淹水还原条件下土壤铁氧化物对镉活性制约机理的研究进展①

李义纯，葛 滢*

(南京农业大学资源与环境科学学院，南京 210095)

摘 要： 土壤Cd污染一直是环境污染研究领域的热点。近年来，国内外许多专家学者对淹水土壤中Cd的消长及其制约机理进行了不懈的研究，得到的却是不同甚至完全相反的结论。本文首先概述了淹水土壤中铁氧化物还原溶解与沉淀的研究进展，之后在此基础上综述了近年来国内外有关淹水土壤中铁氧化物的化学行为对Cd活性的影响，详细论述了Cd活性降低和升高的可能机理，进而提出了急需解决的重要问题和未来的发展方向。

关键词： 淹水土壤；铁氧化物；镉；氧化还原

中图分类号： X131.3

土壤是一个复杂的动力体系，任何物理、化学或生物学性质的变化都将影响Cd的存在形态及其对生物的有效性[1]。近年来，面临全球土壤Cd污染日益严重的现状，国内外的许多专家学者对土壤中Cd活性的变化进行了大量的探索和研究[2-7]。然而，随着研究范围的扩大和方法的改进，有关淹水土壤中Cd活性的研究常常出现截然不同的报道。例如，Kitagishi和Yamane[8]曾报道，淹水条件下Cd的溶解度随土壤Eh值的降低而减小。此后，Gambrell等[9]通过淹水通N_2试验研究也发现，同一pH值条件下，水溶态Cd的含量随Eh值的降低而降低。他们认为，低Eh值条件下CdS沉淀的生成是导致土壤溶液中Cd含量降低的主要原因。但是，郑绍建等[10]对稻田水旱轮作的各时段土壤Cd的形态变化作了连续分级测定，所得结果明确指出，稻田淹水降低Cd的活性不是因为CdS的生成，而是淹水后pH升高增强了有机质和铁锰氧化物对Cd的吸持能力。同样，Kashem等[11-12]通过土壤淹水培养试验研究发现，铁锰氧化物的新生表面对Cd的吸持可能是导致Cd活性下降的主要原因。

但是，也有试验表明，淹水还原条件下土壤中Cd的活性有增大的可能。例如，Chuan等[1]通过研究发现，淹水培养后土壤Eh降低有利于Cd的活性增强。魏世强等[13]在紫色土淹水试验中，也发现随Eh降低，土 壤向水体释放的Cd量增加的情况。葛滢等[3]用pH 6.5的黄棕壤淹水恒温培养，结果表明，土壤还原程 度越强，有效态Cd的含量越多。另外，Charlatchka和Cambier[14]通过土柱试验研究发现，淹水土壤中Cd活性的变化呈先增大后减小的趋势。同样的试验结果Cornu等[15]最近也有报道。

遗憾的是，到目前为止，国内外很少有文献报道淹水土壤中Cd活性的制约机理。众所周知，在大多淹水土壤的氧化还原体系中，Fe（III）氧化物因含量所占比例较大，且其自身能接受电子、消耗H^+参与氧化还原反应，所以对土壤氧化还原强度的变化起着十分重要的作用[16-20]。因此，若将Cd的溶解性与Fe（III）氧化物的还原溶解和沉淀联系起来讨论，势必能更好地阐明淹水还原条件下Cd活性的制约机理。事实上，已有研究发现，淹水土壤中Fe、Cd等金属元素在pe + pH 14 ~ 5 的范围内，主要以氧化物和碳酸盐的形式存在，而当pe + pH 降至 5 以下，则主要以硫化物的形式存在。更重要的是，FeS_2的溶解和沉淀控制土壤中Cd的活性[17]。这些结果说明，在不同的氧化还原状况下，土壤Fe组分的再分配决定着土壤中Cd的活性。为此，本文就近年来淹水土壤中铁氧化物的还原溶解与沉淀对Cd活性影响的研究进展进行综述，试图为该领域的深入研究提供理论参考和科学依据。

1 淹水土壤中铁氧化物的还原溶解导致镉活性升高

对于一般土壤，Fe的主要存在形态有：原生矿物、硅酸盐黏土、含水氧化铁及其有机无机的衍生物。其中，含水氧化铁最为重要，因为它是土壤中铁化学和生物化学反应的主体[21]。研究表明，作为土壤固相胶体中较活跃的部分，铁氧化物因其具有无定形或微晶

①基金项目：中国科学院南京土壤研究所土壤与农业可持续发展国家重点实验室开放基金项目 (0751010005) 和江苏省普通高校研究生科研创新计划项目 (CX07B_189z) 资助。

* 通讯作者 (yingge711@njau.edu.cn)

作者简介：李义纯（1979—），男，湖北汉川人，博士研究生，主要从事土壤重金属污染与控制领域的研究。E-mail: lychun237@126.com

型结构，所以对进入土壤中的痕量重金属存在巨大的吸附容量[22-23]。譬如，Bolton和 Evans[24]通过对 7 种土壤的化学特性和Cd的吸附容量回归分析时发现，土壤对Cd的吸附容量与土壤中铁氧化物的含量密切相关。并且，当土壤的pH值＞7.0 时，Cd在土壤中的迁移主要由发生在铁氧化物表面的吸附-解吸过程所控制。其次，Mustafa等[25-26]通过批量试验研究了Cd在α-FeOOH上的吸附-解吸过程。结果表明，Cd在α-FeOOH表面的吸附量随溶液中Cd初始浓度的降低和pH的升高而增加。另外，Randall等[22]采用同步辐射技术（EXAFS）获得了Cd在α-FeOOH、γ-FeOOH、β-FeOOH和$Fe_8O_8(OH)_6SO_4$上发生吸附反应的直观证据。结果说明，Cd在铁氧化物表面的吸附机制因各种铁氧化物表面活性吸附点位的不同而发生变化。

但是，在淹水条件下，作为电子受体的Fe(III) 化合物被还原成Fe(II) 化合物，致使大量的亚铁离子进入土壤溶液[16,27]。如Gotoh和Patrick[28]研究发现，淹水条件下铁氧化物的还原溶解与土壤的pH值和Eh值有关。当淹水土壤的pH值控制在 5 和 6 时，溶液中Fe(II) 出现的临界Eh值均为 +300 mV；而当淹水土壤的pH值控制在 7 和 8 时，溶液中Fe(II) 出现的临界Eh值分别为 +100 mV和 -100 mV。Patrick和Henderson[29]进行通O_2或H_2试验，结果也发现，pH值为 7 的土壤悬液中铁氧化物发生还原溶解的临界Eh值在 0 ~ +100 mV之间。同样，Patrick和Jugsujinda[30]经试验研究表明，当土壤悬液的pH值控制在 6.5 时，溶液中Fe(II) 出现的临界Eh值为 +100 mV。另外，Atta等人[31]以 1:3 的土水比进行通N_2试验研究了不同处理土壤（加或不加 1%（w/w）的小麦秸秆）中铁氧化物在不同Eh值（-300、-150、0、+150、+300 mV）和不同pH值（6、7、8）条件下的还原溶解情况，最后发现，在所有pH值条件下，Fe被还原的速率随体系Eh值的下降而增大；体系pH和Eh的降低都导致了Fe被还原的速率增大。

进而，淹水土壤中铁氧化物的还原溶解可导致Cd的溶解度增大。例如，Chuan等[1]以土水比 1:7 进行淹水通N_2试验时发现，当土水体系的pH值控制在 8 或 5 时，随着土水体系的还原程度增强（即Eh值由 +325 mV降至 -100 mV），水溶态Cd的含量明显升高，溶液中Fe(II) 的含量和Cd(II) 的含量呈显著正相关。同样，Phillips[32]研究了淹水条件下土壤对Cd的吸附量的变化，结果表明，随着淹水时间的延长，有效态Cd的含量（即水溶态Cd和交换态Cd的总量）先减小后增大，并且增加量与溶液中Fe的含量密切相关。因此，他们认为，还原条件下铁氧化物的还原溶解是导致Cd溶解度增大的主要原因。此外，Davranche等[33-35]也通过大量的试验验证了铁氧化物的还原溶解是导致淹水土壤溶液中Cd的含量增加的主导因素。

2　淹水土壤中铁氧化物的还原溶解与沉淀导致镉活性下降

一直以来，pH值被认为是影响Cd在土壤固-液之间分配的重要因素之一[36-39]。有研究发现，无论是酸性土壤还是碱性土壤，淹水后土壤的pH值都向中性（即pH值为 7）靠拢[16,27]。这样，淹水条件下，土壤pH值的变化必将导致铁氧化物表面性状发生变化，从而影响其对Cd的吸附与解吸。大量研究表明，铁氧化物对金属离子或离子团的吸附反应总伴随着吸附表面H^+的释放[40]。因此，当淹水土壤的pH值升高时，带有可变电荷的铁氧化物表面基团释放出H^+，负电性增加，从而对溶液中带正电的Cd离子或离子团的吸附量增大，Cd的溶解度降低[41-43]。

但是，就淹水土壤中铁氧化物所发生的还原溶解与沉淀对Cd活性的影响，仅仅考虑pH值的变化是远远不够的。因为，对于任何一个特定的氧化还原反应，总伴随有电子和质子的参与[16,27]。并且，淹水土壤中Fe的存在形态繁多复杂（如Fe_2O_3、$Fe(OH)_3{\cdot}nH_2O$、α-FeOOH、γ-FeOOH、$Fe_3(OH)_8$等）[44]。所以，如果同时考虑电子（即pe值）和质子（即pH值）的影响，势必能更好地描述某一特定铁氧化物的还原溶解与沉淀过程[44-45]，进而更加确切地阐明Cd活性的制约机理。基于这一问题的考虑，1983 年，Lindsay和Sadiq[45]在研究淹水土壤中各种含铁矿物的还原溶解状况时引入了pe + pH这一变量。他发现，淹水土壤中pe + pH的变化将导致各种铁氧化物发生不同程度的还原；并且，每种铁氧化物发生还原溶解时都有一特定的pe + pH值与之对应，直至某种铁氧化物还原溶解渐趋完全，与之对应的pe + pH值才会发生变化（表 1）。pe + pH这一研究变量的引入和应用，给淹水土壤中含铁矿物氧化还原反应的研究带来了便利[44-45]。1983 年，Schwab 和 Lindsay [46]经过一个月的淹水通N_2试验研究发现，各种铁氧化物的还原溶解与淹水土壤的pe + pH值密切相关，pe + pH在 8 以上，土壤中Fe的溶解度由$Fe_3(OH)_8$控制；而pe + pH在 8 以下，土壤中Fe的溶解度由$FeCO_3$控制。但是，Brennan和Lindsay[47]由通H_2或O_2试验研究发现，淹水土壤中当pe + pH在 4.0 ~ 12.7 之间时，Fe的溶解度主要由Fe_3O_4（无定形）和$Fe(OH)_3$（无定形）控制，并且通过理论推算和X衍射证明了Fe_3O_4（无定形）的存在。此外，Sadiq和Lindsay[48]通过严格控制土壤悬液中的电子流量，研究了两种自然土壤中铁氧化物及合成的纯铁矿物$Fe(OH)_3$（无定形）的还原

溶解情况。结果表明，淹水还原条件下，$Fe(OH)_3$（无定形）发生还原溶解时体系的pe + pH为 14.5，而γ-FeOOH发生还原溶解时体系的pe + pH为 13.2。

表 1 土壤中不同铁氧化物还原溶解所对应的pe+pH 理论值[45]

Table 1 pe+pH values for reductive dissolution of different Fe-oxides in submerged soils

氧化还原反应	pe + pH
$3Fe(OH)_3$(无定形) + $H^+ + e^- \leftrightharpoons Fe_3O_4 + 5H_2O$	14.04
$3Fe(OH)_3$(土壤) + $H^+ + e^- \leftrightharpoons Fe_3O_4 + 5H_2O$	11.52
$1.5\gamma - Fe_2O_3 + H^+ + e^- \leftrightharpoons Fe_3O_4 + 0.5H_2O$	8.19
$3\gamma - FeOOH + H^+ + e^- \leftrightharpoons Fe_3O_4 + 2H_2O$	7.59
$1.5\alpha - Fe_2O_3 + H^+ + e^- \leftrightharpoons Fe_3O_4 + 0.5H_2O$	3.69
$3\alpha - FeOOH + H^+ + e^- \leftrightharpoons Fe_3O_4 + 2H_2O$	3.36
$Fe_3O_4 + 2H^+ + 2e^- + 3CO_2(g) \leftrightharpoons FeCO_3 + 2H_2O$	2.19 (CO_2分压为 0.003 atm)

以上关于Lindsay的理论推测和研究成果，有一点是十分肯定的，那就是：淹水土壤中一种铁氧化物发生还原溶解的同时，另一种新的铁氧化物将生成。这样，已存在的铁氧化物的溶解和新的铁氧化物的生成，必将对土壤中Cd的活性产生影响。首先，新的铁氧化物的生成，导致了新的无定形或微晶形结构的产生，致使对土壤中的Cd表现为极大的吸附容量[22–23]，Cd的溶解度下降。其次，伴随着铁氧化物的形态转化，Cd与其发生沉淀和共沉淀[34]，导致自身活性降低。例如，郑绍建和胡霭堂[10]研究了污染土壤水旱交替过程中Cd的形态转化。结果表明，土壤淹水后交换态Cd所占总Cd的比例明显下降，下降幅度与土壤中氧化铁活化度呈极显著负相关。并且，所下降的部分向着活性较低的紧结合有机态、晶形铁氧化物结合态和石灰性土壤的碳酸盐结合态转化。另外，Brennan和 Lindsay[17]由土壤淹水通N_2试验研究表明，当淹水土壤的pe + pH降至 5 以下，土壤中Cd的活性主要由FeS_2的溶解和沉淀所控制。并且，Kashem和 Singh[11–12]对淹水培养 24 周的土壤进行Cd形态分级，结果也发现，淹水后交换态Cd的含量明显下降，铁锰氧化物结合态Cd的含量显著增加。他们推测，淹水后铁锰氧化物的溶解和沉淀导致表面吸附点位的增加可能是Cd活性下降的主要原因。

综上所述，淹水土壤中Cd活性的变化与铁氧化物的化学行为有关。一方面，土壤淹水后，随着体系还原程度的增强，铁氧化物发生还原溶解，致使原先吸附在其表面的Cd被释放到溶液中[1,33–35]，Cd的活性升高；另一方面，当淹水土壤pH值升高时，原有铁氧化物表面基团释放出H^+，负电性增加，从而对溶液中带正电的Cd离子或离子团的吸附量增大，Cd的活性降低[40–43]；或者，随着土水体系Eh值的降低，原有的铁氧化物发生还原溶解的同时新的铁氧化物随即产生，而新生成的铁氧化物的无定形或微晶形结构能大量吸附溶液中的Cd离子或离子团[22–23]，导致Cd的活性降低；最后，随着淹水土壤Eh值的降低，新的铁氧化物生成的同时与溶液中的Cd离子或离子团发生共沉淀[10–12, 17,34]，同样引起Cd的活性降低。

不过，淹水土壤中Cd活性的变化除了与铁氧化物的含量有关外，还与土壤溶液组成（如DOM[49–54]、Ca^{2+}[26]、Cl^-[55–56]、SO_4^{2-}[57]等）密切相关。这也可能是最近有些研究人员发现淹水土壤中Cd活性变化与铁氧化物还原溶解没有表现出显著相关性的主要原因[58–59]。

3 问题与展望

近些年来，有关铁氧化物对土壤中 Cd 迁移转化影响的报道很多，并取得了一定的进展，但因土壤自身的复杂性以及影响因素的多样性和不确定性，铁氧化物制约 Cd 活性变化的机理还需要深入研究。因此，今后该领域的研究必须解决好以下两个方面的问题：

(1) 铁氧化物是土壤胶体中活性较大的部分，在水分和有机质的作用下，易于发生形态上和表面性质上的变化[42]，从而对土壤中Cd的迁移转化产生影响。目前，有关Cd在α-FeOOH上的吸附-解吸过程的报道较多[25–26]，而对淹水还原条件下土壤中不同铁氧化物对Cd迁移转化的影响的研究还较少[17]。因此，就淹水土壤而言，系统地开展不同铁氧化物的形态转化对Cd活性影响的研究显得极其重要，这将为淹水土壤中Cd活性制约机理的深入研究提供有力的科学依据。

(2) 系统开展以上研究的同时，综合考虑植物这一重要的影响因素，使淹水土壤中Cd活性制约机理的描述系统化。在任意时刻和任何土壤中，Cd在土壤-植物系统中的转化都包含有多个同时发生的物理、化学和生物学过程。近些年来，有关土壤中Cd的存在形态对植物的有效性的研究取得了较大的成就，大家普遍认为，土壤中不同的Cd存在形态对植物的有效性不同，其顺序为：交换态(包括水溶态)＞碳酸盐结合态 ＞铁锰氧化物结合态＞有机质结合态 (包括硫化物结合态)＞残渣态[60]。但是，基于淹水土壤中Cd的形态转化尚无定论[12,58]、形态分级方法存在自身缺陷[61]以及植物根际生物学特性的复杂性[62]，仍有许多问题有待进一步深入探讨，有必要将环境土壤化学与植物生物化学及生理学等结合起来研究以取得突破性进展。

参考文献：

[1] Chuan MC, Shu GY, Liu JC. Solubility of heavy metals in a contaminated soil: Effects of redox potential and pH. Water, Air, and Soil Pollution, 1996, 90: 543−556

[2] 李恋卿, 潘根兴, 张平究, 成杰民, 褚秋华, 丘多生. 太湖地区水稻土表层土壤 10 年尺度重金属元素积累速率的估计. 环境科学, 2002, 23(3): 119−123

[3] 葛滢, 李义纯, 周权锁, 宗良纲. 淹水还原作用下土壤镉的吸附与解吸特征的初步探讨. 生态环境, 2006, 15(4): 730−734

[4] Ge Y, Sauvé S, Hendershot WH. Equilibrium speciation of cadmium, copper, and lead in soil solutions. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2005, 36: 1537–1556

[5] Onyatta JO, Huang PM. Chemical speciation and bioavailability index of cadmium for selected tropical soils in Kenya. Geoderma, 1999, 91: 87−101

[6] Harter RD, Naidu R. An assessment of environmental and solution parameter impact on trace-metal sorption by soils. Soil Science Society of America Journal, 2001, 65: 597−612

[7] Krishnamurti GSR, Naidu R. Solid-solution equilibria of cadmium in soils. Geoderma, 2003, 113: 17−30

[8] Kitagishi KYI. Heavy Metal Pollution in Soils of Japan. Tokyo: Japan Science Society Press, 1981: 34−56

[9] Gambrell RP, Wiesepape JB, Patrick WH, Duff MC. The effects of pH, redox, and salinity on metal release from a contaminated sediment. Water, Air, and Soil Pollution, 1991: 57−58, 359−367

[10] 郑绍建, 胡霭堂. 淹水对污染土壤镉形态转化的影响. 环境科学学报,1995, 15(2): 142−147

[11] Kashem MA, Singh BR. Metal availability in contaminated soils: I. Effects of flooding and organic matter on changes in Eh, pH, and solubility of Cd, Ni, and Zn. Nutrient Cycling in Agroecosystems, 2001, 61: 247−255

[12] Kashem MA, Singh BR. Transformations in solid phase species of metals as affected by flooding and organic matter. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2004, 35(9/10): 1435−1456

[13] 魏世强, 青长乐, 木志坚. 模拟淹水条件下紫色土镉的释放特征及影响因素. 环境科学学报, 2002, 22(6): 690−700

[14] Charlatchka R, Cambier P. Influence of reducing conditions on solubility of trace metals in contaminated soils. Water, Air, and Soil Pollution, 2000, 118: 143−167

[15] Cornu JY, Denaix L, Schneider A, Pellerin S. Temporal evolution of redox processes and free Cd dynamics in a metal-contaminated soil after rewetting. Chemosphere, 2007, 70: 306−314

[16] 于天仁. 水稻土的物理化学. 北京: 科学出版社, 1983: 1−34

[17] Brennan EW, Lindsay WL. The role of pyrite in controlling metal ion activities in highly reduced soils. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(19): 3609−3618

[18] Ma LQ, Dong Y. Effects of incubation on solubility and mobility of trace metals in two contaminated soils. Environmental Pollution, 2004, 130: 301−307

[19] 贾国东, 钟佐燊. 铁的环境地球化学综述. 环境科学进展, 1999, 7(5): 74−84

[20] 姜明, 吕宪国, 杨青, 佟守正. 湿地铁的生物地球化学循环及其环境效应. 土壤学报, 2006, 43(3): 493−499

[21] 朱鹤健. 水稻土. 北京: 农业出版社, 1985: 35−68

[22] Randall SR, Sherman DM, Ragnarsdottir KV, Collins CR. The mechanism of cadmium surface complexation on iron oxyhydroxide minerals. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1999, 63(19/20): 2971−2987

[23] Tack FMG, Van RE, Lievens C, Vandenberghe RE. Soil solution Cd, Cu and Zn concentrations as affected by short-time drying or wetting: The role of hydrous oxides of Fe and Mn. Geoderma, 2006, 137: 83−89

[24] Bolton KA, Evans LJ. Cadmium adsorption capacity of selected Ontario soils. Canadian Journal of Soil Science, 1996, 76: 183−189

[25] Mustafa G, Kookana RS, Singh B. Desorption of cadmium from goethite: Effects of pH, temperature and aging. Chemosphere, 2006, 64: 856−865

[26] Mustafa G, Singh B, Kookana RS. Cadmium adsorption and desorption behaviour on goethite atlow equilibrium concentrations: Effects of pH and index cations. Chemosphere, 2004, 57: 1325−1333

[27] Ponnamperuma FN. The chemistry of submerged soils. Advances in Agronomy, 1972, 24: 29−96

[28] Gotoh S, Patrick WH Jr. Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. Soil Science Society of America Proceedings, 1974, 38: 66−71

[29] Patrick WH Jr, Henderson RE. Reduction and reoxidation cycles of manganese and iron in flooded soil and in water solution. Soil Science Society of America Journal, 1980, 45: 855−859

[30] Patrick WH Jr, Jugsujinda A. Sequential reduction and oxidation of inorganic nitrogen, manganese, and iron in flooded soil. Soil Science Society of America Journal, 1992, 56: 1071−1073

[31] Atta SK, Mohammed SA, Van Cleemput O, Zayed A. Transformations of iron and manganese under controlled Eh, Eh-pH conditions and addition of organic matter. Soil Technology, 1996, 9: 223−237

[32] Phillips IR. Copper, lead, cadmium, and zinc sorption by waterlogged and air-dry soil. Journal of Soil Contamination, 1999, 8(3): 343−364

[33] Davranche M, Bollinger JC. Heavy metals desorption from synthesized and natural iron and manganese oxyhydroxides: Effect of reductive conditions. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 227: 531−539

[34] Davranche M, Bollinger JC. Release of metals from iron oxyhydroxides under reductive conditions: Effect of metal/solid interactions. Journal of Colloid and Interface Science, 2000, 232: 165−173

[35] Davranche M, Bollinger JC, Bril H. Effect of reductive conditions on metal mobility from wasteland solids: An example from the Mortagne-du-Nord site (France) . Applied Geochemistry, 2003, 18: 383−394

[36] 徐明岗, 张青, 李菊梅. 不同 pH 下黄棕壤镉的吸附−解析特征.

土壤肥料, 2004, 5: 3−5
[37] 廖敏, 黄昌勇, 谢正苗. pH 对镉在土水系统中的迁移和形态的影响. 环境科学学报, 1999, 19(1): 81−86
[38] 赵中秋, 朱永官, 蔡运龙. 镉在土壤−植物系统中的迁移转化及影响因素. 生态环境, 2005, 14(2): 282−286
[39] 梁晶, 徐仁扣, 蒋新, 卞永荣, 谭文峰. 不同 pH 下两种可变电荷土壤中 Cu(II)、Pb(II) 和 Cd(II) 吸附与解吸的比较研究. 土壤, 2007, 39(6): 992−995
[40] Davis JA, Leckie JO. Surface ionization and complexation at the oxide/water interface : II. Surface properties of amorphous iron oxyhydroxide and adsorption of metal ions. Journal of Colloid and Interface Science, 1978, 67(1): 90−107
[41] Choi J. Geochemical modeling of cadmium sorption to soil as a function of soil properties. Chemosphere, 2006, 63: 1824−1834
[42] Evans LJ. Chemistry of metal retention by soils. Environmental Science & Technology, 1989, 23: 1046−1056
[43] Spark KM, Johnson BB, Wells JD. Characterizing heavy-metal adsorption on oxides and oxyhydroxides. European Journal of Soil Science, 1995, 46: 621−631
[44] Lindsay WL. Chemical Equilibria in Soils. New York: John Wiley & Sons, 1979: 129−149
[45] Lindsay WL, Sadiq M. Use of pe + pH to predict and interpret metal solubility relationships in soils. Science of the Total Environment, 1983, 28: 169−178
[46] Schwab AP, Lindsay WL. Effect of redox on the solubility and availability of iron. Soil Science Society of America Journal, 1983, 47: 201−205
[47] Brennan EW, Lindsay WL. Reduction and oxidation effect on the solubility and transformation of iron oxides. Soil Science Society of America Journal, 1998, 62: 930−937
[48] Sadiq M, Lindsay WL. Electron titration as a technique to study iron and manganese redox transformations in soils. Soil Science, 1989, 147(5): 348−356
[49] Kalbitz K, Solinger S, Park JH, Michalzik B, Matzner E. Controls on the dynamics of dissolved organic matter in soils: A review. Soil Science, 2000, 165(4): 277−304
[50] 张亚丽, 沈其荣, 姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应. 土壤学报, 2001, 38(2): 212−218
[51] 王艮梅, 周立祥, 占新华, 黄焕忠. 水田土壤中水溶性有机物的产生动态及对土壤重金属活性的影响: 田间微区试验. 环境科学学报, 2004, 24(5): 858−864
[52] 王果, 李建超, 杨佩玉, 高树芳, 方玲. 三种有机肥水溶性分解产物对铜镉吸附的影响. 土壤学报, 1999, 36(2): 179−188
[53] 谷勋刚, 王果, 方玲. 有机肥非水溶性分解产物对铜镉吸附与解吸的影响. 植物营养与肥料学报, 2001, 7(1): 93−102
[54] 张秋芳, 王果, 杨佩艺, 方玲. 有机物料对土壤镉形态及其生物有效性的影响. 应用生态学报, 2002, 13(12): 1659−1662
[55] Weggler K, Mclaughlin MJ, Graham RD. Effect of chloride in soil solution on the plant availability of biosolid-borne cadmium. Journal of Environmental Quality, 2004, 33: 496−504
[56] Lumsdon DG, Evans LJ, Bolton KA. The influence of pH and chloride on the retention of cadmium, lead, mercury, and zinc by soils. Journal of Soil Contamination, 1995, 4(2): 137−150
[57] Maes A, Vanthuyne M, Caunbery P, Eugels B. Metal partitioning in a sulfidic canal sediment metal solubity as a function of combined with EDTA extraction in anoxic conditions. Science of the Total Environment, 2003, 312: 181−193
[58] Guo TZ, Delaune RD, Patrick WH Jr. The influence of sediment redox chemistry on chemically active forms of arsenis, cadmium, chromium, and zinc in estuarine sediment. Environment International, 1997, 23(3): 305−316
[59] Miao S, Delaune RD, Jugsujinda A. Influence of sediment redox conditions on release/solubility of metals and nutrients in a Louisiana Mississippi River deltaic plain freshwater lake. Science of the Total Environment, 2006, 311: 334−343
[60] Gambrell RP. Trace and toxic metals in wetlands—A review. Journal of Environ.Quality, 1994, 23: 883−891
[61] Christine G, Sylvaine T, Michel A. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: A review of sequential extraction procedures. Trends in Analytical Chemistry, 2002, 21(6/7): 451−467
[62] Treeby M, Maschner H, Romheld V. Mobilization of iron and other micronutrient cations from a calcareous soil by plant-borne, microbial and synthetic chelators. Plant and Soil, 1989, 114: 217−226

Influence of Iron Oxides on Activity of Cd in Soils Under Reductive Conditions: A Review

LI Yi-chun, GE Ying

(*College of Resources and Environmental Sciences*, *Nanjing Agricultural University*, *Nanjing* 210095, *China*)

Abstract: Cadmium pollution in soil has been one of the focuses of environmental research. Despite many investigations were carried out in the variation of Cd activity in submerged soils, the conclusions remained ambiguous or conflicting. In this review, advances in research on the dissolution and precipitation of iron oxides in flooded soils were reviewed. Then the variation of Cd activity affected by the environmental behavior of iron oxides in submerged soils and the possible mechanisms were discussed in detail. Finally some important questions and directions for future in this field were also put forward.

Key words: Submerged soils, Iron oxides, Cd, Oxidation-reduction