

DOI: 10.11766/trxb202310210430

CSTR: 32215.14.trxb202310210430

赵万通, 王雨枫, 刘哲, 黄巧云, 易层, 冯雄汉, 王小明. 污染水稻土淹水-落干过程土壤铁形态转化及元素生物有效性的原位监测[J]. 土壤学报, 2025, 62(1): 141-152.

ZHAO Wantong, WANG Yufeng, LIU Zhe, HUANG Qiaoyun, YI Ceng, FENG Xionghan, WANG Xiaoming. Soil Iron Speciation Transformation and *In-Situ* Monitoring of Element Bioavailability During the Flooding-drainage in Polluted Paddy Soils[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025, 62(1): 141-152.

## 污染水稻土淹水-落干过程土壤铁形态转化及元素生物有效性的原位监测\*

赵万通, 王雨枫, 刘哲, 黄巧云, 易层, 冯雄汉, 王小明<sup>†</sup>

(华中农业大学资源与环境学院, 农业农村部长江中下游耕地保育重点实验室, 土壤环境与污染修复湖北省重点实验室, 国家环境保护部土壤健康诊断与绿色修复重点实验室, 武汉 430070)

**摘要:** 针对我国水稻土重金属污染问题, 以广东韶关大宝山矿区污染水稻土为研究对象, 通过淹水-落干培养实验, 结合化学提取、薄膜扩散梯度技术(DGT)和相关分析, 探究了磷酸盐(P)或腐殖酸(HA)添加对土壤铁(Fe)形态及相关元素生物有效性的影响。结果表明: 淹水 2 d 至 42 d, 酸溶性  $\text{Fe}^{2+}$ 、无定形 Fe( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ )和 Fe 活化度分别由  $1.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  升至  $4.8 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $6.6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  升至  $10.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、21% 升至 29%, 添加 P 或 HA 处理中无定形 Fe 含量均降低。土壤落干后,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  和 Fe 活化度分别快速下降至  $7.4 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和 21.6%。对于  $\text{CaCl}_2$  提取态重金属, 土壤淹水 14 d 后降至最低, 而落干后砷(As)、镉(Cd)、铜(Cu)和锌(Zn)分别快速增至 0.1、0.4、0.3 和  $7.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ; 在淹水初期 P 处理和 HA 处理的 As 含量较对照分别提升了 80% 和 35%, 但降低了 Cu、Zn 和 Cd 含量, 添加 HA 造成  $\text{CaCl}_2$  提取态 Cu、Zn、Cd 减少率均大于 67%。淹水过程中, DGT 提取态 P、Fe 含量先增加后减小, Zn 含量逐渐降低; 土壤有效态 P、As 含量主要受有效态 Fe 控制; 添加 P 或 HA 处理均降低了淹水前期有效 Zn 含量。上述结果为重金属污染土壤修复和农业安全利用提供了重要的科学依据。

**关键词:** 水稻土; 铁氧化物; 重金属; 磷; 薄膜扩散梯度技术; 生物有效性

中图分类号: S153; X53 文献标志码: A

## Soil Iron Speciation Transformation and *in-Situ* Monitoring of Element Bioavailability During the Flooding-drainage in Polluted Paddy Soils

ZHAO Wantong, WANG Yufeng, LIU Zhe, HUANG Qiaoyun, YI Ceng, FENG Xionghan, WANG Xiaoming<sup>†</sup>

(State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Health and Green Remediation, Hubei Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Key Laboratory of Arable Land Conservation (Middle and Lower Reaches of Yangtze River), Ministry of Agriculture and Rural Affairs, College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

\* 国家重点研发计划项目(2020YFC1806803, 2023YFD1702800)和国家自然科学基金项目(41977021, 42030709)资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (Nos. 2020YFC1806803 and 2023YFD1702800) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 41977021 and 42030709)

<sup>†</sup> 通讯作者 Corresponding author, E-mail: wangxm338@mail.hzau.edu.cn

作者简介: 赵万通(1994—), 男, 河南周口人, 博士研究生, 主要从事土壤重金属、磷和铁矿物相互作用研究。E-mail: zhaowt@webmail.hzau.edu.cn

收稿日期: 2023-10-21; 收到修改稿日期: 2024-04-03; 网络首发日期(www.cnki.net): 2024-07-15

**Abstract:** 【 Objective 】 Paddy soils are extensively polluted by heavy metals (HMs) in China and present significant challenges for safe agricultural use. Thus, this study seeks to address the heavy metal pollution in China's paddy soils, focusing on polluted soils from the Dabaoshan mining areas in Shaoguan, Guangdong Province. 【 Method 】 A flooding-drainage incubation experiment was conducted and combined with chemical extraction, diffusive gradients in thin films (DGT) technology, and correlation analyses. Also, the impact of phosphorus (P) and humic acid (HA) addition on soil Fe speciation and the bioavailability of related elements was evaluated. The selection of P and HA concentrations was based on common agricultural practices to ensure the environmental relevance of this study. 【 Results 】 The results revealed that soil pH gradually became neutralized while redox potential (Eh) decreased during the flooding period. The concentrations of acid-soluble  $\text{Fe}^{2+}$ , amorphous Fe, and Fe activation degrees increased from  $1.5 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  to  $4.8 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $6.6 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  to  $10.1 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , and 21% to 29%, respectively, with a decrease in amorphous Fe content observed in treatments with added P and HA from 2 to 42 days of flooding. After soil drainage, both amorphous  $\text{Fe}(\text{Fe}_{\text{ox}})$  and Fe activation degree rapidly decreased to  $7.4 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  and 21.6%. Regarding  $\text{CaCl}_2$ -extractable heavy metals, the lowest values were observed after 14 days of flooding, whereas levels of As, Cd, Cu, and Zn rapidly increased to 0.1, 0.4, 0.3, and  $7.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , respectively, after drainage. The addition of P and HA in the early flooding stage increased the As content by 80% and 35% compared to the control, respectively, but decreased the contents of Cu, Zn, and Cd, with HA addition, the reduction rates of  $\text{CaCl}_2$ -extractable Cu, Zn and Cd were over 67%. During flooding, DGT-extracted P and Fe content initially increased then decreased, while Zn content gradually reduced. The addition of P and HA significantly reduced the bioavailable Zn content in the early stages of flooding while the bioavailable content of P and As was primarily controlled by bioavailable Fe. 【 Conclusion 】 During the soil flooding-drainage incubation, significant changes occurred in soil physicochemical parameters including pH, Eh, and speciation of Fe. The addition of P and HA could regulate the bioavailability of elements such as Fe, P, and HMs. These findings offer valuable insights for the remediation of HMs-polluted soils, highlighting the potential for using P and HA in improving soil quality and ensuring safe agricultural production.

**Key words:** Paddy soils; Fe oxides; Heavy metals; Phosphorus; Diffusive gradients in thin films(DGT); Bioavailability

粮食安全对于国家安全至关重要,耕地是粮食安全的“命根子”。据统计,我国耕地总面积约为 1.38 亿  $\text{hm}^2$ ,然而大约 1 000 万  $\text{hm}^2$  耕地受到污染,其中 333 万  $\text{hm}^2$  耕地因污染而无法耕种,且以重金属污染为主<sup>[1-2]</sup>。作为全球最重要的农作物之一,水稻种植面积占全球耕地面积的 12%,养活了全球大约 1/2 的人口<sup>[3]</sup>。稻田的典型特点是存在淹水-落干过程,该过程造成土壤 pH 和氧化还原电位(Eh)周期性波动,改变土壤结构、组成和反应活性,从而显著影响营养元素(如磷 P)和重金属的迁移性和生物有效性<sup>[4-5]</sup>。稻田土壤中重金属污染会影响水稻的生长和产量,导致重金属在水稻籽粒中富集,危害人体健康<sup>[5]</sup>。因此,研究稻田土壤中重金属的生物有效性及调控措施对于保障粮食安全和人体健康有重要意义。

在水稻种植过程,水分管理是确保水稻正常生长和提高产量的重要措施之一,已有大量研究探讨了水稻种植中淹水-落干过程对土壤理化性质及重金属有效性的影响规律<sup>[5-9]</sup>。淹水期间,土壤 pH 趋

于中性,Eh 下降,氧化铁发生还原活化,晶质氧化铁含量减少, $\text{Fe}(\text{II})$ 和无定形氧化铁含量增加;落干期间,土壤氧化铁发生老化结晶<sup>[6]</sup>。土壤 pH、Eh 和铁形态变化显著影响 P、砷(As)、镉(Cd)等营养元素和重金属的迁移性和生物有效性<sup>[8, 10]</sup>。例如,淹水过程中 pH 升高有利于 Cd 在土壤固相组分表面吸附,以及在还原条件下 Cd 与  $\text{S}^{2-}$  结合形成 CdS 沉淀,从而降低 Cd 的有效性<sup>[11]</sup>。此外,淹水后铁还原溶解生成的弱晶质氧化铁增强了对 Cd 的吸附,进而降低 Cd 的迁移性<sup>[12]</sup>。与 Cd 相反,淹水过程中 P 和 As 的生物有效性增加,而落干过程则变化不明显<sup>[13]</sup>。农业生产过程中,P 和有机质是两种常见的土壤添加组分<sup>[4, 14]</sup>,它们均属于阴离子配体,可通过竞争吸附或协同吸附影响重金属的迁移转化行为。然而,在土壤淹水-落干过程,添加 P 和腐殖酸(HA)如何影响污染农田土壤中 Fe、P 和重金属形态变化仍缺少系统探究。

在污染土壤修复和利用过程中,元素生物有效性是最受关注的重要指标<sup>[5, 15]</sup>。目前,化学提取是

测定土壤元素有效性的最常用方法，但该方法仅为操作意义上的“有效态”，无法真实反映土壤释放心理学过程对生物有效性的影响<sup>[15]</sup>。基于离子扩散原理的薄膜扩散梯度（DGT）技术，提供了一种原位测定水、土壤和沉积物等自然环境中元素生物有效性的方法<sup>[12, 16-17]</sup>。相较于传统的化学提取方法，DGT技术综合了 pH、温度和离子强度等环境变量，能更准确地模拟生物体吸收元素的动态过程，同时能实现对阴、阳离子进行高分辨同步监测<sup>[6]</sup>，既反映了土壤固相和溶液间的静态过程，又反映了土壤固相释放补给溶液的动态过程<sup>[6]</sup>。因此，DGT 技术能更准确地描述土壤和沉积物等环境体系中元素的有效性和迁移行为。目前，DGT 技术多应用于水体或沉积物中元素有效性监测<sup>[12, 16-19]</sup>，对于污染农田土壤中 Fe、P 和重金属的原位同步监测应用鲜有报道。

因此，本研究旨在揭示污染农田土壤淹水-落干过程中，Fe 形态转化及相关元素的生物有效性变化，以及 P 和 HA 添加的影响与效应。选取我国典型矿区污染水稻土为研究对象，设置 P 和 HA 添加处理，利用化学提取、DGT 等技术手段，对土壤淹水-落干过程中 P、Fe 和重金属的形态转化与有效性变化进行了监测和分析，并对有效态 Fe、P 和重金属关系进行讨论。这些结果有助于深入理解污染农田土壤利用过程中元素的形态转化规律，对污染农田土壤的生态风险评估、合理施肥和修复治理有重要指导意义。

## 1 材料与方法

### 1.1 土壤样品采集及基本特性

土壤样品采自广东省韶州市（24°30'N，113°44'E）大宝山矿区周边的污染水稻土（赤红壤）。采用蛇形法采集表层 0~20 cm 的土壤样品，干燥后过 2 mm 尼龙筛后储存备用。供试土壤的部分理化性质如表 1 所示，其中，土壤 pH 为 5.0，Fe、P 和有机质含量依次为 44.1、0.97 和 29.5 g·kg<sup>-1</sup>。与土壤风险筛选值（GB15618-2018）相比，样品中砷（As）、铜（Cu）、铅（Pb）、锌（Zn）和镉（Cd）重金属含量均已超标，表现出较严重的多重金属复合污染状况<sup>[15, 20]</sup>。样品中重金属含量采用王水-高氯酸消解后借助电感耦合等离子体发射光谱仪（ICP-OES，5110，安捷伦，美国）测定<sup>[20]</sup>，全 P 采用浓硫酸-高氯酸消解后用钼蓝比色法测定<sup>[15]</sup>。

### 1.2 土壤培养试验

供试土壤充分混匀后，设置为期 70 d 的淹水-落干培养试验（图 1）。培养共包括 3 种处理：1）对照组，2）添加磷酸二氢钠（+P，240 mg·kg<sup>-1</sup> 土壤）和 3）添加腐殖酸（HA）（+HA，控制土壤有机质含量为 50 g·kg<sup>-1</sup>）。每种处理包括两组重复，一组进行不定期取样，并通过化学提取进行指标分析，另一组则开展 DGT 原位监测试验（图 1）。称取 1.4 kg 土壤置于内径 12 cm、高 25 cm 的透明玻璃圆柱体

表 1 供试水稻土的基本理化性质

Table 1 Physicochemical properties of the tested soil

基本性质	单位	值	基本性质	单位	值	风险筛选值： Risk screening value:
Basic properties	Unit	Value	Basic properties	Unit	Value	pH ≤ 5.5 (GB15618-2018)
OM	g·kg <sup>-1</sup>	29.5 ± 1.47	pH	—	5.0 ± 0.01	
Olsen-P	mg·kg <sup>-1</sup>	35.1 ± 0.94	As <sub>T</sub> <sup>1)</sup>	mg·kg <sup>-1</sup>	189.5 ± 8.23	45
TP <sup>1)</sup>	g·kg <sup>-1</sup>	0.97 ± 0.09	Cu <sub>T</sub> <sup>1)</sup>	mg·kg <sup>-1</sup>	202.6 ± 9.15	80
Fe <sub>T</sub> <sup>1)</sup>	g·kg <sup>-1</sup>	44.1 ± 0.46	Pb <sub>T</sub> <sup>1)</sup>	mg·kg <sup>-1</sup>	281.2 ± 18.62	80
Fe <sub>ox</sub>	g·kg <sup>-1</sup>	8.7 ± 0.01	Zn <sub>T</sub> <sup>1)</sup>	mg·kg <sup>-1</sup>	337.4 ± 7.76	200
Fe <sub>di</sub>	g·kg <sup>-1</sup>	31.6 ± 0.12	Cd <sub>T</sub> <sup>1)</sup>	mg·kg <sup>-1</sup>	2.88 ± 0.13	0.3
S <sub>T</sub> <sup>1)</sup>	wt. %	0.0615				

注：OM 代表有机质；Olsen-P 代表有效磷；Fe<sub>ox</sub> 和 Fe<sub>di</sub> 分别代表无定形铁和游离铁；<sup>1)</sup> 代表相应元素的全量；全量硫通过 X 射线荧光测定。Note: OM represents organic matter; Olsen-P represents available phosphorus; Fe<sub>ox</sub> and Fe<sub>di</sub> represent amorphous Fe and free Fe respectively; <sup>1)</sup> represents the total amount of the corresponding element; Content of total S was determined by X-ray fluorescence.

中。为模拟淹水条件,向其中加入约 800 mL 去离子水,静置直至水分完全渗透,形成约 2 cm 的上覆水,于 25 °C 恒温恒湿培养箱 (RGL-P250A, 华德利, 合肥) 中培养 42 d。所有圆柱体土柱均用保鲜膜覆盖,并预留若干通气孔防止水分快速蒸发。实验期间,通过称重法补充去离子水,以保持上覆水深约 2 cm。在淹水培养期间,使用便携式氧化还原电位计 (ORP, HQ40d, 哈希, 上海) 分别在第 1、2、3、4、6、7、9、14、18、22、28、32 和 42 天原位测量土壤液面以下约 10 cm 处土壤悬液的氧化还原电位 (Eh) 和 pH。淹水 42 d 后,将上覆水完全倾出,在 25 °C 培养箱中落干,培养 28 d 后土壤完全落干。

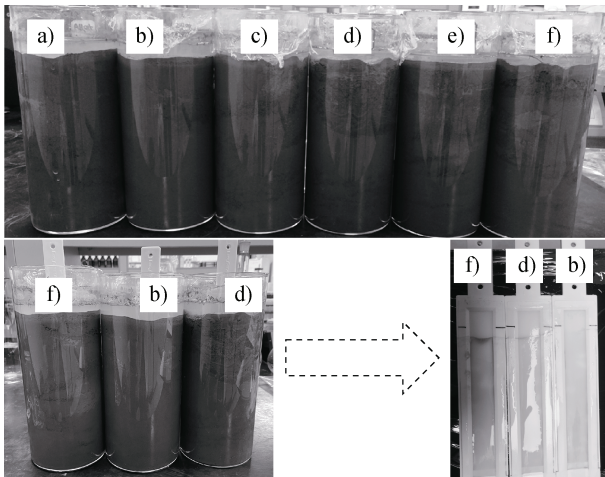


图 1 土壤培养实验装置及薄膜扩散梯度技术 (DGT) 原位取样图 (a、b、c、d、e、f 分别代表添加 HA、添加 HA-DGT、添加 P、添加 P-DGT、空白和空白-DGT 处理)

Fig. 1 Experimental setup of soil incubation and in-situ monitoring of diffusive gradients in thin films (DGT) (a, b, c, d, e, and f represent the addition of HA, addition of HA-DGT, addition of P, addition of P-DGT, control, and control-DGT, respectively)

### 1.3 化学提取方法

土壤培养过程中,依次在第 2、7、14、28 和 42 天,利用勺子取液面以下约 5 cm 处淹水土壤样品约 10 g (为减小取样误差,分别在三个点位取样后混合均匀) 和完全落干土壤样品约 10 g,离心、冻干、研磨,过 0.15 mm 尼龙筛后,测定土壤中  $\text{Fe}^{2+}$ 、无定形 Fe (包含弱晶质铁)、游离 Fe、有效态重金属和 P 含量。

土壤悬液中  $\text{Fe}^{2+}$  分析:称取两份上述新鲜淹水土壤样品约 0.5 g,一份加入 5 mL、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  盐酸

溶液在 25 °C,  $70 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡反应 1 h,提取土壤悬液中  $\text{Fe}^{2+}$ 。另一份离心后在 60 °C 下干燥,用来计算含水率,最后计算出单位质量干土中  $\text{Fe}^{2+}$  含量。溶液中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度通过邻菲罗啉比色法测定。溶液中  $\text{S}^{2-}$  通过亚甲基蓝分光光度法测定<sup>[21]</sup>。

土壤中无定形 Fe 和游离 Fe 分析:无定形 Fe 氧化物 ( $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ) 采用酸性草酸铵 (AAO, pH 3.2) 溶液提取,游离 Fe 氧化物 ( $\text{Fe}_{\text{di}}$ ) 则用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠 (DCB) 溶液提取<sup>[20, 22]</sup>。

土壤中有效态重金属分析:有效态重金属通过  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液提取<sup>[10]</sup>,称取干燥土壤样品 1 g 于 50 mL 离心管中,加入 10 mL、 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$ ,在 25 °C,  $70 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  条件下振荡反应 3 h 后在  $10\,000 \text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$  离心;上清液过滤后,利用电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-OES, 5110, 安捷伦, 美国) 测定铁和重金属离子浓度。

### 1.4 原位 DGT 提取方法

土壤淹水培养过程中,依次在第 2、7、14、28 和 42 天,将 ZrO-Chelex DGT (购自南京智感环境科技有限公司) 插入相同位置,提取 24 h 后将 DGT 从土壤中取出并记录实时水温,然后用去离子水轻轻冲洗固定膜,用陶瓷刀片将吸附凝胶依次切成 20 mm 的切片。随后,将不同深度的切片转移至 10 mL 离心管中,依次在室温下用 8 mL、 $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{HNO}_3$  溶液提取 16 h,洗脱金属阳离子 (Fe、Zn 等),在 4 °C 下用 8 mL、 $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaOH 和  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{O}_2$  混合溶液提取 4 h,洗脱阴离子 (P、As 等)<sup>[4]</sup>,过滤,借助 ICP-OES 测定提取液中阴、阳离子浓度。

### 1.5 数据处理

ZrO-Chelex DGT 可用于同时监测阴、阳离子浓度<sup>[23]</sup>。DGT 提取的 P、Fe 和重金属浓度计算方法如下<sup>[23]</sup>:

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M \Delta g}{DA t} \quad (1)$$

式中,  $\Delta g$  表示扩散层厚度, cm; D 为扩散层中不同离子的扩散系数<sup>[23]</sup>,  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ ; A 为 DGT 装置暴露窗口面积,  $\text{cm}^2$ ; t 为 DGT 装置放置时间, s; M 为 t 时间段固定膜对目标离子的积累量 (由着色标准方程计算)<sup>[19]</sup>,  $\mu\text{g}$ 。

固定膜中目标离子积累量 (M) 根据以下公式

计算得到：

$$M = \frac{C_e (V_g + V_e)}{f_e} \quad (2)$$

式中， $V_e$  为提取剂体积，mL； $C_e$  为提取液中离子浓度， $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ； $V_g$  为固定膜体积，mL； $f_e$  为提取剂对固定膜上目标离子的提取率（0.95）<sup>[23]</sup>。

所有化学提取的实验数据均为三次重复的平均值 $\pm$ 标准差。用 SPSS 24.0 软件进行皮尔逊/斯皮尔曼/肯德尔相关分析，数据经检验均符合或接近正态分布，采用单因素方差分析（ANOVA）和最小显著差异法（LSD， $P < 0.05$ ）检验来评估处理间的差异显著性。利用 Origin 9.0 进行绘图。

## 2 结果

### 2.1 土壤 pH 和 Eh 变化

土壤淹水培养期间悬液 pH 和 Eh 的变化如图 2 所示。在培养过程中，土壤 pH 由 5.6 逐渐上升至 7，在 14 d 左右达到稳定<sup>[11]</sup>，这主要是由于土壤淹水过程铁氧化物还原消耗  $\text{H}^+$  所致（ $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ ）<sup>[7]</sup>。在培养初期，与对照相比，添加 HA 或 P 后，土壤 pH 更高，这与铁铝氧化物表面吸附 HA 或 P 后释放  $\text{OH}^-$  有关<sup>[24]</sup>。与 pH 变化规律相反，在初始培养 7 d 内，土壤 Eh 由 100 mV 迅速下降至约 -150 mV，在培养 7~14 d 内由约 -150 mV 缓慢下降至约 -250 mV，在培养 14 d 后基本保持稳定<sup>[8]</sup>；不同处理间的土壤 Eh 差异较小（图 2）。

常温常压下，由能斯特方程可知：

$$\text{Eh}/\text{mV} = E^0 - \frac{59}{n} \log \frac{\text{还原态活度}}{\text{氧化态活度}} - \frac{59m}{n} \text{pH} \quad (3)$$

式中，Eh 为实际电势，mV； $E^0$  为标准电极电势，mV； $m$  和  $n$  分别为质子消耗数和电子转移数。

随着 pH 增加，或者体系中还原态物种与氧化态物种的活度比值越大，反应体系的 Eh 越小<sup>[25]</sup>。因此，培养过程中土壤 pH 和还原态物种（如  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{S}^{2-}$  等）占比增加，共同导致了土壤 Eh 逐渐下降。

### 2.2 土壤 Fe 组分变化

在淹水培养期间，随着培养时间的增加（2~42 d），土壤酸提取态  $\text{Fe}^{2+}$  含量（主要包括游离态和吸附态）逐渐增加（图 3a）。在空白对照中， $\text{Fe}^{2+}$  含量在  $1.5\sim 4.8 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  范围变化。与对照组相比，添加 P 或 HA 处理后，有更多的  $\text{Fe}^{2+}$  生成（图 3a），这可能是由于添加 P 或 HA 后，更有利于 Fe 还原细菌等微生物的生长繁殖，促进了缺氧条件下微生物对 Fe 的还原转化<sup>[7, 14]</sup>。

淹水培养期间，在所有处理中土壤无定形 Fe（ $\text{Fe}_{\text{ox}}$ ）含量均显著增加（ $P < 0.05$ ）（图 3b），随后在落干期又迅速下降（ $P < 0.05$ ），这与前人<sup>[26]</sup>报道的淹水导致  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量增加和土壤落干后  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量减少规律一致。空白对照中  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  含量由淹水初期的  $6.65 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  上升至  $10.12 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ，落干期降至  $7.43 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。在淹水-落干期间，游离 Fe（ $\text{Fe}_{\text{di}}$ ）含量则大致呈现逐渐上升的趋势（图 3c）。 $\text{Fe}_{\text{di}}$  与  $\text{Fe}_{\text{ox}}$

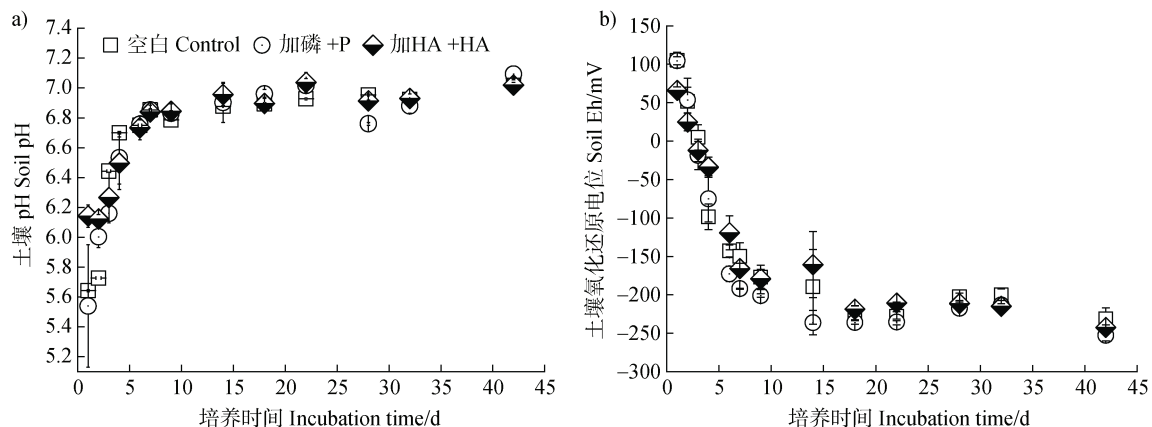
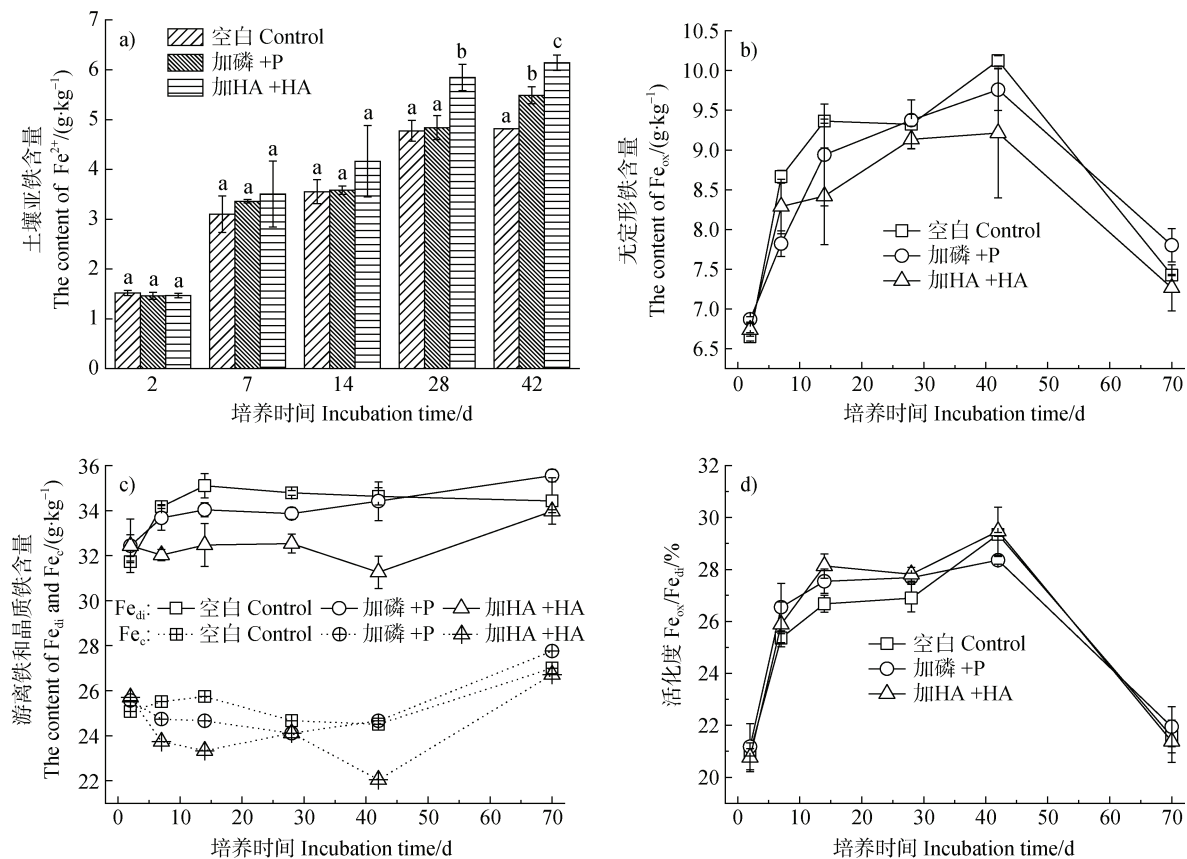


图 2 不同处理条件下，42 d 淹水期间土壤 pH (a) 和氧化还原电位 (Eh, Ag/AgCl 为参比电极) (b) 随时间的变化  
Fig. 2 Variation of soil pH (a) and soil redox potential (Eh, Ag/AgCl electrode) (b) during 42 d flooding under different treatments





注：不同小写字母表示相同时间不同处理之间差异显著 ( $P < 0.05$ )；图 c 中实线和虚线分别代表游离 Fe ( $Fe_{di}$ ) 和晶质 Fe ( $Fe_c$ )；晶质 Fe 的含量为游离 Fe 和无定形 Fe 之间的差值。Note: Different lowercase letters indicate significant differences among treatments ( $P < 0.05$ ) at the same incubation time; The dashed and solid lines in figure c represent the crystalline Fe ( $Fe_c$ ) and free Fe ( $Fe_{di}$ ), respectively; The content of crystalline iron is the difference between free iron and amorphous iron.

图 3 不同处理下淹水-落干过程中土壤悬液酸提取态  $Fe^{2+}$  (a)、无定形 Fe ( $Fe_{ox}$ ) (b)、游离 Fe 和晶质 Fe ( $Fe_{di}$  和  $Fe_c$ ) (c) 及 Fe 活化度 (d) 随培养时间的变化

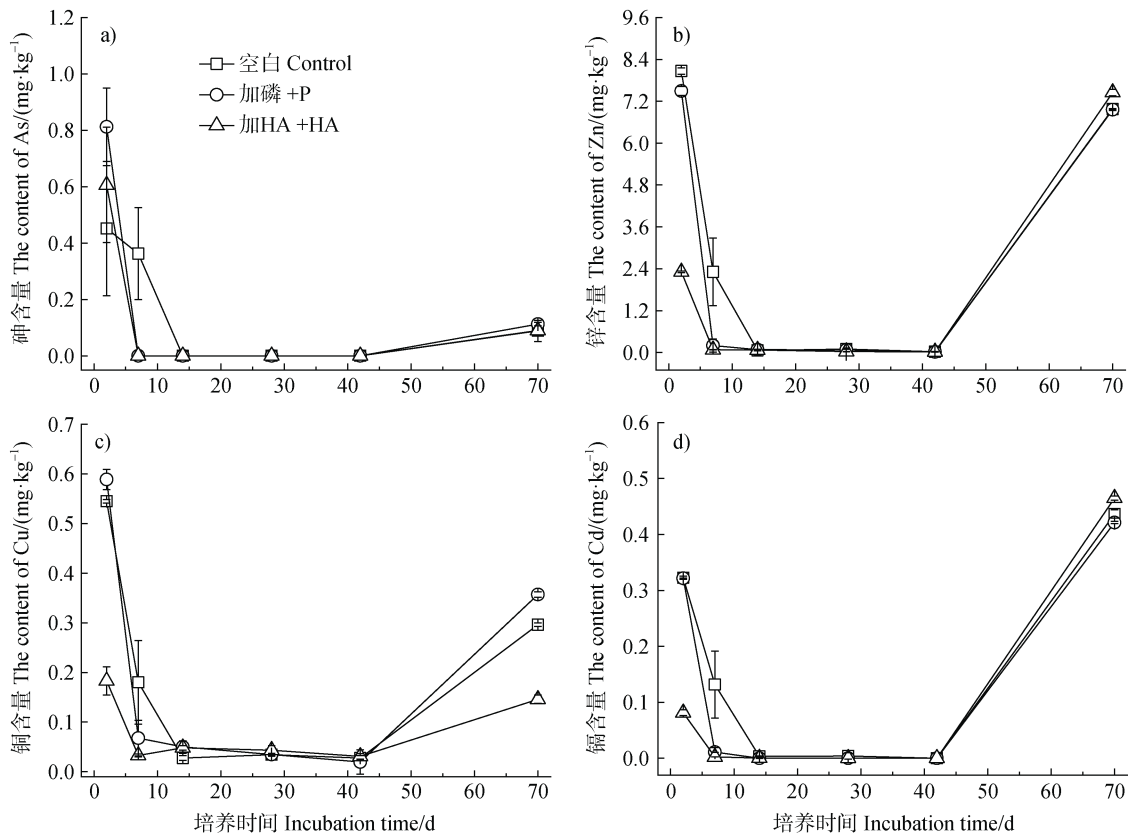
Fig. 3 Variation of acid extracted  $Fe^{2+}$  (a), amorphous Fe ( $Fe_{ox}$ ) (b) and free and crystalline Fe ( $Fe_{di}$  and  $Fe_c$ ) (c) and  $Fe_{ox}/Fe_{di}$  (d) of soil at different incubation time

的差值可近似代表结晶态 Fe ( $Fe_c$ )。三种处理中  $Fe_c$  含量在淹水-落干期间呈先逐渐下降再上升的趋势 (图 3c)。在淹水期, 空白对照中  $Fe_c$  由  $25.07 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  降至  $24.51 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , 落干期则上升至  $27.01 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。三种处理下土壤  $Fe_{ox}$ 、 $Fe_{di}$  和  $Fe_c$  含量均大致符合空白、+P、+HA 处理依次降低。 $Fe$  活化度 ( $Fe_{ox}/Fe_{di}$ ) 的变化规律 (图 3d) 与  $Fe_{ox}$  类似, 在淹水培养期间, 所有处理条件下  $Fe$  活化度均呈上升趋势, 而在落干期则快速降低; 对照处理中  $Fe$  活化度由  $20.96\%$  上升至  $29.35\%$ , 后又下降至  $21.57\%$ 。

### 2.3 土壤有效态重金属含量变化

$CaCl_2$  提取有效态重金属主要包括水溶态和离

子交换态<sup>[15]</sup>。在淹水-落干培养期间, 不同处理条件下, 土壤有效态重金属含量均表现出相似的变化规律, 即从 2 d 至 14 d 逐渐下降, 14 d 至 42 d 基本低于检出限, 42 d 后则逐渐上升 (图 4)。Huang 等<sup>[10]</sup> 在 60 d 的淹水落干过程也发现,  $CaCl_2$  提取态 Cd 在淹水期先快速下降, 落干期则快速上升。空白处理中, 有效态 As、Zn、Cu、Cd 含量分别由淹水 2 d 后的  $0.45$ 、 $8.06$ 、 $0.18$  和  $0.32 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  在 14 d 内降至检出限以下, 随后保持不变, 落干后则分别上升至  $0.09$ 、 $6.98$ 、 $0.15$  和  $0.44 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。与空白对照相比, +P 处理使得淹水初期 (2 d) 有效态 As 含量升高, 但对 Cu、Zn 和 Cd 影响不明显; 然而淹水 7 d

图4 不同处理条件下淹水-落干过程中 CaCl<sub>2</sub> 提取态重金属含量随时间变化Fig. 4 Variation of CaCl<sub>2</sub> extracted heavy metals during 42 d flooding and the subsequent drainage under different treatments

时, +P 处理大大降低了有效态 Cu、Zn、Cd 和 As 含量。+HA 处理中淹水初期 (2 d) 有效 As 含量升高, 而有效 Cu、Zn、Cd 含量则显著降低 ( $P < 0.05$ )。

#### 2.4 DGT 提取态 P、As、Fe 和 Zn 含量及其垂直分布

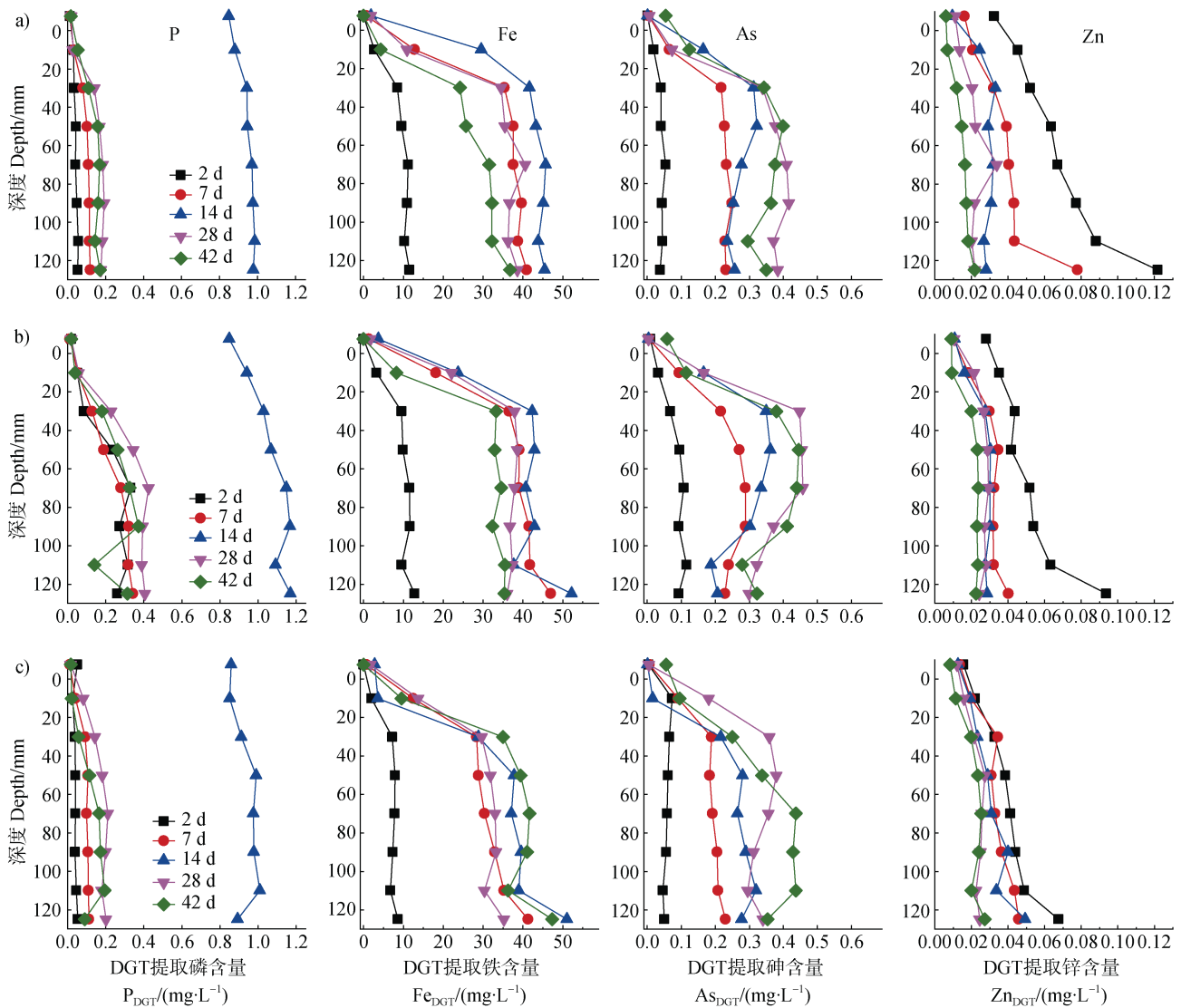
在淹水培养期间, 三种处理下 DGT 提取态 P、As、Fe、Zn 的含量随土壤深度变化如图 5 所示。在对照、+P 和+HA 处理中, DGT 提取态 P 的含量(以不同深度均值计)由 2 d 至 14 d 显著增加 ( $P < 0.05$ ), 分别增加了 0.90、0.86 和 0.89 mg·L<sup>-1</sup>, 随后至 42 d 内呈现急剧下降趋势。在对照和+P 处理中, DGT 提取态 Fe 与 P 含量随培养时间的变化趋势相似, 而在+HA 处理中, DGT 提取态 Fe 的含量 2 d 至 14 d 显著增加 ( $P < 0.05$ ), 然后在 28 d 下降。与对照组相比, +P 处理对 DGT 提取态 Fe 含量影响甚微, 而+HA 则降低了 DGT 提取态 Fe 含量, 这可能是由于 HA 与部分铁形成了稳定络合物, 不利于 DGT 提取。在所有处理条件下, DGT 提取态 As 含量随培养时间 (2~28 d) 先呈显著增加 ( $P < 0.05$ ), 分别增加

了 0.26、0.24 和 0.23 mg·L<sup>-1</sup>, 然后呈逐渐稳定的趋势 (28~42 d); 相反, DGT 提取态 Zn 含量则随着培养时间持续下降。此外, 施用 P 和 HA 处理降低了淹水前期 Zn 的有效性, 与 CaCl<sub>2</sub> 提取态 Zn 的结果 (图 4) 类似。DGT 提取态 P 含量在 14 d 达到最大值, 这与土壤 pH 和 Eh 达到稳定的时间 (图 2) 相符, 也与 Fe 的变化结果 (图 5) 一致。在 0~5 cm 淹水深度范围内, DGT 提取态 P、Fe、As 和 Zn 含量随深度明显增加, 但在超过 5 cm 的深度, 上述元素的变化幅度减小, 这可能与 Eh 在 0~5 cm 深度范围内逐渐下降有关, 而在更深层 (5~12 cm) Eh 变化较小。

### 3 讨论

#### 3.1 淹水-落干过程土壤 Fe 形态转化

供试土壤中 Fe(III) 主要以游离 Fe 存在 (表 1)。在土壤淹水-落干过程中, 铁的氧化还原反应和矿相转化频繁发生, 进而导致土壤 Fe 形态变化 (图 6)。



注: a、b、c 分别代表空白、加磷和加 HA 处理; ICP-OES 测定时, 由于 Cu、Cd 元素低于其检出限, 故未显示数据。Note: a, b, and c represents the control, add P and add HA treatments, respectively; The data for Cu and Cd are not presented due to their contents being below the detection limits in the ICP-OES measurement.

图 5 不同处理下 42 d 的淹水培养过程中薄膜扩散梯度技术 (DGT) 提取态 P、Fe、As 和 Zn 的垂直分布

Fig. 5 Vertical distribution of diffusive gradients in thin films technology (DGT) extracted P, Fe, As and Zn during 42 d flooding for different treatments

在淹水培养期间, 三种处理中  $Fe_{ox}$  含量均显著增加 ( $P < 0.05$ ) (图 3b), 这是由于此阶段 Eh 降低和 pH 升高 (图 2), 导致晶质 Fe 还原溶解, 释放活性 Fe (III) 和 Fe (II)。其中活性 Fe (III) 会进一步快速水解形成无定形 Fe (如水铁矿)<sup>[27]</sup>, 导致  $Fe_{ox}$  和酸提取态 Fe (II) 含量逐渐增加 (图 3a, 图 3b)。尽管无定形 Fe 反应活性较高, 但其在环境中相对不稳定。当 Fe (II) 吸附至无定形 Fe 表面时, 会通过原子交换和电子转移机制催化其向更稳定的纤铁矿、针铁矿和磁铁

矿等转化<sup>[28]</sup>。该过程不仅依赖于 Fe (II) 在无定形 Fe 表面的催化作用<sup>[29]</sup>, 还涉及局部环境条件, 如 pH、Eh 和共存有机物, 这些因素共同影响着 Fe 的矿物相变和环境稳定性。在落干过程中, Eh 快速升高, Fe (II) 直接氧化形成晶质 Fe<sup>[25]</sup>, 无定形 Fe 也会在有氧条件下逐渐老化, 转化为晶质氧化 Fe<sup>[28]</sup>。因此, 在落干阶段无定形 Fe 含量降低, 而晶质 Fe 含量升高 (图 3)。由此可见, 淹水期间 Fe 活化度 ( $Fe_{ox}/Fe_{di}$ ) 显著上升, 但在落干阶段则急剧下降。



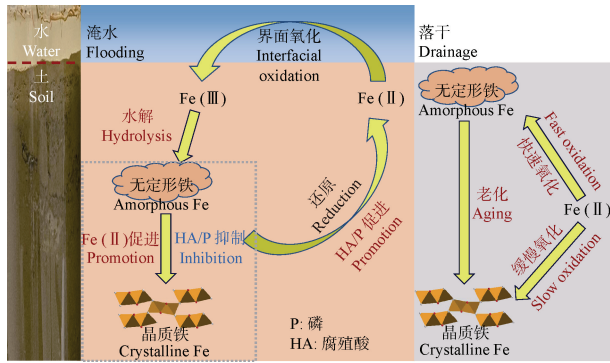


图 6 淹水-落干过程中铁形态转化示意图

Fig. 6 Schematic diagram of Fe speciation transformation during flooding-drainage processes

与空白相比, +P 和+HA 处理均促进了 Fe 的还原, 生成了更多  $\text{Fe}^{2+}$ , 但无定形 Fe 含量更低(图 3), 这可能是由于 P 和 HA 抑制了活性 Fe(III) 向无定形 Fe 的转化<sup>[25]</sup>。Schwertmann<sup>[30]</sup>指出有机物或磷酸盐的吸附会抑制无定形 Fe 的生成。晶质 Fe 同样低于空白处理, 这是由于添加 P 和 HA 更有利于 Fe 还原菌的生长繁殖, 因此造成更多晶质 Fe 还原溶解(图 3a)。土壤落干后, +P 处理无定形 Fe 含量略高于空白对照和+HA 处理(图 3b), 这可能是由于生成了磷酸铁等弱晶质氧化 Fe。本研究观察到游离 Fe 含量在整个淹水-落干过程有轻微增加趋势(图 3c), 这可能与强还原条件下微生物介导黏土矿物中结构 Fe 还原释放有关<sup>[27, 31]</sup>。在土壤淹水期间,  $\text{Fe}_c$  则呈降低趋势(图 3c), 这是由于淹水造成土壤氧化 Fe 的活化, 主要表现为晶质 Fe 向无定形 Fe 转化<sup>[18]</sup>; +HA 处理  $\text{Fe}_c$  含量更低(图 3c), 这与土壤有机质促进氧化铁的活化有关<sup>[30]</sup>。此外, +HA 处理中,  $\text{Fe}_{\text{ox}}$  明显低于空白处理, 但相应的  $\text{Fe}_{\text{ox}}/\text{Fe}_{\text{di}}$  却高于空白处理(图 3b, 图 3d), 特别是在淹水培养 14 d 后, 这是因为添加有机质一方面会促进铁氧化物的还原溶解, 另一方面也会抑制亚铁催化无定形 Fe 向晶质 Fe 转化, 因此 Fe 活化度增加<sup>[30]</sup>。

### 3.2 淹水-落干过程对土壤元素生物有效性的影响

土壤淹水-落干过程显著影响土壤 pH、Eh 和 Fe 形态, 进而改变营养/污染元素的生物有效性<sup>[9]</sup>。本研究发现, 淹水阶段 Cu、Zn、Cd 等重金属阳离子有效性快速下降, 落干过程中这些重金属有效性又上升(图 4)。首先, 在淹水过程中, 土壤 pH 逐渐增加(图 2a), 造成土壤氧化 Fe 和有机质等活性组分表面对重金属阳离子的吸附能力增强, 因而重金

属有效态下降<sup>[21]</sup>。其次, 土壤厌氧淹水培养(土水比为 1:2)结果显示, 在淹水 28 d 时溶液中检测到少量  $\text{S}^{2-}$  生成 ( $0.14 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 这是因为随着土壤 Eh 的降低, 土壤中  $\text{SO}_4^{2-}$  被还原为  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$  随后会与重金属阳离子络合, 形成不易溶解的金属硫化物沉淀, 造成淹水后期有效态重金属含量降低<sup>[11, 32]</sup>。有报道指出, 在 Cd 污染土壤中, 淹水还原条件下容易形成 CdS 沉淀, 使得 Cd 的有效性显著下降<sup>[32]</sup>。在落干培养期间有效态重金属含量又有所上升, 这是由于落干培养期间, Eh 升高, 硫化物氧化溶解重新释放重金属<sup>[21]</sup>。最后, 重金属的有效性变化还与 Fe 形态有关, 在淹水阶段, Fe 活化度增加(图 3d), 吸附能力增强, 重金属有效性下降; 反之, 在落干阶段, Fe 活化度减小(图 3d), 吸附能力减弱, 重金属有效性增加。

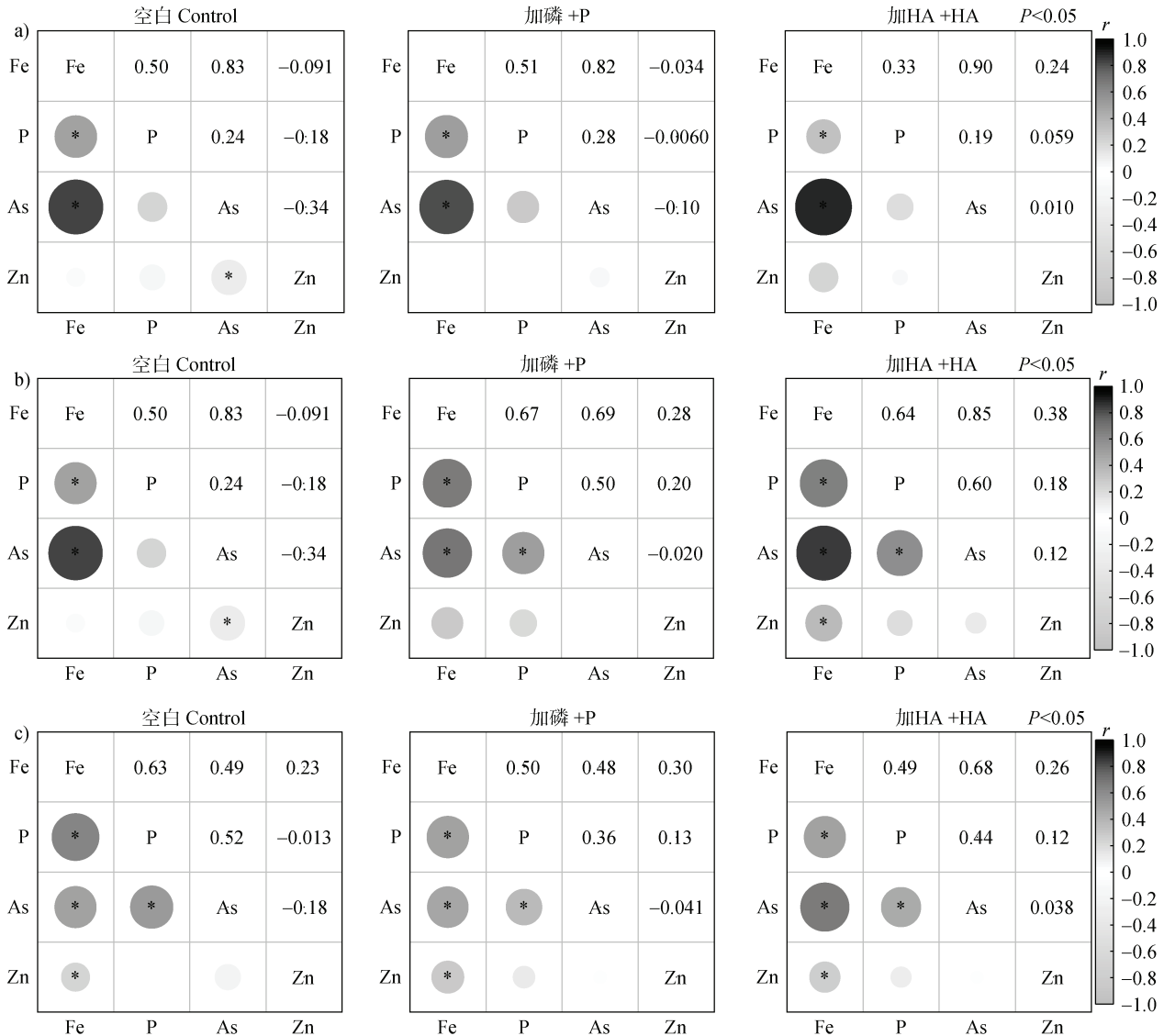
### 3.3 P 或 HA 添加对元素生物有效性的影响

前人研究探讨了外源添加秸秆、硫酸盐及铁氧化物等降低淹水-落干过程中 Cd 有效性的效率<sup>[8, 21]</sup>, 而本文重点考察了 P 和 HA 添加对污染水稻土中不同重金属有效性的影响。与空白处理相比, 淹水阶段有效态重金属在 14 d 降至最低, +P 和+HA 处理中有效态重金属下降的更快, 培养 7 d 时已降至最低(图 4), 这可能是由于+P 和+HA 均有利于形成 P 或 HA-重金属络合物, 在矿物表面形成三元内圈吸附, 而无法被  $\text{CaCl}_2$  提取。与空白对照相比, 淹水 2 d 时, +P 和+HA 处理增加了土壤有效态 As 含量(图 4a), 这是由于 P 和 HA 属于具有强吸附亲和力的阴离子配体, 可通过离子交换机制解吸 As, 使得 As 有效性增加<sup>[13]</sup>。有效态 Cu、Zn 和 Cd 含量变化规律类似, 均呈现先降低再升高的趋势(图 4), 这可能是由于三者性质相似造成的; +P 处理对其影响不显著, +HA 则显著降低了其有效态含量, 且降低幅度不同(图 4), 这可能是由于 HA 对于三种重金属阳离子的络合能力不同<sup>[33]</sup>。相较于空白对照, 加 P 后不同深度 DGT 提取态 P 含量明显增加(图 5), 这是由于施入的 P 为可溶态 P, 易于被 DGT 提取。

进一步对淹水过程不同土壤深度剖面上 DGT 提取的 Fe、P、As、Zn 等元素进行皮尔逊相关分析(图 7a), 结果显示无论是空白、+P 和+HA 处理, Fe 与 P、As 两种元素的正相关关系均达到显著水平以上 ( $P < 0.05$ ), 这表明土壤中 P 和 As 的生物有效性受土壤中 Fe 形态的调控。此外, 本研究借助非

参数的相关性分析方法（斯皮尔曼等级和肯德尔相关系数）进行验证（图 7b 和图 7c），进一步证实了 Fe 与 P、As 之间的相关性。大量研究表明，铁氧化物是酸性土壤中 P、As 吸附固定的主要载体，Fe

的还原过程是导致土壤 P、As 释放的关键机制<sup>[34]</sup>。然而，Fe 与 Zn 之间则无明显相关性，这可能是由于 Zn 的有效性受 pH、Eh 等多种因素的共同作用，这也与前人研究结果<sup>[33]</sup>相一致。



注：\*表示显著性水平  $P < 0.05$ ；圆圈大小表示相关系数的大小。Note: \* indicates the significance level  $P < 0.05$ ; the size of the circle indicates the strength of the correlation coefficient.

图 7 不同处理条件下土壤淹水培养过程中 DGT 提取态 Fe 与 P、As 和 Zn 皮尔逊 (a)、斯皮尔曼 (b)、肯德尔 (c) 相关性分析热图 ( $n = 40$ )

Fig. 7 The heat map of Pearson (a), Spearman (b), and Kendall (c) correlation analysis of P, Fe, As, and Zn extracted by DGT in profiles during the flooding incubation for different treatments ( $n = 40$ )

## 4 结论

本研究系统揭示了污染农田土壤在淹水-落干过程中土壤氧化 Fe 的形态转化及元素有效性的动

态变化。淹水过程促进了酸溶性  $\text{Fe}^{2+}$ 、无定形 Fe 和 Fe 活化度的增加,并伴随土壤 pH 的升高和 Eh 的降低。通过添加 P 和 HA 能显著调节 Fe 活化度及无定形 Fe 含量,进而影响重金属的生物有效性。此外,

淹水-落干过程对于调节  $\text{CaCl}_2$  提取态重金属含量具有显著作用, 其中 P 或 HA 添加均能进一步降低有效态重金属含量。综上, 土壤淹水-落干培养过程中, pH、Eh 和 Fe 形态等理化特性显著变化, 向土壤中添加 P 或 HA 可在一定程度上调控 Fe、P 和重金属等元素的生物有效性。未来应考虑不同区域和不同母质类型发育水稻土的淹水-落干过程对比研究, 结合先进的同步辐射 X 射线微探针、X 射线扫描透射显微等原位空间分辨技术深入分析元素化学形态、空间分布和赋存关系。通过盆栽和田间试验验证含 P 物质和有机物料的添加效果, 将为中轻度污染农田土壤的修复治理和安全利用提供更加全面的科学依据。

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] Wen M Y, Ma Z Q, Gingerich D B, et al. Heavy metals in agricultural soil in China: A systematic review and meta-analysis[J]. *Eco-Environment & Health*, 2022, 1 (4): 219—228.
- [ 2 ] Sun C, Liu F, Chen Z Y, et al. Effects of mercaptopyalgorskite on remediation of Cd-As co-contaminated soil and its microbial community [J]. *Soils*, 2024, 56 (1): 128—134. [孙崇, 刘芬, 陈子毓, 等. 巯基坡缕石对镉砷复合污染土壤钝化修复及微生物群落的影响[J]. *土壤*, 2024, 56 (1): 128—134.]
- [ 3 ] Xu S X, Zhao Y C, Wang M Y, et al. Comparison of multivariate methods for estimating selected soil properties from intact soil cores of paddy fields by Vis-NIR spectroscopy[J]. *Geoderma*, 2018, 310: 29—43.
- [ 4 ] Wang Y, Yuan J H, Chen H, et al. Small-scale interaction of iron and phosphorus in flooded soils with rice growth[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 669: 911—919.
- [ 5 ] Zhang Y T, Zhu Q H, Huang D Y, et al. Effects of drying and oxidation stage on the forms and availability of Cd and As in the soil-rice system[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60 (2): 446—457. [张雨婷, 朱奇宏, 黄道友, 等. 落干过程对土壤-水稻系统镉和砷形态及有效性的影响[J]. *土壤学报*, 2023, 60 (2): 446—457.]
- [ 6 ] Wang Z, Liu X W, Liang X F, et al. Flooding-drainage regulate the availability and mobility process of Fe, Mn, Cd, and As at paddy soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 817: 152898.
- [ 7 ] Maranguit D, Guillaume T, Kuzyakov Y. Effects of flooding on phosphorus and iron mobilization in highly weathered soils under different land-use types: Short-term effects and mechanisms[J]. *Catena*, 2017, 158: 161—170.
- [ 8 ] Yan J L, Fischel M, Chen H P, et al. Cadmium speciation and release kinetics in a paddy soil as affected by soil amendments and flooding-draining cycle[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 268: 115944.
- [ 9 ] Sun L N, Chen S, Chao L, et al. Effects of flooding on changes in Eh, pH and speciation of cadmium and lead in contaminated soil[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2007, 79(5): 514—518.
- [ 10 ] Huang H, Chen H P, Kopittke P M, et al. The voltaic effect as a novel mechanism controlling the remobilization of cadmium in paddy soils during drainage[J]. *Environmental Science & Technology*, 2021, 55 (3): 1750—1758.
- [ 11 ] Wang J, Wang P M, Gu Y, et al. Iron-manganese (oxyhydro) oxides, rather than oxidation of sulfides, determine mobilization of Cd during soil drainage in paddy soil systems[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53 (5): 2500—2508.
- [ 12 ] Gao L, Gao B, Xu D Y, et al. Assessing remobilization characteristics of arsenic (As) in tributary sediment cores in the largest reservoir, China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2017, 140: 48—54.
- [ 13 ] Anawar H M, Rengel Z, Damon P, et al. Arsenic-phosphorus interactions in the soil-plant-microbe system: Dynamics of uptake, suppression and toxicity to plants[J]. *Environmental Pollution*, 2018, 233: 1003—1012.
- [ 14 ] Huang D Y, Chen N, Lin Y, et al. Pyrogenic carbon accelerates iron cycling and hydroxyl radical production during redox fluctuations of paddy soils[J]. *Biochar*, 2023, 5 (1): 38.
- [ 15 ] Zhao W T, Gu C H, Zhu M Q, et al. Chemical speciation of phosphorus in farmland soils and soil aggregates around mining areas[J]. *Geoderma*, 2023, 433: 116465.
- [ 16 ] Xu D Y, Gao B, Gao L, et al. Characteristics of cadmium remobilization in tributary sediments in Three Gorges Reservoir using chemical sequential extraction and DGT technology[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 218: 1094—1101.
- [ 17 ] Gao L, Gao B, Zhou H D, et al. Assessing the remobilization of Antimony in sediments by DGT: A case study in a tributary of the Three Gorges Reservoir[J]. *Environmental Pollution*, 2016, 214: 600—607.
- [ 18 ] Zhang T, Li L J, Xu F, et al. Assessing the remobilization and fraction of cadmium and lead in sediment of the Jialing River by sequential extraction and diffusive gradients in films (DGT) technique[J]. *Chemosphere*, 2020, 257: 127181.
- [ 19 ] Ding S M, Han C, Wang Y P, et al. *In situ*, high-resolution imaging of labile phosphorus in sediments of a large eutrophic lake[J]. *Water Research*, 2015, 74: 100—109.
- [ 20 ] Zhao W T, Gu C H, Ying H, et al. Fraction distribution

- of heavy metals and its relationship with iron in polluted farmland soils around distinct mining areas[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 130: 104969.
- [ 21 ] Yuan C L, Li F B, Cao W H, et al. Cadmium solubility in paddy soil amended with organic matter, sulfate, and iron oxide in alternative watering conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 378: 120672.
- [ 22 ] Niu B, Wang Y L. Retention capacity and release potential of soil phosphorus in paddy red soil pedogenic horizons with different planting years [J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60 ( 6 ): 1726—1738. [牛犇, 王艳玲. 不同年限稻田红壤发生层土壤磷的固持容量及其释放潜能研究[J]. *土壤学报*, 2023, 60 ( 6 ): 1726—1738.]
- [ 23 ] Wang Y, Ding S M, Shi L, et al. Simultaneous measurements of cations and anions using diffusive gradients in thin films with a ZrO-Chelex mixed binding layer[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2017, 972: 1—11.
- [ 24 ] Kim M, Kim H, Byeon S H. Layered yttrium hydroxide I-Y ( OH ) <sub>3</sub> luminescent adsorbent for detection and recovery of phosphate from water over a wide pH range[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 ( 46 ): 40461—40470.
- [ 25 ] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides structure, properties, reactions, occurrences and uses[M]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2003.
- [ 26 ] Chen Q P. Study on the changes of As, Sb and iron oxide in antimony mine soil during dry-wet alternation[D]. Guiyang: Guizhou University, 2015. [陈秋平. 干湿交替过程锑矿土壤中 As、Sb 及氧化铁变化研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2015.]
- [ 27 ] Schärer M, de Grave E, Semalulu O, et al. Effect of redox conditions on phosphate exchangeability and iron forms in a soil amended with ferrous iron[J]. *European Journal of Soil Science*, 2009, 60 ( 3 ): 386—397.
- [ 28 ] Yu H Y, Li F B, Liu C S, et al. Iron redox cycling coupled to transformation and immobilization of heavy metals: Implications for paddy rice safety in the red soil of South China[J]. *Advances in Agronomy*, 2016, 279—317.
- [ 29 ] Yao Y, Yu G H, Teng H. Soil iron oxide-ferrous interaction and its environmental effects: A review[J]. *Soils*, 2023, 55 ( 4 ): 718—728. [姚远, 余光辉, 滕辉. 土壤铁氧化物-亚铁的相互作用及其环境影响研究进展[J]. *土壤*, 2023, 55 ( 4 ): 718—728.]
- [ 30 ] Schwertmann U. Inhibitory effect of soil organic matter on the crystallization of amorphous ferric hydroxide[J]. *Nature*, 1966, 212: 645—646.
- [ 31 ] Sheng Y Z, Dong H L, Kukkadapu R K, et al. Lignin-enhanced reduction of structural Fe ( III ) in nontronite: Dual roles of lignin as electron shuttle and donor[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 307: 1—21.
- [ 32 ] Wu C, Shi L Z, Xue S G, et al. Effect of sulfur-iron modified biochar on the available cadmium and bacterial community structure in contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 647: 1158—1168.
- [ 33 ] Laurent C, Bravin M N, Crouzet O, et al. Increased soil pH and dissolved organic matter after a decade of organic fertilizer application mitigates copper and zinc availability despite contamination[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 709: 135927.
- [ 34 ] Zhou Y, Jin J W, Wu G, et al. Dynamic characteristics of soil phosphorus release in a flooded greenhouse soil after calcium cyanamide and or straw addition [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2023, 42 ( 5 ): 1100—1108. [周岩, 靳嘉雯, 邬刚, 等. 施用氰氨化钙和秸秆对淹水设施土壤磷释放动态特征的影响[J]. *农业环境科学学报*, 2023, 42 ( 5 ): 1100—1108.]

( 责任编辑: 陈荣府 )