

不同冻融处理土壤对镉的吸附能力及其影响因子分析

王 展, 张玉龙*, 虞 娜, 张玉玲, 刘 畅

(沈阳农业大学土地与环境学院, 沈阳 110866)

摘 要: 为了探讨冻融对土壤镉吸附能力的影响及其机理, 通过人工控温、室内分析的实验方法, 采用相关分析和通径分析等统计方法, 研究了不同水分条件下, 冻融处理土壤镉的吸附能力及其与土壤理化性质之间的关系。结果表明, Henry 模型($Y=a+k_dC$)可以很好地拟合土壤镉的静态吸附过程。在不同含水量处理下, 土壤镉的吸附能力均表现为随着冻融次数的增加先增加后降低, 土壤镉的吸附能力随着土壤含水量的增加在不同冻融处理时呈现不同的趋势。冻融土壤镉的吸附能力与土壤 pH、阳离子交换量(CEC)、永久电荷(CECp)、可溶性有机质(DOM)显著或极显著相关。土壤 pH、CECp、DOM 对土壤镉吸附能力的影响是通过直接作用产生的, 而 CEC 对土壤镉吸附能力的影响则是通过间接作用产生的。冻融对土壤 pH、CECp、DOM 的影响是导致不同冻融处理土壤镉吸附能力差异的主要原因。

关键词: 冻融; 土壤; 镉; 吸附能力; 影响因子; 通径分析

中图分类号: X131.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-2043(2013)04-0708-06 doi:10.11654/jaes.2013.04.008

Soil Cd Adsorption Ability Under Different Freeze/Thawing Treatments and Its Influencing Factors

WANG Zhan, ZHANG Yu-long*, YU Na, ZHANG Yu-ling, LIU Chang

(College of Soil and Environment, Shenyang Agricultural University, Shenyang 110866, China)

Abstract: In order to discuss the effect of the freeze/thawing on the Cd adsorption ability of the soil and its mechanism, this paper studied the soil Cd adsorption ability(k_d) under different freeze/thawing treatments and its influencing factors by artificial controlling temperature, indoor experiment and the method of correlation and path analysis. The result showed that the Henry model ($Y=a+k_dC$) could imitate the progress of the cadmium static isothermal adsorption perfectly. The Cd adsorption ability of the soil firstly increased and then decreased with the freeze/thawing time increasing under the different soil water content. The change of the soil Cd adsorption ability with the soil water content was different under the different freeze/thawing time. The correlation of the Cd adsorption ability of the soil and the soil pH, cation exchange capacity (CEC), permanent charge(CECp), dissolved organic matter(DOM) were 0.01 or 0.05 significance level. The effect of the soil pH, CECp, DOM on soil Cd adsorption ability was direct, while that of CEC was indirect. This study clearly demonstrated that the effect of the freeze/thawing on the soil pH, CECp, dissolved organic matter was the key reason for difference of soil Cd adsorption ability under the various freeze/thawing treatments.

Keywords: freeze/thawing; soil; Cd; adsorption ability; influencing factors; path analysis

冻融是高纬度地区常见的气候现象,地球上受冻融影响的土地面积占陆地面积的 70%,而且随着全球气候变暖和气候波动的日益加剧,受冻融影响的面积将逐年增加。冻融过程中水与冰相互转化,体积胀缩对土壤理化性质产生影响;冻融可改变土壤团聚体的

组成,影响土壤的结构和稳定性^[1],改变土壤容重和孔隙度^[2],降低可溶性碳的含量^[3],增加可溶性有机质的芳香化程度和腐殖化程度^[4]。冻融作用还会对土壤镉的吸附解吸产生影响^[5-6]。

镉是毒性最强的重金属元素之一,随着人类生产活动的发展,大量镉排放到环境中,全球每年排放到环境中的镉高达 30 000 t 左右,其中 94%进入土壤中,而且主要是农业土壤。土壤对镉的吸附能力决定着镉对生态环境的毒害作用。土壤对镉的吸附受土壤理化性质的影响。有机质和游离氧化铁促进土壤对镉

收稿日期:2012-10-30

基金项目:国家重点基础研究发展(973)计划(2004CB418504)

作者简介:王 展(1979—),女,辽宁大连人,博士研究生,讲师,主要从事土壤改良方面的研究。E-mail:zhanwanglv1979@163.com

* 通信作者:张玉龙 E-mail:ylzsau@163.com

的吸附,而有机质中,低分子组分对环境中镉的迁移性影响更大^[7],土壤镉的吸附量随着 pH 和 CEC 的增大而增加^[8-9],另外土壤镉的吸附能力还受到土壤类型、颗粒组成的影响^[10-13]。

目前关于冻融对土壤理化性质的影响已有很多研究,而冻融对土壤镉吸附解吸的影响也逐渐引起人们的关注,但冻融土壤镉的吸附能力与土壤理化性质之间关系的研究尚未见报道。本文采用实验室模拟方法研究了冻融处理对土壤镉吸附能力的影响,并分析了吸附能力与土壤理化性质的关系,进一步揭示了冻融对土壤镉吸附能力的影响机理,以期为全球变暖情况下,冻融地区的重金属镉环境容量的制定和镉污染防治工作提供理论指导和技术支持。

1 材料与方法

1.1 供试土壤的基本性质

本试验的供试土壤为棕壤,采自沈阳市郊区,沈阳农业大学试验田(41°82'N, 123°57'E),前期作物为玉米。沈阳地区属于暖温带半湿润大陆性气候,年平均气温 7~8℃,每年 10 月份开始冻结,次年 4 月份开始融化,每年约 6 个月经历冻融交替。土壤母质类型为黄土状母质,黏土矿物主要以伊利石为主,其次是蒙脱石。棕壤是在暖温带湿润半湿润大陆季风气候、落叶阔叶林下,发生较强淋溶作用和黏化作用形成的土壤。土壤剖面通体无石灰反应,呈酸性,具有明显黏化特征,是暖温带落叶阔叶林和针阔混交林下形成的土壤,也是沈阳地区的典型代表性土壤。

1.2 土壤样品的采集与制备

2009 年秋季取样,取样深度为 0~20 cm,样品自然风干,去除植物残体、砾石,过 2 mm 筛,备用。同时测定土壤的基本理化性质,土壤的 pH 为 5.70,有机质含量为 13.2 g·kg⁻¹,容重为 1.36 g·cm⁻³,阳离子交换量为 14.1 cmol·kg⁻¹。

1.3 土壤样品的冻融处理

称取过 2 mm 筛的土样 500 g,置于塑料自封袋内,向塑料袋内加入去离子水使土壤的含水量分别为田间持水量(容重环法测定)的 10%、40%、70%、100%、120%(田间持水量为 28.6%),记为 W1、W2、W3、W4、W5。充分混匀土水,使土壤含水量均匀。在室温下陈化培养 24 h,然后将不同含水量的土壤放在超低温冰箱(MDF-382E,日本三洋公司产)内冷冻培养(-30℃)24 h,再放入人工气候箱(HPG-320H,哈尔滨东联公司产)内融化培养(20℃)24 h,此为一个

冻融周期。本试验共设定 5 个冻融次数梯度,分别为 0、1、3、6、9 次,记为 F0、F1、F3、F6、F9。试验设计为 2 因素,5 水平,全排列,共 25 个处理,每个处理重复 3 次。

1.4 等温吸附试验

称取经过冻融交替培养过的土样若干克(折合成风干土样 1.000 g)5 份分置于 50 mL 塑料离心管中,按土液比 1:20 分别加入系列 Cd²⁺浓度[Cd(NO₃)₂ 初始浓度分别为含纯 Cd²⁺ 5、10、20、30、50 mg·L⁻¹的 0.01 mol·L⁻¹ NaNO₃ 溶液 20 mL,称重记为 *m*。在往返式振荡机上(180 次·min⁻¹)振荡 2 h 后,放入恒温箱(25±1)℃中培育 22 h,然后以 4000 r·min⁻¹ 离心 10 min,取上清液用原子吸收分光光度法(ICP-MS,美国 AGILENT7500A)测定 Cd²⁺含量(*C_i*)。用差减法计算土壤 Cd²⁺吸附量(Cd²⁺, mg·kg⁻¹)。

$$\text{吸附量} = \frac{C_0 - C_i}{W} \times 20$$

式中:*C₀* 为配制的 Cd²⁺初始浓度 (mg·L⁻¹);*W* 为土重 (g)。

1.5 测定项目与测定方法

土壤溶液 pH 采用电位法^[14];CEC 采用乙酸铵交换法^[14];CECp 采用 Mehlich 法^[15],将土壤在 H⁺饱和后吸附的 Ba²⁺量视为永久负电荷量(CECp),CECp 用淋洗交换法及比色法测定;氧化铁:游离氧化铁采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-重碳酸钠法,无定形氧化铁采用草酸铵缓冲提取法^[15],无定形氧化铁与游离氧化铁含量的百分比称为氧化铁的活化度;可溶性有机质采用称取 10 g 过 2 mm 筛的风干土样,按土水比 2:1 添加蒸馏水,在 25℃下恒温振荡 30 min 后,用 0.45 μm 滤膜抽滤,滤液直接在 TOC-1020A 有机碳分析仪(Elementar,德国产)上测定;微团聚体用沉降吸管测定^[16],并根据杨培岭^[17]的分形理论和分形维数公式,计算分形维数 *D*。

2 结果与讨论

2.1 冻融土壤镉的吸附能力

表 1 是 Henry 模型对等温吸附曲线的拟合结果,可以看出 Henry 模型对等温吸附曲线的拟合效果较好,拟合程度基本上都达到显著或极显著水平,可以很好地模拟冻融处理下土壤镉的静态等温吸附曲线。张增强等^[18]用方程拟合镉在不同土壤中的吸附曲线,也得到了相似的结论。Henry 模型 $Y=a+k_dC$ 中,*k_d* 表示重金属在固液体系的分配系数,描述重金属元素在

土壤环境中的动态常数,低 k_d 值表明多数重金属离子存在溶液中,高 k_d 值表明重金属对土壤具有较高的吸附能力^[19]。由表 1 还可以看出,不同含水量处理下,冻融处理的土壤对镉的等温吸附方程中 k_d 均大于未冻融土壤(F_0),说明土壤经冻融处理后,对镉的固持能力增加。 k_d 值先随着冻融次数增加而增加,但到冻融 6 次时 k_d 开始减小,证明土壤对镉的固持能力随冻融次数的增加先增加后减小。关于冻融次数对镉吸附量的影响,目前存在不一致的研究结果,党秀丽等^[20]和郭平等^[21]研究认为,冻融降低了棕壤和黑土对镉的吸附能力,而王展等^[5]认为冻融促进了棕壤对镉的吸附能力。分析其原因,可能是冻融周期和冻融温度不同,会导致冻融对土壤镉吸附能力的影响趋势

表 1 土壤静态等温吸附方程($Y=a+k_dC$)及相关参数
Table 1 Regressed static isothermal adsorption equations($Y=a+k_dC$) and their correlation coefficients

处理		a	k_d	R^2
W1	F0	113.74	87.648	0.932**
	F1	147.98	113.97	0.934**
	F3	113.51	723.38	0.954**
	F6	120.64	115.51	0.941**
	F9	126.17	112.07	0.937**
W2	F0	810.44	72.689	0.981**
	F1	190.29	136.63	0.911*
	F3	101.30	677.01	0.967**
	F6	114.12	95.254	0.948**
	F9	123.05	104.27	0.937**
W3	F0	50.224	61.812	0.984**
	F1	221.85	78.491	0.868*
	F3	41.215	964.05	0.991**
	F6	106.39	69.381	0.929**
	F9	101.79	83.75	0.959**
W4	F0	36.301	54.188	0.987**
	F1	217.34	81.185	0.954**
	F3	123.11	666.22	0.943**
	F6	112.68	87.629	0.928**
	F9	114.75	96.214	0.949**
W5	F0	42.885	65.965	0.991**
	F1	216.62	113.10	0.868*
	F3	115.60	722.24	0.959**
	F6	130.26	134.50	0.960**
	F9	132.13	120.56	0.929**

注: Y 为土壤 Cd^{2+} 吸附量 ($mg \cdot kg^{-1}$); a 为常数; k_d 为与吸附结合能相关的常数($mg \cdot kg^{-1}$);** 为在 0.01 水平上相关;* 为在 0.05 水平上相关。 $r(5,0.05)=0.878,r(5,0.01)=0.959$ 。
Note: Y is the adsorpted Cd^{2+} content of the soil ($mg \cdot kg^{-1}$); a is constant; k_d is constant correlated with the adsorptive capacity ($mg \cdot kg^{-1}$);* indicate significantly different of 5% levels,** indicate significantly different of 1% levels. $r(5,0.05)=0.878,r(5,0.01)=0.959$.

有所不同,土壤含水量对土壤镉吸附能力的影响在不同冻融处理下也呈现不同的趋势。

对不同冻融次数、不同含水量处理下土壤的等温吸附曲线拟合方程中的 k_d 作方差分析,结果列于表 2。从表 2 中数据可以看出冻融次数对 k_d 的影响显著,而冻融时的土壤含水量对 k_d 影响不显著。进一步对不同冻融次数处理下的 k_d 做多重比较分析,结果列于表 3,不同冻融次数处理间 k_d 的大小顺序为 $F3>F1>F9>F6>F0$,且 $F3$ 与 $F1$ 、 $F9$ 、 $F6$ 、 $F0$ 间差异达到极显著水平($P<0.01$),而其他各处理间差异不显著($P>0.05$),说明冻融 3 次处理可以提高土壤镉的吸附能力。

2.2 吸附能力(k_d)与土壤理化性质的相关分析

土壤对重金属镉的吸附受到土壤理化性质的影响,冻融作用对土壤镉吸附能力存在影响,通过冻融土壤镉吸附能力(k_d)与土壤理化性质之间的相关性分析,可以了解冻融土壤对镉的吸附能力与土壤理化性质之间的关系,进一步探讨冻融对土壤镉吸附能力产生影响的机理。表 4 列出了 k_d 与土壤理化性质之间的相关系数,冻融土壤的吸附能力与 pH、阳离子交换量(CEC)、永久电荷(CECp)、分形维数 D 呈正相关关系,与可溶性有机质(DOM)、氧化铁活化度呈负相关关系,并与 pH、CEC、CECp、DOM 的相关性达到显著或极显著水平。冻融对土壤镉吸附能力的影响主要是通过影响 pH、CEC、CECp 和 DOM 而实现的。

随着 pH 的升高,土壤中的粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加,对镉离子的吸附力加

表 2 不同冻融次数、土壤含水量处理下 k_d 的方差分析
Table 2 Univariate analysis of k_d under different freeze/thawing times and soil water content

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	显著性
冻融次数	1 727 602.111	4	431 900.528	119.158	0.000
土壤含水量	8 054.917	4	2 013.729	0.556	0.698
误差	57 993.744	16	3 624.609		
总变异	1 793 650.772	24			

表 3 不同冻融次数处理下 k_d 的多重比较
Table 3 Duncan's multiple comparison of k_d under different freeze/thawing times

处理	F0	F1	F3	F6	F9
k_d	68.460bB	104.675bB	750.580aA	100.455bB	103.373bB

注:不同小写字母表示不同冻融次数处理之间差异达显著水平($P<0.05$),不同大写字母表示冻融处理之间差异达极显著水平($P<0.01$)。
Note: Different small letter indicate significantly different of 5% levels. Different capital letter indicate significantly different of 1% levels.

强,同时土壤溶液中 H^+ 、 Fe^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mg^{2+} 浓度减小,与 Cd^{2+} 竞争吸附减少,也更利于土壤吸附 Cd^{2+} 。CEC 越高,通过静电吸附的镉离子越多^[22]。温带地区的土壤含有大量的 2:1 型黏土矿物,主要是永久电荷决定着其表面化学性质,称为恒电荷土壤^[23]。供试土壤取自暖温带地区,而且其矿物主要是伊利石,其次是蒙脱石,均为 2:1 型黏土矿物,因此供试土壤为恒电荷土壤,土壤胶体的电荷主要以永久电荷为主,供试土壤对镉离子的吸附主要决定于永久电荷。可溶性有机质(DOM)是一类成分复杂的混合物,一般含有酚基、羟基、羧基和羰基等多种官能团,研究表明它对重金属在土壤中的行为具有显著影响^[24],水溶性有机物与重金属离子的络合作用使更多的重金属离子留在土壤溶液中,从而降低了土壤对重金属离子的吸附。

由表 4 还可以看出,土壤理化性质彼此之间也存在相关关系,如 pH 和 CEC、CECp,CEC 与 DOM、D 之间的相关性均达到显著或极显著水平。冻融引起某个理化性质变化时也会引起其他理化性质的变化,冻融对土壤镉吸附能力的影响,可能是多个理化性质的综合作用,而且各个理化性质对土壤镉吸附能力的作用方向和强度也有所不同。因此,应采用通径分析进一步探讨 k_d 与土壤理化性质之间的关系。

2.3 吸附能力(k_d)各影响因子的通径分析

表 5 是土壤性质与土壤镉吸附能力(k_d)之间的

通径分析结果。由表 5 可见,不同土壤理化性质对土壤镉吸附能力的直接通径系数依次为:CECp>DOM>pH>CEC>氧化铁游离度>D。这表明在直接影响土壤镉吸附能力的各项因素中,CECp 的作用最大,其次是 DOM 和 pH。从表 5 还可以看出,土壤各理化性质对土壤镉吸附能力的影响,不仅表现在自身具有直接作用,还表现在通过其他性质体现出的间接影响。但不同的土壤性质对土壤吸附能力的间接影响程度不同,间接通径系数依次为:CEC>D>pH>CECp>DOM>游离铁氧化度。CEC、D、pH 三者的间接通径系数较大,其中 CEC 对土壤镉吸附能力的促进作用主要是通过间接作用产生的,分形维数 D 可以在一定程度上反映土壤质地、均一程度、物理性状及肥力特征,并揭示其变化规律等^[25]。土壤团粒分形维数与其结构及稳定性关系紧密^[26],即团粒结构的分形维数越小,土壤越具有良好的结构与稳定性;分形维数 D 越大,土壤的结构与稳定性越差,土壤镉的吸附能力也越差。氧化铁活化度的直接作用和间接作用均较小,所以表现为 k_d 的影响不显著。

此外,决定系数值 d_{11} 、 d_{33} 、 d_{44} 较大(表 6),说明 pH、CECp 和 DOM 对土壤镉吸附能力的影响较大。从各指标对 R^2 的贡献来看,CECp(0.255)>pH(0.231)>DOM (0.188)>CEC (-0.064)>D (0.014)>氧化铁活化度(0.005)。无论从决定系数还是对 R^2 的贡献,pH、

表 4 土壤理化性质与土壤镉吸附能力(k_d)之间的相关系数

Table 4 Correlation coefficient between the soil chemical and physical properties and k_d

因子 Factors	X1	X2	X3	X4	X5	X6	k_d
X1	1.000	0.466*	0.424*	-0.229	0.226	-0.325	0.605**
X2		1.000	0.339	-0.550**	-0.508**	-0.656**	0.495*
X3			1.000	0.024	0.158	-0.111	0.558**
X4				1.000	0.498**	0.389*	-0.465*
X5					1.000	0.255	-0.065
X6						1.000	-0.311

注: X1~X6 分别代表 pH、CEC、CECp、可溶性有机质、氧化铁活化度、分形维数 D; $r_{(25,0.05)}=0.396$, $r_{(25,0.01)}=0.505$ 。下同。

Note: X1~X6 mean pH, CEC, CECp, DOM, activity of iron oxide, fractal dimension, respectively. $r_{(25,0.05)}=0.396$, $r_{(25,0.01)}=0.505$. The same below.

表 5 土壤性质与吸附能力(k_d)之间的通径分析

Table 5 Path analysis of effects of the soil chemical and physical properties on k_d

作用因子 Factors	直接作用 DPC	间接作用 IPC						间接通径系数 之和 SIPC
		→X1	→X2	→X3	→X4	→X5	→X6	
X1	0.382		-0.060	0.194	0.093	-0.018	0.014	0.223
X2	-0.129	0.178		0.155	0.223	0.039	0.029	0.624
X3	0.457	0.162	-0.044		-0.010	-0.012	0.005	0.101
X4	-0.405	-0.087	0.071	0.011		-0.039	-0.017	-0.061
X5	-0.077	0.087	0.065	0.073	-0.202		-0.011	0.012
X6	-0.044	-0.124	0.084	-0.051	-0.158	-0.020		-0.268

表6 通径分析的决定系数值
Table 6 Determinative coefficients of path analysis

Dij	X1	X2	X3	X4	X5	X6
X1	0.146	-0.046	0.000	0.071	-0.014	0.011
X2		0.017	-0.040	-0.057	-0.010	-0.007
X3			0.209	-0.007	-0.011	0.004
X4				0.164	0.031	-0.017
X5					0.006	0.002
X6						0.002

CECp 和 DOM 对土壤吸附镉的能力都有显著性影响。不同冻融处理土壤吸附镉能力的不同主要是因为冻融作用改变了土壤的 pH、CECp 和 DOM。图 1 是土壤的 pH、CECp 和 DOM 随冻融作用的变化, 可以看

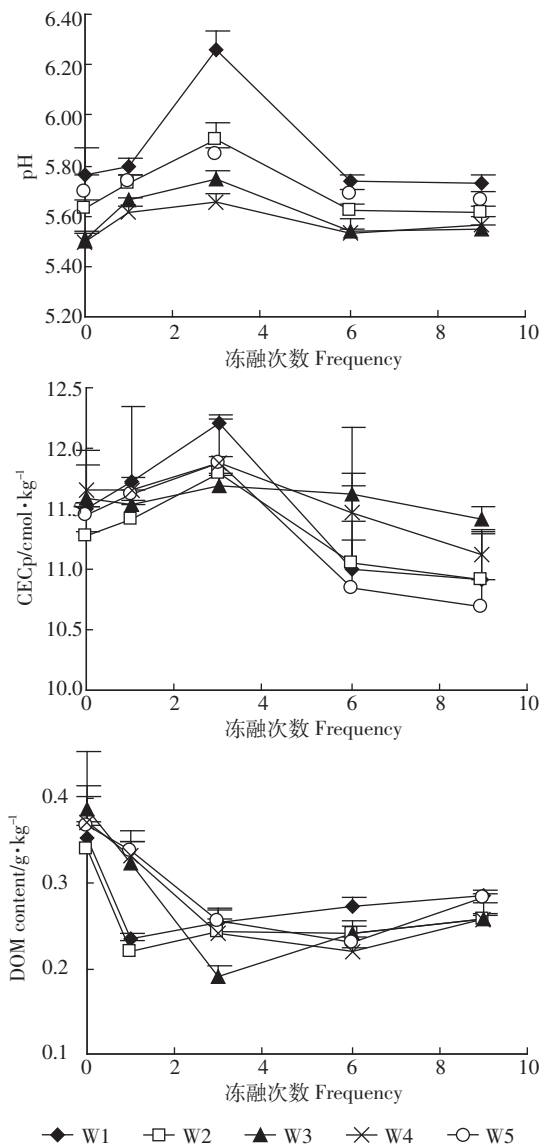


图1 不同冻融处理土壤 pH、CECp 和可溶性有机质的变化
Figure 1 The change of the soil pH, CECp and DOM under the different freeze-thaw treatments

出, 随着冻融次数的增加 pH、CECp 先增加后降低, DOM 先降低后增加。pH 和 CECp 随冻融次数的变化趋势与土壤镉吸附能力的变化趋势一致, 均在 F3 处理时达到最大值。而 DOM 的变化趋势与土壤镉吸附能力的变化趋势相反。由冻融作用对土壤 pH、CECp 和 DOM 变化趋势的影响可以推断, 在一定范围内土壤对外界环境温度变化的响应存在波动性变化。因此受土壤性质影响的土壤镉吸附能力也在一定范围内波动。

3 结论

(1) Henry 模型可以较好地拟合不同冻融处理土壤镉的静态等温吸附曲线。不同土壤含水量处理下, 土壤镉的吸附能力均表现为随着冻融次数的增加先增加后降低。不同冻融次数处理下, 土壤镉的吸附能力随含水量的增加表现为不同的变化趋势。

(2) 冻融土壤对镉的吸附能力与土壤 pH、CECp、CECp 和 DOM 具有显著的相关关系。pH、CECp 对土壤吸附镉能力的促进作用和可溶性有机质对土壤镉吸附能力的阻碍作用主要是通过增加静电吸附和增加可溶性有机质与镉离子的络合的直接作用产生的, 而 CEC 对土壤镉吸附能力的促进作用则主要是通过影响土壤 pH、CECp 和 DOM 等的间接作用产生的。冻融作用主要是通过影响土壤 pH、CECp 和 DOM 对土壤镉吸附镉的能力产生影响, 不同处理间土壤镉吸附能力的差异是上述 3 个理化性质的不同而引起的。

参考文献:

- [1] 王恩姬, 赵雨森, 陈祥伟. 季节性冻融对典型黑土区土壤团聚体特征的影响[J]. 应用生态学报, 2010, 21(4): 889-894.
WANG En-heng, ZHAO Yu-sen, CHEN Xiang-wei. Effects of seasonal freeze-thaw cycle on soil aggregate characters in typical phaeozem region of Northeast China[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2010, 21(4): 889-894.
- [2] 刘 佳, 范昊明, 周丽丽, 等. 冻融循环对黑土容重和孔隙度影响的试验研究[J]. 水土保持学报, 2009, 23(6): 186-189.
LIU Jia, FAN Hao-ming, ZHOU Li-li, et al. Study on effects of freeze thaw cycle on bulk density and porosity of black soil[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2009, 23(6): 186-189.
- [3] 刘淑霞, 王 宇, 赵兰坡, 等. 冻融作用下黑土有机碳数量变化的研究[J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(3): 984-990.
LIU Shu-xia, WANG Yu, ZHAO Lan-po, et al. Effect of freezing and thawing on the content of organic carbon of black soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2008, 27(3): 984-990.
- [4] 汪太明, 王业耀, 香 宝, 等. 交替冻融对黑土可溶性有机质荧光特征的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(8): 2136-2140.
WANG Tai-ming, WANG Ye-yao, XIANG Bao, et al. Effect freezing

- and thawing cycles on fluorescence characterization of black soil dissolved organic matter[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(8):2136-2140.
- [5] 王展, 张良, 党秀丽, 等. 冻融作用对土壤镉吸附特征的影响[J]. 农业环境科学学报, 2011, 30(6):1103-1107.
WANG Zhan, ZHANG Liang, DANG Xiu-li, et al. Effect of the freezing/thawing on the soil cadmium adsorption characteristic[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2011, 30(6):1103-1107.
- [6] 王展, 张良, 党秀丽, 等. 冻融作用对土壤镉动态吸附解吸的影响[J]. 环境科学学报, 2012, 32(3):721-725.
WANG Zhan, ZHANG Liang, DANG Xiu-li, et al. Effect of the freezing-thawing on kinetics of adsorption-desorption of the soil cadmium[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(3):721-725.
- [7] Mahara Y, Kubota T, Wakayama R, et al. Effects of molecular weight of natural organic matter on cadmium mobility in soil environments and its carbon isotope characteristics[J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 387:220-227.
- [8] 张会民, 徐明岗, 吕家珑, 等. pH对土壤及其组分吸附和解吸镉的影响研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2005, 24(增刊):320-324.
ZHANG Hui-min, XU Ming-gang, LV Jia-long, et al. A Review of studies on effects of pH on cadmium sorption and desorption in soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2005, 24(supplement):320-324.
- [9] Hooda P S, Alloway B J. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils[J]. *Geoderma*, 1998, 84:121-134.
- [10] 李朝丽, 周立祥. 我国几种典型土壤不同粒级组分对镉吸附行为影响的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):516-520.
LI Zhao-li, ZHOU Li-xiang. Adsorption of Cd(II) by particle-sized fractions of four typical soils in China[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):516-520.
- [11] 王岚, 王亚平, 徐春雪, 等. 不同粒级土壤中镉铅汞的吸附特性[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2):119-124.
WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, et al. Adsorption characteristics of cadmium, lead and mercury in different sized soils[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(2):119-124.
- [12] 王圆方, 朱宁, 颜丽, 等. 外源 Cd²⁺在土壤各级微团聚体中的含量和形态分布[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4):1764-1766.
WANG Yuang-fang, ZHU Ning, YAN Li, et al. Contents and chemical speciation of water soluble Cd²⁺ added in soil microaggregates[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4):1764-1766.
- [13] 谭长银, 吴龙华, 骆永明, 等. 长期定位试验点土壤镉的吸附解吸及形态分配[J]. 水土保持学报, 2010, 24(6):167-172.
TAN Chang-yin, WU Long-hua, LUO Yong-ming, et al. Adsorption, desorption and speciation of cadmium in soils of long-term positioning experimental sites[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2010, 24(6):167-172.
- [14] 林大仪. 土壤学实验指导[M]. 北京:中国林业出版社, 2004:165-168, 149-152.
LIN Da-yi. Soil laboratory procedure[M]. Beijing: Peking Forestry Press, 2004:165-168, 149-152.
- [15] 熊毅. 土壤胶体(第二册)[M]. 北京:科学出版社, 1985:399-402, 249-260.
XIONG Yi. Soil colloid(volume two)[M]. Beijing: Science Press, 1985:399-402, 249-260.
- [16] 依艳丽. 土壤物理研究法[M]. 北京:北京大学出版社, 2009:65-67.
YI Yan-li. Soil physical research method[M]. Beijing: Peking University Press, 2009:65-67.
- [17] 杨培岭, 罗远培, 石元春. 用粒径的重量分布表征的土壤分形特征[J]. 科学通报, 1993, 38(20):1896-1899.
YANG Pei-ling, LOU Yuan-pei, SHI Yuan-chun. Fractal features of soils characterized by weight distribution[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1993, 38(20):1896-1899.
- [18] 张增强, 张一平, 全林安, 等. 镉在土壤中吸持等温线及模拟研究[J]. 西北农业大学学报, 2000, 28(5):88-94.
ZHANG Zeng-qiang, ZHANG Yi-ping, QUAN Lin-an, et al. Soil cadmium retention isotherms and simulation research[J]. *Journal of Northwest Sci-Tech University of Agriculture and Forestry*, 2000, 28(5):88-94.
- [19] Anderson P R, Christensen T H. Distribution coefficient of Cd, Co, Ni and Zn in soils[J]. *Soil Sci*, 1988, 39:15-22.
- [20] 党秀丽. 冻融过程对土壤中重金属镉形态及其迁移转化影响的研究[D]. 沈阳:沈阳农业大学, 2008:51-54.
DANG Xiu-li. Study of cadmium transference and transformation mechanism in soil under freeze-thawing cycles [D]. Shenyang: Shenyang Agricultural University, 2008:51-54.
- [21] 郭平, 宋杨, 谢忠雷, 等. 冻融作用对黑土和棕壤中 Pb、Cd 吸附/解吸特征的影响[J]. 吉林大学学报(地球科学版), 2012, 42(1):226-232.
GUO Ping, SONG Yang, XIE Zhong-lei, et al. Effect of freeze-thawing cycles on adsorption-desorption of lead and cadmium in black soil and brown soil[J]. *Journal of Jilin University(Earth Science Edition)*, 2012, 42(1):226-232.
- [22] Zhou L X, Wong J W C. Behavior of heavy metals in soil: Effect of dissolved organic matter[M]// Selim I M, Kingery W L. Geochemical and hydrological reactivity of heavy metals in soils. CRC Press LLC, 2003:245-270.
- [23] 于天仁, 季国亮, 丁昌璞. 可变电荷土壤的电化学[M]. 北京:科学出版社, 1996:2.
YU Tian-ren, JI Guo-liang, DING Chang-pu. Electrochemistry of variable charge soils[M]. Beijing: Science Press, 1996:2.
- [24] 王艮梅, 周立祥, 黄焕忠. 水溶性有机物在土壤中的吸附及对 Cu 沉淀的抑制作用[J]. 环境科学, 2006, 27(4):754-759.
WANG Gen-men, ZHOU Li-xiang, HUANG Huan-zhong. Adsorption of dissolved organic matter in soil and dissolved organic matter effect on the copper precipitation in high pH range[J]. *Environmental Science*, 2006, 27(4):754-759.
- [25] 周萍, 刘国彬, 侯喜禄. 黄土丘陵区不同土地利用方式土壤团粒结构分形特征[J]. 中国水土保持科学, 2008, 6(2):75-82.
ZHOU Ping, LIU Guo-bin, HOU Xi-lu. Fractal features of soil aggregate structure under different land use in the hilly-gully region of Loess Plateau[J]. *Science of Soil and Water Conservation*, 2008, 6(2):75-82.
- [26] 宫阿都, 何毓蓉. 金沙江干热河谷区退化土壤结构的分形特征研究[J]. 水土保持学报, 2001, 15(3):112-115.
GONG A-du, HE Yu-rong. Study on fractal features of soil structure of degraded soil in dry and hot valley region of Jinsha River[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2001, 15(3):112-115.