29	28	27
v2'	532	539	536	535	39	61	55	57
v3'	549	560	559	558	2	5	18	16
v4'	553	570	—	—	35	6	—	—
v5'	1 401	1 401	1 401	1 402	34	17	34	35
v6'	1 426	1 421	—	—	3	14	—	—
v7'	1 461	—	1 445	1 454	9	—	15	11
v8'	1 624	1 635	1 621	1 623	30	54	30	34
v9'	1 686	1 678	1 680	1 682	24	11	21	20
v10'	—	1 731	—	—	—	3	—	—
v11'	3 105	—	—	—	21	—	—	—
v12'	3 158	3 187	3 160	3 161	43	39	90	86
v13'	3 222	3 392	—	—	30	39	—	—
v14'	3 465	3 465	3 459	3 464	6	14	10	14
v15'	—	3 522	—	—	—	8	—	—

注: v1'~4'为 450~750  $\text{cm}^{-1}$  波数段分峰拟合结果, v5'~10'为 1 300~1 800  $\text{cm}^{-1}$  波数段分峰拟合结果, v11'~15'为 3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$  波数段分峰拟合结果。Note: v1'~4' is the peak fitting result of 450~750  $\text{cm}^{-1}$  wave number segment, v5'~10' is the peak fitting result of 1 300~1 800  $\text{cm}^{-1}$  wave number segment, v11'~15' is the peak fitting result of 3 000~3 600  $\text{cm}^{-1}$  wave number segment.

### 3 结 论

与红壤、赤红壤相比,去除游离氧化铁后土壤对 Se (IV) 的吸附容量和吸附强度均明显降低。红壤对 Se (IV) 的吸附更符合 Freundlich 方程,而赤红壤与去游离氧化铁土更符合 Langmuir 方程。去除游离氧化铁后,土壤 Zeta 电位减小,比表面积减少,土壤吸附能力下降;土壤解吸率低且红壤、赤红壤较其去氧化铁土解吸率更低,说明氧化铁吸附牢固,以形成内层配合物的不可逆性吸附为主,氢键、静电作用等可逆方式次之。从分峰拟合结果看,土壤主要通过 Fe-O 基团和羟基与硒结合,去除氧化铁后,Fe-O 基团的减少是导致吸附量下降的重要原因。总之,游离氧化铁在土壤富集硒,降低硒生物有效性方面起到主要作用。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] Wang S F, Lei L, Zhang D N, et al. Stabilization and transformation of selenium during the Fe (II) -induced transformation of Se (IV) -adsorbed ferrihydrite under anaerobic conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121365.
- [ 2 ] Wei Z Q, Chen Y M, Guo Y, et al. Enrichment of selenium in cultivated soils and crops in Zunyi, Guizhou[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021, 52 (3): 642—649. [魏泽权, 陈云明, 郭宇, 等. 贵州遵义地区硒在耕地土壤及农作物中的分布规律[J]. 土壤通报, 2021, 52 (3): 642—649.]
- [ 3 ] Zhou G H. Research progress of selenium-enriched land resources and evaluation methods[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39 (3): 319—336. [周国华. 富硒土地资源研究进展与评价方法[J]. 岩矿测试, 2020, 39 (3): 319—336.]
- [ 4 ] Wang X, Zhang Z, Zhu J, et al. Study of correlation between rice selenium and status of selenium in selenium-rich soil in Qingyang County[J]. Earth and Environment, 2019, 47 (3): 336—344. [王潇, 张震, 朱江, 等. 青阳县富硒土壤中硒的形态与水稻富硒的相关性研究[J]. 地球与环境, 2019, 47 (3): 336—344.]
- [ 5 ] Zhang L, Liu G D, Lü S J, et al. Distribution characteristics of selenium cultivated soil and its

- influencing factors in Hailun County of Heilongjiang Province[J]. *Geoscience*, 2019, 33( 5 ): 1046—1054. [张立, 刘国栋, 吕石佳, 等. 黑龙江省海伦市农耕地土壤硒分布特征及影响因素[J]. *现代地质*, 2019, 33( 5 ): 1046—1054.]
- [ 6 ] Pisarek P, Bueno M, Thiry Y, et al. Selenium distribution in French forests : Influence of environmental conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 774: 144962.
- [ 7 ] Fu Q L, Deng Y L, Hu H Q, et al. Effects of Fe and Al oxides on adsorption of bt toxin by several soils in south of China[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2012, 45( 23 ): 4836—4843. [付庆灵, 邓雅丽, 胡红青, 等. 南方主要土壤中铁铝氧化物对土壤吸附 Bt 蛋白的影响[J]. *中国农业科学*, 2012, 45( 23 ): 4836—4843.]
- [ 8 ] Xu Y F, Li Y H, Li H R, et al. Effects of topography and soil properties on soil selenium distribution and bioavailability ( phosphate extraction ): A case study in Yongjia County , China[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 633: 240—248.
- [ 9 ] Qin J X, Fu W, Zheng G D, et al. Selenium distribution in surface soil layer of Karst area of Guangxi and its affecting factors: A case study of Wuming County[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57( 5 ): 1299—1310. [覃建勋, 付伟, 郑国东, 等. 广西岩溶区表层土壤硒元素分布特征与影响因素探究——以武鸣县为例[J]. *土壤学报*, 2020, 57( 5 ): 1299—1310.]
- [ 10 ] Zhou Y Z, Liu Y, Wang B, et al. Influence factors of soil selenium in cultivated area of Nangqian County, Qinghai Province[J]. *Geological Bulletin of China*, 2020, 39( 12 ): 1952—1959. [周殷竹, 刘义, 王彪, 等. 青海省囊谦县农耕地土壤硒的富集因素[J]. *地质通报*, 2020, 39( 12 ): 1952—1959.]
- [ 11 ] Jadhav A S, Amrani M A, Singh S K, et al.  $\gamma$ -FeOOH and  $\gamma$ -FeOOH decorated multi-layer graphene : Potential materials for selenium ( VI ) removal from water[J]. *Journal of Water Process Engineering*, 2020, 37: 101396.
- [ 12 ] Wang R, Niu P J, Xu H J, et al. Effects of Mn-doping on structure, surface properties and selenium adsorption of goethite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57( 1 ): 108—118. [王锐, 牛鹏举, 许海娟, 等. 锰掺杂对针铁矿的结构、表面性质及吸附硒的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57( 1 ): 108—118.]
- [ 13 ] Wang S F, Lei L, Zhang D N, et al. Stabilization and transformation of selenium during the Fe ( II ) -induced transformation of Se ( IV ) -adsorbed ferrihydrite under anaerobic conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384: 121365.
- [ 14 ] Zhang G L, Gong Z T. Laboratory analytical methods for soil investigation[M]. Beijing: Science Press, 2012. [张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2012.]
- [ 15 ] Liu Y X. Method for detection and analysis of selenium[M]. Beijing: Science Press, 2019. [刘永贤. 硒的检测分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 2019.]
- [ 16 ] Wang S, Xu J P, Wang N, et al. Structural characteristics of mineral-microbial residues formed by microbial utilization of lignin joined with Fe, Al, Mn-oxides based on FT-IR and SEM techniques[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38( 7 ): 2086—2093. [王帅, 徐俊平, 王楠, 等. FTIR 及 SEM 诊断铁铝锰氧化物参与微生物利用木质素形成矿物-菌体残留物的结构特征[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38( 7 ): 2086—2093.]
- [ 17 ] Li X, Sun Z G, Li Y J, et al. Adsorption-desorption characteristic of micro-elements in soils of salt marshes in the Min River Estuary and its response to pH variations[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40( 5 ): 1807—1820. [李晓, 孙志高, 李亚瑾, 等. 闽江河口湿地土壤对痕量元素吸附-解吸特征及其对 pH 值变化的响应[J]. *环境科学学报*, 2020, 40( 5 ): 1807—1820.]
- [ 18 ] Zhu Q, Guo X, Han Y, et al. Spatial differentiation of soil selenium in hilly regions of South China and its influencing factors: A case study in Fengcheng City[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57( 4 ): 834—843. [朱青, 郭熙, 韩逸, 等. 南方丘陵区土壤硒空间分异特征及其影响因素——以丰城市为例[J]. *土壤学报*, 2020, 57( 4 ): 834—843.]
- [ 19 ] Goldberg S. Modeling selenate adsorption behavior on oxides, clay minerals, and soils using the triple layer model[J]. *Soil Science*, 2014, 179( 12 ): 568—576.
- [ 20 ] Wang R, Fang D, Niu P J, et al. Influence of Mn-doping on structure and FT-IR properties of crystalline iron oxides[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57( 4 ): 898—907. [王锐, 方敦, 牛鹏举, 等.  $Mn^{2+}$  掺杂对晶质氧化铁结构与红外光谱特征的影响[J]. *土壤学报*, 2020, 57( 4 ): 898—907.]
- [ 21 ] Wang R, Xu H J, Wei S Y, et al. Selenite adsorption mechanisms of goethite and goethite-humic acid complex[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2018, 55( 2 ): 399—410. [王锐, 许海娟, 魏世勇, 等. 针铁矿和针铁矿-胡敏酸复合体对 Se ( IV ) 吸附机制[J]. *土壤学报*, 2018, 55( 2 ): 399—410.]
- [ 22 ] Song D S, Sheng H, Zhou Q, et al. Characteristics of middle-infrared absorption spectrum of soils derived from different parent materials[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2016, 47( 1 ): 1—7. [宋迪思, 盛浩, 周清, 等. 不同母质发育土壤的中红外吸收光谱特征[J]. *土壤通报*, 2016, 47( 1 ): 1—7.]
- [ 23 ] Wei S Y. Formation , microstructure and surface properties of binary systems containing iron oxide and phyllosilicate[D]. Wuhan : Huazhong Agricultural

- University, 2010. [魏世勇. 氧化铁—层状硅酸盐矿物二元体的形成、微观结构和表面性质[D]. 武汉: 华中农业大学, 2010.]
- [ 24 ] Xiao M, Sun S X, Deng Z H. Adsorption of prometryn in 3 types of soil and the changes of their chemical characteristic groups[J]. Journal of Southwest Forestry University: Natural Sciences, 2021, 41 ( 4 ): 144—151.
- [肖敏, 孙仕仙, 邓志华. 3 种土壤对扑草净的吸附过程及其化学特征基团变化[J]. 西南林业大学学报: 自然科学, 2021, 41 ( 4 ): 144—151.]
- [ 25 ] Fan T Y, Wang M, Wang X M, et al. Experimental study of the adsorption of nitrogen and phosphorus by natural clay minerals[J]. Adsorption Science & Technology, 2021. <https://doi.org/10.1155/2021/4158151>.

(责任编辑: 卢 萍)