

麻砂泥田与鳝泥田土壤团聚体分布 特征及其对镉吸附与形态的影响

贺汝婧^{1,2}, 龙坚^{1,2}, 范海津^{1,2}, 肖子曼^{1,2}, 张坤^{1,2},
侯颖珊^{1,2}, 侯红波^{1,2}, 彭佩钦^{1,2}

(1.中南林业科技大学环境科学与工程学院,长沙 410004; 2.稻米品质安全控制湖南省工程实验室,长沙 410004)

摘要: [目的] 为揭示土壤各粒级团聚体组分理化性质及其对镉(Cd)赋存形态的影响机制,研究典型水稻土团聚体分布特征及不同粒径团聚体对Cd环境行为的影响。[方法] 选取Cd污染水稻土麻砂泥田(花岗岩发育)与鳝泥田(板页岩发育),通过湿筛法将土壤团聚体分为4个粒级:大团聚体(2~8 mm)、中间团聚体(0.25~2 mm)、微团聚体(0.053~0.25 mm)和粉黏粒(<0.053 mm),分析不同粒径团聚体去除有机质与游离态氧化铁对Cd的吸附作用。[结果] 2种土壤均以大团聚体为主,鳝泥田团聚体结构较麻砂泥田稳定,其平均重量直径(MWD)和几何平均直径(GMD)均高于麻砂泥田。麻砂泥田中间团聚体占比较高,结构疏松,稳定性差,主要受母质中有机质和游离氧化铁质量分数偏低影响。随着粒径减小,团聚体有机质、游离氧化铁及阳离子交换量均显著升高。团聚体对外源Cd吸附能力均随粒径减小而增强,粉黏粒对Cd的吸附能力最强;去除有机质后团聚体对Cd吸附能力显著下降,而去除游离氧化铁下降幅度较小。[结论] 不同土壤类型引起的团聚体组分和结构稳定性差异,将显著影响其对Cd的吸附及赋存形态,所得结果为揭示稻田重金属污染演变规律及制定修复策略提供科学依据。

关键词:水稻土; 团聚体; Cd形态; 吸附

中图分类号:X53 文献标识码:A

Distribution Characteristics of Aggregates in Granitic Sandy Soil and Eel Clayey Soil and Their Effects on Cadmium Adsorption and Speciation

HE Rujing^{1,2}, LONG Jian^{1,2}, FAN Haijin^{1,2}, XIAO Ziman^{1,2}, ZHANG Kun^{1,2},
HOU Yingshan^{1,2}, HOU Hongbo^{1,2}, PENG Peiqin^{1,2}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Central South University of Forestry and Technology, Changsha 410004, China;

2. Hunan Engineering Laboratory for Rice Quality and Safety Control, Changsha 410004, China)

Abstract: [Objective] To reveal the physicochemical properties of soil aggregates at different particle sizes and their influence mechanisms on cadmium (Cd) speciation, this study investigates the distribution characteristics of aggregates in typical paddy soils and the effects of aggregates with different particle sizes on Cd environmental behavior. [Methods] Two types of Cd-contaminated paddy soils were selected, namely granitic sandy soil (developed from granite) and eel clayey soil (developed from shale and slate). Soil aggregates were separated into four size fractions using the wet-sieving method: macroaggregates (2–8 mm), intermediate aggregates (0.25–2 mm), microaggregates (0.053–0.25 mm), and silt-clay particles (<0.053 mm). The effects of removing organic matter and free iron oxides from aggregates of different sizes on Cd adsorption were analyzed. [Results] Both soils were dominated by macroaggregates. The eel clayey soil exhibited a more stable aggregate structure than the

收稿日期:2025-03-06 修回日期:2025-04-04 录用日期:2025-04-16

资助项目:国家重点研发计划项目(2022YFD1700101)

第一作者:贺汝婧(2000—),女,硕士研究生,主要从事环境土壤学研究。E-mail:577130923@qq.com

通信作者:龙坚(1988—),男,副教授,主要从事环境土壤学研究。E-mail:longjiansuft@yeah.net

彭佩钦(1965—),男,教授,博士生导师,主要从事环境土壤学研究。E-mail:pqpeng123@126.com

<http://stbcxb.alljournal.com.cn>

granitic sandy soil, with higher mean weight diameter (MWD) and geometric mean diameter (GMD). The granitic sandy soil had a higher proportion of small particle size aggregates with a looser structure and lower stability, mainly due to the lower mass fractions of organic matter and free iron oxides in its parent material. As aggregate size decreased, the organic matter, free iron oxide, and cation exchange capacity (CEC) of aggregates significantly increased. The adsorption capacity of all aggregates for exogenous Cd was enhanced with decreasing aggregate size, with the silt-clay particles demonstrating the strongest adsorption capacity. After the removal of organic matter, the Cd adsorption capacity significantly decreased, while the decrease after the removal of free iron oxides was relatively small. [Conclusion] The differences in aggregate composition and structural stability caused by different soil types significantly influence their Cd adsorption and speciation. These findings provide a scientific basis for understanding the evolution of heavy metal pollution in paddy fields and formulating remediation strategies.

Keywords: paddy soil; aggregates; Cd speciation; adsorption

Received: 2025-03-06

Revised: 2025-04-04

Accepted: 2025-04-16

土壤矿物组分与有机颗粒和微生物通过各种物理、化学和生物学途径进行多级团聚,形成大小不同的土壤物理组分(微团聚体和胶体)^[1]。不同粒级的土壤团聚体在组成与性质上表现出强烈的异质性,影响重金属在土壤颗粒表面的吸附和固定机制,从而使不同土壤团聚体组分在结合重金属数量、方式和分子形态方面表现出极大的差异^[2]。土壤母质不同,其受风化作用的影响也不同,即使在相近的风化条件下,也可能导致不同土壤的团聚体粒径分布相差悬殊^[3]。课题组前期研究^[4]表明,土壤母质在重金属形态转化与生物有效性方面起着重要作用,开展重金属污染土壤的修复或安全生产时需考虑土壤母质的差异。然而,目前针对不同母质发育土壤的团聚体分布规律及其对重金属吸附效应的研究,尤其是小粒径团聚体组分对重金属的吸附形态及影响机制,国内外均鲜有报道。

我国土壤镉(Cd)污染状况持续严峻,严重威胁粮食安全和人体健康^[5]。土壤Cd形态决定其环境风险效应,大量研究采用连续提取法确定土壤Cd的化学形态,解释其在环境中的稳定性与迁移性^[6]。但值得注意的是,在污染程度相当的不同类型土壤中,Cd的生物有效性仍然存在明显差异,其原因有待考究^[7]。何雪等^[8]研究指出,不同土壤种植的马铃薯块茎对Cd的累积遵循红壤>黄壤>紫色土,土壤有机质是其中关键的影响因素。不同粒径团聚体在土壤中表现出不同的可移动性,一些移动性强的组分在吸附Cd后,可通过自身迁移或解吸作用导致Cd活性增加而造成污染^[9]。由此可见,在探讨Cd生物有效性时,土壤类型与团聚体分布差异不应忽略,土壤性质条件与各粒级团聚体组分对Cd的吸附作用机制与吸附形态影响值得重点考虑。

湖南省水稻种植面积广泛,土壤类型分布繁多^[10],为探究土壤在团聚体粒级分布及Cd吸附量和吸附形态上的差异机制,本研究以麻砂泥田(花岗岩发育)与鳝泥田(板页岩发育)为对象,开展田间试验,评估2种南方典型水稻土的团聚体分布与性质差异,分析Cd质量分数、有机质及游离氧化铁对Cd在各粒级团聚体的吸附行为影响。通过去除有机组分和典型无机组分,进一步明确有机质与游离氧化铁对Cd生物有效性的作用机理,为南方稻作区土壤的安全利用提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 试供材料

供试土壤分别采集于湖南省长沙县北山镇水稻研究基地(28°43'N, 113°06'E)和湖南省浏阳县永和镇(28°29'N, 113°87'E),土种分别为花岗岩母质发育麻砂泥田与板页岩发育鳝泥田。供试土壤属于长株潭经济片区,种植气候基本保持一致。采土时统一取自0~20 cm耕层,采用五点采样法采集5个点的土壤,每个点采集2 kg,2种土壤各3个平行,混合后将所有样品于室温下风干,除去根系与砾石,保留原土备用。供试土壤均为弱酸性,为Cd超标土壤,麻砂泥田与鳝泥田有效Cd分别占全Cd的33.33%和26.30%。

1.2 试验设计

1.2.1 土壤团聚体的分级 土壤团聚体分级依据Stemmer的方法^[11],湿筛将样品分为4个粒级的团聚体:大团聚体(2~8 mm)、中间团聚体(0.25~2 mm)、微团聚体(0.053~0.25 mm)和粉黏粒(<0.053 mm)。将原土放置在由3个孔径分别为2、0.25、0.053 mm筛组成的自动振荡套筛最上层,以30 r/min的速度和±3 cm的振幅在土壤团粒仪上振荡30 min。

湿筛振荡结束后,将每层筛上所获得的团聚体

分别冲洗到烧杯中,从中得到粒径2~8、0.25~2、0.053~0.25 mm的水稳定性团聚体。最后将土壤团粒

仪桶内液体沉降24 h,去除上清液后冲洗至烧杯,得到<0.053 mm团聚体。

表1 2种土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of granitic sandy soil and eel clayey soil

土种名称	母质	pH	有机质/(g·kg ⁻¹)	CEC/(cmol·kg ⁻¹)	全氮/(g·kg ⁻¹)	有效镉/(mg·kg ⁻¹)	全镉/(mg·kg ⁻¹)
麻砂泥田	花岗岩	5.06	29.25	7.85	2.50	0.29	0.87
鳝泥田	板页岩	5.23	36.71	9.54	1.56	0.86	3.27

1.2.2 土壤团聚体理化性质 使用pH计(SevenCompact S220, Mettler)测定土壤pH(土水比为1:2.5);采用比重(密度)法计算土壤物理组成;土壤有机碳(SOC)采用重铬酸钾外加热法测定;阳离子交换量(CEC)采用乙酸胺交换法测定;游离氧化铁采用Na₂S₂O₈-Na₃C₆O₇提取法测定;土壤Cd经HCl-HNO₃-HF-HClO₄消化后,采用ICP-OES(ICP 6300, Thermo)测定Cd^[11]。

1.2.3 土壤组分的去除与Cd吸附形态分析 对原土和各粒级团聚体采用过氧化氢去除有机质,DCB法去除游离氧化铁。获得去除组分后的土样,针对去除前后的各粒级团聚体,分别称取0.1000 g原土及4种粒级的土壤团聚体于50 mL离心管中,使用Cd(NO₃)₂配制浓度为1 000 mg/L的Cd母液,以0.01 mol/L NaNO₃作为支持电解质,逐级稀释初始浓度为1、5、10、20、50、100、150、200 mg/L的Cd溶液;向土样中各自加入10 mL Cd溶液,而后将离心管放入恒温振荡机中以25 °C、200 r/min振荡24 h,振荡结束后,于离心机中以3 000 r/min离心5 min,而后用定性滤纸对上清液进行过滤并稀释定容,通过火焰原子分光光度仪(ICE 3500, Thermo)测定Cd。

对田间土样湿筛得到水稳定性团聚体后,各粒级分布团聚体组分采用BCR连续提取法^[12],分别得到酸可提取态、铁锰氧化物结合态、有机结合态以及残渣态Cd,使用ICP-OES(ICP 6300, Thermo)测定各形态Cd。

1.3 数据分析

所有试验用玻璃器皿均用去离子水彻底冲洗,并在10% (V/V) HNO₃溶液中浸泡过夜。所有试验数据进行3个重复,试验数据均为3个平行样品测定的平均值,变异系数在所有情况下均<8%。运用Origin软件进行绘图。

表2 土壤团聚体稳定性指标

Table 2 Stability indices of soil aggregates

土壤类型	MWD/mm	GMD/mm	D	K
麻砂泥田	1.53±0.04a	1.18±0.03a	2.38±0.03d	0.275±0.03b
鳝泥田	1.68±0.03b	1.34±0.06b	2.29±0.06c	0.268±0.05b

注:表中数据为平均值±标准差;同列不同小写字母表示不同土壤类型间差异显著($p<0.05$)。

2 结果与分析

2.1 土壤团聚体组成与分布特征

2.1.1 土壤团聚体与稳定性指标 由图1可知,2种供试土壤团聚体组成均以大团聚体(2~8 mm)为主,其中鳝泥田的大团聚体质量分数高达76%,麻砂泥田团聚体粉黏粒(<0.053 mm)最少,占比仅为3%。麻砂泥田0.25~2 mm团聚体显著高于鳝泥田92%,相较于麻砂泥田,鳝泥田<0.053 mm的团聚体组分占比更大。

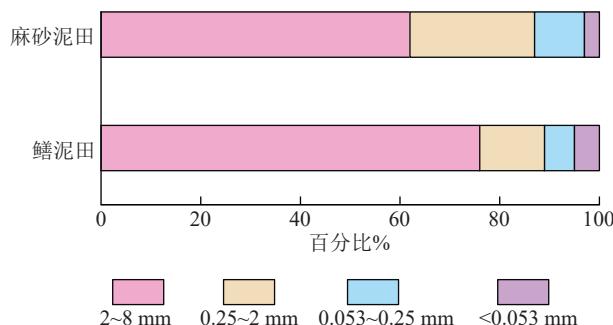


图1 土壤团聚体质量分数

Fig. 1 Mass fractions of soil aggregates

由表2可知,鳝泥田团聚体的平均重量直径(MWD)和几何平均直径(GMD)均高于麻砂泥田。MWD和GMD作为衡量土壤团聚体大小分布的指标,能够反映土壤的结构稳定性和抗侵蚀能力。具体而言,较大的MWD和GMD值表明,土壤中较多大尺寸团聚体的存在,土壤颗粒之间的结合更紧密,有利于增强土壤结构的稳定性,降低侵蚀风险^[13]。分形维数(D)越小,表示土壤团聚体的分布越均匀,结构越稳定,因此更耐侵蚀。较低的土壤可蚀性(K)表明土壤在外力作用下不易破碎,有助于土壤的持水能力和抗侵蚀性^[14]。综合来看,鳝泥田较麻砂泥田有更高的土壤稳定性和更强的抗侵蚀能力。

2.1.2 土壤团聚体矿物组成 通过X射线衍射光谱(XRD)分析2种土壤原土和各粒级的矿物组分发现,麻砂泥田的主要矿物为石英、云母和三水铝石,次要矿物为钙长石和高岭石;鳝泥田主要矿物为云母、高岭石和石英,次要矿物为氧化铝、三水

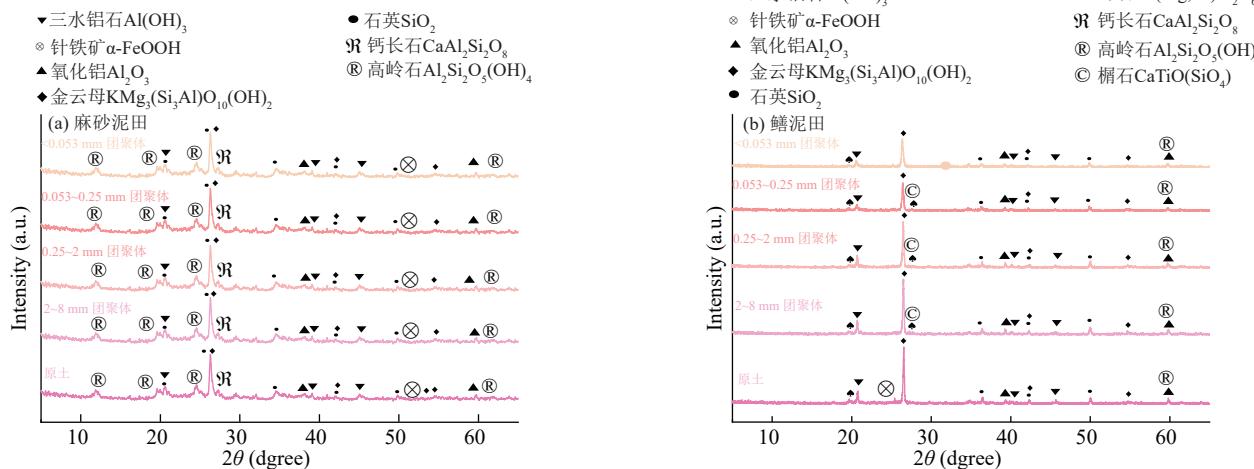


图2 麻砂泥田与鳝泥田各粒级团聚体矿物组成

Fig. 2 Mineral compositions of aggregates with different particle sizes in granitic sandy soil and eel clayey soil

2.1.3 土壤团聚体pH、CEC 由表3可知,供试土壤团聚体pH为4.86~5.47,表现出弱酸性。随着粒径的减小,麻砂泥田各团聚体pH明显增大,而鳝泥田各团聚体pH差异不明显。2种土壤各团聚体的阳离子交换量(CEC)遵循粉黏粒>微团聚体>中间团聚体>大团聚体,随着粒径的减小,团聚体CEC均显著增加。在相同粒径的团聚体中,鳝泥田CEC均大于麻砂泥田。鉴于麻砂泥田较鳝泥田表现出更低的pH和CEC,表明有更多的H⁺游离于麻砂泥田土壤溶液中,将促进Cd的溶解,同时降低其吸附容量,使得Cd的迁移能力增强。

表3 麻砂泥田与鳝泥田各粒级团聚体pH与CEC

Table 3 pH and CEC values of aggregates with different particle sizes in granitic sandy soil and eel clayey soil

土壤类型	团聚体粒级/mm	pH	CEC/(cmol·kg ⁻¹)
麻砂泥田	2~8	4.86	3.1
	0.25~2	5.11	5.6
	0.053~0.25	5.20	8.6
	<0.053	5.30	22.3
鳝泥田	2~8	5.38	4.6
	0.25~2	5.47	8.4
	0.053~0.25	5.43	15.3
	<0.053	5.46	25.4

2.1.4 土壤团聚体有机质、游离氧化铁 对比2种水稻土的有机质质量分数(图3a),鳝泥田较麻砂泥田高27%,但在<0.053 mm团聚体中,麻砂泥田有机质较鳝泥田高。2种土壤各团聚体的有机质质量分数

铝石和辉石(图2)。相较而言,鳝泥田次生矿物占比更大。麻砂泥田各粒级矿物含量差异不明显,而鳝泥田随着土壤粒径的减小,代表云母和三水铝石的峰高明显下降,在<0.053 mm粒径中,未检测到榍石晶体峰。

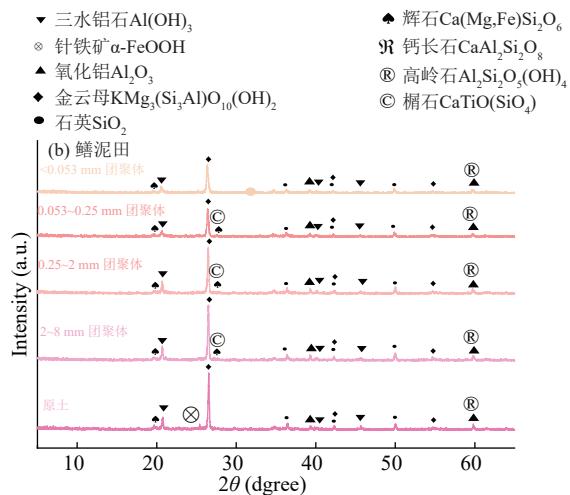


Fig. 2 Mineral compositions of aggregates with different particle sizes in granitic sandy soil and eel clayey soil

由大到小均为:粉黏粒(<0.053 mm)>微团聚体(0.053~0.25 mm)>中间团聚体(0.25~2 mm)>大团聚体(2~8 mm)。随着粒径的减少,有机质质量分数均显著升高,麻砂泥田粉黏粒有机质质量分数最高为46.77 g/kg,是大团聚体的3.30倍数

由图3b可知,鳝泥田游离氧化铁质量分数是麻砂泥田的2.23倍,鳝泥田中相同粒径团聚体组分中的游离氧化铁质量分数均显著高于麻砂泥田。2种土壤各团聚体组分的游离氧化铁质量分数均为大团聚体(2~8 mm)<中间团聚体(0.25~2 mm)<微团聚体(0.053~0.25 mm)<粉黏粒(<0.053 mm)。随着粒径的减少,游离氧化铁呈上升趋势,其粉黏粒组分游离氧化铁质量分数远高于大团聚体,分别为其4.16倍(鳝泥田)和6.90倍(麻砂泥田)。

2.2 团聚体组分对Cd吸附于形态的影响

2.2.1 Cd在团聚体各组分中的质量分数 由图4可知,2种土壤各粒级团聚体Cd质量分数差异不显著,且微团聚体(0.053~0.25 mm)Cd质量分数均为最低,鳝泥田粉黏粒Cd质量分数最高,为3.61 mg/kg。

2种土壤Cd的主要形态均为酸可提取态与残渣态(图5b),共占全量Cd的66%。麻砂泥田铁锰氧化态Cd质量分数比有机结合态高,但鳝泥田却与之相反。不同粒径的团聚体中,Cd各形态的质量分数基本与原土保持一致,酸可提取态占主要部分,占比40%~50%。随着粒径减小,鳝泥田残渣态Cd质量分数占比逐渐增加,其微团聚体残渣态Cd质量分数为24%。

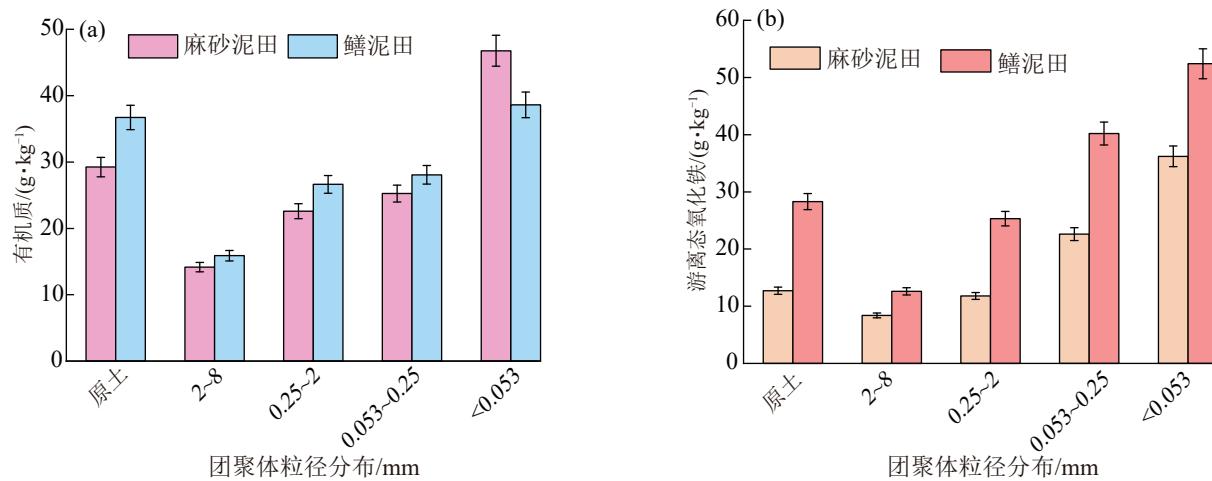


图3 麻砂泥田与鳝泥田各粒级团聚体有机质、游离氧化铁质量分数

Fig. 3 Mass fractions of organic matter and free iron oxides in aggregates with different particle sizes in granitic sandy soil and eel clayey soil

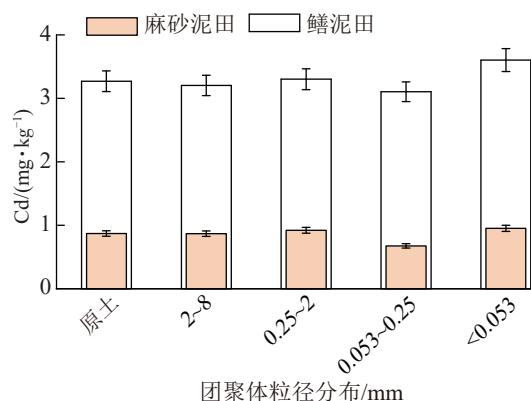


图4 麻砂泥田与鳝泥田各粒级团聚体Cd质量分数

Fig. 4 Mass fractions of Cd in aggregates with different particle sizes in granitic sandy soil and eel clayey soil

2.2.2 土壤团聚体对外源 Cd 的吸附 土壤团聚体对 Cd 吸附的等温吸附曲线见图 6。各粒级团聚体的 Cd 吸附量均随粒径的减小而增大。低 Cd 浓度下, 吸附量增

量较低, 当添加 Cd 溶液浓度为 10~100 mg/L 时, 吸附量随平衡溶液浓度显著增加, 但到达 100 mg/L 时, 对 Cd 的吸附已趋于饱和, 吸附曲线趋于平缓, 且<0.053 mm 粒径的粉黏粒对 Cd 的吸附能力最强, 2~8 mm 粒径的大团聚体吸附能力最弱。

由表 4 可知, 2 种土壤 Cd 的 Langmuir 等温吸附模型拟合效果(麻砂泥田 R^2 为 0.978~0.965, 鳝泥田 R^2 为 0.989~0.980)均优于 Freundlich 模型(麻砂泥田 R^2 为 0.899~0.872, 鳝泥田 R^2 为 0.928~0.886), 其中 Freundlich 模型中 $1/n$ 为 0.1~0.5, 说明 2 种土壤均易于吸附 Cd。麻砂泥田对 Cd 的最大吸附量为 6.0 mg/g, 鳝泥田为 7.0 mg/g, 各粒级团聚体平衡吸附量大小排列为 q_e (粉黏粒) > q_e (微团聚体) > q_e (中间团聚体 0.25~2 mm) > q_e (原土) > q_e (大团聚体)。鳝泥田吸附能力明显强于麻砂泥田, 最大吸附量相差 0.95 mg/g。

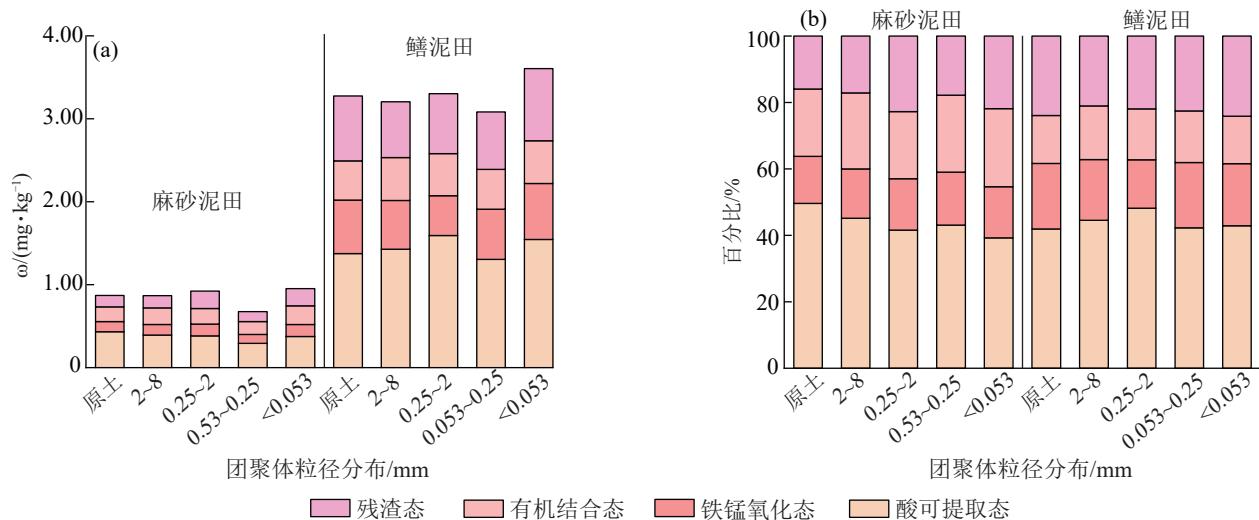


图5 麻砂泥田与鳝泥田各粒级团聚体Cd形态质量分数与占比

Fig. 5 Mass fractions and proportions of Cd forms in aggregates with different particle sizes in granitic sandy soil and eel clayey soil

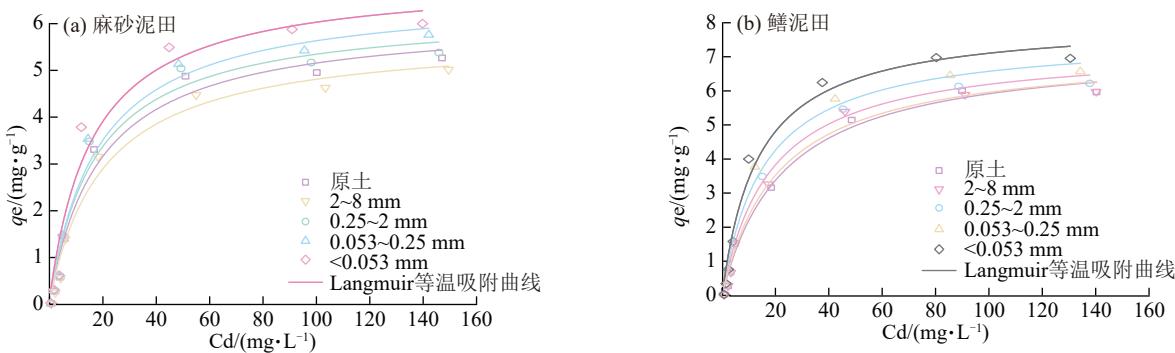


图6 麻砂泥田与鳝泥田各粒级团聚体对外源Cd的等温吸附模型

Fig. 6 Isothermal adsorption models for exogenous Cd onto aggregates with different particle sizes in granitic sandy soil and eel clayey soil

表4 土壤团聚体对外源Cd的等温吸附模型参数

Table 4 Parameters of isothermal adsorption models for exogenous Cd onto soil aggregates

土壤类型	模型	模型参数	原土及各粒级团聚体			
			原土	大团聚体 (2~8 mm)	中间团聚体 (0.25~2 mm)	微团聚体 (0.053~0.25 mm)
麻砂泥田	Langmuir模型	q_m	6.137	5.777	6.275	6.654
		K_L	0.052	0.050	0.057	0.050
		R^2	0.975	0.978	0.970	0.974
	Freundlich模型	$1/n$	0.426	0.433	0.416	0.428
		K_f	0.709	0.635	0.765	0.770
		R^2	0.888	0.900	0.875	0.892
鳝泥田	Langmuir模型	q_m	7.289	7.201	7.324	7.609
		K_L	0.043	0.048	0.055	0.064
		R^2	0.989	0.986	0.990	0.986
	Freundlich模型	$1/n$	0.451	0.443	0.433	0.421
		K_f	0.715	0.765	0.840	0.950
		R^2	0.929	0.912	0.915	0.904

2.2.3 去除有机质土壤团聚体对外源Cd的吸附 由表1可知,2种土壤有机质差存在显著差异,土壤有机质通过静电吸附作用或者络合反应控制重金属吸附过程,对于重金属吸附量有较大影响,为考察有机质对Cd的吸附作用,对各粒级土壤进行有机质的去除。去除有机质后,土壤各粒级团聚体对Cd的等温吸附曲线

见图7。与去除组分前相比,在低Cd浓度下,2种土壤Cd吸附量下降幅度并不明显,而高Cd浓度下吸附量明显下降,但整体仍然符合去除组分前的等温吸附曲线趋势,吸附能力随粒径减小而增强。粉黏粒对Cd的吸附能力最强,且明显高于其他粒径组分,其他粒径在去除有机质后吸附量差距减小。

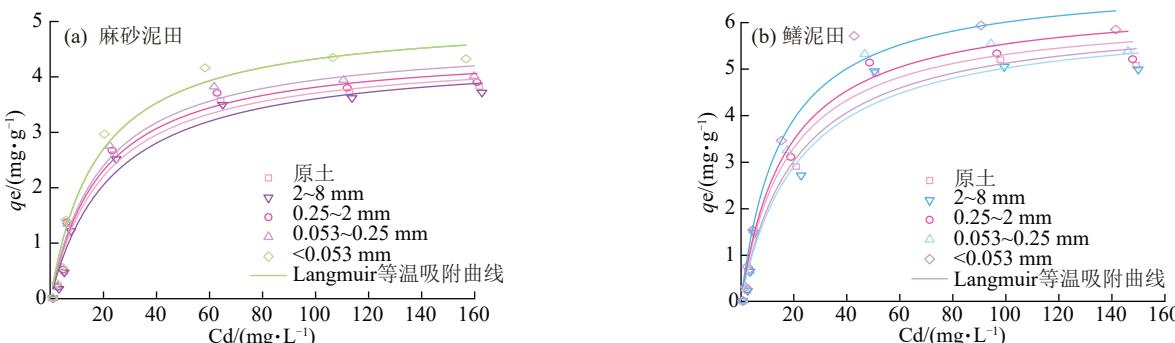


图7 去除有机质土壤团聚体对外源Cd的等温吸附模型

Fig. 7 Isothermal adsorption models for exogenous Cd onto soil aggregates after organic matter removal

由表5可知,Langmuir模型(麻砂泥田 R^2 为0.979~0.972,鳝泥田 R^2 为0.982~0.968)拟合效果比Freundlich模型(麻砂泥田 R^2 为0.895~0.887,鳝泥田 R^2 为0.898~0.882)更好。麻砂泥田在去除有机质后,同去除前比较,最高吸附量下降约27.9%,其中,微团聚体(0.053~0.25 mm)吸附量下降幅度最大,为30.3%;有机质质量分数相对较低的鳝泥田在去除有机质后最高吸附量下降约16.3%,同样也是微团聚体下降幅度最大,为18.0%,远低于麻砂泥田的下降水

平,2种土壤对Cd的最大吸附量相差1.59 mg/g。

2.2.4 去除游离氧化铁土壤团聚体对外源Cd的吸附去除游离氧化铁,以其对土壤团聚体吸附Cd的影响。去除游离氧化铁后2种土壤各粒级团聚体对Cd的等温吸附曲线见图8。与去除前相比,吸附量在低Cd浓度下降幅度较小,高Cd浓度吸附量明显下降。游离氧化铁去除前后等温吸附曲线整体趋势几乎一致,微团聚体对Cd的吸附作用仍显著强于其他粒径团聚体,而大团聚体的Cd吸附能力最低。

表5 去除有机质土壤团聚体对外源Cd的等温吸附模型参数

Table 5 Parameters of isothermal adsorption models for exogenous Cd onto soil aggregates after organic matter removal

土壤类型	模型	模型参数	去除有机质后的原土及各粒级团聚体			
			原土	大团聚体 (2~8 mm)	中间团聚体 (0.25~2 mm)	微团聚体 (0.053~0.25 mm)
麻砂泥田	Langmuir模型	q_m	4.464	4.450	4.551	4.703
		K_L	0.049	0.043	0.051	0.519
		R^2	0.973	0.977	0.973	0.979
	Freundlich模型	$1/n$	0.419	0.435	0.414	0.414
		K_f	0.511	0.462	0.542	0.562
		R^2	0.892	0.896	0.888	0.892
鳝泥田	Langmuir模型	q_m	6.208	6.143	6.267	6.504
		K_L	0.047	0.045	0.056	0.058
		R^2	0.978	0.969	0.978	0.977
	Freundlich模型	$1/n$	0.432	0.434	0.413	0.412
		K_f	0.683	0.659	0.772	0.814
		R^2	0.899	0.894	0.888	0.882

由表6可知,Langmuir模型(麻砂泥田 R^2 为0.983~0.980,鳝泥田 R^2 为0.985~0.976)拟合效果较Freundlich模型(麻砂泥田 R^2 为0.905~0.894,鳝泥田 R^2 为0.901~0.891)更好。麻砂泥田去除游离氧化铁后,Cd的饱和吸附量下降约11.2%,中间团聚体

(0.053~0.25 mm) Cd吸附量下降幅度最大,为13.5%;而鳝泥田饱和吸附量下降15.3%,同样中间团聚体Cd吸附量下降幅度最大,为18.9%。与去除有机质相比,2种土壤去除游离氧化铁的饱和吸附量下降差异并不明显,仅为0.63 mg/g。

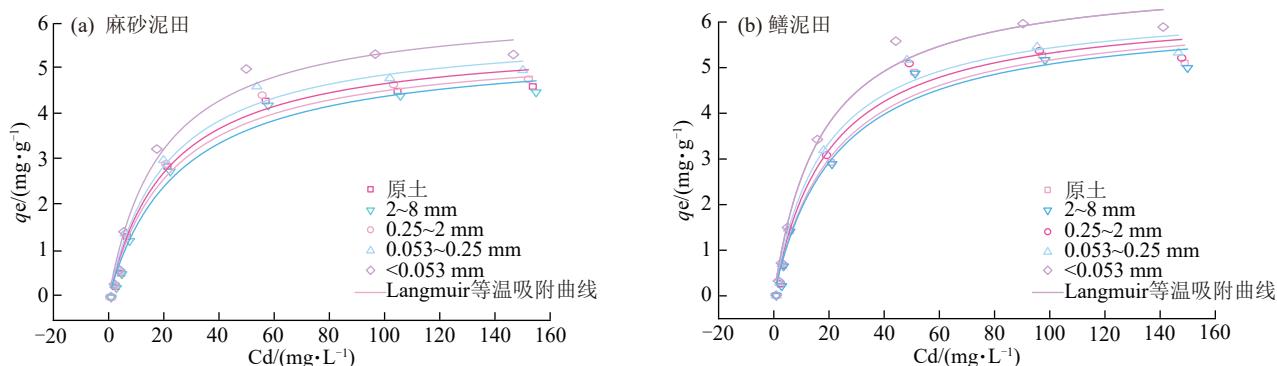


图8 去除游离氧化铁土壤团聚体对外源Cd的等温吸附模型

Fig. 8 Isothermal adsorption models for exogenous Cd onto soil aggregates after free iron oxide removal

表6 去除游离氧化铁土壤团聚体对外源Cd的等温吸附模型参数

Table 6 Parameters of isothermal adsorption models for exogenous Cd by soil aggregates after free iron oxide removal

土壤类型	模型	模型参数	去除游离氧化铁后的原土及各粒级团聚体			
			原土	大团聚体 (2~8 mm)	中间团聚体 (0.25~2 mm)	微团聚体 (0.053~0.25 mm)
麻砂泥田	Langmuir模型	q_m	5.568	5.536	5.704	5.907
		K_L	0.044	0.039	0.046	0.047
		R^2	0.981	0.981	0.983	0.981
	Freundlich模型	$1/n$	0.441	0.454	0.436	0.433
		K_f	0.571	0.522	0.608	0.642
		R^2	0.903	0.903	0.906	0.905
鳝泥田	Langmuir模型	q_m	6.308	6.224	6.376	6.426
		K_L	0.045	0.044	0.050	0.055
		R^2	0.981	0.976	0.980	0.982
	Freundlich模型	$1/n$	0.438	0.440	0.426	0.419
		K_f	0.667	0.648	0.727	0.771
		R^2	0.901	0.893	0.891	0.892

3 讨论

3.1 麻砂泥田与鳝泥田团聚体分布与性质差异

土壤团聚体组成决定着土壤结构的优劣,尤其是>0.25 mm团聚体质量分数越高,土壤团聚体越稳定,结构越好;<0.25 mm微团聚体质量分数过多则影响土壤的通气透水性和微生物活性^[15]。本研究中,湿筛法获得>0.25 mm粒径团聚体占87%(麻砂泥田)与89%(鳝泥田),说明研究区内土壤结构良好,有利于水稻的正常生长。团聚体D值越小,土壤体积质量越小,土壤越疏松,由此可知,鳝泥田土壤含蓄水分和水土保持的功能越强。土壤团聚体MWD和GMD值越大,结构越稳定,抗侵蚀能力越强^[16]。花岗岩发育的麻砂泥田,含砂量较多,板页岩发育的鳝泥田,质地较为黏重,风化强度高于麻砂泥田,其结构更稳定。2种土壤均呈酸性,pH保持在5左右,但其中鳝泥田pH更高,可能导致其中Cd的生物有效性较低。

经对当地农业管理方式进行调研,2种土壤的有机肥施用量与种类长期保持一致。对麻砂泥田与鳝泥田各粒级团聚体的有机质质量分数分析发现,鳝泥田均高于麻砂泥田,主要原因在于母岩的矿物成分差异。鳝泥田母岩为板页岩,在长期风化作用下生成更多细小的矿物颗粒,使土壤质地更为细腻,这些细粒组分对有机质具有更强的吸附和固定能力^[17]。相比之下,花岗岩主要由石英和钾长石等矿物组成,风化过程中生成的二氧化硅质量分数较高,难以提供有效吸附位点,因此麻砂泥田对有机质的积累不如鳝泥田显著。随着粒径的减小,2种土壤各团聚体中有机质质量分数均显著升高,其中粉黏粒

的有机质质量分数较大团聚体甚至高出4倍以上,是因为土壤大粒径团聚体的有机质以碳水化合物为主,在自然条件下易被分解而损失。

由于2种土壤的母岩成分差异,鳝泥田CEC值和游离氧化铁质量分数高于麻砂泥田^[18]。板页岩铁铝氧化物含量较高,因此在风化过程中,铁铝氧化物相对富集,导致其土壤CEC和游离氧化铁质量分数较高。而花岗岩铁铝氧化物质量分数较低,导致其土壤中相应成分较少,CEC和游离氧化铁质量分数较低。随着粒径减小,各粒级团聚体的土壤CEC和游离氧化铁质量分数显著增加。是因为细粒土壤具有更大的比表面积,能吸附更多的铁铝氧化物,进而提升CEC值和游离氧化铁的质量分数。因此,土壤的CEC和游离氧化铁质量分数受母岩成分、风化过程及粒径大小等因素的共同影响。

在土壤各组分中,<0.053 mm的粉黏粒游离氧化铁质量分数最高。细粒级土壤具有较大的比表面积,能够吸附更多的游离氧化铁,从而提升其化学活性,对土壤性质产生较大影响。有研究^[19]表明,土壤胶体部分的CEC较非胶体部分高7~10倍,铁铝氧化物多富集于胶体部分。而本研究发现,由于不同粒级团聚体组分在土壤中的占比不同,如较大粒径团聚体的占比高时,尽管小粒径组分中游离氧化铁质量分数较高,其对全土的贡献却较低。因此,土壤各粒级组分在全土中的占比决定游离氧化铁和有机质的贡献率,大粒径团聚体的贡献更为显著。

3.2 各粒级团聚体的Cd吸附形态分析

在2种土壤中,各粒级团聚体Cd质量分数为微团聚体<大团聚体<中间团聚体<粉黏粒。随着土

壤粒径的减小,土壤有机质质量分数、CEC与游离氧化铁质量分数均显著增大,土壤重金属结合位点增多,对Cd吸附能力增强。在0.25~2 mm的微团聚体中,Cd的主要形态为酸可提取态,有着最高的活性和生物毒性,存在很大的环境风险^[20]。而随着粒径减小,在<0.053 mm的粉黏粒中,残渣态Cd质量分数呈增长趋势,主要原因在于小粒径组分中黏土矿物(尤其是游离氧化铁)质量分数较高。游离氧化铁不仅通过表面吸附作用结合残渣态Cd,还通过与Cd发生复杂的质子化/去质子化进行离子交换吸附或沉淀反应进一步将其固定,形成较稳定的化学形态。所以,小粒径土壤团聚体对Cd有更高的吸附能力与稳定性。

3.3 团聚体组分对Cd行为的影响

本研究表明,无论是否去除有机质、游离氧化铁等组分,Langmuir模型都能很好地描述土壤吸附Cd的情况与特性,原土和各粒级团聚体对Cd的吸附量大小为粉黏粒>微团聚体>中间团聚体>原土>大团聚体。土壤质地越黏重,对Cd吸附能力也越强,因此鳝泥田对Cd的吸附能力更强。粉黏粒(<0.053 mm)能更多地保留固持Cd,吸附能力最强,因此重金属污染耕地的安全利用应更多关注微团聚体的吸附行为。

麻砂泥田(初始有机质质量分数29.25 g/kg)在去除有机质后,最高吸附量下降约27.9%;而鳝泥田(初始有机质质量分数36.71 g/kg)的最高吸附量下降16.3%,麻砂泥田的下降幅度明显高于鳝泥田。去除有机质后2种土壤Cd吸附量存在差异,主要原因在于土壤矿物组成不同,尤其是小粒径团聚体的矿物结构对Cd的吸附能力产生显著影响^[21]。XRD分析表明,麻砂泥田中含有较多的石英、钾长石等矿物,而鳝泥田则富含黏土矿物如高岭石、蒙脱石等。黏土矿物具有较高的比表面积和更多的吸附位点^[22],因此,在去除有机质后,鳝泥田仍保持较强的Cd吸附能力,而麻砂泥田则因矿物结构的不同,吸附能力显著下降。有机质对Cd的吸附也受其高比表面积、CEC及丰富的含氧官能团(如羧基和羟基)影响,能为Cd²⁺提供多种吸附位点^[23],与其形成络合或螯合物,抑制Cd在土壤中的迁移转化。外源Cd在土壤中易与有机质形成有机络合物,减少其迁移能力。腐殖酸作为有机质中带负电的活性成分,显著提升土壤吸附重金属阳离子的能力^[24]。在去除有机质时,过氧化氢处理可能导致CEC及部分腐殖酸的丧失,降低土壤吸附位点数量。

有机质作为土壤团聚体的胶结剂,其与黏土矿物、阳离子等之间的固相反应可以促进微团聚体的形成^[25],并提高其稳定性。当有机质去除后,微团聚

体无法稳定存在,同时铁锰氧化物等也随之得到部分释放,使得其对Cd的吸附量显著下降。因此,土壤有机质质量分数越高,对外源Cd的吸附能力越强,意味着有机质去除后,吸附量下降也更明显。

去除游离氧化铁后,鳝泥田团聚体对Cd的饱和吸附量下降幅度最高达15.3%,麻砂泥田的下降幅度为11.2%,均低于去除有机质后的下降幅度。游离氧化铁与有机质对Cd的吸附机制存在差异,一般情况下,游离氧化铁主要通过表面吸附或共沉淀吸附Cd,易受到土壤溶液中H⁺竞争吸附的影响,如在pH<5的酸性条件下,被游离氧化铁吸附的Cd会因质子竞争而导致解吸^[26]。比表面积与位点密度也是导致此差异的关键因素之一,例如,针铁矿比较面积一般为20~200 m²/g,而腐殖酸可达800~100 m²/g^[27],位点密度相差甚远,由此导致二者对Cd的吸附能力相距悬殊。在稻田系统的干湿交替环境中,氧化铁体系经历周期性氧化还原,其对Cd的吸附稳定性显著降低;而有机质通过形成金属-有机配位键,构建更稳定的固定机制,其对Cd吸附的贡献率通常较游离氧化铁高。因此,有机质对土壤Cd吸附作用影响显著,而游离氧化铁则影响有限。

游离氧化铁通常包裹在土壤颗粒外层,通过范德华力和静电引力等作用力促使其相互连接形成土壤微团聚体,并可作为胶结物质形成土壤的骨架结构^[28]。不同粒级团聚体中游离氧化铁含量和胶结作用存在差异,粉黏粒(<0.053 mm)的游离氧化铁质量分数高于微团聚体(0.053~0.25 mm),但其对Cd的吸附量下降程度却较小,可能与细粒级团聚体中游离氧化铁与黏土矿物表面活性位点结合较多有关。黏土矿物表面具有较强的吸附能力,与游离氧化铁形成更强的胶结作用,使得团聚体的颗粒之间结合更加紧密。在去除游离氧化铁的过程中,细粒级团聚体中暴露的黏土矿物活性位点较多,有助于减少氧化铁的去除速率。因此,尽管细粒级团聚体含氧化铁较多,但Cd吸附量下降的幅度较小,反而低于较大粒级的团聚体。

4 结论

1) 鳝泥田和麻砂泥田的团聚体主要以大团聚体为主分别占76%与62%;鳝泥田团聚体结构较麻砂泥田稳定,其平均重量直径(MWD)和几何平均直径(GMD)均高于麻砂泥田。随着粒径减小,团聚体有机质、游离氧化铁以及阳离子交换量均显著升高。

2) Cd在鳝泥田和麻砂泥田各粒级团聚体的质量分数为粉黏粒(<0.053 mm)>中间团聚体(0.25~2 mm)>大团聚体(2~8 mm)>微团聚体(0.053~0.25 mm)。团聚体吸附Cd均以酸提取态和残渣态为主。

3)团聚体对外源Cd吸附能力均随粒径减小而增强,粉黏粒对Cd的吸附能力最强;Langmuir、Freundlich等温吸附模型可以描述团聚体对Cd的吸附行为,且Langmuir更优;去除有机质后,团聚体对Cd的吸附能力显著下降;而去除游离氧化铁后,团聚体对Cd吸附下降幅度较小。

参考文献:

- [1] LIU J, LIU M, WU M, et al. Soil pH rather than nutrients drive changes in microbial community following long-term fertilization in acidic Ultisols of Southern China [J]. Journal of Soils and Sediments, 2018, 18(5):1853-1864.
- [2] EGAN G, CRAWLEY M J, FORNARA D A. Effects of long-term grassland management on the carbon and nitrogen pools of different soil aggregate fractions[J]. Science of the Total Environment, 2018, 613:810-819.
- [3] 钱婧,张丽萍,王文艳.红壤坡面土壤团聚体特性与侵蚀泥沙的相关性[J].生态学报,2018,38(5):1590-1599.
QIAN J, ZHANG L P, WANG W Y. The relationship between soil aggregates and eroded sediments from sloping vegetated red soils of south China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2018, 38(5):1590-1599.
- [4] 李欣阳,龙坚,王树兵,等.典型土壤双季稻对Cd吸收累积差异[J].环境科学,2018,39(1):406-414.
LI X Y, LONG J, WANG S B, et al. Differences in Cd accumulation in typical soils under the double rice system[J]. Environmental Science, 2018, 39(1):406-414.
- [5] 赵彬,王亮,魏雨泉,等.我国农用地土壤重金属污染防治标准体系现状及展望[J].环境科学研究,2024,37(5):1092-1103.
ZHAO B, WANG L, WEI Y Q, et al. Current status and prospects of agricultural soil heavy metal contamination prevention and control standard systems in China[J]. Research of Environmental Sciences, 2024, 37(5):1092-1103.
- [6] 张森,曹莹,高存富,等.典型废弃锑冶炼厂土壤重金属污染特征、风险评价及来源解析[J].环境科学,2024,45(10):6171-6184.
ZHANG S, CAO Y, GAO C F, et al. Pollution characteristics, risk assessment, and source analysis of heavy metals in soil from a typical abandoned antimony smelting factory [J]. Environmental Science, 2024, 45(10):6171-6184.
- [7] HUANG Z, ZHANG X Q, PENUELAS J, et al. Industrial and agricultural waste amendments interact with microorganism activities to enhance P availability in rice-paddy soils [J]. Science of the Total Environment, 2023, 901:e166364.
- [8] 何雪,陆引罡,张洁,等.镉胁迫下不同土壤类型对马铃薯生长及镉富集转运特性的影响[J].地球与环境,2023,51(1):87-101.
HE X, LU Y G, ZHANG J, et al. Effects of soil types on potato growth and cadmium accumulation and transport characteristics under cadmium stress [J]. Earth and Environment, 2023, 51(1):87-101.
- [9] 殷文超,叶旌,田祎.重金属污染及控制[M].北京:化学工业出版社,2018:312.
ZANG W C, YE J, TIAN Y. Heavy metal pollution and control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2018:312.
- [10] 郑志浩,高杨,霍学喜.农户经营规模与土地生产率关系的再探究:来自第三次全国农业普查规模农户的证据[J].管理世界,2024,40(1):89-108.
ZHENG Z H, GAO Y, HUO X X. Revisiting the relationship between farm size and land productivity: Evidence from large-scale farms in the third national agricultural census [J]. Journal of Management World, 2024, 40(1):89-108.
- [11] KALATHOOR R, BOTTERWECK J, SCHÄFFER A, et al. Degradation of the fungicide metalaxyl and its non-extractable residue formation in soil clay and silt fractions[J]. Pedosphere, 2021, 31(4):549-559.
- [12] 国家市场监督管理总局,国家标准化管理委员会.废弃化学品中铜、锌、镉、铅、铬等12种元素形态分布的测定连续提取法:GB/T 43363—2023[S].北京:中国标准出版社,2023.
State Administration for Market Regulation, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination for speciation of 12 elements such as copper, zinc, cadmium, lead and chromium in waste chemicals: Sequential extraction procedure GB/T 43363—2023 [S]. Beijing: Standards Press of China, 2023.
- [13] CAVALIERI-POLIZELI K M V, GUEDES FILHO O, ROMANOSKI V S, et al. Conservative farming systems and their effects on soil organic carbon and structural quality[J]. Soil and Tillage Research, 2024, 242:e106143.
- [14] LIU B, FAN H M, JIANG Y, et al. Evaluation of soil macro-aggregate characteristics in response to soil macropore characteristics investigated by X-ray computed tomography under freeze-thaw effects [J]. Soil and Tillage Research, 2023, 225:e105559.
- [15] 唐浩然.不同粒级土壤团聚体中镉、铬的吸附行为研究[D].成都:成都理工大学,2020.
TANG H R. Study on the adsorption behavior of cadmium and chromium in soil aggregates of different grain grade [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2020.
- [16] ALHO L C, CAMPOS M C C, DA SILVA D M P, et al. Variabilidade espacial da estabilidade de agregados e estoque de carbono em Cambissolo e Argissolo[J]. Pesquisa Agropecuária Tropical, 2014, 44(3):246-254.
- [17] 徐国鑫,王子芳,高明,等.秸秆与生物炭还田对土壤团聚体及固碳特征的影响[J].环境科学,2018,39(1):355-362.
XU G X, WANG Z F, GAO M, et al. Effects of straw and biochar return in soil aggregate and carbon sequestration

- tion[J].Environmental Science,2018,39(1):355-362.
- [18] 曹胜,廖炜,邓素枫,等.不同母质发育的柑橘园土壤团聚体及有机碳分布特征[J].中国土壤与肥料,2023(7):96-103.
- CAO S, LIAO W, DENG S F, et al. Distribution characteristics of soil aggregates and organic carbon in citrus orchards derived from different parent materials [J]. Soil and Fertilizer Sciences in China, 2023(7):96-103.
- [19] 洪思诚,李建宏,张婧曼,等.热带地区成土母质对水稻土不同粒级组分及其铅吸附形态的影响[J].生态环境学报,2019,28(10):2089-2097.
- HONG S C, LI J H, ZHANG J M, et al. Influences of parent material types on the components and the adsorbed forms of lead on different size-particles of paddy soil in tropical areas [J]. Ecology and Environmental Sciences, 2019, 28(10):2089-2097.
- [20] 周琴,姜军,徐仁扣.Cu(Ⅱ)、Pb(Ⅱ)和Cd(Ⅱ)在红壤胶体和非胶体颗粒上吸附的比较[J].土壤学报,2018,55(1):131-138.
- ZHOU Q, JIANG J, XU R K. Adsorption of Cu (Ⅱ), Pb (Ⅱ) and Cd (Ⅱ) on colloidal and non-colloidal particles in two red soils[J].Acta Pedologica Sinica,2018,55(1):131-138.
- [21] BASHIR S, ZHU J, FU Q L, et al. Comparing the adsorption mechanism of Cd by rice straw pristine and KOH-modified biochar [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25(12):11875-11883.
- [22] 谷忠元,康黎,罗梦娟,等.湘东地区典型土壤团聚体稳定性的影响因素[J].水土保持通报,2018,38(5):58-63.
- GU Z Y, KANG L, LUO M J, et al. Factors affecting stability of soil aggregate in eastern hu'nan province[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation,2018,38(5):58-63.
- [23] YUAN C L, LI Q, SUN Z Y, et al. Effects of natural organic matter on cadmium mobility in paddy soil: A review [J].Journal of Environmental Sciences,2021,104:204-215.
- [24] 曾宇,张明洋,李马波,等.稻田上覆水中光致活性组分形成过程及其环境效应研究进展[J].土壤学报,2024,61(4):929-938.
- ZENG Y, ZHANG M Y, LI M B, et al. Research progress of photochemical reactive intermediates processes and abiotic transformation of pollutants in paddy water [J].Acta Pedologica Sinica, 2024, 61(4):929-938.
- [25] YUAN C L, LIU T X, LI F B, et al. Microbial iron reduction as a method for immobilization of a low concentration of dissolved cadmium [J].Journal of Environmental Management,2018,217:747-753.
- [26] 孙启伟.铅渣污染土壤重金属稳定化新材料制备及其原位修复研究[D].北京:北京科技大学,2024.
- SUN Q W. Study on preparation and in-situ remediation of new materials for stabilizing heavy metals in lead slag contaminated soil[D].Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2024.
- [27] 孙宏亮.生物炭催化生物质焦油积碳特性及重整调控研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2023.
- SUN H L. Study of biochar-catalyzed biomass tar coke accumulation characteristics and reforming regulation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2023.
- [28] 刘亚龙,王萍,汪景宽.土壤团聚体的形成和稳定机制:研究进展与展望[J].土壤学报,2023,60(3):627-643.
- LIU Y L, WANG P, WANG J K. Formation and stability mechanism of soil aggregates: Progress and prospect [J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60(3):627-643.