



钝化材料的老化对水稻土中Cd钝化稳定性的影响

单志军, 陈勇红, 张丽, 刘岩, 焦位雄, 林大松

引用本文:

单志军, 陈勇红, 张丽, 等. 钝化材料的老化对水稻土中Cd钝化稳定性的影响[J]. *农业资源与环境学报*, 2021, 38(2): 167–175.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0218>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

钝化剂种类和粒径对复合污染土壤镉铅有效态的影响

袁启慧, 包立, 张乃明

农业资源与环境学报. 2019, 36(2): 192–197 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0121>

番茄秸秆固定化芽孢杆菌M1对3环PAHs污染老化土壤修复效果

李岩, 李成, 张小雪, 冯焯, 王伟, 冯圣东, 宁国辉, 王小敏, 杨志新

农业资源与环境学报. 2019, 36(6): 806–813 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0225>

增施有机肥对稻田亚耕层土壤的培肥效应

韩上, 武际, 张祥明, 胡鹏, 杨友兵, 李敏, 王慧, 唐杉

农业资源与环境学报. 2018, 35(4): 334–341 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2017.0319>

聚天门冬氨酸尿素对水稻产量及田面水氮素变化的综合影响

王娜, 徐嘉翼, 张鑫, 隋世江, 叶鑫, 牛世伟

农业资源与环境学报. 2021, 38(1): 96–103 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2020.0072>

施加脱硫石膏对紫色土壤-水稻系统重金属累积的影响

胡翔宇, 向秋洁, 罗伯林, 尚二凤, 木志坚

农业资源与环境学报. 2018, 35(5): 459–466 <https://doi.org/10.13254/j.jare.2018.0044>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

单志军, 陈勇红, 张丽, 等. 钝化材料的老化对水稻土中Cd钝化稳定性的影响[J]. 农业资源与环境学报, 2021, 38(2): 167-175.

SHAN Zhi-jun, CHEN Yong-hong, ZHANG Li, et al. Effects of the aging of immobilization materials on the stability of immobilization remediation of Cd-contaminated paddy soil[J]. *Journal of Agricultural Resources and Environment*, 2021, 38(2): 167-175.



开放科学 OSID

钝化材料的老化对水稻土中Cd钝化稳定性的影响

单志军¹, 陈勇红², 张丽¹, 刘岩¹, 焦位雄¹, 林大松^{1*}

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 天津 300191; 2. 仙游县农业农村局农村环保能源站, 福建 莆田 351200)

摘要:为揭示钝化材料的老化对土壤镉(Cd)钝化稳定性的影响,选择河池、湘潭、韶关三类酸性水稻土,开展了温室条件下为期308 d的土壤培养试验,每类水稻土均设置1个对照和天然海泡石、生物质炭2个钝化材料处理,研究施用钝化材料后,水稻土中土壤Cd形态变化,以及土壤Cd与铁(Fe)、锰(Mn)、铜(Cu)和锌(Zn)形态变化的相关性。结果表明:施加天然海泡石后,河池、湘潭、韶关的土壤中酸提取态Cd含量在308 d土壤培养期间总体呈先减少后增加趋势;其中河池土壤酸提取态Cd占总Cd比例在0~28 d减少9.0个百分点,在28~308 d增加13.8个百分点;湘潭土壤酸提取态Cd占比在0~7 d减少3.2个百分点,7~308 d增加2.0个百分点;韶关土壤酸提取态Cd占比在0~7 d减少4.4个百分点,在7~308 d增加3.5个百分点。施加生物质炭后,河池、湘潭、韶关的土壤中酸提取态Cd含量在308 d土壤培养期间总体也呈先减少后增加趋势,在0~7 d,三个试验地土壤酸提取态Cd占总Cd比例减少5.5~8.1个百分点,在7~308 d增加3.4~6.6个百分点。与施加天然海泡石相比,施加生物质炭后,河池水稻土中Cd与Fe、Mn赋存形态之间的相关性强。研究表明,施加天然海泡石或生物质炭后,Cd污染程度在安全利用类范围的水稻土(河池、湘潭和韶关水稻土)中Cd均存在再活化、再释放现象,天然海泡石和生物质炭的老化显著影响河池、湘潭和韶关水稻土中Cd的形态分布。

关键词:天然海泡石;生物质炭;水稻土;老化;Cd形态

中图分类号:X53

文献标志码:A

文章编号:2095-6819(2021)02-0167-09

doi: 10.13254/j.jare.2020.0218

Effects of the aging of immobilization materials on the stability of immobilization remediation of Cd-contaminated paddy soil

SHAN Zhi-jun¹, CHEN Yong-hong², ZHANG Li¹, LIU Yan¹, JIAO Wei-xiong¹, LIN Da-song^{1*}

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. Rural Environmental Energy Station of Xianyou County Agriculture and Rural Bureau, Putian 351200, China)

Abstract: Three types of acidic paddy soils from Hechi, Xiangtan, and Shaoguan were selected, and a 308 day soil cultivation experiment was performed in a greenhouse to reveal the effects of the aging of immobilization materials on the stability of soil cadmium (Cd) immobilization. Each experiment site was equipped with a control treatment and two treatments with sepiolite and biochar. The experiment was performed to study the changes in soil Cd fractions in the paddy soils of Hechi, Xiangtan, and Shaoguan and the Pearson correlation between the forms of soil Cd, iron (Fe), manganese (Mn), copper (Cu), and zinc (Zn). Results showed that after the application of sepiolite, the content of acid-extractable Cd in the Hechi, Xiangtan, and Shaoguan soils showed downward and upward trends in the early and late stages of soil cultivation, respectively. Specifically, the ratio of acid-extracted Cd to total Cd in the Hechi soil decreased by 9.0 percentage points from 0 to 28 days and increased by 13.8 percentage points from 28 to 308 days. Similarly, the percentage of acid-extracted Cd in the Xiangtan and Shaoguan soils decreased by 3.2 percentage points and 4.4 percentage points from 0 to 7 days, respectively, and increased by

收稿日期:2020-04-26 录用日期:2020-06-08

作者简介:单志军(1994—),男,河北秦皇岛人,硕士研究生,主要从事重金属污染农田钝化修复。E-mail:1347683878@qq.com

*通信作者:林大松 E-mail:lindasong608@126.com

基金项目:国家自然科学基金项目(41877403)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(41877403)

2.0 percentage points and 3.5 percentage points from 7 to 308 days, respectively. The content of acid-extracted Cd in the Hechi, Xiangtan, and Shaoguan soils increased and then decreased similar to that of soil treated with biochar. In 0~7 days, the ratio of soil acid-extracted Cd to total Cd at the three test sites decreased by 5.5~8.1 percentage points and increased by 3.4~6.6 percentage points in 7~308 days. Additionally, compared with the application of sepiolite, the application of biochar was strongly correlated with of Cd, Fe, Mn morphology in the soil. The conclusions were the following: after the application of sepiolite or biochar, Cd in the paddy soils of Hechi, Xiangtan, and Shaoguan was gradually reactivated and re-released; the aging of sepiolite and biochar significantly affected the morphological changes of Cd in the paddy soils of Hechi, Xiangtan, and Shaoguan.

Keywords: sepiolite; biochar; paddy soil; aging; Cd fractions

矿业、冶金和交通运输等人类活动导致我国南方部分水稻田受重金属Cd污染^[1],对人体健康具有潜在危害^[2-3]。农田原位钝化修复具有修复效率高、操作简单和费用低等优点,适合我国大部分轻度、中度的农田重金属污染土壤修复^[4],但是重金属的原位钝化技术只是降低Cd的生物有效性,未能将重金属从污染土壤中去除,复杂的土壤环境和农作物生长等因素,势必对钝化材料本身的稳定性及钝化产物中Cd的重新活化产生影响。

目前,关于钝化材料的钝化效果稳定性研究多集中在老化效应对钝化材料的影响,孙良臣^[5]在溶液环境中对钠基膨润土和生物质炭的热力学稳定性、化学稳定性和生物学稳定性进行了研究,以钝化材料的降解率反映钝化稳定性的强弱。梁学峰^[6]在巯基改性天然海泡石吸附Pb²⁺性能及机理的研究中,利用X射线衍射(X-ray diffraction, XRD)和傅氏转换红外线光谱分析仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR)对负载重金属前后的天然海泡石进行表征,发现天然海泡石上修饰的巯基对重金属具有主要的钝化作用。刘兆云^[7]利用去离子水、双氧水和硝酸模拟了黑炭在环境中的短期氧化和长期氧化,初步结果表明,自然老化过程可引起黑炭孔隙结构的破坏,致使其比表面积和总孔体积减小,导致黑炭对重金属的吸附减弱。然而,有关钝化材料与土壤组分之间交互作用的报道较少,缺少对钝化修复后土壤稳定态重金属再释放机制的研究。本研究考察施用钝化材料(天然海泡石和生物质炭)后,河池、湘潭和韶关酸性水稻土中Cd形态变化,以及土壤Cd、Fe、Mn、Cu和Zn形态变化之间的相关性分析,以期对酸性Cd污染农田钝化修复提供技术支持。

1 材料与方法

1.1 试验材料

钝化材料:供试天然海泡石中伴生碳酸钙含量较

高,含少量白云石和滑石等杂质,pH值为10.1,阳离子交换量(Cation exchange capacity, CEC)为18.0 cmol·kg⁻¹,比表面积为22.3 m²·kg⁻¹,孔径为1.4 nm。X射线荧光分析表明其主要组成为41.7% CaO、16.8% MgO、7.4% Al₂O₃、32.5% SiO₂;玉米秸秆生物质炭在550~600 °C缺氧条件下热解6~8 h制备而成,pH值为9.8,比表面积为60.1 m²·g⁻¹,孔体积为0.028 cm³·g⁻¹,平均孔径为3.8 nm,含碳量为52.5%。

水稻土分别取自广西河池、广东韶关、湖南湘潭Cd污染水稻田。土壤性质及重金属Cd污染程度见表1,水稻土Cd背景值见表2。

1.2 试验设计

田间最大持水量测定:应用环刀法^[8]测定湘潭、河池和韶关三地采样点土壤田间最大持水量,分别为61.29%、81.78%和82.47%。

土壤培养试验:在河池、湘潭、韶关三类酸性水稻土中开展了温室条件下为期308 d的土壤培养试验,每类水稻土均设置1个对照和50 g·kg⁻¹天然海泡石、10 g·kg⁻¹生物质炭2个钝化材料处理,共9组,每组3次重复。每个实验桶装5 kg过2 mm筛的土壤,实验桶规格:桶高为30 cm,底面半径为15 cm。在温室条件下,通过称质量法保持70%的田间最大持水量。取样时间分别为第0、7、28、56、112 d和308 d,每份土壤样品约300 g,土壤经自然风干后,磨碎过20、100目筛,置于室温下保存备用。

土壤pH的测定:水土比2.5:1混合,摇匀,沉淀至溶液澄清,用pH计(PB-10, Sartorius, 德国)测定。

钝化材料的表征、CEC和土壤有机质均送至检测公司检测。

连续提取法(BCR):土壤酸提取态、还原态和氧化态重金属根据Alan等^[9]的方法进行提取,残渣态通过差量法测量。土壤重金属全量选用HCl-HNO₃-HF体系消解,选用标准物质SRMs-2586进行质量控制。以上土壤提取液采用ICP-MS(iCAP Q, Thermo Scien-

表1 土壤性质及重金属Cd污染程度

Table 1 Soil properties and pollution degree of Cd

采样点 Sampling point	水稻土亚类名称 Subtype name	土壤母质 Soil parent material	阳离子交换量 CEC/(cmol·kg ⁻¹)	有机质 Organic matter/(g·kg ⁻¹)	pH	总Cd Total Cd/(mg·kg ⁻¹)	土壤Cd污染程度 Soil Cd pollution degree
广西河池	淹育型水稻土	硅质岩风化物	14.30	57.78	5.20	0.50	安全利用类
湖南湘潭	潴育型水稻土	河流冲积物	10.76	37.90	5.65	0.57	安全利用类
广东韶关	潴育型水稻土	坡积物、洪积物	8.95	42.55	5.18	0.87	安全利用类

注:土壤Cd污染程度划分根据《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)。

Note: The classification of soil Cd pollution degree is based on *Soil Environmental Quality: Risk Control Standard for Contamination of Agricultural Land*(GB 15618—2018).

表2 水稻土重金属形态背景值(mg·kg⁻¹)

Table 2 Background values of heavy metal fraction in the experimental soils(mg·kg⁻¹)

采样点 Sampling points	重金属形态 Heavy metal fraction	Zn	Mn	Fe	Cu
广西河池	酸提取态	4.33	14.26	19.96	0.66
	还原态	2.89	3.28	2 042.37	1.25
	氧化态	11.54	0.06	77.89	1.91
湖南湘潭	酸提取态	4.88	33.87	65.99	1.74
	还原态	4.44	13.04	2 232.03	2.50
	氧化态	13.28	0.16	107.39	2.93
广东韶关	酸提取态	19.56	66.33	110.69	2.74
	还原态	8.07	18.58	4 869.21	2.44
	氧化态	10.92	0.23	159.14	4.39

tific,美国)测定重金属Cd、Fe、Mn、Cu和Zn含量。

1.3 数据统计分析

采用Excel 2016和Origin 2018软件进行数据处理和图表绘制,应用R语言进行相关性分析。采用DPS软件进行统计分析,采用Duncan's多重检验分析处理间差异的统计学意义($\alpha=0.05$),数据取3次重复的平均值。

2 结果与分析

2.1 土壤培养过程中pH的变化

图1为施加天然海泡石或生物质炭后,河池、湘潭和韶关土壤pH随时间的变化。与对照处理相比,施加天然海泡石或生物质炭后,河池土壤pH值明显增加,0~28 d土壤pH无显著差异($P>0.05$),与第28 d相比,第56 d土壤pH显著增加($P<0.05$)。与对照处理相比,施加天然海泡石或生物质炭后,湘潭土壤pH明显增加,其土壤pH的变化趋势类似于河池水稻土处理;与对照处理相比,施加天然海泡石或生物质炭后,韶关土壤pH明显增加,其土壤pH的变化趋势类似于河池水稻土处理。不同水稻土类型的对照处理

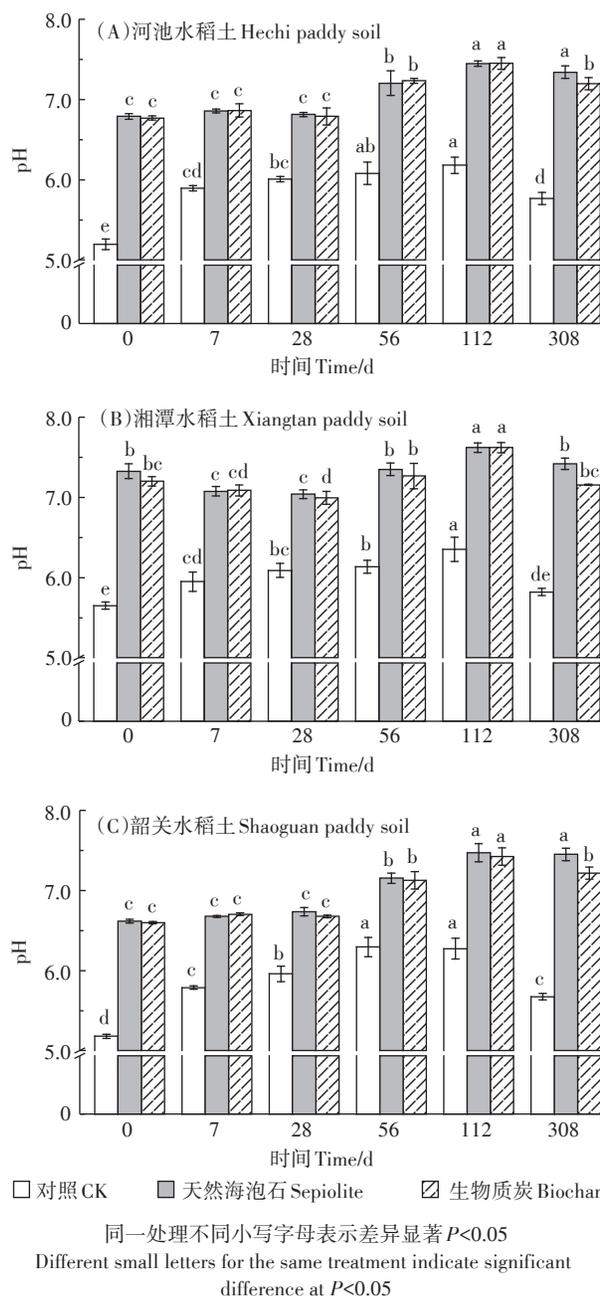


图1 河池、湘潭和韶关土壤pH随培养时间的变化
Figure 1 Changes of soils pH in Hechi, Xiangtan and Shaoguan under different incubation time

pH均呈现先增加后减小的变化趋势。施加天然海泡石或生物质炭后,不同水稻土pH变化趋势相近。

2.2 不同钝化材料对土壤Cd形态变化的影响

2.2.1 河池水稻土中Cd形态变化

图2A为施加天然海泡石或生物质炭后,河池土壤Cd形态随时间的变化。在0d时,河池对照处理土壤中酸提取态Cd含量占土壤中总Cd含量的37.1%,随着老化时间的增加,土壤中酸提取态Cd未发生显著变化($P>0.05$)。

施加天然海泡石后,在土壤培养0~28d,河池土壤中酸提取态Cd和还原态Cd分别减少9.0、9.9个百分点,氧化态Cd减少3.0个百分点,残渣态Cd增加21.9个百分点;在土壤培养28~308d,土壤中残渣态Cd减少19.0个百分点,酸提取态Cd、还原态Cd和氧

化态Cd分别增加13.8、4.6个百分点和0.6个百分点。但是在施加生物质炭后,在土壤培养0~7d,土壤中酸提取态Cd和还原态Cd分别减少8.1、4.5个百分点,氧化态Cd和残渣态Cd分别增加7.5、5.1个百分点,在7~28d,氧化态Cd减少9.3个百分点,残渣态Cd减少11.9个百分点;在土壤培养28~308d,则土壤中残渣态Cd减少14.0个百分点,酸提取态Cd和还原态Cd分别增加6.5、9.6个百分点。可以看出,施加天然海泡石后,河池土壤中酸提取态Cd占比呈先减少后增加的趋势;施加生物质炭后,土壤中酸提取态Cd占比也呈先减少后增加的趋势。因此,施加天然海泡石或生物质炭后,河池土壤Cd存在再释放现象。

2.2.2 湘潭水稻土中Cd形态变化

图2B为施加天然海泡石或生物质炭后,湘潭土

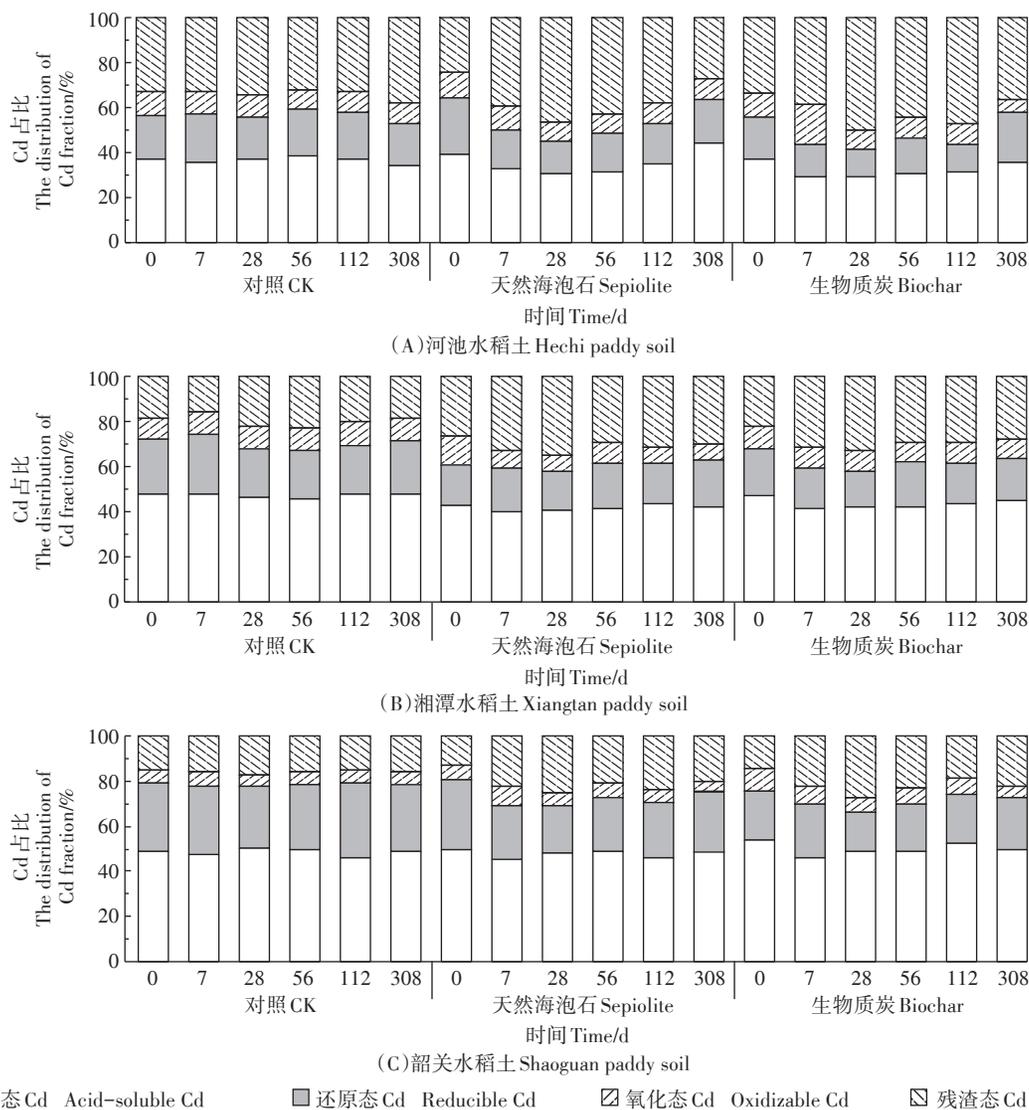


图2 不同老化时间下水稻土中Cd形态分布

Figure 2 Distribution of soil Cd fraction in paddy soil under different aging time

壤Cd形态随时间的变化。在0 d时,湘潭对照土壤中酸提取态Cd含量占土壤中全Cd含量的47.7%,随着老化时间的增加,土壤中酸提取态Cd未发生显著变化($P>0.05$)。

施加天然海泡石后,在土壤培养0~7 d,湘潭土壤中酸提取态Cd和氧化态Cd分别减少3.2、4.9个百分点,还原态Cd增加1.9个百分点,残渣态Cd增加6.2个百分点;在土壤培养7~308 d,土壤中残渣态Cd和氧化态Cd分别减少2.6、1.0个百分点,酸提取态Cd和还原态Cd分别增加2.0、1.5个百分点。施加生物质炭后,在土壤培养0~7 d,土壤中酸提取态Cd、还原态Cd和氧化态Cd分别减少5.5、2.9个百分点和1.3个百分点,残渣态Cd增加9.7个百分点;施加生物质炭后,在土壤培养7~308 d,土壤中残渣态Cd和氧化态Cd分别减少3.6、0.8个百分点,酸提取态Cd和还原态Cd分别增加3.4、1.0个百分点。可以看出,施加天然海泡石后,湘潭土壤中酸提取态Cd占比呈先减少后增加的趋势;施加生物质炭后,土壤中酸提取态Cd占比也呈先减少后增加的趋势。因此,施加天然海泡石或生物质炭后,湘潭土壤Cd存在再释放现象。

2.2.3 韶关水稻土中Cd形态变化

图2C为施加天然海泡石或生物质炭后,韶关土壤Cd形态随时间的变化。在0 d时,韶关对照土壤中酸提取态Cd含量占土壤中全Cd含量的49.2%,随着老化时间的增加,土壤中酸提取态Cd未发生显著变化($P>0.05$)。

施加天然海泡石,在土壤培养0~7 d,韶关土壤中酸提取态Cd和还原态Cd分别减少4.4、7.4个百分点,氧化态Cd和残渣态Cd分别增加2.0、9.8个百分点;在土壤培养7~308 d,土壤中残渣态Cd和氧化态Cd分别减少2.3、4.0个百分点,酸提取态Cd和还原态Cd分别增加3.5、2.8个百分点。施加生物质炭后,在土壤培养0~7 d,土壤中酸提取态Cd和氧化态Cd分别减少7.8、1.8个百分点,还原态Cd和残渣态Cd分别增加1.9、7.8个百分点,在土壤培养7~308 d,土壤中氧化态Cd减少3.3个百分点,酸提取态Cd增加3.5个百分点。可以看出,施加天然海泡石后,韶关土壤中酸提取态Cd占比呈减少(0~7 d)、增加(7~56 d)、减少(56~112 d)、增加(112~308 d)的趋势;施加生物质炭后,土壤中酸提取态Cd占比呈先减少后增加的趋势。因此,施加天然海泡石或生物质炭后,韶关土壤Cd存在再释放现象。

施加天然海泡石或生物质炭后,河池、湘潭和韶

关土壤Cd均存在再释放的现象,但是对于相同钝化材料,不同水稻土类型土壤Cd钝化稳定性具有明显差异。施加天然海泡石后,在土壤培养0~28 d,河池土壤中酸提取态Cd减少9.0个百分点,0~7 d,湘潭和韶关土壤中酸提取态Cd分别减少3.2、4.4个百分点;在土壤培养28~308 d,河池土壤中酸提取态Cd增加13.8个百分点,在7~308 d,湘潭和韶关土壤中酸提取态Cd分别增加2.0、3.5个百分点。施加生物质炭后,在土壤培养0~7 d,河池、湘潭和韶关土壤中酸提取态Cd分别减少8.1、5.5个百分点和7.8个百分点;在土壤培养7~308 d,河池、湘潭和韶关土壤酸提取态Cd分别增加6.6、3.4个百分点和3.5个百分点。

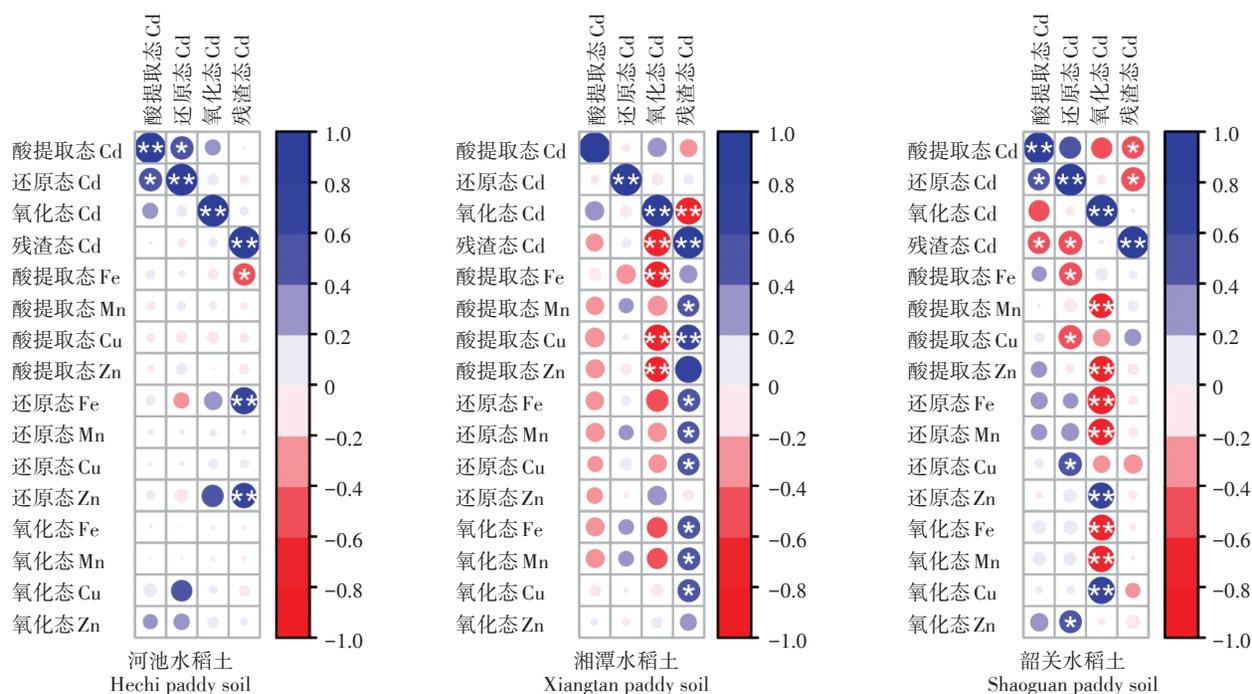
2.3 土壤重金属形态变化相关性分析

图3为施加天然海泡石后,在308 d的土壤培养过程中,河池、湘潭和韶关土壤各形态Cd、Fe、Mn、Zn和Cu的相关性分析结果。施加天然海泡石后,河池土壤残渣态Cd与酸提取态Fe呈显著负相关($P<0.05$),残渣态Cd与还原态Fe、Zn均呈极显著正相关($P<0.01$)。说明与湘潭和韶关相比,施加天然海泡石后,河池土壤Fe、Mn、Cu和Zn变化未导致土壤中Cd形态的变化。

由图3可以看出,施加天然海泡石后,对于河池、湘潭和韶关土壤,仅韶关土壤还原态Cd与还原态Cu呈显著正相关($P<0.05$),韶关土壤氧化态Cd与氧化态Cu呈极显著正相关($P<0.01$),河池、湘潭土壤中酸提取态、还原态和氧化态的Cd与Cu、Zn的各形态基本无相关性。

图4所示为施加生物质炭后,在308 d的土壤培养过程中,河池、湘潭和韶关土壤各形态Cd、Fe、Mn、Zn和Cu的相关性分析结果。施加生物质炭后,河池土壤酸提取态Cd与酸提取态Zn、还原态Fe、还原态Mn、氧化态Fe和氧化态Zn均呈极显著正相关($P<0.05$),与还原态Cu呈显著正相关($P<0.05$);河池土壤还原态Cd与酸提取态Mn、酸提取态Zn、还原态Fe、还原态Mn、还原态Cu、还原态Zn和氧化态Fe、Mn、Zn均呈现极显著正相关($P<0.05$)。说明与湘潭和韶关相比,施加生物质炭后,河池土壤Fe和Mn变化引起土壤中Cd形态的变化。

由图4可以看出,施加生物质炭后,河池土壤中酸提取态Cd与酸提取态Zn呈极显著正相关,还原态Cd与还原态Zn、Cu、Mn、Fe呈极显著正相关,氧化态Cd与氧化态Cu呈极显著正相关;湘潭土壤中酸提取态Cd与酸提取态Zn、还原态Zn呈显著正相关,土壤



不同颜色代表变量间不同的相关性强度,其中越接近于蓝色说明正相关性越高,越接近于红色说明负相关性越高;图中圆形大小代表相关性的
大小;数字代表相关性强度,正数代表正相关,负数代表负相关; $n=18$,*和**分别表示显著($P<0.05$)和极显著($P<0.01$)相关。下同
Different colors represent different correlation strengths between variables. The closer to blue, the higher positive correlation, and the closer to red, the
higher negative correlation. The circular in the figure represents the magnitude of the correlation, and the numbers represent the correlation strength.
Positive numbers represent positive correlations, negative numbers represent negative correlations. $n=18$, * and ** indicate significant ($P<0.05$) and
extremely significant ($P<0.01$) correlation respectively. The same below

图3 施加天然海泡石土壤各形态Cd、Fe、Mn、Zn和Cu的相关性分析

Figure 3 Pearson correlation analysis of paddy soil Cd, Fe, Mn, Zn and Cu fraction after applying lime sepiolite

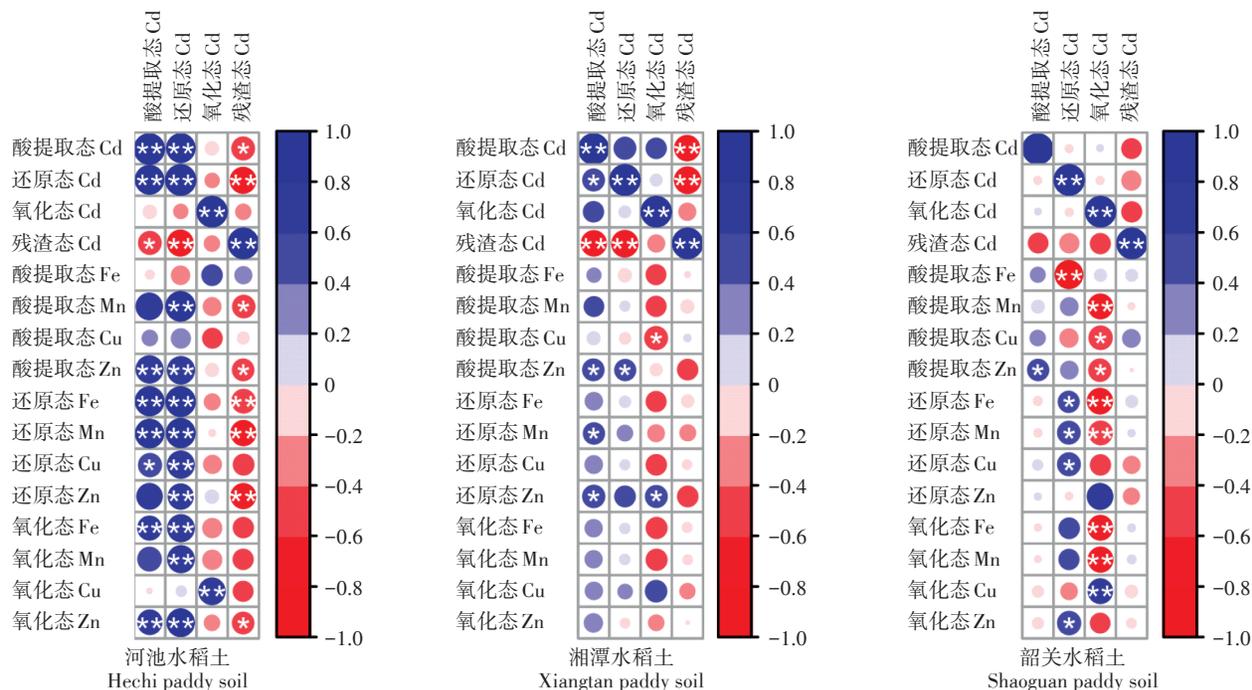


图4 施加生物质炭土壤各形态Cd、Fe、Mn、Zn和Cu的相关性分析

Figure 4 Pearson correlation analysis of paddy soil Cd, Fe, Mn, Zn and Cu fraction after applying biochar

氧化态Cd与酸提取态Cu呈显著负相关,土壤氧化态Cd与还原态Zn呈显著正相关;韶关土壤中酸提取态Cd与酸提取态Zn呈显著正相关,土壤还原态Cd与还原态Fe、Mn、Cu呈显著正相关,土壤氧化态Cd与氧化态Cu呈极显著正相关。

由图3和图4可以看出,在308 d土壤培养过程中,与施加天然海泡石相比,施加生物质炭后,河池土壤酸提取态Cd与酸提取态Mn、酸提取态Zn、还原态Fe、还原态Mn、还原态Zn、氧化态Mn和氧化态Zn均呈极显著正相关,河池土壤酸提取态Cd与还原态Cu呈显著正相关,河池土壤还原态Cd与酸提取态Mn、酸提取态Zn、还原态Fe、还原态Mn、还原态Zn、还原态Cu、氧化态Fe、氧化态Mn和氧化态Zn均呈极显著正相关。表明与施加天然海泡石相比,施加生物质炭会显著影响河池土壤中Cd、Fe、Mn、Zn和Cu的赋存形态。

3 讨论

土壤pH是土壤中重金属形态的重要影响因素,在土壤培养前期,施加天然海泡石、生物质炭后,河池、湘潭和韶关的土壤pH均增加,同时,土壤酸提取态Cd和还原态Cd向氧化态Cd和残渣态Cd转化,表明施加天然海泡石或生物质炭后,可以显著提高土壤pH从而降低土壤Cd活性^[10-11],在淹水条件下,土壤pH增加,与金属硫化物沉淀以及较高浓度的无定形Fe氧化物有关^[12];在土壤培养后期,施加生物质炭和天然海泡石后,在112~308 d土壤pH呈稳定的趋势。

在土壤培养过程中,施加天然海泡石或生物质炭后,河池、湘潭和韶关土壤Cd形态变化差异明显。主要原因是不同的水稻土类型,土壤Cd污染情况不同,钝化材料对重金属Cd的钝化修复途径不同,天然海泡石属于碱性矿物材料,同时伴生碳酸钙含量比较高,碳酸钙中的 CO_3^{2-} 可以结合土壤中 H^+ 形成 HCO_3^- ,从而提高土壤pH^[13],增强土壤胶体对重金属离子吸附,有利于生成重金属的氢氧化物或碳酸盐沉淀,从而减少土壤重金属的生物有效性和可迁移性^[14-15],另外天然海泡石具有较大的比表面积,层状结构间含有大量的可交换阳离子,可以通过表面吸附和离子交换作用促进Cd由活性高的形态向活性低的形态转化^[16-17];天然海泡石属于黏土矿物,具有层链结构和纤维状形态,对重金属具有吸附能力,天然海泡石与土壤组分之间进行充分的物理化学反应,土壤中可能存在与 Cd^{2+} 相似的金属离子(Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 和 Cu^{2+})与土壤稳定态

Cd竞争吸附,导致土壤Cd再释放;生物质炭具有很高的阳离子交换量,能吸附大量可交换态重金属离子^[18];生物质炭具有多孔结构和巨大比表面积,能够较好地钝化土壤中的重金属离子^[19];生物质炭含有大量无机盐,可与土壤重金属形成稳定的化合物^[19];而且土壤重金属形态主要受土壤性质(土壤pH^[20-21]、氧化还原电位^[22]、土壤组分(有机质^[23]、重金属元素含量^[24])等的影响。有机物对重金属活性的影响较为复杂,根据其性质的不同,它既可能通过吸附作用固定重金属,又可能通过络合作用促进土壤重金属的活化^[25-27],生物质炭加入到土壤中,可能在微生物的作用下发生矿质化转化为无机物^[28],导致土壤Cd再释放。

在河池、湘潭和韶关Cd污染土壤中,施加天然海泡石后,在土壤培养过程中,河池土壤各形态Cd、Fe、Mn、Cu和Zn之间相关性弱,是由于重金属元素在不同类型土壤中的形态分布比例差异明显^[29],并且河池水稻土为淹育型水稻土,土壤质地为粉砂质黏土^[30],其CEC为 $57.78 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$,高于湘潭($37.9 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$)和韶关的水稻土CEC($42.55 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$),表明与湘潭和韶关水稻土相比,在加入同等剂量的天然海泡石后,河池水稻土对重金属离子的缓冲性能强,导致不同形态重金属之间的相关性不显著。不同水稻土的成土母质不同,成土母质决定土壤胶体的数量和性质^[31],而土壤胶体能够与重金属等污染物质相结合,对其运移产生重要影响^[32],由于河池水稻土中Fe、Mn、Cu和Zn有效态含量较低,土壤Cd、Fe、Mn、Cu和Zn形态之间相关性弱。河池土壤Cd与Fe、Mn、Cu和Zn形态的相关性分析表明,与天然海泡石处理相比,施加生物质炭不仅改变河池土壤Cd形态分布,同时会影响河池土壤Fe、Mn、Cu和Zn形态分布。主要原因是施加生物质炭后,土壤有机质的含量明显增加,土壤中颗粒状有机质对土壤中重金属(Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn和Mn)有明显的富集作用^[33],而且施加到土壤中的生物质炭发生矿化后,主要转化为腐殖质,部分分解为有机酸,其中有机酸含有羧基、羟基和氨基,能与重金属络合形成可溶态的有机金属络合物,增加土壤重金属的溶出^[34],而土壤腐殖质吸附重金属,促进不溶于水的有机结合态重金属的形成^[34]。不同水稻土类型土壤Cd与土壤Fe、Mn形态之间的相关性存在一定差异,可能是生物质炭的施加显著地影响土壤Fe、Mn的赋存形态,进而影响土壤Cd的形态分布,苏园^[35]研究表明游离铁和无定形铁与小麦籽粒Cd含量呈正相关;游离锰和无

定形锰与小麦籽粒Cd含量呈负相关,且土壤中铁锰氧化物具有稳定的化学性质和较高的比表面积,吸附性能良好,对重金属离子迁移和沉淀有重要影响^[36],铁锰淀积增强了土壤对重金属的吸附能力^[37];在土壤培养过程中,水稻土中同一形态的Cd与Zn、Cu之间无显著负相关,这与水环境下重金属Cd与Zn、Cu之间存在竞争吸附关系的结论不一致^[38-39],可能是由于施加生物质炭增加了土壤中可溶性有机碳含量。李妍等^[40]研究表明稻草、污泥和菜叶可溶性有机碳对Zn吸附的抑制均强于对Cd吸附的抑制,进而减弱了Cd与Zn之间竞争吸附的强度。

4 结论

(1)在308 d的土壤培养期内,施加天然海泡石或生物质炭后,重金属Cd污染程度在安全利用类范围的水稻土(河池、湘潭和韶关水稻土)中酸提取态Cd总体呈先减少后增加的趋势,即天然海泡石和生物质炭对Cd产生钝化作用一段时间后,土壤Cd存在再活化、再释放现象,说明天然海泡石和生物质炭的老化显著影响土壤Cd的形态分布。

(2)由于成土母质的差异,不同类型水稻土中Cd、Fe、Cu和Zn形态之间的相关性差异明显。施加天然海泡石后,河池水稻土(阳离子交换量高的水稻土)中Cd与Fe、Mn、Cu、Zn的赋存形态相关性弱;与施加天然海泡石相比,施加生物质炭后,河池水稻土中Cd与Fe、Mn的赋存形态相关性强。

(3)施加天然海泡石或生物质炭后,重金属Cd污染程度在安全利用类范围的河池、湘潭和韶关水稻土中同一形态的Cd与Zn、Cu之间相关性不同。

参考文献:

[1] 田宇宏. 农业环境中重金属污染源分析[J]. 现代农业, 2009(7):72-73. TIAN Yu-hong. Analysis of heavy metal pollution sources in the agricultural environment[J]. *Modern Agriculture*, 2009(7):72-73.

[2] 苗亚琼, 林清. 广西土壤重金属镉污染及对人体健康的危害[J]. 环境与可持续发展, 2016, 41(5):171-173. MIAO Ya-qiong, LIN Qing. Pollution caused by heavy metal cadmium to the soil in Guangxi and its harm to human health[J]. *Environment and Sustainable Development*, 2016, 41(5):171-173.

[3] 陈能场, 林大松, 郑煜基, 等. 土壤营养和污染的人类健康效应[J]. 科学, 2019, 71(6):11-18. CHEN Neng-chang, LIN Da-song, ZHENG Yu-ji, et al. Health effects of soil nutrients and pollutants[J]. *Science*, 2019, 71(6):11-18.

[4] 宁东峰. 土壤重金属原位钝化修复技术研究进展[J]. 中国农学通报, 2016, 32(23):72-80. NING Dong-feng. A review of in situ passivation repairing technology of heavy metals in soil[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2016, 32(23):72-80.

tural Science Bulletin, 2016, 32(23):72-80.

[5] 孙良臣. 重金属污染土壤原位钝化稳定性研究[D]. 济南: 山东师范大学, 2015. SUN Liang-chen. Research on the in-situ passivation stability of heavy metal contaminated soil[D]. Jinan: Shandong Normal University, 2015.

[6] 梁学峰. 黏土矿物表面修饰及其吸附重金属离子的性能规律研究[D]. 天津: 天津大学, 2015. LIANG Xue-feng. Surface modification of clay minerals and their application for sorption of heavy metals[D]. Tianjin: Tianjin University, 2015.

[7] 刘兆云. 土壤中黑炭的积累、分布特征及其稳定性的模拟研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013. LIU Zhao-yun. Accumulation and distribution of black carbon in soils and its simulated degradation[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2013.

[8] 袁娜娜. 室内环刀法测定土壤田间持水量[J]. 中国新技术新产品, 2014(9):184. YUAN Na-na. Indoor ring-knife method to determine soil water holding capacity[J]. *China New Technologies and New Products*, 2014(9):184.

[9] Alan M, Kara D. Comparison of a new sequential extraction method and the BCR sequential extraction method for mobility assessment of elements around boron mines in Turkey[J]. *Talanta*, 2019, 194:189-198.

[10] 朱丹妹, 刘岩, 张丽, 等. 不同类型土壤淹水对pH、Eh、Fe及有效态Cd含量的影响[J]. 农业环境科学学报, 2017, 36(8):1508-1517. ZHU Dan-mei, LIU Yan, ZHANG Li, et al. Effects of pH, Eh, Fe, and flooded time on available-Cd content after flooding of different kinds of soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(8):1508-1517.

[11] Chen H P, Wang P, Gu Y, et al. The within-field spatial variation in rice grain Cd concentration is determined by soil redox status and pH during grain filling[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 261:114151.

[12] Zheng S N, Zhang M K. Effect of moisture regime on the redistribution of heavy metals in paddy soil[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2011, 23(3):434-443.

[13] 孙约兵, 徐应明, 史新, 等. 海泡石对镉污染红壤的钝化修复效应研究[J]. 环境科学学报, 2012, 32(6):1465-1472. SUN Yue-bing, XU Ying-ming, SHI Xin, et al. The effects of sepiolite on immobilization remediation of Cd contaminated red soil[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2012, 32(6):1465-1472.

[14] Pehlivan E, Özkan A M, Dinç S, et al. Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 167(1/2/3):1044-1049.

[15] Gu H H, Qiu H, Tian T, et al. Mitigation effects of silicon rich amendments on heavy metal accumulation in rice (*Oryza sativa* L.) planted on multi-metal contaminated acidic soil[J]. *Chemosphere*, 2011, 83(9):1234-1240.

[16] 王林, 徐应明, 孙扬, 等. 海泡石及其复配材料钝化修复镉污染土壤[J]. 环境工程学报, 2010, 4(9):2093-2098. WANG Lin, XU Ying-ming, SUN Yang, et al. Immobilization of cadmium contaminated soils using sepiolite and its compound materials[J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2010, 4(9):2093-2098.

[17] Bolan N S, Adriano D C, Mani P A, et al. Immobilization and phytoavailability of cadmium in variable charge soils II. Effect of lime

- addition[J]. *Plant & Soil*, 2003, 251(2):187-198.
- [18] 吴成, 张晓丽, 李关宾. 黑碳吸附汞砷铅镉离子的研究[J]. 农业环境科学学报, 2007, 26(2):770-774. WU Cheng, ZHANG Xiao-li, LI Guan-bin. Sorption of Hg^{2+} , As^{3+} , Pb^{2+} and Cd^{2+} by black carbon[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2007, 26(2):770-774.
- [19] 徐楠楠, 林大松, 徐应明, 等. 生物炭在土壤改良和重金属污染治理中的应用[J]. 农业环境与发展, 2013, 30(4):29-34. XU Nan-nan, LIN Da-song, XU Ying-ming, et al. Application of biochar on soil improvement and heavy metal pollution abatement[J]. *Agro-Environment & Development*, 2013, 30(4):29-34.
- [20] Kabra K, Chaudhary R, Sawhney R L. Effect of pH on solar photocatalytic reduction and deposition of Cu(II), Ni(II), Pb(II), and Zn(II): Speciation modeling and reaction kinetics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149(3):680-685.
- [21] Hasman H, Bjerrum M J, Christiansen L E, et al. The effect of pH and storage on copper speciation and bacterial growth in complex growth media[J]. *Journal of Microbiological Methods*, 2009, 78(1):20-24.
- [22] 齐雁冰, 黄标, Darilek J L, 等. 氧化与还原条件下水稻土重金属形态特征的对比[J]. 生态环境, 2008, 17(6):2228-2233. QI Yan-bing, HUANG Biao, Darilek J L, et al. Comparison of heavy metal fractions distribution in paddy soil under anoxic and oxidized conditions[J]. *Ecology and Environment*, 2008, 17(6):2228-2233.
- [23] Nogueira P F M, Melão M G G, Lombardi A T, et al. Natural DOM affects copper speciation and bioavailability to bacteria and ciliate[J]. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 57(2):274-281.
- [24] 王美, 李书田, 马义兵, 等. 长期不同施肥措施对土壤铜、锌、镉形态及生物有效性的影响[J]. 农业环境科学学报, 2014, 33(8):1500-1510. WANG Mei, LI Shu-tian, MA Yi-bing, et al. Influence of different long-term fertilization practices on fractionations and bioavailability of Cu, Zn, and Cd in soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2014, 33(8):1500-1510.
- [25] 章明奎, 方利平, 张履勤. 酸化和有机质积累对茶园土壤铅生物有效性的影响[J]. 茶叶科学, 2005, 25(3):159-164. ZHANG Ming-kui, FANG Li-ping, ZHANG Lü-qin. Effects of acidification and organic matter accumulation on lead bioavailability in tea garden soils[J]. *Journal of Tea Science*, 2005, 25(3):159-164.
- [26] Zhang M K, Fang L P. Tea plantation-induced activation of soil heavy metals[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2007, 38(11/12):1467-1478.
- [27] Fleming M, Tai Y P, Zhuang P, et al. Extractability and bioavailability of Pb and As in historically contaminated orchard soil: Effects of compost amendments[J]. *Environmental Pollution*, 2013, 177:90-97.
- [28] 张亚莲. 土壤有机质[J]. 茶叶通讯, 1994(4):39-40. ZHANG Ya-lian. Soil organic matter[J]. *Tea Communication*, 1994, (4):39-40.
- [29] 温超. 济南周边地区主要土壤类型——潮土、褐土和棕壤中的重金属形态分析[D]. 济南: 山东大学, 2010. WEN Chao. Speciation analysis of heavy metal in the main soil types of Jinan and its surrounding areas: Moisture soil, cinnamon soil and brown soil[D]. Jinan: Shandong University, 2010.
- [30] 中国科学院南京土壤研究所. 中国土壤数据库[DB/OL].[2020-04-20]. <http://vdb3.soil.csdb.cn>. Institute of Soil Science, Chinese Academy of Science. Soil science database[DB/OL].[2020-04-20]. <http://vdb3.soil.csdb.cn>.
- [31] 毛霞丽, 邱志腾, 张爽, 等. 不同母质发育土壤团聚体分布对外源输入秸秆的响应及其与有机碳矿化的关系[J]. 环境科学, 2020, 41(6):2842-2851. MAO Xia-li, QIU Zhi-teng, ZHANG Shuang, et al. Response of aggregate distribution to input straw and their linkages to organic carbon mineralization in soils developed from five different parent materials[J]. *Environmental Science*, 2020, 41(6):2842-2851.
- [32] 刘冠男, 刘新会. 土壤胶体对重金属运移行为的影响[J]. 环境化学, 2013, 32(7):1308-1317. LIU Guan-nan, LIU Xin-hui. A review on the impact of soil colloids on heavy metal transport[J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(7):1308-1317.
- [33] 章明奎. 砂质土壤不同粒径颗粒中有机碳、养分和重金属状况[J]. 土壤学报, 2006, 43(4):584-591. ZHANG Ming-kui. Distribution of organic carbon, nutrients and heavy metals in different size fractions in sandy soils[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2006, 43(4):584-591.
- [34] 王浩, 章明奎. 有机质积累和酸化对污染土壤重金属释放潜力的影响[J]. 土壤通报, 2009, 40(3):538-541. WANG Hao, ZHANG Ming-kui. Effects of organic matter accumulation and acidification on release potential of heavy metals from polluted soils[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2009, 40(3):538-541.
- [35] 苏园. 不同类型土壤下镉在小麦和辣椒中的富集与转运[D]. 杭州: 浙江大学, 2019. SU Yuan. Cd accumulation and transfer in wheat and pepper grown in typical soils in China[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019.
- [36] 曾祥峰, 王祖伟, 于晓曼, 等. 铁锰氧化物在碱性条件下对镉的吸附特征研究[J]. 中国地质, 2011, 38(1):212-217. ZENG Xiang-feng, WANG Zu-wei, YU Xiao-man, et al. The adsorption of cadmium by goethite and manganite under alkaline conditions[J]. *Geology in China*, 2011, 38(1):212-217.
- [37] 汤帆, 尹兰果, 王瑞, 等. 两种亚热带土壤中铁锰的淋溶淀积及其对Pb和Cd的吸附特征[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3):579-586. TANG Fan, YIN Lan-guo, WANG Rui, et al. Leaching and deposition of Fe and Mn in two subtropical soils and their adsorption characteristics of Pb and Cd[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3):579-586.
- [38] 颜廷玉, 马秀兰, 顾芳宁, 等. Cd在吉林省3种典型土壤上的吸附及其影响因素研究[J]. 农业环境科学学报, 2019, 38(4):827-834. YAN Ting-yu, MA Xiu-lan, GU Fang-ning, et al. Cd adsorption factors in three typical soils in Jilin Province and its influencing factors[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(4):827-834.
- [39] Maziarz P, Matusik J, Radziszewska A. Halloysite-zero-valent iron nanocomposites for removal of Pb(II)/Cd(II) and As(V)/Cr(VI): Competitive effects regeneration possibilities and mechanisms[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2019, 7(6):103507.
- [40] 李妍, 刘静, 朱俊, 等. 水溶性有机质对Cd和Zn在土壤表面竞争吸附的影响[J]. 广东农业科学, 2012, 39(21):79-81. LI Yan, LIU Jing, ZHU Jun, et al. Effect of dissolved organic on competitive adsorption of Cd and Zn by an alkaline soil[J]. *Guangdong Agricultural Sciences*, 2012, 39(21):79-81.