

名山河流域黄壤组分对微团聚体吸附解吸镉的影响

熊 东, 夏建国 *

(四川农业大学资源环境学院, 成都 611130)

摘 要:选取名山河流域 4 种土地利用方式(林地、水田、茶园、旱地)的黄壤为研究对象,采用平衡液等温吸附法和 NH_4OAC 、EDTA 溶液解吸法,研究土壤组分(有机质、游离氧化铁)对微团聚体吸附解吸 Cd^{2+} 的影响。结果表明:去除土壤组分前后,原土及各粒径微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附量均随 Cd^{2+} 初始浓度增大而增大,吸附量均按以下次序递减: ($<0.002\text{ mm}$) $>2\sim0.25\text{ mm}$ $>$ 原土 $>0.053\sim0.002\text{ mm}$ $>0.25\sim0.053\text{ mm}$,与有机质、游离氧化铁、CEC 呈极显著正相关。吸附减少量大小关系为:去除有机质 $>$ 去除游离氧化铁,有机质的贡献率大于游离氧化铁。Freundlich 方程拟合效果最佳,达到极显著水平,分布系数 K_d 值与 Cd^{2+} 初始浓度呈曲线负相关。 NH_4OAC 解吸率随原吸附 Cd^{2+} 初始浓度增大而增大,以最大解吸率计,递减规律为: $0.25\sim0.053\text{ mm}$ $>0.053\sim0.002\text{ mm}$ $>$ 原土 $>2\sim0.25\text{ mm}$ $>(<0.002\text{ mm})$;EDTA 解吸率随原吸附 Cd^{2+} 初始浓度增大而减小,递减规律与 NH_4OAC 解吸率相反。去除土壤组分后, NH_4OAC 解吸率上升,EDTA 解吸率下降,茶园与旱地黄壤非解吸率减小,林地与水田黄壤非解吸率增大。去除土壤组分后,非专性吸附与吸附总量呈极显著正相关,专性吸附与吸附总量呈极显著负相关。

关键词:名山河流域;微团聚体;黄壤; Cd^{2+} ;吸附解吸

中图分类号:X131.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-2043(2012)11-2160-14

Effect of Yellow Soil Components on Adsorption and Desorption of Cadmium by Microaggregates in Mingshan Watershed, Sichuan Province, China

XIONG Dong, XIA Jian-guo*

(College of Resources and Environment, Sichuan Agricultural University, Chengdu 611130, China)

Abstract: The four kinds of old alluvial yellow soil, including woodland, paddy fields, tea garden and dry land, collected from the Mingshan River, was used to investigate the effect of yellow soil components on adsorption and desorption of Cd^{2+} by microaggregates with isothermal adsorption method of equilibrium liquid and desorption method of NH_4OAC and EDTA. The results showed that: the distribution of soil organic matter, free iron oxide and cation exchange capacity was basically the same in bulk soil and particle size of microaggregates, being the highest of yellow soil of Woodland. The adsorbance of Cd^{2+} increased with the initial concentration of Cd^{2+} before and after removing soil components. The adsorbance was diminishing as the following sequence: ($<0.002\text{ mm}$) $>2\sim0.25\text{ mm}$ $>$ bulk soil $>0.053\sim0.002\text{ mm}$ $>0.25\sim0.053\text{ mm}$, being significantly positively correlated with OM, free iron oxides and CEC. The size relationship of adsorption reduction was the following sequence: removal of OM $>$ removal of free iron oxide. The contribution of OM was much more than free iron oxide. The adsorption of Cd^{2+} in four patterns of yellow soil was exchange adsorption mainly to complexing adsorption supplemented. Freundlich equation best fitting effect adsorption isotherm reached a significant level. Before and after removing soil components adsorbance and initial concentration of Cd^{2+} had showed a nonlinear correlation. The equilibrium constant K was significantly positively correlated with soil organic matter, free iron oxide and cation exchange capacity. After removing soil components, K had decreased which adsorption capacity became smaller. The K_d was negatively correlated with initial concentration of Cd^{2+} . NH_4OAC desorption rate increased with initial concentration of Cd^{2+} . According to the maximum of NH_4OAC desorption rate, the size relationship was the following sequence: $0.25\sim0.053\text{ mm}$ $>0.053\sim0.002\text{ mm}$ $>$ bulk soil $>2\sim0.25$

收稿日期: 2012-05-20

基金项目: 四川农业大学双支计划项目(2012)

作者简介: 熊 东(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事土地利用与环境演变研究。E-mail: xiong_dong@foxmail.com

* 通信作者: 夏建国 E-mail: xiajianguo@126.com

mm>(<0.002 mm), but EDTA desorption rate decreased with the increase of cadmium's initial concentration, whose decreasing regularity was contrary to NH_4OAC desorption rate. After removing soil components NH_4OAC desorption rate increased significantly, while EDTA desorption rate reduced. The desorption rate of tea garden and dry land decreased, which of woodland and paddy fields increased. After removing soil components, non-exclusive adsorption was significantly positively related to total adsorbance, while specific adsorption was significant negative correlated with total adsorption.

Keywords: Mingshan watershed; microaggregates; yellow soil; Cd^{2+} ; adsorption and desorption

随着人类社会活动日益频繁,工业“三废”加剧排放,农业生产过量施用农药、化肥,导致自然环境遭到破坏,土壤重金属污染愈发严重。土壤重金属污染是指由于人类社会活动致使重金属含量明显高于土壤原有含量,最终导致生态环境恶化的现象,其中 Cd 、 Pb 、 Zn 、 Cu 等重金属尤为突出。研究发现,重金属在土壤中必然存在一个控制其活性的物理化学过程——吸附和解吸,小于 0.25 mm 粒径的微团聚体是土壤最基本的结构单元,也是重金属吸附解吸的重要承载单元^[1]。因此,研究土壤微团聚体对重金属的吸附解吸特性能够有效预测重金属的环境效应,为改善生态环境和提高土壤质量提供理论参考^[2-4]。镉在土壤中常以氧化态存在,其溶解度较高,被植物吸收后通过食物链直接危害人体健康,因此土壤镉污染已引起生态学、土壤学、环境科学等诸多科学家的重视^[5-6]。

起初学者主要研究土壤对 Cd^{2+} 吸附量的变化规律,然后致力于研究土壤理化性质对整个土壤吸附解吸 Cd^{2+} 的影响^[7-9],而在微观尺度研究土壤微团聚体对 Cd^{2+} 吸附解吸特性和机制的报道较少,这已成为近年来土壤化学领域渐受关注的热点问题之一^[10-11]。本研究以四川省名山河流域黄壤不同粒径微团聚体为研究对象,定量分析土壤组分对 Cd^{2+} 吸附解吸的影响,为该区域预测 Cd^{2+} 的吸附潜力和环境容量提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 供试土壤

供试土壤为黄壤,采自四川省名山河流域(30°19'~30°21'N, 103°24'~103°27'E),成土母质为第四纪老冲积物。选取水田、旱地、茶园、林地 4 种土地利用方式,按“S”形采样法随机采集 3 点 0~15 cm 表层土壤,样品置于 0~4 °C 冷藏箱保存备用。

1.2 土壤基本性质测定方法

土壤 pH 用电位法测定,有机质用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化法测定,游离氧化铁用连二亚硫酸钠-柠檬酸三钠-

碳酸氢钠(DCB)法测定,阳离子交换量(CEC)用 NH_4OAC 交换法测定^[12]。有机质用双氧水去除,游离氧化铁用 DCB 法去除。原土及各粒径微团聚体的基本性质见表 1。

1.3 微团聚体分级提取方法

参照国内外相关研究文献^[13-14],将土壤微团聚体划分为 2~0.25、0.25~0.053、0.053~0.002、<0.002 mm 4 种粒径,采用湿筛法、虹吸沉降法和离心法分级提取微团聚体,轻轻碾碎过筛。

1.4 Cd^{2+} 的等温吸附试验

称取空离心管质量,取若干份未作处理和相应处理的原土及各粒径微团聚体 1.00 g 于 50 mL 塑料离心管中,加入 20 mL $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, Cd^{2+} 浓度分别为 0、25、50、75、100、125、150、200 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液作支持电解质,用 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 NaOH 溶液调节 pH。将装有溶液的离心管于 25 °C 下,放在大容量冷冻恒温振荡机内以 180 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 振荡 2 h, 25 °C 下恒温静置 22 h,再以 4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心 15 min,过滤所得滤液用原子吸收分光光度计(Thermo MKII M6 型)测定 Cd^{2+} 浓度,并同时测定原液中 Cd^{2+} 浓度,用差减法得出 Cd^{2+} 吸附量,并与平衡液 Cd^{2+} 浓度作吸附等温线^[15-16]。

1.5 Cd^{2+} 的解吸试验

称取吸附试验后得到的样品残渣及离心管的质量,加入 0.01 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4OAC 溶液 20 mL 进行解吸,液土比为 20:1, 25 °C 恒温振荡 2 h 后静置 22 h,再以 4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心,所得滤液用原子吸收分光光度计测定 Cd^{2+} 含量,减去土壤残留液 Cd^{2+} 含量即为 Cd^{2+} 的解吸量,重复解吸 3 次,至滤液无 Cd^{2+} 为止。加入 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 溶液 20 mL 进行解吸,液土比为 20:1。在 25 °C 恒温振荡 2 h 后静置 22 h,再以 4000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 离心所得滤液用原子吸收分光光度计测定滤液 Cd^{2+} 浓度,计算 Cd^{2+} 解吸量。重复解吸 3 次,至滤液无 Cd^{2+} 为止。其中, NH_4OAC 解吸量为交换吸附部分, EDTA 解吸量为络合吸附部分,不能解吸的 Cd^{2+} 则为未知吸

表 1 原土及各粒径微团聚体的基本性质
Table 1 Basic properties of bulk soil and the particle size of microaggregates

土地利用类型 Land use type	粒径/mm Particle size	pH(H ₂ O)	有机质/g·kg ⁻¹ Organic matter	游离氧化铁/g·kg ⁻¹ Free oxide iron	阳离子交换量 CEC/cmol·kg ⁻¹	质量分数/% Mass percentage
茶园 Tea garden	2~0.25	3.96	34.10	13.23	17.97	8.31
	0.25~0.053	4.41	16.59	5.66	2.85	41.69
	0.053~0.002	4.31	24.37	8.98	7.70	35.23
	<0.002	3.88	43.07	18.29	26.04	14.77
	原土	3.66	27.33	10.41	10.94	—
水田 Paddy fields	2~0.25	5.26	45.84	14.84	14.92	6.01
	0.25~0.053	5.52	23.41	6.30	4.41	36.88
	0.053~0.002	5.41	23.89	6.57	4.51	29.75
	<0.002	5.39	50.84	17.68	18.38	27.36
	原土	5.37	37.41	11.47	11.49	—
林地 Woodland	2~0.25	3.98	46.62	15.06	12.55	19.23
	0.25~0.053	4.50	29.55	8.04	4.00	32.79
	0.053~0.002	4.47	39.91	11.48	7.86	39.83
	<0.002	4.07	74.64	28.62	29.40	8.15
	原土	3.61	40.93	13.74	8.28	—
旱地 Dry land	2~0.25	4.50	36.59	14.51	20.47	14.61
	0.25~0.053	4.85	20.58	6.29	3.93	39.37
	0.053~0.002	4.64	21.39	6.49	5.13	35.22
	<0.002	4.08	40.42	16.78	24.84	10.80
	原土	4.07	27.27	9.12	9.93	—

附部分^[15]。

2 结果与讨论

2.1 原土及微团聚体对 Cd²⁺的吸附特性

4 种土地利用方式的黄壤原土及各粒径微团聚体对 Cd²⁺的吸附量随 Cd²⁺初始浓度增大而增大,均以<0.002 mm 颗粒组最大,递减规律为:(<0.002 mm)>2~0.25 mm>原土>0.053~0.002 mm>0.25~0.053 mm。其中,茶园黄壤<0.002 mm 颗粒组最大吸附量为 2 382.59 mg·kg⁻¹,水田黄壤<0.002 mm 颗粒组最大吸附量为 2 895.32 mg·kg⁻¹,林地黄壤<0.002 mm 颗粒组最大吸附量为 3 050.50 mg·kg⁻¹,旱地黄壤<0.002 mm 颗粒组最大吸附量为 1 983.68 mg·kg⁻¹。黄壤对 Cd²⁺的吸附均向最小粒径(<0.002 mm)富集,这与<0.002 mm 粒径微团聚体具有较大的比表面积有关,单位质量颗粒越细,半径越小,表面积越大,吸附重金属离子的能力越强^[17-18]。土壤中 Cd 等微量元素的含量随土壤粘粒含量增加而增加,这是由于粘粒可以富集微量元素并阻止它们的淋失^[19],本研究中 Cd²⁺吸附量均以<0.002 mm 颗粒组最大,也验证了这一观点。4 种土地利用方式黄壤微团聚体最大吸附量的大小关系为:林

地>水田>茶园>旱地,林地黄壤吸附量最高,与林地有机质含量最高呈正相关,这可能由于林地采样点腐殖质含量较高,导致其对 Cd²⁺强烈的吸附作用。Bloton 等的研究也指出:土壤对 Cd²⁺的吸附从 pH 为 3.5 时开始吸附反应主要发生在腐殖质表面^[20]。

黄壤原土及各粒径微团聚体对 Cd²⁺的吸附量在低浓度内增速略高于高浓度(图 1),这是由于土壤表面不均一,产生了两种不同吸附点位:高结合能吸附点位与低结合能吸附点位。在低浓度范围内,Cd²⁺首先与高结合能吸附点位结合,吸附量迅速提升;随着质量浓度升高,高结合能吸附点位趋于饱和,低结合能吸附点位开始吸附 Cd²⁺,吸附量继续缓缓增加。

根据 4 种粒径微团聚体的分布特征,将 Cd²⁺吸附量按照各粒径所占质量分数进行加权计算。结果显示,黄壤微团聚体在 Cd²⁺初始浓度 25~200 mol·L⁻¹之间的加权吸附总量均小于原土吸附量。其中水田、茶园差异明显,加权吸附总量和原土吸附量差值介于 21.03~312.38 mg·L⁻¹。这可能是微团聚体表面某些粘土矿物相互作用,屏蔽了部分吸附点位,和田间复杂情况比较接近,而传统风干磨细的研究方法人为破坏了土粒结构,可能高估了土壤对 Cd²⁺的吸附固持能力。

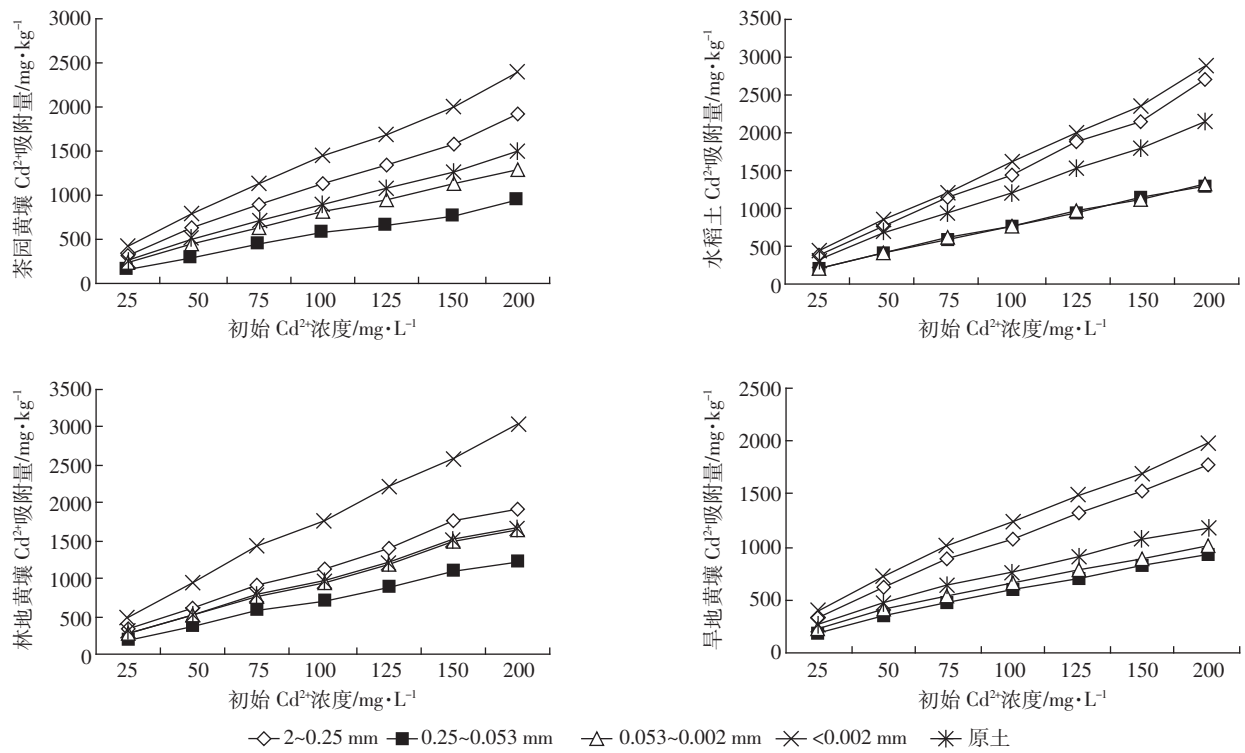


图 1 原土及微团聚体颗粒组对 Cd²⁺吸附等温曲线

Figure 1 Adsorption isotherm of Cd²⁺ by bulk soil and the particle size of microaggregates

黄壤原土及各粒径微团聚体最大吸附量与有机质、游离氧化铁、CEC 呈极显著正相关(表 2),有机质含量越大,原土及微团聚体对 Cd²⁺的吸附量越高,这与许春雪对北京近郊区土壤对镉的吸附特征的研究结果一致,吸附量的排列特征与有机质含量密切相

关。游离氧化铁等氧化物同样对重金属离子的吸附解吸具有重要影响,品质非品质氧化物吸持 Cd²⁺的能力很强,氧化物含量越高,对 Cd²⁺的吸附量越大^[21]。CEC 的高低反映土壤胶体表面负电荷量的多少,CEC 越大,净负电荷越多,通过静电作用吸附的 Cd²⁺就越多。

表 2 最大吸附量与有机质、游离氧化铁、阳离子交换量拟合方程及相关性分析

Table 2 Fitted equation and correlation analysis among maximum adsorbance and SOM, Fed, CEC

土壤 Soil	拟合方程 Fitted equation	相关性 correlation
茶园 X _m 与 SOM	y = 0.017 9x + 0.464 5	R ² = 0.995**
茶园 X _m 与 Fed	y = 0.008 5x - 2.243 1	R ² = 0.991**
茶园 X _m 与 CEC	y = 0.016 2x - 12.872	R ² = 0.998**
水田 X _m 与 SOM	y = 0.016 8x + 1.549 6	R ² = 0.997**
水田 X _m 与 Fed	y = 0.006 7x - 2.500 8	R ² = 0.987**
水田 X _m 与 CEC	y = 0.008 3x - 6.511	R ² = 0.989**
林地 X _m 与 SOM	y = 0.024 5x - 0.337 6	R ² = 0.999**
林地 X _m 与 Fed	y = 0.011 3x - 6.122 6	R ² = 0.991**
林地 X _m 与 CEC	y = 0.014 3x - 14.822	R ² = 0.989**
旱地 X _m 与 SOM	y = 0.018 8x + 3.340 7	R ² = 0.986**
旱地 X _m 与 Fed	y = 0.010 1x - 3.250 8	R ² = 0.993**
旱地 X _m 与 CEC	y = 0.019 7x - 14.365	R ² = 0.995**

注:** 表示在 1%水平下差异显著。
Note:** denote significant different at 1% level.

从黄壤原土及各粒径微团聚体对 Cd²⁺等温吸附的拟合情况来看,Freundlich 方程拟合效果最佳,达到极显著水平(R²=0.960~0.996)。Langmuir 方程拟合效果个别未达到显著水平,X_m 值不能全部作为原土及微团聚体的最大吸附量。不同土地利用方式的黄壤对 Cd²⁺的吸附能力不同,Langmuir 方程 K 值能用于说明微团聚体吸附 Cd²⁺的能力,K 值越大越易吸附。4 种粒径微团聚体中均以最小粒径 (<0.002 mm)K 值最大,林地黄壤最为突出,说明在本研究中林地黄壤对 Cd²⁺的吸附能力最强(表 3)。

Freundlich 方程中 n 值表示吸附等温线的线性程度,n=1 时,表示微团聚体对 Cd²⁺的吸附量与 Cd²⁺初始浓度呈线性相关。水田黄壤 0.25~0.053 mm 和 0.053~0.002 mm、茶园黄壤 0.25~0.053 mm 和林地黄壤 0.25~0.053 mm 颗粒组 n 接近于 1,Cd²⁺吸附量与 Cd²⁺初始浓度接近于线性正相关;其余粒径微团聚体 n 值不接近于 1,Cd²⁺吸附量与 Cd²⁺初始浓度呈非线性正

表 3 原土及微团聚体颗粒组对 Cd²⁺吸附等温方程拟合参数
Table 3 Parameters of isothermal adsorption of Cd²⁺ by bulk soil and microaggregates

土地利用类型 Land use type	粒径 Particle size	Langmuir 方程 Langmuir equation			Freundlich 方程 Freundlich equation			Temkin 方程 Temkin equation		
		X_m	K	R^2	K	n	R^2	B	A	R^2
茶园 Tea garden	2~0.25	3 333.33	0.012 2	0.991**	75.25	1.405 3	0.992**	1 464.20	-1 173.00	0.968**
	0.25~0.053	2 500.00	0.003 9	0.954**	15.20	1.199 0	0.991**	827.82	-936.96	0.964**
	0.053~0.002	2 500.00	0.008 0	0.982**	36.51	1.335 5	0.985**	1 076.20	-1 049.20	0.977**
	<0.002	3 333.33	0.030 0	0.984**	194.67	1.698 7	0.990**	1 528.70	-673.81	0.969**
	原土	3 333.33	0.006 9	0.988**	39.85	1.298 4	0.991**	1 249.50	-1 202.80	0.968**
水田 Paddy fields	2~0.25	5 000.00	0.015 2	0.923**	104.18	1.242 1	0.984**	2 198.50	-1 470.70	0.955**
	0.25~0.053	5 000.00	0.002 9	0.683ns	17.95	1.107 5	0.983**	1 225.70	-1 353.30	0.964**
	0.053~0.002	5 000.00	0.003 1	0.851**	21.86	1.160 0	0.987**	1 203.90	-1 296.80	0.960**
	<0.002	5 000.00	0.027 8	0.945**	220.19	1.503 8	0.987**	1 973.70	-750.43	0.939**
	原土	5 000.00	0.008 2	0.896**	58.84	1.218 2	0.981**	1 829.20	-1 561.80	0.965**
林地 Woodland	2~0.25	3 333.33	0.012 2	0.892**	68.63	1.335 5	0.978**	1 574.90	-1 292.20	0.933**
	0.25~0.053	3 333.33	0.004 1	0.780*	19.40	1.159 8	0.986**	1 115.80	-1 226.00	0.943**
	0.053~0.002	5 000.00	0.004 9	0.823**	36.49	1.209 9	0.981**	1 452.30	-1 417.50	0.940**
	<0.002	3 333.33	0.166 7	0.965**	645.65	2.314 8	0.960**	1 397.50	563.14	0.941**
	原土	5 000.00	0.005 5	0.855**	42.78	1.246 9	0.981**	1 462.10	-1 377.40	0.939**
旱地 Dry land	2~0.25	2 500.00	0.017 2	0.985**	90.26	1.535 2	0.992**	1 303.80	-969.77	0.968**
	0.25~0.053	1 666.67	0.008 3	0.988**	29.65	1.421 9	0.990**	765.07	-770.50	0.974**
	0.053~0.002	1 666.67	0.010 9	0.987**	47.61	1.604 9	0.996**	761.55	-685.94	0.972**
	<0.002	2 500.00	0.028 0	0.980**	163.49	1.806 0	0.996**	1 248.20	-635.78	0.965**
	原土	1 666.67	0.014 5	0.977**	61.72	1.632 1	0.992**	875.70	-735.73	0.965**

注:* 和 ** 分别表示 5%和 1%水平上差异显著,ns 表示检验不显著。
Note: *and** denote significant different at 5% and 1% level,ns denote not significant.

相关。一般认为,当 $n<0.5$ 时,基质难以被吸附;在 1~5 之间则易于被吸附。本研究中 n 均大于 1,这与微团聚体中游离氧化铁含量密切相关。Freundlich 方程平衡常数 K 值大小代表微团聚体与 Cd²⁺结合强度的强弱。黄壤原土及各粒径微团聚体 K 值递减规律为:(<0.002 mm) $>2\sim0.25$ mm $>$ 原土 $>0.053\sim0.002$ mm $>0.25\sim0.053$ mm,与有机质、游离氧化铁和 CEC 呈极显著正相关 ($R^2=0.818\ 2\sim0.941\ 6$),这与 Tapan Adhikari 和 Singh 对印度五大农业生态区域土壤的研究相同^[22]。

分布系数 K_d 值(吸附平衡时微团聚体对 Cd²⁺的吸附量与溶液中 Cd²⁺浓度的比值)表示微团聚体对 Cd²⁺的吸附固定程度^[23]。由图 2 可知, K_d 与平衡常数 K 、吸附量 X 变化趋势一致,均以 <0.002 mm 粒径最大,说明 <0.002 mm 粒径微团聚体吸附容量越大,吸附强度越大,吸附固定程度越高。 K_d 值与 Cd²⁺初始浓度呈曲线负相关,随 Cd²⁺初始浓度增加,原土及各粒径微团聚体对 Cd²⁺吸附量逐渐增大,剩余吸附潜力逐渐减小,对 Cd²⁺的固定程度减弱, K_d 值下降。黄壤微团聚体均以 <0.002 mm 粒径微团聚体 K_d 最大,下降幅度

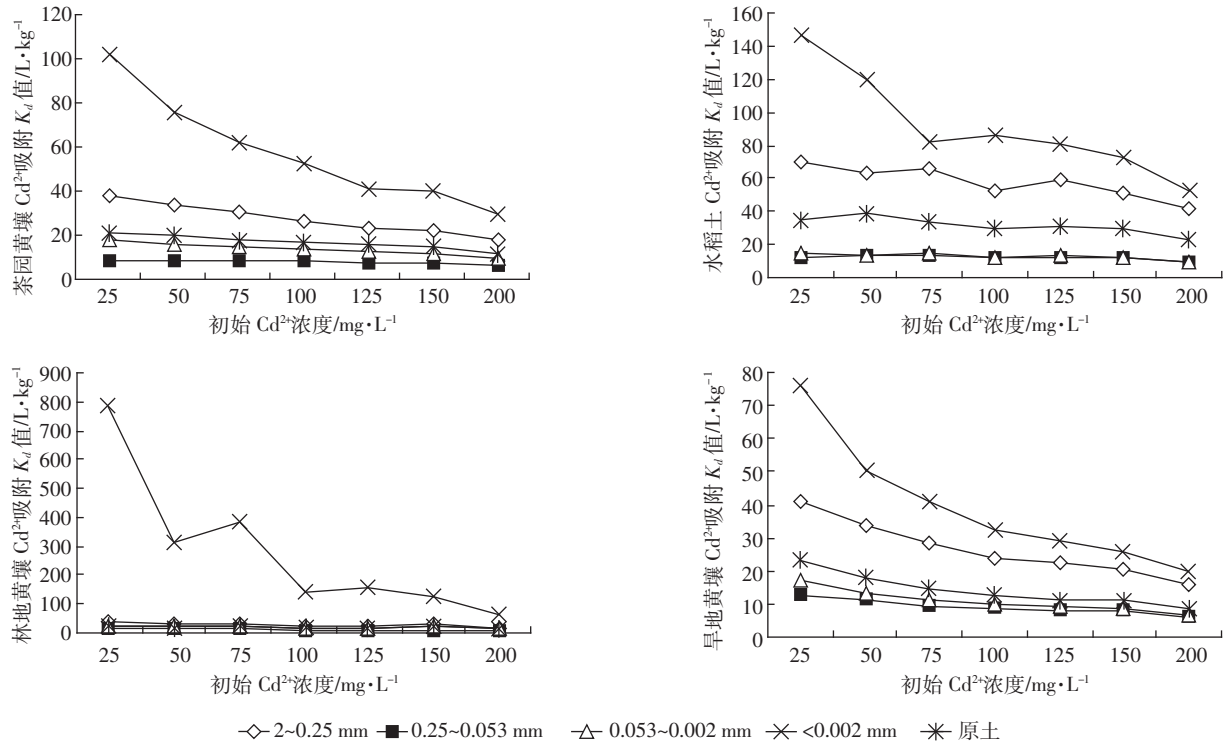
最大,林地黄壤尤为突出, <0.002 mm 粒径微团聚体吸附固定程度远远大于原土和其他粒径微团聚体,在 Cd²⁺初始浓度为 25 mol·L⁻¹ 时 K_d 值达到 779.36 L·kg⁻¹,这是由于其有机质和游离氧化铁含量最高所致。

2.2 土壤组分对原土及微团聚体吸附 Cd²⁺的影响

2.2.1 有机质对原土及微团聚体吸附 Cd²⁺的影响

有机质在土壤肥力、环境保护等方面起着重要作用,是土壤重要组成成分之一。有机质含有羧基、酚羟基等多种功能基团,可通过络合作用吸附大量 Cd²⁺,是决定土壤吸附 Cd²⁺最重要的因素,对于缓解土壤镉污染有极其重要的作用。一般认为,用双氧水去除的有机质为易氧化态有机质,因微团聚体粒径不同、有机质存在的形态及其比例不同导致各土样中有机质的去除率不同,本研究中有有机质去除率介于69.59%~90.4%。

去除有机质后,原土及微团聚体对 Cd²⁺吸附量随 Cd²⁺初始浓度增大而增大,吸附量仍以 <0.002 mm 粒径微团聚体最大,大小关系为:(<0.002 mm) $>2\sim0.25$ mm $>$ 原土 $>0.053\sim0.002$ mm $>0.25\sim0.053$ mm,递减规律

图2 等温吸附曲线 K_d 值与初始 Cd^{2+} 质量浓度的关系Figure 2 Relationship between K_d and initial concentration of Cd^{2+}

与去除有机质前一致。以原土和最小粒径(<0.002 mm)微团聚体最大吸附量计,4种土地利用方式大小关系均为:林地>水田>茶园>旱地。去除有机质后,黄壤原土及微团聚体均以 <0.002 mm粒径微团聚体吸附量最大,这可能是由于尚未去除游离氧化铁,吸附量与游离氧化铁分布规律一致。同时,有机质去除不够充分,原土及微团聚体仍能吸附一定量的 Cd^{2+} 。

黄壤原土及各粒径微团聚体最大吸附量大幅下降,以最小粒径(<0.002 mm)减少量最大(图3)。吸附减少量随 Cd^{2+} 初始浓度增大而增大。4种土地利用方式中水田和林地黄壤吸附量减少较多,茶园黄壤次之,旱地黄壤吸附减少量最小。 Cd^{2+} 最大吸附减少量与有机质去除量呈极显著正相关(图4)。土壤有机质主要是通过改变土壤表面负电荷数量以及与镉离子发生不同的化学反应而起作用。去除有机质后,土壤表面负电荷数量减少,交换吸附的 Cd^{2+} 量降低,而 Cd^{2+} 络合吸附及未知吸附的亲合力减小,吸附强度降低。

有机质对 Cd^{2+} 的吸附贡献率均随 Cd^{2+} 初始浓度增大而增大,分布规律基本相同。林地、茶园、旱地黄壤中有机质的贡献率按以下次序递减:(<0.002 mm)>2~0.25 mm>原土>0.053~0.002 mm>0.25~0.053 mm,茶

园 <0.002 mm粒径有机质贡献率最高为101.44%;水田有机质的贡献率按以下次序递减:2~0.25 mm>(<0.002 mm)>原土>0.053~0.002 mm>0.25~0.053 mm,水田2~0.25 mm粒径贡献率达到113.12%。4种土地利用方式的黄壤中有机质对吸附量的平均贡献率分别为:茶园52.76%、水田64.76%、林地53.02%、旱地57.73%。水田原土及各粒径微团聚体有机质含量普遍较高,贡献率较大;旱地游离氧化铁相对含量较低,有机质对其吸附量的影响得以凸显,因而贡献率略大。整体规律表现为:有机质含量越高,贡献率越大。

去除有机质后,Freundlich方程拟合效果最佳,达到极显著水平($R^2=0.990\sim0.998$),Langmuir方程拟合效果次之。除林地黄壤2~0.25 mm粒径微团聚体外,Freundlich方程中 n 值均不接近于1, Cd^{2+} 吸附量与 Cd^{2+} 初始浓度间呈非线性正相关。Freundlich方程 n 值可以作为土壤对 Cd^{2+} 吸附作用的强度指标, n 值愈小,则表示土壤对重金属离子吸附作用力愈大^[24]。去除有机质后, n 值上升,平均增量分别为:茶园0.2958,水田0.3132,林地0.1025,旱地0.2126。原土及微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附作用力下降,有机质含量较高的水田黄壤最为突出。根据Alloway的研究,Freundlich方程平衡常数 K 值越大意味着重金属通

过吸附反应被固相保持的就越多, K 值越小说明大部分重金属离子存在于土壤溶液中^[25]。去除有机质后, K 值均出现一定程度下降,以林地黄壤 <0.002 mm 下降

最明显。去除有机质后,有机质所含羧基、酚羟基等功能基团上的络合吸附点位失去,专性吸附 Cd^{2+} 的能力减弱。微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附容量变小,与实际吸附

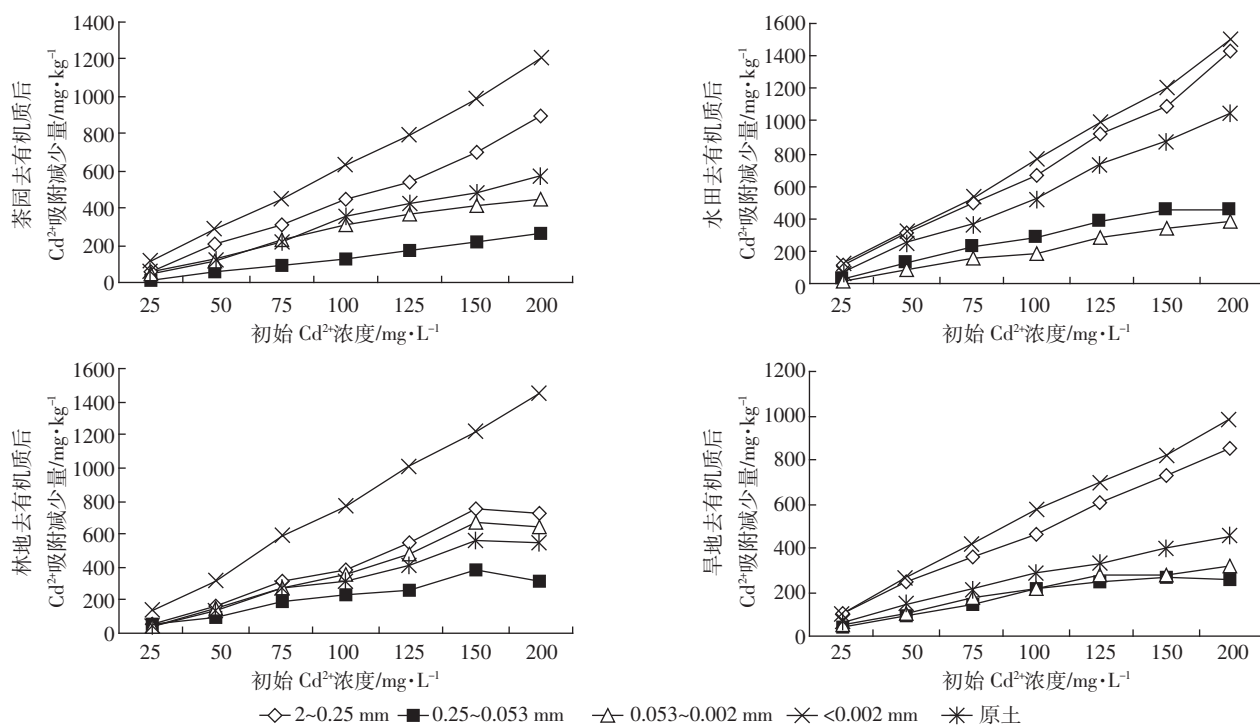


图 3 原土及各粒径微团聚体去除有机质后对 Cd^{2+} 吸附减少量

Figure 3 Adsorption reduction of Cd^{2+} by bulk soil and microaggregates after removing OM

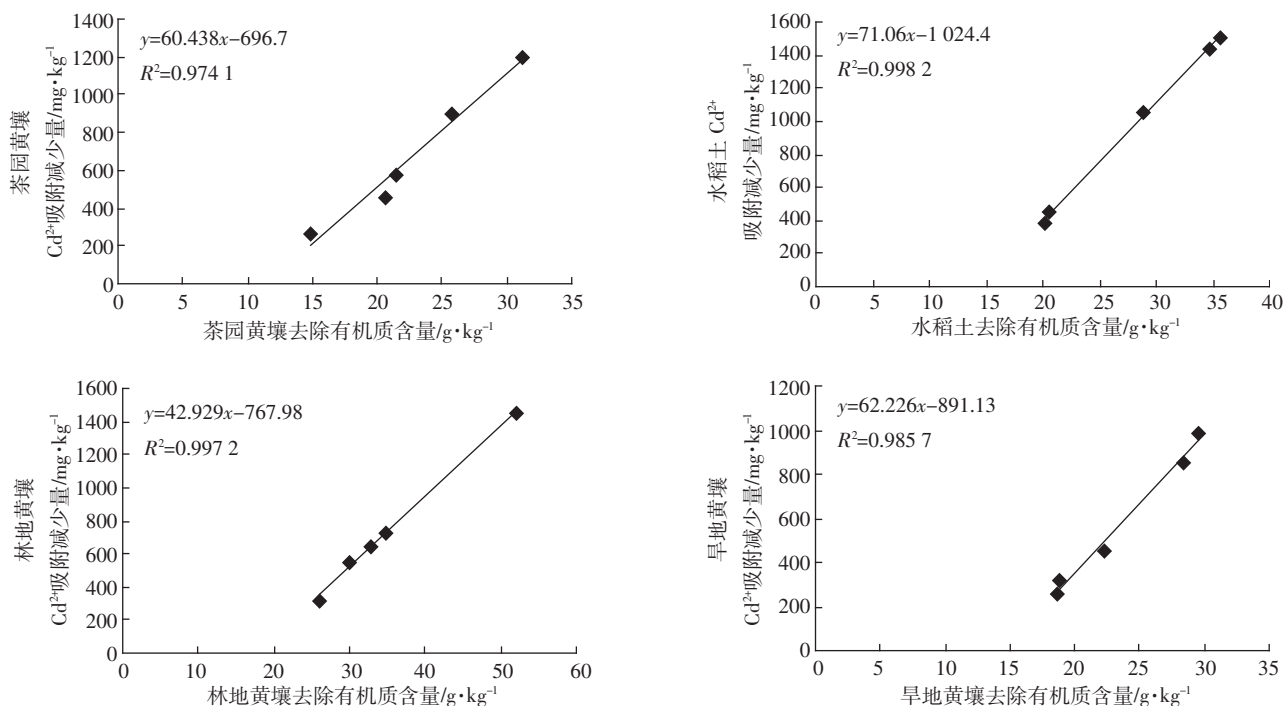


图 4 原土及各粒径微团聚体对 Cd^{2+} 吸附减少量与有机质去除量的相关性

Figure 4 Correlation between adsorption reduction of Cd^{2+} by bulk soil and microaggregates and removal of OM

量变化规律基本一致。

2.2.2 游离氧化铁对原土及微团聚体吸附 Cd^{2+} 的影响

去除游离氧化铁后,黄壤原土及各粒径微团聚体对 Cd^{2+} 吸附量随 Cd^{2+} 初始浓度增大而增大,吸附量明显减小,按以下次序递减: ($<0.002\text{ mm}$) $>2\sim0.25\text{ mm}$ $>$ 原土 $>0.053\sim0.002\text{ mm}$ $>0.25\sim0.053\text{ mm}$ 。以 $<0.002\text{ mm}$ 最大吸附量计,4种土地利用方式的大小关系为:林地 $>$ 水田 $>$ 茶园 $>$ 旱地;以原土最大吸附量计,4种土地利用方式大小关系为:水田 $>$ 林地 $>$ 茶园 $>$ 旱地。去除游离氧化铁后,络合吸附点位减少,吸附总量明显降低。吸附减少量的递变规律与去除有机质时相似,在高浓度时吸附量显著减少。

游离氧化铁是 Cd^{2+} 的络合吸附剂,游离氧化铁含量高的颗粒组能够表现出对 Cd^{2+} 较强的络合吸附作用。去除游离氧化铁后,可供络合吸附的点位减少,以络合方式吸附 Cd^{2+} 含量随之减少,吸附量明显降低,有机质和 CEC 成为影响微团聚体吸附 Cd^{2+} 的主要因素。吸附减少量变化规律与去除有机质时相似,在高浓度时吸附量显著减少,最大吸附减少量与游离氧化铁去除量呈极显著正相关(图5)。

去除游离氧化铁后, Cd^{2+} 等温吸附仍以 Freundlich 方程拟合效果最佳,达到极显著水平 ($R^2=0.984\sim0.997$)。黄壤原土及微团聚体中 Cd^{2+} 吸附量与 Cd^{2+} 初始浓度呈非线性相关。 n 值增大,以水田黄壤上升最多,水田黄壤吸附 Cd^{2+} 的作用力下降较为明显。平衡常数 K 值均下降,微团聚体与 Cd^{2+} 的结合强度减弱,络合吸附能力下降。吸附容量变小,与实际吸附量变化一致。

2.3 原土及微团聚体对 Cd^{2+} 的解吸特性

土壤对 Cd^{2+} 的吸附方式包括交换吸附、络合吸附及其他未知吸附方式,交换吸附是指土壤吸附离子主要依靠土壤胶体表面静电发挥作用,所吸附的离子可以被 NH_4OAC 溶液交换;络合吸附主要通过络合作用完成,经 EDTA 解络作用才可以被解吸;EDTA 不能解吸部分为其他未知吸附。络合吸附和未知吸附往往被认定为专性吸附,所固定的 Cd^{2+} 稳定性较强。

土壤中 Cd^{2+} 的解吸具有重要的生态意义,解吸量可表征在地下水、土壤生物和作物吸附 Cd^{2+} 的潜在风险。在 NH_4OAC 和 EDTA 两种解吸剂作用下,原土及微团聚体 Cd^{2+} 解吸量大小关系为: ($<0.002\text{ mm}$) $>2\sim0.25\text{ mm}$ $>$ 原土 $>0.053\sim0.002\text{ mm}$ $>0.25\sim0.053\text{ mm}$,解吸量随 Cd^{2+} 初始浓度和吸附量的增大而增大。 NH_4OAC 解吸量介于 $97.70\sim1\,856.77\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,EDTA 解吸量介于 $25.60\sim603.69\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,静电作用吸附的 Cd^{2+} 量远远

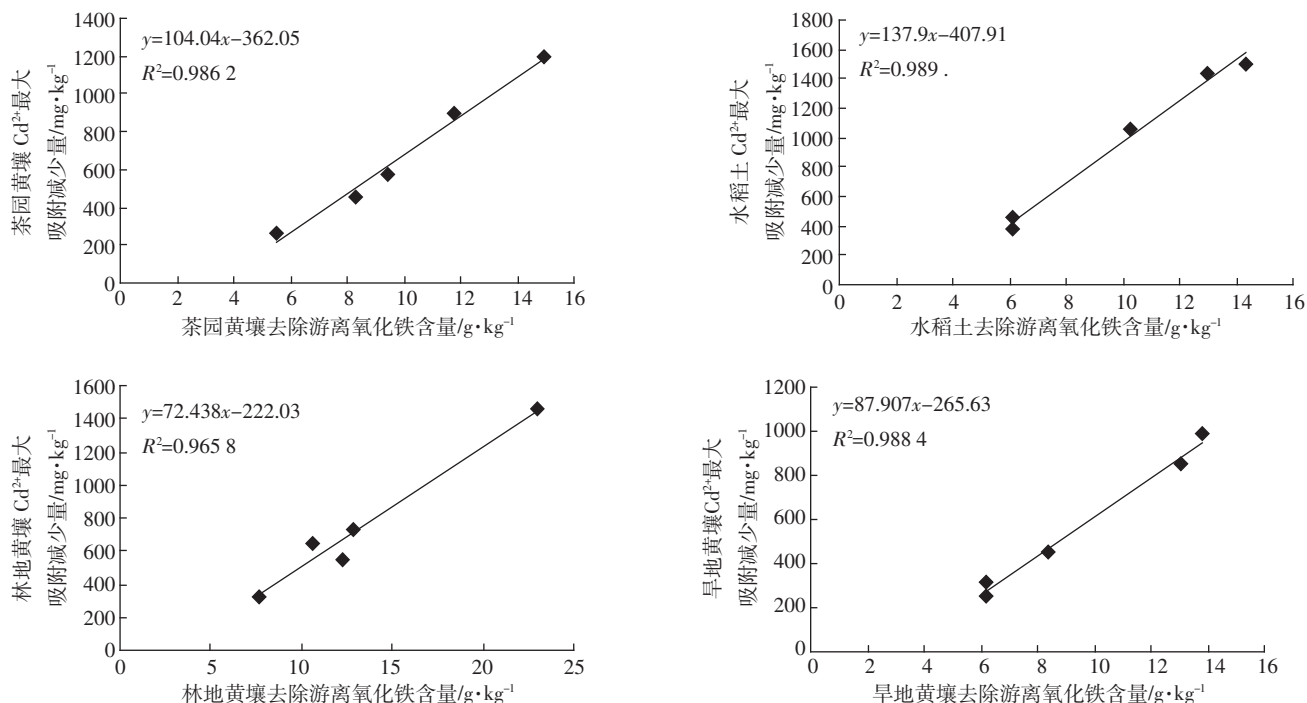
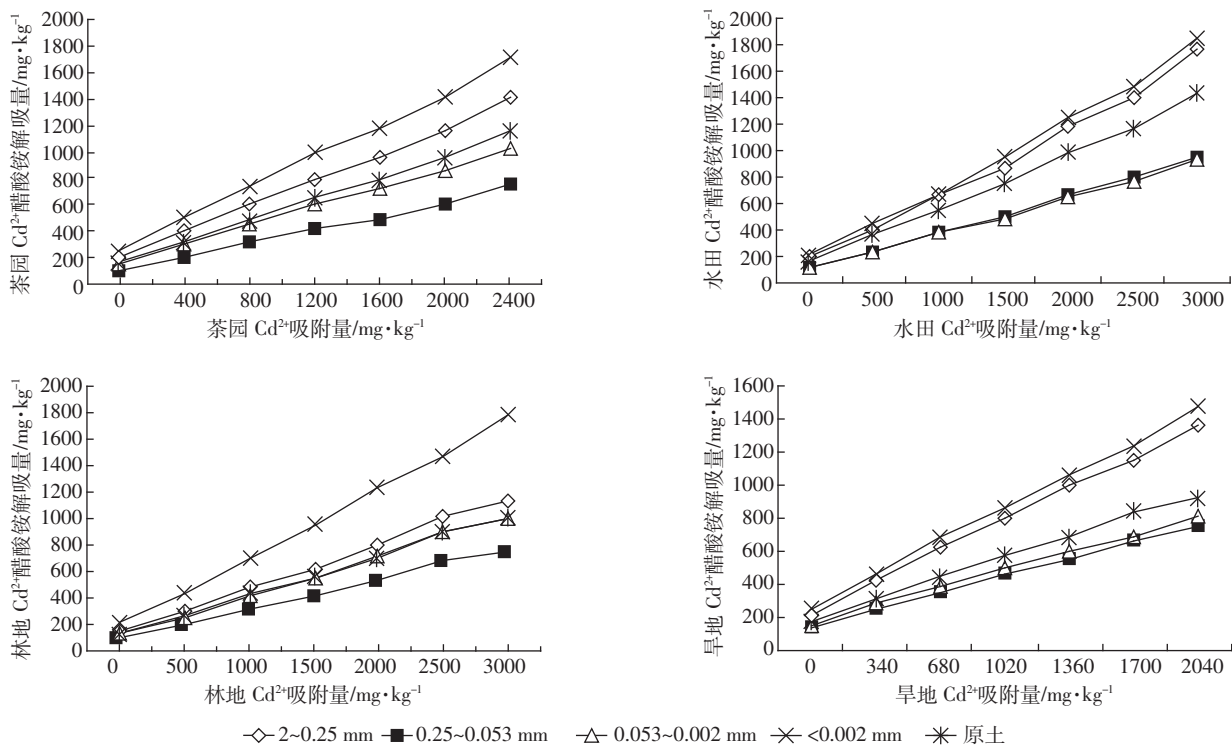
大于络合吸附的 Cd^{2+} 量。原吸附总量除去 NH_4OAC 、EDTA 两种解吸剂解吸出的 Cd^{2+} ,土壤中仍有相当部分 Cd^{2+} 以未知吸附方式固持在土壤中,以 $<0.002\text{ mm}$ 粒径最多,林地黄壤 $<0.002\text{ mm}$ 粒径微团聚体未知吸附的 Cd^{2+} 含量达到 $590.04\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (图6、图7)。

解吸率可作为吸附强度指标,用以说明重金属离子与胶体表面活性吸附点位结合的牢固程度,可衡量土壤对重金属离子的固持能力。本研究中, NH_4OAC 解吸率、EDTA 解吸率和非解吸率分别反映黄壤原土及微团聚体中 Cd^{2+} 达到饱和和吸附时交换吸附、络合吸附和未知吸附所占比重,其中络合吸附和未知吸附所固持的 Cd^{2+} 稳定性较高,选择性较强,可逆性较差,能有效缓解土壤镉污染。

原土及各粒径微团聚体中 Cd^{2+} 的 NH_4OAC 解吸率随原吸附 Cd^{2+} 初始浓度增大而增大,以最大解吸率计, NH_4OAC 解吸率大小关系为: $0.25\sim0.053\text{ mm}$ $>0.053\sim0.002\text{ mm}$ $>$ 原土 $>2\sim0.25\text{ mm}$ $>(<0.002\text{ mm})$ (表4),小粒径微团聚体($<0.002\text{ mm}$)交换吸附的 Cd^{2+} 比例较小,这主要是小粒径微团聚体粘粒相对含量较低,粘土矿物表面所带负电荷较少, Cd^{2+} 交换吸附作用较弱,这与朱宁研究棕壤微团聚体对 Cd^{2+} 吸附解吸的结果一致^[15]。 NH_4OAC 解吸率递变规律与有机质、游离氧化铁和 CEC 分布规律相反,土壤组分含量越高,专性吸附固定的 Cd^{2+} 越多, NH_4OAC 能解吸的 Cd^{2+} 就越少。

原土及微团聚体中 Cd^{2+} 的 EDTA 解吸率随 Cd^{2+} 初始浓度增大而减小,以最大解吸率计,EDTA 解吸率递减规律与 NH_4OAC 解吸率相反(表5),小粒径微团聚体有机质含量最高,所含羧基、酚羟基等官能团是 Cd^{2+} 络合吸附的主要载体。林地 $<0.002\text{ mm}$ 粒径微团聚体 EDTA 解吸率最高,达到 36.63%,可能是由于腐殖质中胡敏酸与富里酸所含的特征功能团较多,溶解度较低,络合吸附 Cd^{2+} 的能力强、稳定性更高。

原土及微团聚体均以交换吸附为主,络合吸附和未知吸附为辅。茶园黄壤交换吸附率达 61.69%~81.14%,络合吸附率仅为 5.77%~27.84%;水田黄壤交换吸附率达 49.73%~72.61%,络合吸附率仅为 10.62%~33.17%;林地黄壤交换吸附率达 44.23%~62.59%,络合吸附率为 14.60%~36.63%;旱地黄壤交换吸附率达 62.56%~80.90%,络合吸附率仅为 6.34%~25.84%。CEC 是影响重金属离子吸附解吸的直接因素,其他影响 Cd^{2+} 吸附解吸的因素是通过改变 CEC 来影响 Cd^{2+} 的吸附,CEC 的大小反映了土壤胶体负电

图 5 原土及微团聚体 Cd^{2+} 最大吸附减少量与游离氧化铁去除量的相关性Figure 5 Correlation between adsorption reduction of Cd^{2+} by bulk soil and microaggregates and removal of free iron oxide图 6 原土及微团聚体颗粒组 Cd^{2+} 醋酸铵解吸等温曲线Figure 6 NH_4OAc desorption isotherm of Cd^{2+} by bulk soil and microaggregates

荷量的多少,CEC 越高,负电荷量越多,静电作用吸附的 Cd^{2+} 就越多。本研究中黄壤原土及微团聚体 CEC 含量均较高,以静电作用吸附 Cd^{2+} 占绝对优势。

EDTA 不能解吸的 Cd^{2+} ,主要以未知吸附方式固定于土壤中,这部分难以被植物吸收利用,在一定程度上可以反映土壤固持 Cd^{2+} 能力的大小。林地和水田

黄壤非解吸率较高, 分别介于 14.00%~21.72%和 16.78%~25.14%; 茶园和旱地黄壤非解吸率次之, 分别介于 10.47%~16.37%和 11.60%~20.70%。这主要是因为林地和水田黄壤微团聚体中游离氧化铁的含量较高, 游离氧化铁具有许多单基、双基配合物, 在吸附过程中能提供一些基团供 Cd^{2+} 占用, 以专性吸附方式

固定 Cd^{2+} 。本研究中水田和林地黄壤对 Cd^{2+} 污染的缓解能力较强, 农业生产作物不会轻易受到巨大影响。反之, 茶园和旱地黄壤在 Cd^{2+} 污染的情况下会影响作物生产质量, 应采取相应防控措施, 如: 合理配合施用化肥、有机肥; 做好秸秆还田, 增大有机质含量; 疏松土壤等。

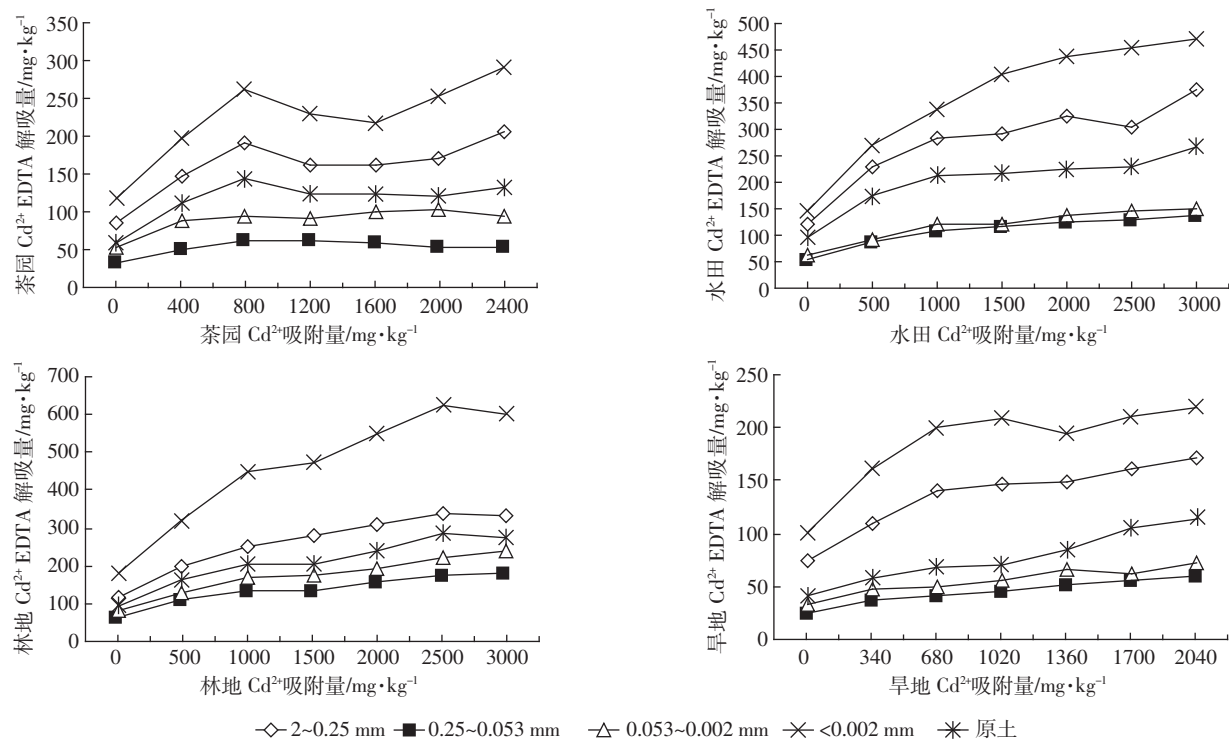


图 7 原土及微团聚体颗粒组 Cd^{2+} EDTA 解吸等温曲线
Figure 7 EDTA desorption isotherm of Cd^{2+} by bulk soil and microaggregates

表 4 原土及各粒径微团聚体中 Cd^{2+} 的 NH_4OAC 最大解吸率

Table 4 NH_4OAC desorption rate of Cd^{2+} by bulk soil and the particle size of microaggregates

土地利用类型 Land use type	Cd^{2+} 初始浓/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Initial concentration of Cd^{2+}	最大解吸率/% NH_4OAC desorption rate of Cd^{2+}				
		2~0.25 mm	0.25~0.053 mm	0.053~0.002 mm	<0.002 mm	原土
茶园 Tea garden	200	73.75	81.14	79.48	73.04	77.85
水田 Paddy fields	200	64.63	72.61	70.27	64.13	66.67
林地 Woodland	200	58.42	62.59	61.24	58.24	59.41
旱地 Dry land	200	75.45	80.90	79.59	74.12	77.86

表 5 原土及各粒径微团聚体 Cd^{2+} EDTA 最大解吸率

Table 5 EDTA desorption rate of Cd^{2+} by bulk soil and the particle size of microaggregates

土地利用类型 Land use type	Cd^{2+} 初始浓/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ Initial concentration of Cd^{2+}	最大解吸率/%EDTA desorption rate of Cd^{2+}				
		2~0.25 mm	0.25~0.053 mm	0.053~0.002 mm	<0.002 mm	原土
茶园 Tea garden	200	10.71	5.77	7.39	11.27	8.87
水田 Paddy fields	200	11.93	10.62	12.27	16.19	12.42
林地 Woodland	200	17.28	13.90	14.60	19.79	16.42
旱地 Dry land	200	10.61	6.34	7.02	17.07	9.68

2.4 土壤组分对原土及微团聚体解吸 Cd^{2+} 的影响

2.4.1 有机质对原土及微团聚体解吸 Cd^{2+} 的影响

去除有机质后,原土及微团聚体中 Cd^{2+} 的 NH_4OAC 解吸率明显增大。土壤有机质绝大部分有效点位与 Cd^{2+} 结合,形成难解吸的化合物。去除有机质后,土壤胶体表面阳离子交换点位凸显主导地位,黄壤更多以交换方式吸附 Cd^{2+} ,这种吸附态的 Cd^{2+} 吸附不牢固,可逆性较强,容易对环境造成污染。

去除有机质后,原土及微团聚体中 Cd^{2+} 的 EDTA 解吸率明显减小,络合吸附的 Cd^{2+} 占总吸附量的比例下降,吸附牢固程度明显降低。土壤有机质中的羧基、酚羟基、醇羟基、胺基等功能团可与 Cd^{2+} 形成内层或外层有机 Cd^{2+} 配合物,从而增强黄壤对 Cd^{2+} 的吸附。去除有机质后,土壤表面以无机胶体为主,吸附强度大大减弱,络合吸附的 Cd^{2+} 减少,因而 EDTA 解吸率大大降低。

去除有机质后,茶园与旱地黄壤非解吸率降低,林地与水田黄壤非解吸率增大。茶园与旱地黄壤有机质含量较低,去除率更高,专性吸附和未知吸附能力下降明显,非解吸率降低。林地和水田黄壤有机质含量较高,去除率略低,残留有机物较多,部分粘土矿物功能团重新展露释放,增加了部分 Cd^{2+} 的吸附。

根据离子吸附原理,土壤对重金属离子的吸附可分为非专性吸附和专性吸附。非专性吸附由静电引起的,土壤胶体电荷主要包括晶体结构产生的负电荷和界面功能基团反应产生的吸附质子电荷,胶体表面所带电荷越多,吸附亲和力越大,但被吸附的重金属离子可以进行交换,容易被解吸。专性吸附是通过水合作用、共价键和氢键作用吸附重金属离子并固定在土壤中,被吸附的重金属离子不易被解吸。

去除有机质后,原土和微团聚体中 Cd^{2+} 非专性吸附与吸附总量呈极显著正相关,专性吸附与吸附总量呈极显著负相关($R^2=0.884\sim0.985$)。黄壤专性吸附率分别达到:茶园 13.96%~21.96%,水田 25.18%~38.55%,林地 30.24%~47.90%,旱地 12.41%~27.57%,原土及各粒径微团聚体大小关系为:($<0.002\text{ mm}$) $>0.053\sim0.002\text{ mm}>$ 原土 $>2\sim0.25\text{ mm}>0.25\sim0.053\text{ mm}$,与游离氧化铁、CEC 分布规律一致(图 8)。

2.4.2 游离氧化铁对原土及微团聚体解吸 Cd^{2+} 的影响

土壤胶体表面具有多种吸附点位, Cd^{2+} 在不同吸附点位上的吸附机理各异。土壤可通过离子交换作用将 Cd^{2+} 吸附在土壤表面,吸附能力较弱稳定性较差, Cd^{2+} 极易解吸到土壤溶液中。土壤中游离氧化铁也存

在大量的羟基官能团,带有可变电荷, Cd^{2+} 可以与羟基中的 H^+ 进行交换,释放 H^+ ,并形成稳定的内层配合物吸附在土壤表面。因此,游离氧化铁也是土壤吸附 Cd^{2+} 的影响因素之一,具有一定程度的贡献率。

去除游离氧化铁后, NH_4OAC 解吸率明显增加, Cd^{2+} 交换吸附比例增加,稳定性差,可逆性强,不利于长期固定。EDTA 解吸率明显减小,以络合方式吸附的 Cd^{2+} 占总吸附量比例减小,微团聚体吸附 Cd^{2+} 的牢固程度降低。土壤胶体功能基团失去,吸附强度大大降低,有机质对黄壤吸附 Cd^{2+} 的影响得以凸显,黄壤中可溶性有机物质与 Cd^{2+} 更易形成可溶性的配合物,从而在一定程度上抑制微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附量。水田与林地黄壤的非解吸率增大,可能是 Cd^{2+} 与溶液中残余的柠檬酸盐作用形成 Ca^{2+} -柠檬酸盐复合体吸附于土壤颗粒表面, Cd^{2+} 与有机配合基团形成的复合体对土壤固体表面具有很强亲合力,更有利于 Cd^{2+} 吸附。

去除游离氧化铁后, Cd^{2+} 非专性吸附与吸附总量呈极显著正相关,专性吸附与吸附总量仍为极显著负相关($R^2=0.836\sim0.994$),专性吸附率分别为茶园 14.95%~28.61%,水田 26.95%~41.35%,林地 31.69%~50.77%,旱地 13.76%~21.58%,按以下次序递减:($<0.002\text{ mm}$) $>0.053\sim0.002\text{ mm}>$ 原土 $>2\sim0.25\text{ mm}>0.25\sim0.053\text{ mm}$,与有机质、CEC 分布规律一致(图 9)。

3 结论

(1)原土及微团聚体 Cd^{2+} 吸附量为($<0.002\text{ mm}$) $>2\sim0.25\text{ mm}>$ 原土 $>0.053\sim0.002\text{ mm}>0.25\sim0.053\text{ mm}$,与 Cd^{2+} 初始浓度呈非线性正相关,与有机质、游离氧化铁、CEC 呈极显著正相关。Freundlich 方程拟合最佳,达到极显著,平衡常数 K 与有机质、游离氧化铁、CEC 呈极显著正相关,分布系数 K_d 值与 Cd^{2+} 初始浓度呈曲线负相关,吸附容量与吸附量变化规律一致。加权吸附总量均小于原土吸附量,说明传统风干磨细人为破坏土粒结构,高估了土壤对 Cd^{2+} 固持能力。

(2)原土及微团聚体中 Cd^{2+} NH_4OAC 解吸量远远大于 EDTA 解吸量,以交换吸附为主,络合吸附和未知吸附为辅。 NH_4OAC 解吸率为 $0.25\sim0.053\text{ mm}>0.053\sim0.002\text{ mm}>$ 原土 $>2\sim0.25\text{ mm}>(<0.002\text{ mm})$,EDTA 解吸率反之。水田黄壤和林地黄壤非解吸率较高,未知吸附结合 Cd^{2+} 能力较强。

(3)去除土壤组分后,原土及微团聚体吸附量明显下降,吸附量和吸附减少量为($<0.002\text{ mm}$) $>2\sim0.25\text{ mm}>$ 原土 $>0.053\sim0.002\text{ mm}>0.25\sim0.053\text{ mm}$,吸附减少

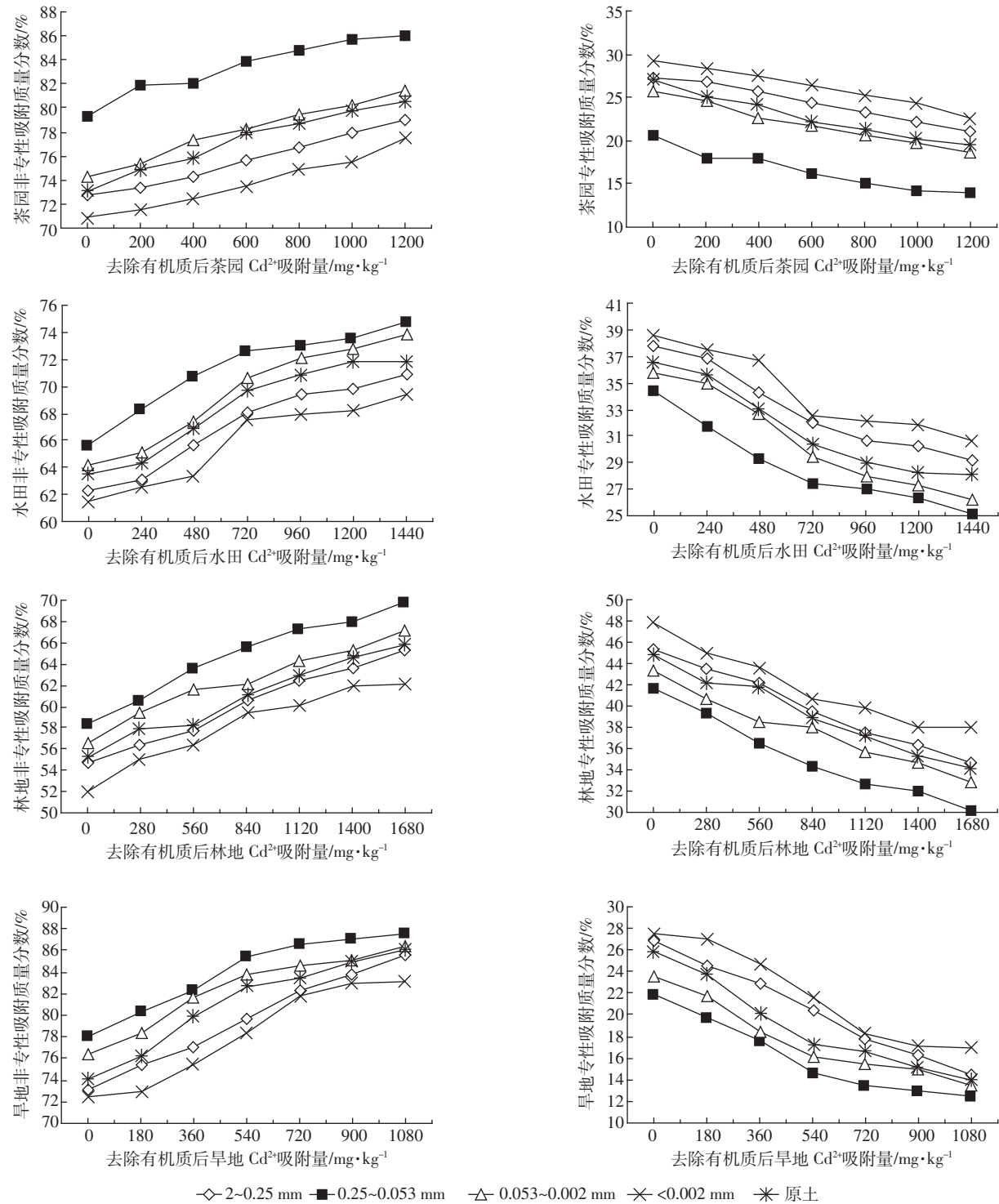


图 8 去除有机质后 Cd²⁺非专性吸附、专性吸附占总吸附量的比例

Figure 8 Proportion of non-specific adsorption and specific adsorption in total absorbance after removing OM

量与土壤组分去除量呈极显著正相关。NH₄OAC 解吸率明显增加,EDTA 解吸率明显减小。茶园与旱地非解吸率减小,林地与水田非解吸率增大。非专性吸附与吸附总量呈极显著正相关,专性吸附与吸附总量呈极显著负相关。

(4)Cd²⁺吸附量大小关系为林地黄壤>水田黄壤>茶园黄壤>旱地黄壤,吸附减少量和贡献率大小关系为去除有机质>去除游离氧化铁。去除组分后,非专性吸附率上升,专性吸附下降,增减关系为去除有机质>去除游离氧化铁,说明有机质是影响黄壤吸附Cd²⁺最

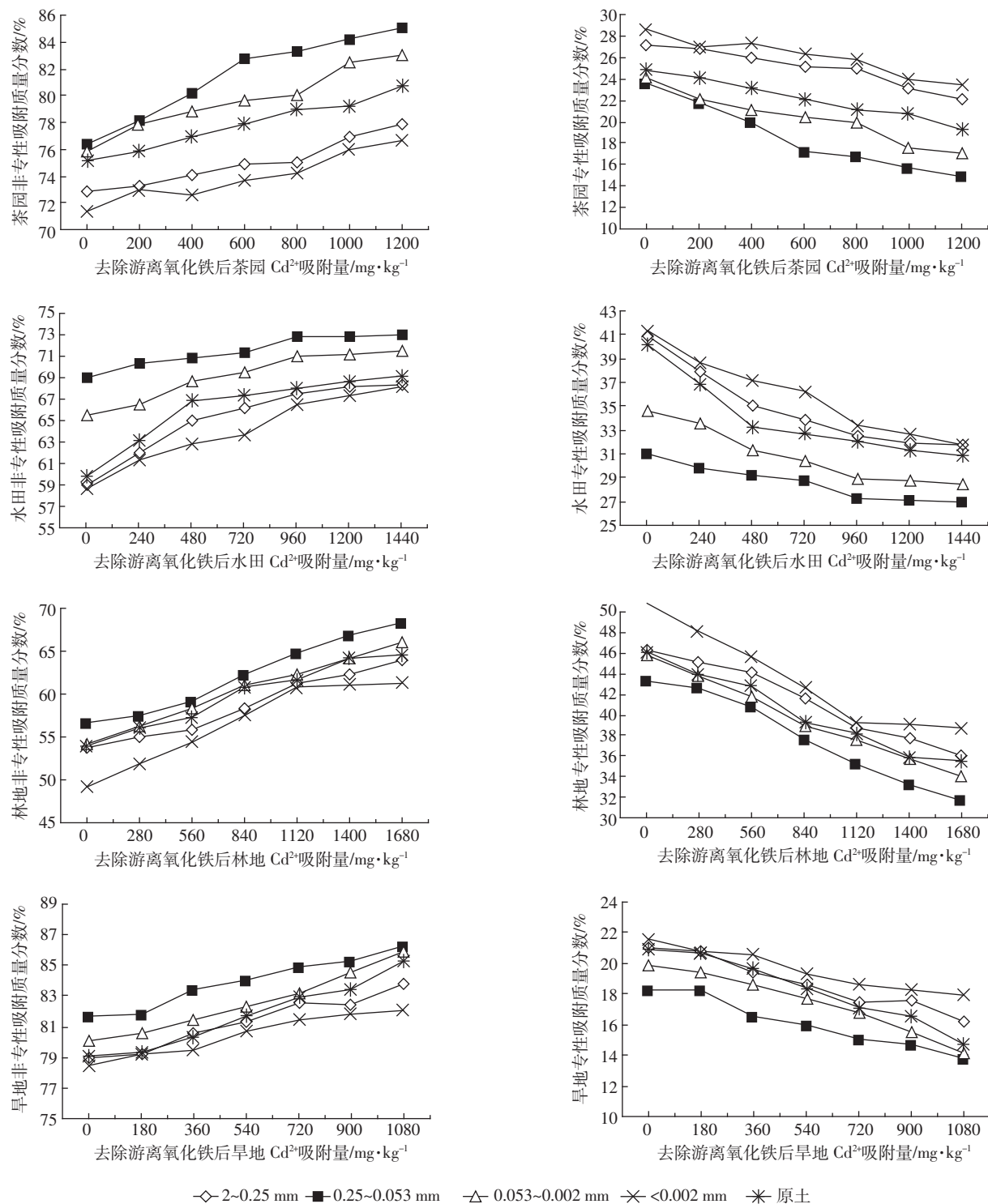
图 9 去除游离氧化铁后 Cd^{2+} 非专性吸附、专性吸附占总吸附量的比例

Figure 9 Proportion of non-specific adsorption and specific adsorption in total adsorbance after removing free iron oxide

主要的因素,游离氧化铁为次要因素。

参考文献:

- [1] Schulten H R, Leinweber P. New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure[J]. *Biol-*

ogy Fertilize Soil, 2000, 30:399-432.

- [2] Karin Ljung, Olle Selinus, Erasmus Otabbong, et al. Metal and arsenic distribution in soil particle sizes relevant to soil ingestion by children[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21:1613-1624.
- [3] Asci Y, Nubas M, Sag Asikel Y. A comparative study for the sorption of $\text{Cd}(\text{II})$ by soils with different clay contents and mineralogy and the re-

- covery of Cd(II) using rhamnolipid biosurfactant[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 7465:1-11.
- [4] 王芳, 李恋卿, 董长勋, 等. 黄泥土和乌栅中不同粒径微团聚体对 Cu^{2+} 的吸附与解吸[J]. 环境化学, 2007(2):135-140.
- WANG F, LI L Q, DONG C X, et al. Sorption and desorption of Cu^{2+} by size fractions of microaggregates from two paddy soils [J]. *Environmental Chemistry*, 2007(2):135-140.
- [5] 胡宁静, 骆永明, 宋静. 长江三角洲地区典型土壤对镉的吸附及其与有机质、pH 和温度的关系[J]. 土壤学报, 2007, 44(3):437-443.
- HU N J, LUO Y M, SONG J. Influence of soil organic matter, pH and temperature on Cd sorption by four soils from Yangtze River delta[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2007, 44(3):437-443.
- [6] 张磊, 宋凤斌, 崔良, 等. 根际效应下镉在土壤中的吸附与解吸[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(4):1427-1431.
- ZHANG L, SONG F B, CUI L, et al. Adsorption and desorption of cadmium in soil with rhizosphere effects[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(4):1427-1431.
- [7] 陈怀满. 土壤对镉的吸附与解吸 I. 土壤组分对镉的吸附和解吸的影响[J]. 土壤学报, 1988, 25(1):66-74.
- CHEN H M. Adsorption and desorption of cadmium in soils I. The influence of soil components on Cd adsorption and desorption[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1988, 25(1):66-74.
- [8] 王维君, 邵宗臣, 何群. 红壤粘粒对 Co、Cu、Pb 和 Zn 吸附亲和力的研究[J]. 土壤学报, 1995, 2(2):167-178.
- WANG W J, SHAO Z C, HE Q. Study on adsorption affinities of Co, Cu, Pb and Zn for different red soil clays[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 1995, 2(2):167-178.
- [9] 谭长银, 岳振华, 罗槐林, 等. 菜园土对铅的吸持解吸特性研究[J]. 水土保持学报, 2000, 14(2):88-91.
- TAN C Y, YUE Z H, LUO H L, et al. Study on adsorption and desorption of lead in several garden soils[J]. *Journal of Soil Water Conservation*, 2000, 14(2):88-91.
- [10] 王芳, 李恋卿, 潘根兴. 黄泥土不同粒径微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附与解吸研究[J]. 环境科学, 2006(3):590-593.
- WANG F, LI L Q, PAN G X. Sorption and desorption of Cd^{2+} by size fractions of microaggregates from a paddy soil[J]. *Environmental Science*, 2006, (3):590-593.
- [11] 洪舒蔓, 夏建国, 张世熔, 等. 名山河流域水稻土组分对微团聚体吸附-解吸铜的影响[J]. 环境科学学报, 2010(3):1820-1828.
- HONG S M, XIA J G, ZHANG S R, et al. Effect of paddy soil components on adsorption and desorption of copper by microaggregates in paddy soil from the Mingshan river[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2010(3):1820-1828.
- [12] 鲁如坤. 土壤农业化学分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1998.
- Lu R K, ed. The analysis methods of soil agriculture chemistry [M]. Beijing: China Agriculture Press, 1998.
- [13] Six J, Elliott E T, Paustian K, et al. Aggregation and soil organic matter accumulation in cultivated and native grassland soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1998, 62:1367-1377.
- [14] 李朝丽, 周立祥. 黄棕壤不同粒级组分对镉的吸附动力学与热力学研究[J]. 环境科学, 2008, 29(5):1406-1411.
- LI C L, ZHOU L X. Kinetics and thermodynamics of Cd(II) adsorption onto particle-sized fractions of yellow-brown soil[J]. *Environmental Science*, 2008, 29(5):1406-1411.
- [15] 朱宁, 娄翼来, 颜丽, 等. 棕壤及其各粒级微团聚体对 Cd^{2+} 的吸附解吸特性[J]. 辽宁工程技术大学学报(自然科学版), 2010(1):155-158.
- ZHU N, LOU Y L, YAN L, et al. Characteristics of adsorption-desorption of Cd^{2+} by brown earth and microaggregates extracted from it [J]. *Journal of Liaoning Technical University(Natural Science)*, 2010(1):155-158.
- [16] 董长勋, 李恋卿, 王芳, 等. 模拟酸化下水稻土微团聚体 Cu^{2+} 吸附与解吸的影响[J]. 生态环境, 2006(6):1192-1196.
- DONG C X, LI L Q, WANG F, et al. Effect of simulated acidification on the adsorption and desorption of Cu^{2+} by size fractions of microaggregates of paddy soils[J]. *Ecology and Environment*, 2006(6):1192-1196.
- [17] Karathanasis A D. Subsurface migration of copper and zinc mediated by soil colloids [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1999, 63(7-8):830-838.
- [18] Karathanasis A D, Johnson D M. Subsurface transport of Cd, Cr, and Mo mediated by biosolid colloids[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 354(2-3):157-169.
- [19] 李永华, 杨林生, 李海蓉. 湘黔汞矿区土壤汞的化学形态及污染特征[J]. 环境科学, 2007, 28(3):654-658.
- LI Y H, YANG L S, LI H R. Chemical speciation and pollution characteristics of soil mercury in mercury deposit area of western hunan-eastern Guizhou province[J]. *Environmental Chemistry*, 2007, 28(3):654-658.
- [20] Bolton K A, Evans L J. Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils[J]. *Canadian Journal of Soil Science*, 1996, 76:183-189.
- [21] Agbenin J O, Olojo L A. Competitive adsorption of copper and zinc by a B-horizon of a savanna alfisol as affected by pH and selective removal of hydrous oxides and organic matter[J]. *Geoderma*, 2004, 119:85-95.
- [22] Tapan A, Singh M V. Cadmium sorption characteristics of major soils of India in relation to soil properties[J]. *J Indian Soc Soil Sci*, 2000, 48(4):757-762.
- [23] Covelo E F, Vega F A, Andrade M L. Sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn by a fibric histosol and its organo-mineral fraction [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 159:342-347.
- [24] 焦文涛, 蒋新, 余贵芬, 等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 环境化学, 2005, 24(5):545-549.
- JIAO W T, JIANG X, YU G F, et al. Effects of organic matter on cadmium adsorption-desorption in three soils[J]. *Environmental Chemistry*, 2005, 24(5):545-549.
- [25] Alloway B J. Heavy metal in soils[M]. London: Blackie Academic & Professional, 1995.