

DOI: 10.11766/trxb202107130360

王祎, 黄来明. 土壤中铁锰结核微结构与组分研究进展[J]. 土壤学报, 2023, 60 (2): 317-331.

WANG Yi, HUANG Laiming. Research Progress on the Microstructure and Constituents of Fe-Mn Nodules in Soil[J]. Acta Pedologica Sinica, 2023, 60 (2): 317-331.

土壤中铁锰结核微结构与组分研究进展*

王 祎^{1, 2}, 黄来明^{1, 2†}

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所生态系统网络观测与模拟重点实验室, 北京 100101; 2. 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049)

摘 要: 铁锰结核是土壤演化过程中形成的一种特殊新生体, 其内部同心圆环带构造可用于反演古气候条件和成土环境, 其组分可为微生物代谢提供营养元素和能量, 进而影响土壤中养分和重金属的转化、固定与释放。本文综述了近几十年来国内外学者对土壤中铁锰结核研究所取得的进展, 包括铁锰结核形成机制、演变过程与影响因素, 不同地区铁锰结核微结构与组分差异, 以及铁锰结核对养分转化与重金属吸附的影响。未来需进一步研究不同成土阶段铁锰结核形成速率与环境阈值, 构建不同成土环境中铁锰结核演化模型, 阐明铁锰结核对土壤中养分和重金属的固释机理, 以期更好地理解地表关键带土壤发生过程与元素生物地球化学循环, 为定量评价变化环境下土壤质量和功能提供依据。

关键词: 土壤发生; 新生体; 铁锰结核; 氧化还原反应; 元素地球化学

中图分类号: S151 **文献标志码:** A

Research Progress on the Microstructure and Constituents of Fe-Mn Nodules in Soil

WANG Yi^{1, 2}, HUANG Laiming^{1, 2†}

(1. Key Laboratory of Ecosystem Network Observation and Modeling, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. College of Resources and Environment, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Ferromanganese concretions (or Fe-Mn nodules), as a specific type of soil neoformations, are formed during pedogenic processes. The structure of concentric rings in soil Fe-Mn nodules can be used to reconstruct paleoclimatic conditions and soil-forming environments. The constituents of soil Fe-Mn nodules can provide nutrients and energy for microbial metabolism that in turn affect the transformation, fixation and mobilization of soil nutrients and heavy metals. This article reviewed the research progresses on soil Fe-Mn nodules during the past several decades, including (i) the formation mechanism and process of

* 国家自然科学基金项目 (41977004)、中国科学院青年创新促进会会员项目 (2019052) 和中国科学院地理科学与资源研究所秉维优秀青年人才项目 (2017RC203) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41977004), the Youth Innovation Promotion Association of the Chinese Academy of Sciences (No. 2019052) and the Outstanding Young Talent Project of Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, the Chinese Academy of Sciences (No. 2017RC203)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: huanglm@igsnrr.ac.cn

作者简介: 王 祎 (1997—), 女, 山东淄博人, 硕士研究生, 主要从事土壤发生与地球化学研究。E-mail: wangy.19s@igsnrr.ac.cn

收稿日期: 2021-07-13; 收到修改稿日期: 2021-09-18; 网络首发日期 (www.cnki.net): 2021-11-04

Fe-Mn nodules and the associated influencing factors; (ii) differences in the microstructure and constituents of Fe-Mn nodules in different regions; and (iii) effects of Fe-Mn nodules on nutrient transformation and heavy metal sorption. Future research priorities include (a) study of the formation rates and environmental thresholds of Fe-Mn nodules during different stages of soil development; (b) establishment of the evolution models of Fe-Mn nodules in different soil-forming environments; and (c) elucidation of the mechanisms of stabilization and release of soil nutrients and heavy metals by Fe-Mn nodules. This will facilitate understanding of the pedogenic processes and elemental biogeochemical cycling in the Earth's Critical Zone and provide a basis for quantitative evaluation of soil quality and function under changing environments.

Key words: Soil genesis; Neoformation; Ferromanganese concretions; Redox reactions; Element geochemistry

土壤形成与演化过程、速率及环境阈值是地球关键带研究的核心问题之一^[1-4]。由于受物理、化学和生物作用的共同影响,土壤形成与演化过程往往伴随着物质的输入与输出、迁移和转化^[5-9]。在特定的成土条件下,一些物质可能在土体中聚集,从而形成不同类型的土壤新生体,例如黏粒胶膜^[10]、植硅体^[11]、碳酸钙结核^[12]、铁锰结核^[13]等。铁锰结核作为一种特殊的新生体,在颜色、结构和成分等方面均与周围土壤具有显著差别,它是铁、锰元素在氧化还原作用下经过一系列的溶解—沉淀反应,并与土体中其他物质聚集而形成的^[14]。由于成土环境或土壤发育程度不同,不同类型土壤中铁锰结核的形态、结构与组分具有很大差异。例如,与自然土壤相比,水耕人为土由于受到人为灌溉和排水的影响,形成的铁锰结核具有体积小、环带窄等特点。

铁锰结核是成土过程的产物,其同心圆环带构造可用于反演古气候条件和成土环境^[13]。同时,铁锰结核表面电子传递和元素富集可为微生物代谢提供营养元素和能量,进而影响土壤中养分和重金属的转化、固定与释放^[15-19]。近几十年来,国内外学者对土壤中铁锰结核的形态结构^[20-23]、元素含量^[14, 24-29]和矿物组成^[29-34]进行了大量研究,为解译土壤发生过程和重建古气候环境提供了重要的“指纹信息”。此外,土壤中铁锰结核对于养分和重金属具有吸附和固定作用,从而影响生态系统中养分转化和重金属迁移^[16, 19, 24-26, 28, 35-38]。本文系统回顾和总结了近几十年来铁锰结核研究所取得的进展,主要包括(1)铁锰结核形成机制、演变过程与影响因素;(2)不同地区铁锰结核微结构与组分差异;(3)铁锰结核对养分转化与重金属吸附的影响。在此基础上提出了未来需进一步研究的方向和关键科学问题,包括但不限于(1)揭示不同成土阶段铁锰结核形成速率与环境阈值;(2)构建不同成土环

境中铁锰结核演化模型;(3)阐明铁锰结核对养分和重金属的固释机理。回答上述问题有助于更好地理解地表关键带土壤发生过程与元素生物地球化学循环,并为定量评价变化环境下土壤质量和功能提供数据支撑。

1 铁锰结核形成机制、演变过程与影响因素

1.1 铁锰结核形成机制

铁锰结核是土壤长期演化的产物,是铁、锰元素在氧化还原作用下经过一系列的溶解—沉淀反应,并与土体中其他物质聚集而形成的^[39]。在滞水还原条件下,土壤中铁、锰矿物或氧化物发生溶解并释放 Fe^{2+} 或 Mn^{2+} ^[14],而在排水良好的情况下 Fe^{2+} 或 Mn^{2+} 会迅速发生氧化反应(图 1)。在漫长的成土过程中,土壤干湿交替循环往复导致铁、锰元素氧化还原反应交替进行,从而形成具有同心圆环带结构、富集铁/锰元素的结核(图 1)。微生物新陈代谢对铁锰结核的形成至关重要,这主要是由于锰/铁氧化或还原菌通过电子传递和能量转化能够促进土壤中氧化还原反应的进行^[15]。作者研究表明^[40]有微生物参与的锰氧化速率是纯化学锰氧化速率的十万倍以上。降水和地下水位的季节性波动也能够引起土壤氧化还原电位(Eh)的变化,是影响铁锰结核形成的重要非生物因素^[22, 41]。土壤中铁、锰矿物或氧化物在生物和非生物因素的共同影响下,发生周期性氧化还原反应并在土体中迁移和转化,从而形成大小不一、形状各异的铁锰结核^[42]。

铁锰结核中主要存在 3 种环带:铁富集环带、锰富集环带和铁锰共生环带(图 1),不同环带的形成受土壤 Eh 变化速率和频率的共同影响。土壤中

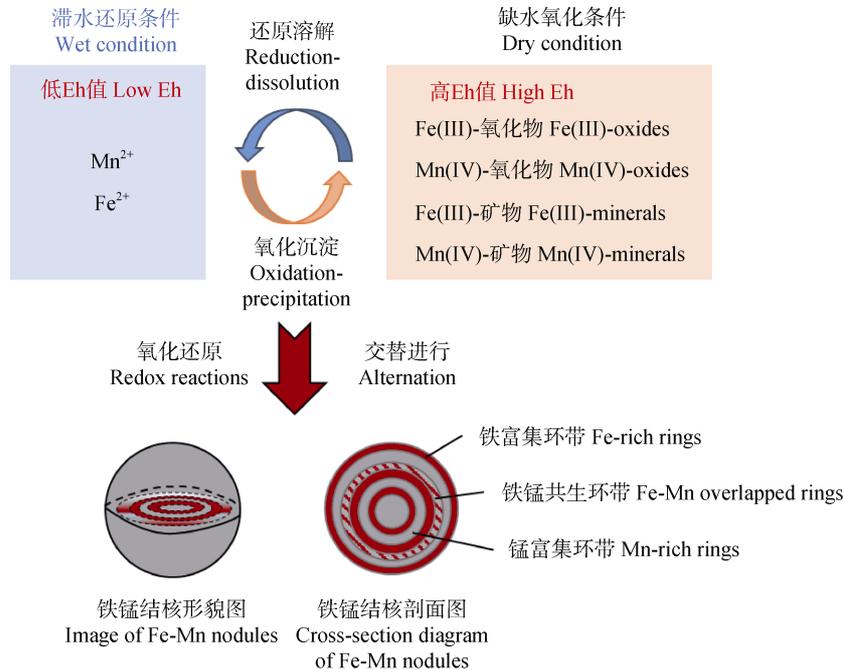


图 1 铁锰结核形成机制示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the formation mechanism of Fe-Mn nodules

铁、锰矿物或氧化物在低 Eh 时发生还原反应，溶解释放 Fe^{2+} 或 Mn^{2+} ，当土壤 Eh 迅速升高时主要形成铁锰共生环带；当 Eh 缓慢上升时，则首先形成铁富集环带，此后 Eh 继续升高时形成锰富集环带，这是由于亚铁 (Fe^{2+}) 较亚锰 (Mn^{2+}) 更易被氧化^[43]。研究表明，铁锰结核的内核形成后周围会出现一层碱性、Eh 值较高的微域，这种偏碱性的氧化环境更有利于 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的沉淀析出，促进后续环带构造的形成^[44]。

1.2 铁锰结核形成过程

铁锰结核的形成过程包括成核和“生长”两个阶段，不同阶段成土环境具有很大差异，从而导致铁锰结核环带构造（例如环带数量、厚度、孔隙度和元素空间分布）不断发生变化。然而，由于常规技术手段（显微镜、扫描电镜、X-射线衍射仪等）所限，过去的研究无法揭示铁锰结核形成过程以及不同发育阶段铁锰结核环带构造动态演变特征。最近，Yu 等^[13]利用上海同步辐射装置（SSRF），选取不同光束线站（BL13W1 和 BL15U1）对铁锰结核三维结构进行扫描，并结合小波分析和网络分析等数据统计方法研究了铁锰结核形成过程与速率，在此基础上依据铁锰结核中环带的数量、厚度、孔隙度及元素空间分布特征等，反演了铁锰结核不同发

育阶段成土环境和干湿交替状况。环带内孔隙度大小能够反映铁锰结核形成速率及同一时期干湿交替频率：若环带内孔隙度高，表明铁锰结核形成速率快，土壤干湿交替频繁；若环带内孔隙度低，则表明铁锰结核形成速率慢，土壤干湿交替缓慢（图 2a）。铁锰结核中环带的厚度可以反映单次土壤氧化/还原反应所经历的时间长短，环带越厚则代表土壤维持一定 Eh 值（ $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$ 发生沉淀反应）的时间越长。此外，根据环带内元素组成和分布可以判断成土古气候环境，铁富集环带主要在低 Eh 值时形成（即湿润环境），而锰富集环带则在相对较高的 Eh 值时形成（即干燥环境）（图 2a），这是因为亚铁离子和低价锰离子发生沉淀反应的 Eh 值不同（图 3）。Yu 等^[13]研究表明，在 $> 1.5 \text{ mm}$ 的分辨尺度上（即环带构造变化反映长时间尺度干湿交替状况），铁锰结核形成过程可以划分为 4 个阶段，其中第 1、3 阶段（Phase 1 和 Phase 3）土壤处于干燥环境（图 2b），环带内相对富集 Mn，而 Fe 含量相对较低（图 2a）；第 2、4 阶段（Phase 2 和 Phase 4）土壤处于湿润环境（图 2b），环带内相对富集 Fe，而 Mn 含量相对较低（图 2a）。在 $0.5 \text{ mm} \sim 1.5 \text{ mm}$ 的分辨尺度上（即环带构造变化反映短时间尺度干湿交替状况），铁锰结核形成过程可以细分为 9 个阶段，其中第 1、

3、5阶段 (Stage 1, Stage 3 和 Stage 5) 主要形成锰富集环带 (图 2a), 土壤处于干燥环境 (图 2b); 第 2、4、6、9 阶段 (Stage 2, Stage 4, Stage 6 和 Stage 9) 主要形成铁富集环带 (图 2a), 土壤处于湿润环境 (图 2b); 而第 7、8 阶段 (Stage 7 和 Stage 8) 主要形成铁锰共生环带 (图 2a), 土壤处于干燥环境 (图 2b)。Yu 等^[13]进一步分析指出不同阶段铁锰结核形成速率

和干湿交替频率不同, 第 4、5、9 阶段土壤干湿交替缓慢 (图 2b), 环带内孔隙度 < 2.8%、铁锰结核形成速率慢 (图 2a); 相反, 第 7、8 阶段土壤处于快速干湿交替 (图 2b), 环带内孔隙度 > 3.5%、铁锰结核形成速率快 (图 2a); 第 1、2、3、6 阶段土壤干湿交替频率和铁锰结核形成速率均介于快速和慢速之间, 环带内孔隙度约为 2.8%~3.5%。

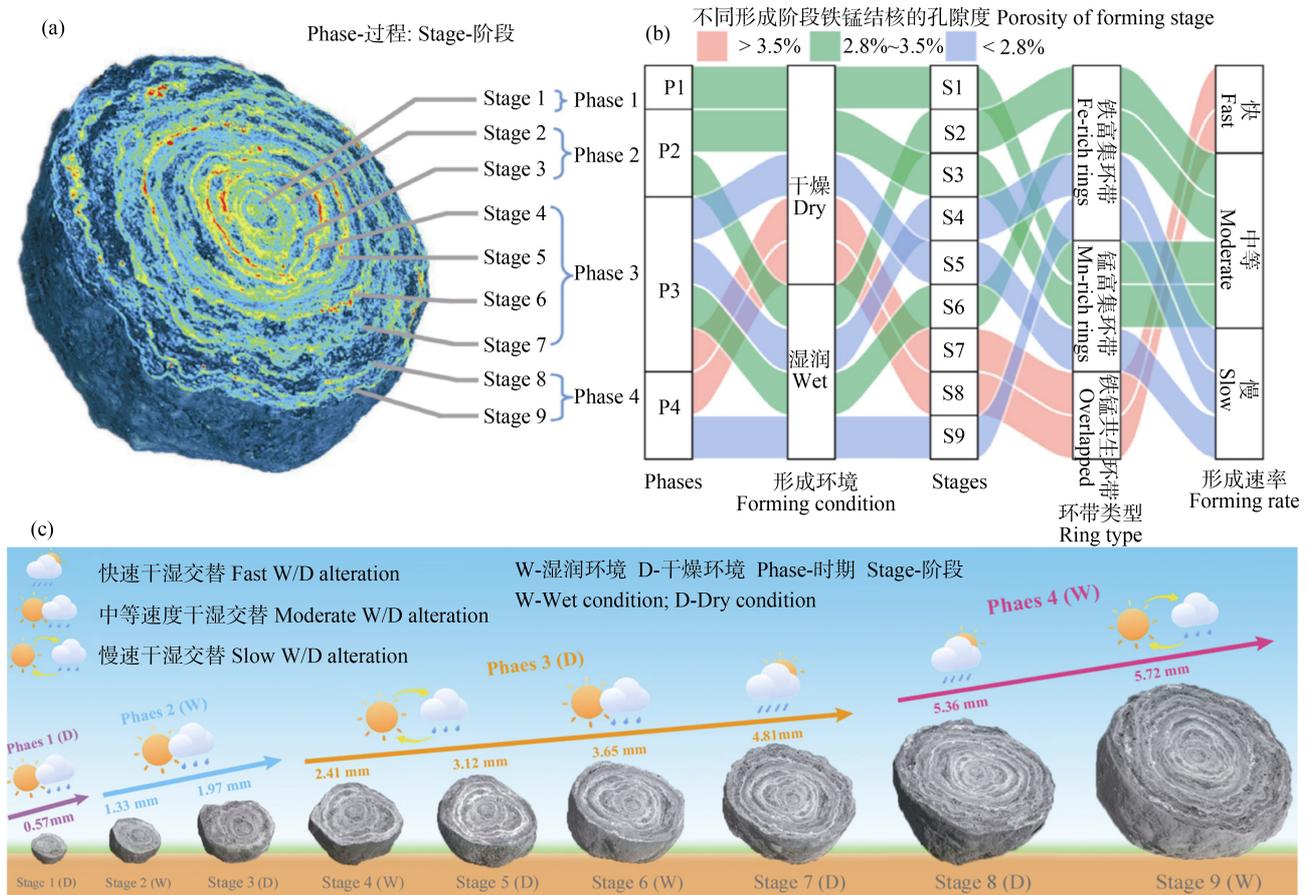


图 2 直径为 5~6.5 mm 的铁锰结核形成过程及不同形成阶段所对应的成土环境 (据 Yu 等^[13]修改)

Fig. 2 Reconstruction of the geologic climate corresponding to the forming process of the 5-6.5 mm Fe-Mn nodule (modified from Yu et al., 2020)

综上所述, 铁锰结核的环带构造 (环带数量、厚度、孔隙度、元素组成和分布特征等) 作为“指纹信息”可以有效记录成土古气候环境变化过程和不同阶段干湿交替频率 (相对值)^[13]。然而, Yu 等^[13]研究中铁锰结核均来源于同一土壤剖面, 因而无法了解不同成土阶段铁锰结核动态演变特征; 同时, 由于目前尚无针对铁锰结核内不同环带进行测年的研究, 因此无法量化铁锰结核形成速率 (绝对值), 也难以明晰不同环带动态发育过程。过去的研究普遍

认为铁锰结核形成以后保持稳定状态并逐渐“成长”和“发育”, 且环带构造不受环境条件变化的影响而被破坏或逆向演化^[13, 45]。然而, 铁锰结核的形成经历了数十万年甚至更长时间, 在其漫长的形成和发育过程中土壤干湿交替次数远远超过现有研究所观察到的结核环带数量, 这一方面说明在铁锰结核内部形成一个环带可能需要经历数十次甚至上百次的干湿交替, 即铁锰结核在干湿交替循环过程中单向缓慢发育; 另一方面也可能是由于在漫长的地质时

期铁锰结核可能处于不断的“消长”过程中，而非单向逐渐演化，但相对于环带退化所需的极端环境条件（例如受强物理剥蚀、还原淋溶和生物风化作用所共同影响），利于环带形成和发育的成土环境可能历时更长，因此铁锰结核在不断的“消长”过程中表现为“净生长”。可见，如何量化不同发育阶段铁锰结核形成速率（相对值 vs. 绝对值）与结核内环带发育过程（单向逐渐演化 vs. 消长同时进行）是当前仍未解决的问题。未来需结合土壤时间序列、铁锰结核环带测年、常规化学分析和同步辐射光源等多技术手段，尝试回答上述科学问题。

1.3 铁锰结核形成的影响因素

铁锰结核的形成受不同因素共同影响，可分为内因和外因（图 3）。内因主要包括土壤 pH、Eh、干湿状况和交替频率、有机质含量、矿物组成、微生物活动，外因主要包括地质作用和古气候变化、地下水位周期性波动、人为管理措施（施肥/灌溉），且不同因素的影响机理不同（图 3）。土壤 pH 和 Eh 是影响铁、锰矿物或氧化物溶解-沉淀反应和氧化-还原过程的重要因素（图 3，图 4），从而影响铁锰结核环带构造和元素组成。研究表明，铁锰结核内

部同心圆环带构造是土壤 Eh 和 pH 季节性波动的结果^[41-44]。土壤干湿状况影响 Eh 值高低，进而影响氧化还原反应，排水良好的土壤有利于铁锰结核内部形成同心圆环带构造，而在排水不良的土壤中，铁锰结核内部则易形成扩散状凝团^[46]。Cescas 等^[22]指出在缓慢氧化条件下会形成具有同心圆环带构造的结核，而在快速氧化条件下主要形成具有扩散状凝团的结核，表明土壤干湿状况及交替频率共同影响铁锰结核内部结构。微生物在铁锰结核形成中也起到重要作用，这是由于一方面铁/锰氧化还原菌能够促进氧化-还原反应的进行，另一方面铁锰结核表面电子传递和元素富集可为微生物代谢提供营养元素和能量^[15]。Sullivan 和 Koppi^[47]在结核矿物胶膜中分离出微生物和菌丝体，证明铁锰结核形成过程中有微生物的参与。Wang 等^[48]指出铁锰结核内富锰区域的微生物群落能优先促进锰离子的沉淀，从而形成锰富集环带。土壤有机质的存在能够减缓铁氧化物的结晶析出，从而抑制铁锰结核“生长”，因此在有机质含量高的土壤中，体积较小的铁锰结核占比较高^[49]。此外，土壤中矿物组成与含量不同会直接影响铁锰结核元素组成和分布^[31, 39, 50]。

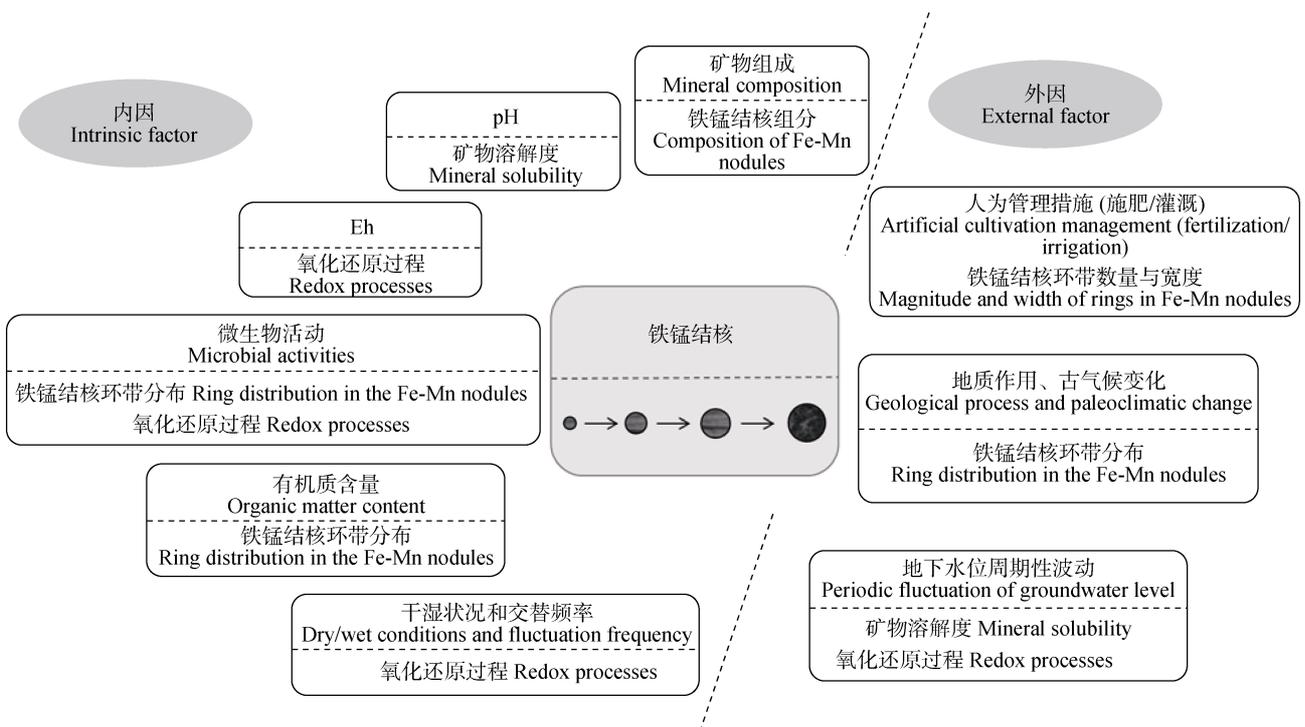


图 3 影响铁锰结核形成过程的因素

Fig. 3 Factors influencing the forming process of Fe-Mn nodules

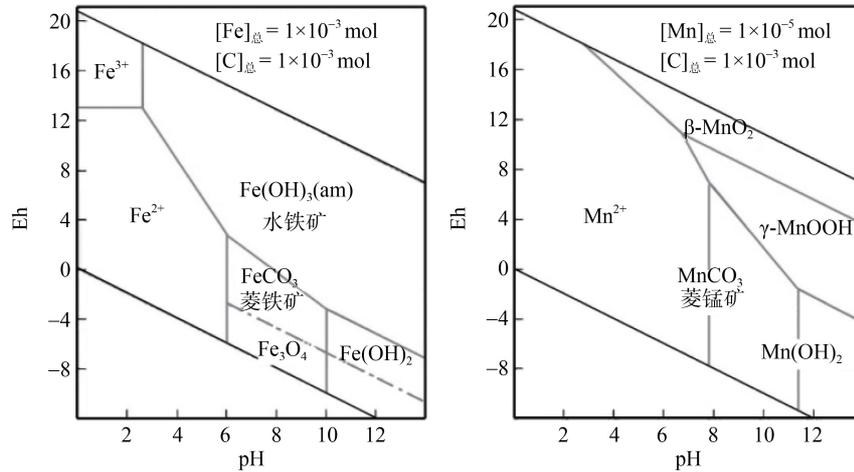


图4 不同pH-Eh条件下铁、锰氧化物溶解度(据刘英俊等^[51]修改)

Fig. 4 Solubility of iron oxides and manganese oxides under different pH-Eh conditions (modified from Liu et al., 1984)

外部环境条件变化可以改变土壤性质或成土过程,从而间接影响铁锰结核环带构造和组分。例如,地下水位周期性波动影响土壤干湿状况和 Eh 值,进而影响铁锰结核形态与构造^[41, 52]。地质作用和气候条件也是影响铁锰结核形成的重要因素。谭文峰等^[44]通过分析武汉淋溶土中铁锰结核内部构造,指出铁锰结核形成初期与后期成土环境差异较大,因此推断铁锰结核的形成不仅受当代土壤干湿交替影响,也可能受到古气候变化和新构造运动的影响。土地利用方式会影响铁锰结核环带数量和宽度,与旱地土壤相比,水耕人为土由于受到人为灌溉和排水的影响,土壤干湿交替频繁、氧化还原周期随之变短,铁锰结核内部环带变窄、数量增多^[53]。

2 不同地区铁锰结核微结构与组分差异

铁锰结核的形成与成土作用同步进行,不同地区成土因素和成土过程具有很大差异,因此不同地区土壤中铁锰结核形态构造、元素含量及矿物组成也具有很大差异,本文将从这三方面来阐述不同地区或不同类型土壤中铁锰结核特征及其异同点。

2.1 铁锰结核形态与构造特征

铁锰结核主要由铁锰氧化物、矿物颗粒和养分元素富集区域组成^[54],具有层状结构和同心圆环带构造,这是由于季节性干湿交替导致低价铁、锰离子分级沉淀的结果。结核内环带由一层或数层铁/锰氧化物与黏土构成,环带数量、厚度和孔隙度是判断土壤干湿交替频率和反演氧化还原历史的重

要依据^[55]。

铁锰结核颜色受铁、锰氧化物含量及二者之间比值的影响,铁氧化物含量高的结核以红色、黄棕色为主,锰氧化物含量高的以黑色、深灰色为主^[41, 46]。因此,根据铁锰结核的颜色,能够大致判断结核中包含的矿物种类和元素富集特征。铁锰结核的形状以球状为主^[25, 34, 46],还包括椭球状^[24, 49, 53]、次棱角状^[56]、漏斗状^[45, 57]和不规则形状^[49, 58]。体积较小的结核一般呈球状,而体积较大的结核一般呈不规则形状^[49, 59]。铁锰结核的形状主要受外界环境条件(例如气候、生物、地形等)和土壤本身性质(例如风化程度、孔隙状况等)的共同影响,热带湿润地区铁锰结核一般呈球状或椭球状^[14, 24, 34]。如前所述,受内因和外因的共同影响(图3),铁锰结核大小不一,小至几百微米,大至几厘米^[14, 24]。叶玮等^[53]对亚热带地区富铁土和水耕人为土中铁锰结核进行对比研究表明,富铁土中铁锰结核的直径大小不一(1~10 mm),但总体上远大于水耕人为土中结核直径(<1.5 mm)。这是由于人为灌溉和排水导致水耕人为土干湿交替频繁、氧化还原周期短,因此形成的铁锰结核体积小、环带窄。此外,土壤中的有机质的存在会减缓铁氧化物的结晶析出,从而抑制铁锰结核生长,因此有机质含量越高,体积小的铁锰结核越多^[49]。

2.2 铁锰结核元素含量变化特征

铁锰结核中化学元素以 Si、Al、Fe、Mn 为主,其中铁、锰元素含量远高于周围土壤(约为周围土壤的 10 倍~100 倍)。结核中 Mn 的含量一般低于 Si、Al 和 Fe,而 Fe/Mn 比值与其矿物组成和丰

度有关^[14]。不同地区成土母质和气候条件不同，因此铁锰结核中全量元素含量也存在差异。例如，亚热带淋溶土^[41, 60, 61]、暖温带变性土^[62]和温带淋溶土^[63]中铁锰结核主要元素含量均表现为： $\text{SiO}_2 > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}$ ，热带地区红土中铁锰结核元素含量表现为： $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{MnO} > \text{Al}_2\text{O}_3$ ^[38]，亚热带岩溶区铁锰结核中元素含量大小为： $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MnO}$ ^[64]。谭文峰等^[44]研究发现结核中的 Mn、Fe、Ca 呈环带分布，而 Si、Al 在结核内均匀分布，并且 Fe、Mn 元素含量随纬度升高而降低。与土壤相比，尽管铁锰结核能够富集大部分常量元素，但 Si、Al 元素含量却低于土壤^[28, 63]。

铁锰结核还能够富集微量元素，主要存在 3 种富集方式：继承土壤母质中微量元素、铁细菌等微生物参与氧化还原反应释放微量元素、结核表面发生络合反应或吸附微量元素^[16]。土壤母质中铁、锰矿物含量是影响结核内微量元素含量的重要因素^[54]，同时结核外缘的铁环带对其富集微量元素也具有重要作用^[45]。铁锰结核对稀土元素有明显的富集作用，尤其是 Ce 元素富集最明显，这是因为结核中黏粒矿物能够与稀土元素共同淀积，发生淀积过程^[27, 28, 65]。研究表明，铁锰结核内 Ba、Sr、Ni、Co、Cu、Cd、Ca、Pb、Zn 元素的富集主要与含锰矿物或氧化锰有关，而 Ni、V、P、As、Cr 元素的富集主要与含铁矿物或氧化铁有关^[14, 22, 41, 44, 66]。受气候条件和成土母质的影响，不同地区或不同类型土壤中铁锰结核对微量元素的富集程度略有差异^[61]。此外，人为活动也会影响铁锰结核中微量元素的富集程度。叶玮等^[53]对亚热带地区富铁土和水耕人为土中铁锰结核进行对比研究表明，富铁土中铁锰结核富集微量元素的顺序为： $\text{Pb} > \text{Co} > \text{As} > \text{Ba} > \text{Br} > \text{Sc} > \text{Cu}$ ，而水耕人为土中铁锰结核对微量元素的富集顺序为： $\text{As} > \text{P} > \text{Ba} > \text{V} > \text{Sc} > \text{Pb} > \text{Zn}$ 。Pb 和 Co 在富铁土铁锰结核中的富集系数（分别为 29.26 和 27.66）远高于水耕人为土（分别为 2.14 和 1.57），这是因为 Pb 和 Co 的富集均与含锰矿物或锰氧化物有关^[14]，而水耕人为土经历长期淹水耕作，Eh 值降低会首先引起锰矿物的溶解反应^[67]，从而导致水耕人为土中铁锰结核 Pb、Co 的富集系数较低^[53]。

2.3 铁锰结核矿物组成特征

铁锰结核广泛存在于不同类型土壤中（表 1），目前文献中已报道存在铁锰结核的土壤类型主要包

括锥形土、变性土、淋溶土、铁铝土、富铁土、均腐土、水耕人为土等。大量研究表明铁锰结核在形成时会胶结汇聚周围土壤，因此铁锰结核的矿物组成与其土壤具有相似性^[30-33, 37]。例如，Sidhu 等^[32]研究发现印度西北部土壤及其铁锰结核中主要矿物类型均为石英、伊利石和长石。由于铁锰结核具有继承土壤或成土母质矿物组成的特性^[68]，因此对比铁锰结核、土壤和成土母质中矿物组成差异可为衡量土壤发育程度提供依据。

表 1 列举了不同类型土壤中铁锰结核矿物组成，从表 1 可以看出，不同类型或同一类型土壤中铁锰结核矿物组成既有相似性，也存在差异。石英和高岭石是铁锰结核中普遍存在的原生矿物和次生黏土矿物，针铁矿和赤铁矿是结核中普遍存在的铁氧化物，而硬锰矿是结核中常见的锰氧化物。总体而言，不同类型土壤中铁锰结核矿物组成差异高于同一类型土壤中铁锰结核矿物组成差异（表 1）。例如，锥形土中铁锰结核含有方解石，变性土中铁锰结核含有蒙脱石，部分淋溶土铁锰结核中含有水铁矿，而这些矿物在富铁土和铁铝土铁锰结核中并未出现（表 1）。生物气候条件和成土母质差异是导致不同类型土壤中铁锰结核矿物组成和含量出现差异的主要原因（表 1）。一方面不同母质发育土壤的矿物组成具有很大差异，并且铁锰结核继承了成土母质和土壤中的矿物特性^[33]；另一方面生物气候条件不同能够影响土壤中矿物风化强度，一般而言成土母质或土壤中的原生矿物首先脱钾形成伊利石，后缓慢脱盐基形成高岭石，最终脱硅形成三水铝石^[69]。因此，温带地区的变性土和淋溶土中铁锰结核通常含有伊利石、蒙脱石等 2:1 型黏土矿物，而热带、亚热带地区淋溶土和铁铝土中铁锰结核黏土矿物通常以高岭石为主（表 1）。此外，水铁矿是一种低晶序、比表面积高的矿物，是铁氧化物溶解后的一级沉淀产物，随后会重结晶为更稳定的赤铁矿或针铁矿^[39]。当铁锰结核中存在大量结晶性差的水铁矿和针铁矿（表 1），说明在还原条件下土壤中释放大量 Fe^{2+} 且呈酸性，从而阻碍了水铁矿和针铁矿向赤铁矿转化^[70]。

不同地区、同一类型土壤中铁锰结核的矿物组成也存在差异（表 1），如前所述，这主要由于不同地区气候条件和成土母质差异造成的。例如，Szymański 和 Skiba^[63]在温带地区淋溶土（母质为第

表 1 不同地区或不同类型土壤中铁锰结核研究文献汇总

Table 1 Summary of published literature on Fe-Mn nodules in different areas or different types of soils

中国土壤系统 分类名称 ^[72] Chinese Soil Taxonomy	研究地点 Study site	气候类型 Climate type	植被类型 Vegetation type	成土母质 Parent material	原生矿物 Primary minerals	次生矿物 Secondary minerals			参考文献 Reference
						黏土矿物 Clay minerals	铁氧化物 Iron oxides	锰氧化物 Manganese oxides	
雏形土 Cambosols	西班牙韦 斯卡省	半干旱地中 海气候	— ^b	全新世沉 积物	石英、方解石	伊利石	针铁矿	水钠锰矿、 羟锰矿	[66]
雏形土 Cambosols	俄罗斯东 海岸	温带季风 气候	原始针叶林 和落叶林	晚白垩纪 火山岩	—	—	—	—	[54]
变性土 Vertisols	法国艾居 朗德	温带海洋性 气候	—	角闪岩、 片麻岩	—	—	—	—	[73]
变性土 Vertisols	玻利维亚 圣克鲁斯	热带草原 气候	—	中新世泥 岩和砂岩	石英	—	针铁矿、磁赤 铁矿、赤铁矿	—	[59]
变性土 Vertisols	波兰	温带阔叶林 气候	角树、青柠、 橡树	第四纪黄 土	云母、长石	蒙脱石、 高岭石、 绿泥石	针铁矿、 纤铁矿	水锰矿、钽 镁锰矿	[63]
变性土 Vertisols	美国德克 萨斯州	亚热带季风 气候	—	—	石英、云母	蒙脱石、 高岭石	—	—	[55]
淋溶土 Alfisols	美国密苏 里州	大陆性湿润 气候	农作物	第四纪冲 积物、沉 积物	石英	—	针铁矿、 水铁矿	—	[65]
淋溶土 Alfisols	中国湖北	亚热带季风 气候	—	第四纪冲 积物	石英	伊利石、 高岭石	针铁矿、 水铁矿	锂硬锰矿、 羟锰矿	[60]
淋溶土 Alfisols	希腊中部	地中海气候	—	第四纪冲 积物	石英、长石	伊利石	针铁矿、 水铁矿	—	[20, 70]
淋溶土 Alfisols	美国密西 西比州	温带大陆季 风气候	—	—	—	—	—	—	[74]
淋溶土 Alfisols	美国肯德 基州	亚热带湿润 气候	—	—	云母、石英	高岭石	针铁矿	—	[41]
淋溶土 Alfisols	意大利西 西里	地中海气候	—	更新世碳 酸岩	石英	高岭石、 伊利石	针铁矿、赤铁 矿	—	[75]
淋溶土 Alfisols	美国印第 安纳州	热带季风气 候	玉米	—	—	—	—	—	[45]
淋溶土 Alfisols	中国河南	大陆性季风 气候	—	第四纪红 黏土	—	—	—	—	[23]
淋溶土 Alfisols	中国湖北	亚热带季风 气候	—	第四纪红 黏土	—	—	—	—	[23]
淋溶土 Alfisols	日本冲绳	亚热带海洋 性气候	柠檬树、 琉球松	石灰岩	—	高岭石	—	水钠锰矿、 锂硬锰矿	[71]

续表

中国土壤系统		气候类型 Climate type	植被类型 Vegetation type	成土母质 Parent material	原生矿物 Primary minerals	次生矿物 Secondary minerals			参考文献 Reference
分类名称 ^[72] Chinese Soil Taxonomy	研究地点 Study site					黏土矿物 Clay minerals	铁氧化物 Iron oxides	锰氧化物 Manganese oxides	
均腐土 Isohumosols	美国伊利诺伊州	温带季风气候	—	—	—	—	—	—	[22]
铁铝土 Ferralsols	中国湖南	亚热带季风气候	—	第四纪红黏土	—	高岭石、伊利石、蛭石	针铁矿、赤铁矿	锂硬锰矿	[61]
富铁土 Ferrisols	中国台湾	亚热带季风气候	水稻	第四纪冲积物	—	—	—	—	[49]
富铁土 Ferrisols	美国密苏里州东部	亚热带湿润气候	白橡树、红橡树 地衣苔藓	前寒武纪花岗岩	—	—	—	—	[27]
富铁土 Ferrisols	中国浙江	亚热带季风气候	柑橘树	第四纪红黏土	石英	—	—	锰钾矿、水钠锰矿、黑锰矿、水锰矿	[13, 34]
—	中国浙江	亚热带季风气候	水稻	第四纪红黏土	—	—	—	—	[53]
雏形土、盐成土 Cambosols, Halosols	印度西北部	热带季风气候	—	—	石英、长石	伊利石	—	—	[32]
不同类型土壤 (雏形土、均腐土、淋溶土)	中国北方	温带湿润气候	—	第四纪黄土	—	—	—	—	[76]
Different soil types (Cambosols, Isohumosols, Alfisols)									

四纪黄土) 中的研究表明铁锰结核内含锰氧化物类矿物(水锰矿、钡镁锰矿), 而 Schulz 等^[59]在热带淋溶土(Schulz 等^[58]研究母质为中新世泥岩和砂岩) 结核内未发现此类含锰矿物。类似地, 温带地区淋溶土(母质为第四纪冲积物) 中铁锰结核的黏土矿物以伊利石为主^[70], 而亚热带地区淋溶土

(Arachchi 等^[71]研究母质为石灰岩) 中铁锰结核的黏土矿物以高岭石为主^[41, 71]。同一母质起源的相同土壤类型中铁锰结核的矿物组分具有相似之处, 即使气候条件截然不同。例如美国密苏里州、中国湖北和希腊中部第四纪冲积物发育的淋溶土(分别为大陆性湿润气候、亚热带季风气候和地中海气候) 中

铁锰结核均含有水铁矿^[60, 64, 70] (表 1), 这也证实了铁锰结核中矿物组成继承了母质特性。

3 铁锰结核对养分转化与重金属吸附的影响

铁锰结核形成过程中不仅能够耦合土壤中碳、氮、磷等养分转化^[17-19], 而且能够吸附重金属和富集稀土元素^[24-28, 65], 从而影响土壤质量和功能。本文在分析铁锰结核对养分转化和重金属吸附影响的基础上, 初步探讨了其影响机制。

3.1 铁锰结核对养分转化的影响

铁锰结核中富含比表面积大的铁、锰氧化物, 由于 Fe 和 Mn 是活性较高的变价元素, 因此在滞水还原条件下结核中铁、锰氧化物发生溶解反应, 并向土壤中释放 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 和养分元素; 而在氧化环境中 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 会迅速沉淀形成铁、锰氧化物, 并吸附和固定土壤中碳、氮、磷等养分元素^[17-19, 77-80]。Yli-Hemminki 等^[36]研究表明铁锰结核在滞水还原条件下发生溶解反应释放 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} , 此时结核附近会形成富含 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的活性区域, 微生物在该活性区域内参与反应, 使得大量被铁、锰氧化物吸附和固定的磷素得以释放。然而, 也有研究表明铁锰结核形成过程中会与含磷组分发生沉淀反应或吸附土壤中不同形态磷, 从而降低磷的生物有效性^[35]。Fink 等^[18]也指出土壤中磷的含量和有效性取决于铁、锰氧化物或黏土矿物对磷的吸附和解吸作用, 并且磷的吸附解吸过程可能还受有机质络合作用的影响。

铁锰结核形成过程中会吸附和固定 NH_4^+ , 使氮素沉淀析出, 此时铁锰结核将暂时成为一个相对独立的氮汇区域。只有当环境条件发生改变时 (例如长期滞水或干湿交替), 铁锰结核中固定的氮素才会重新参与到土壤中氮素循环^[36]。此外, 土壤或沉积物中氮素发生的主要反应 (脱氮和异化还原反应等) 均与亚铁离子的氧化过程密切相关^[79], 因此铁锰结核形成过程中铁的氧化还原过程影响土壤中氮素含量及其存在形式。除了影响磷和氮循环, 铁与碳之间也具有耦合作用。研究表明, 土壤或沉积物中铁的氧化还原过程及其与有机质的络合作用影响生态系统中碳的封存、分解与释放^[17, 77, 81]。因此, 可以

推测铁锰结核及其形成过程可能会影响土壤碳汇潜力。然而, 目前关于铁锰结核对土壤碳循环的影响研究较少。未来需进一步关注铁锰结核中不同养分元素的含量及分布, 以揭示铁锰结核形成过程对土壤养分固定与释放的影响。

3.2 铁锰结核对重金属吸附的影响

前人研究结果显示铁锰结核具有吸附重金属和净化土壤的能力^[24-26]。结核中铁、锰矿物或氧化物影响重金属的形态、含量与有效性, 这是由于铁、锰矿物或氧化物含有变价元素、且具有比表面积大的特点, 可通过氧化还原反应过程中离子交换、吸附及络合作用“捕获”土壤中重金属离子。Timofeeva 和 Golv^[16]认为铁锰结核主要通过络合反应和离子交换两种途径吸附重金属。多数结核表面存在富集各种元素的微域, 一般称之为活性吸附中心, 当该吸附中心所有吸附点位均被占据时, 将促使重金属离子由外部吸附层 (吸附态) 进入矿物晶格内部 (闭蓄态), 从而降低重金属活性^[16]。同时, 铁锰结核的内部结构决定其具有吸收和封存重金属的特性^[34], 从而限制重金属元素向结核外部运输^[26, 28, 37-38]。研究表明, 铁锰结核内 Ba、Sr、Ni、Co、Cu、Cd、Ca、Pb、Zn 元素的富集与含锰矿物有关, Ni、P、V、As、Cr、Pb 元素的富集与含铁矿物有关^[14, 22, 25, 41, 44, 65]。

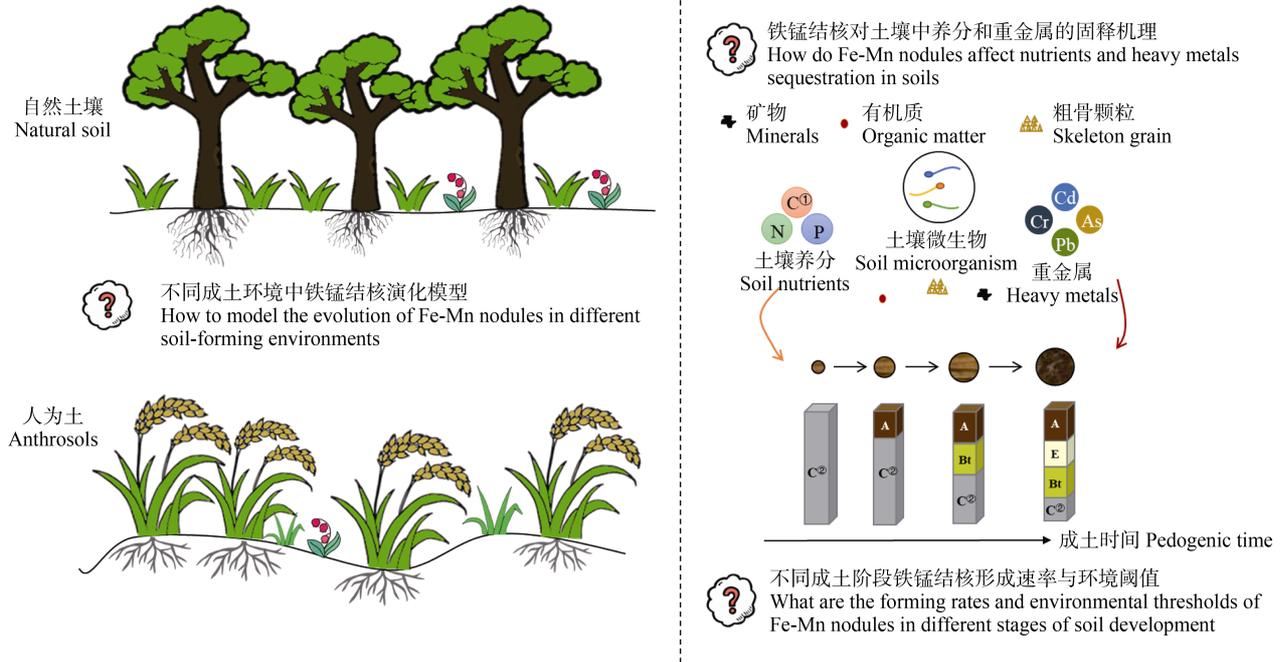
潘根兴^[67]认为土壤中形成铁锰结核是净化土壤环境, 减少重金属污染的一种有效途径。李永华等^[68]对比富含铁锰结核和不含铁锰结核的土壤中重金属含量, 发现铁锰结核能闭蓄土壤中的重金属离子, 降低其活性和生物有效性, 进一步证实铁锰结核在重金属污染治理方面具有一定的应用价值。然而, 需要指出的是当环境条件发生变化时, 例如在长期滞水条件下, 铁锰结核还原溶解可能重新释放重金属。研究表明, 水耕人为土在长期淹水耕作和施用大量有机肥料的作用下, Eh 值降低会引起锰矿物的溶解, 此时土壤溶液中的 Co、Ni、Cu、Pb、Zn 等重金属离子浓度增加^[53, 66]。因此, 利用铁锰结核治理土壤中重金属污染可能存在一定的局限性。

4 展 望

前人通过化学分析、扫描电镜和同步辐射等技术手段对土壤中铁锰结核的形态、结构和组分进行了大量研究, 揭示了铁锰结核形成机制、演变过程和影响

因素，阐明了不同地区铁锰结核微结构和组分差异，探讨了铁锰结核对养分转化和重金属吸附的影响，为解译土壤发生过程、重建古气候环境和拓展元素循环

路径提供了重要信息。基于对土壤中 铁锰结核研究现状的分析，提出了未来铁锰结核研究的方向和需进一步解决的关键科学问题（图 5）。



注：图中 $C^{\text{①}}$ 为碳元素，N 为氮元素，P 为磷元素；土壤发生层 $C^{\text{②}}$ 为成土母质，A 为腐殖质层，Bt 为黏粒淀积层，E 为淋溶层。Note: $C^{\text{①}}$ denotes carbon, N denotes nitrogen, P denotes phosphorus; Pedogenic soil horizon $C^{\text{②}}$ denotes parent material; A denotes humus horizon; Bt denotes illuvial horizon; E denotes eluvial horizon.

图 5 铁锰结核形成过程及其与元素循环之间的关系示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the formation process of Fe-Mn nodules and its relationship with element cycling

(1) 揭示不同成土阶段铁锰结核形成速率与环境阈值。过去往往选取不同地区土壤中的铁锰结核进行静态对比研究，为分析和阐释不同成土条件下铁锰结核元素含量、同心圆环带构造及矿物组成差异奠定了基础，但这些研究难以量化不同成土阶段铁锰结核的形成速率与环境阈值，使得进一步理解铁锰结核与成土微环境之间的相互作用与反馈机理陷入困境。土壤时间序列为研究土壤演变速率、方向及关键土壤属性动态变化特征和环境阈值提供了有效手段^[82-83]。近年来，我国不同地区以及不同类型土壤时间序列的建立，例如亚热带地区不同母质起源水耕人为土时间序列^[84-86]、热带地区玄武岩发育土壤时间序列^[87-88]、贡嘎山地区早期成土时间序列^[89-90]等，为定量研究土壤发生过程和土壤属性变化速率注入了新的动力。因此通过选取和建立典型土壤时间序列，采集不同发育年龄土壤中的铁锰结核进行分析和研究，可为揭示不同成土阶段铁锰结

核形成速率与环境阈值提供重要手段。同时，以铁锰结核作为“指纹信息”来反映成土条件和气候变化应根据结核特征界定时间尺度。

(2) 构建不同成土环境中铁锰结核演化模型。铁锰结核是在特定的成土环境中经过物理、化学和生物作用而逐渐“成核”并不断“消长”，这些过程受到自然成土因素和人为作用的共同影响。在漫长的成土过程中，不仅自然成土因素发生改变，人为作用的方式和强度也会发生变化^[8, 91-92]，因此，可以预见铁锰结核的“成核”和“消长”是非线性速率过程且可能存在多重阈值。未来需进一步研究典型地区自然土壤时间序列和人为土时间序列，在揭示铁锰结核演变速率和阈值的基础上，构建不同成土环境中铁锰结核演化模型，此外，也可考虑在控制条件下模拟不同类型土壤中 铁锰结核的形成速率与过程，为定量模拟和预测气候变化与人为活动双重影响下土壤中 铁锰结核演变趋势提供依据。

(3) 阐明铁锰结核对土壤中养分和重金属的固释机理。过去的研究表明, 铁锰结核不仅能够耦合土壤中碳、氮、磷等养分转化^[17-19], 而且能够吸附重金属和富集稀土元素^[24-28, 65], 从而影响土壤质量和功能。然而, 关于铁锰结核对土壤中养分和重金属的固释机理目前尚不清楚, 这一方面是由于成土过程中铁锰结核本身不断处于“消长”过程, 另一方面是由于土壤中养分和重金属活性也不断发生变化, 因此很难进行原位观测。未来可通过室内控制实验和同位素技术相结合的方法, 研究氧化/还原不同交替频率条件下铁锰结核对养分元素和重金属去向及有效性的影响, 探讨和揭示铁锰结核对土壤中养分和重金属的固释机理。

参考文献 (References)

- [1] Zhu Y G, Li G, Zhang G L, et al. Soil security: From Earth's critical zone to ecosystem services[J]. *Acta Geographica Sinica*, 2015, 70 (12): 1859—1869. [朱永官, 李刚, 张甘霖, 等. 土壤安全: 从地球关键带到生态系统服务[J]. *地理学报*, 2015, 70(12): 1859—1869.]
- [2] Zhang G L, Shi X Z, Gong Z T. Retrospect and prospect of soil geography in China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2008, 45 (5): 792—801. [张甘霖, 史学正, 龚子同. 中国土壤地理学发展的回顾与展望[J]. *土壤学报*, 2008, 45 (5): 792—801.]
- [3] Zhang G L, Zhu A X, Shi Z, et al. Progress and future prospect of soil geography[J]. *Progress in Geography*, 2018, 37 (1): 57—65. [张甘霖, 朱阿兴, 史舟, 等. 土壤地理学的进展与展望[J]. *地理科学进展*, 2018, 37 (1): 57—65.]
- [4] Zhang G L, Shi Z, Zhu A X, et al. Progress and perspective of studies on soils in space and time[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2020, 57 (5): 1060—1070. [张甘霖, 史舟, 朱阿兴, 等. 土壤时空变化研究的进展与未来[J]. *土壤学报*, 2020, 57 (5): 1060—1070.]
- [5] Simonson R W. Outline of a generalized theory of soil genesis[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1959, 23 (2): 152—156.
- [6] Simonson R W. A multiple-process model of soil genesis[J]// Mahaney W C. *Quaternary soils*, 1978: 1—25.
- [7] Schaetzl R J, Anderson S. *Soils*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2005.
- [8] Gong Z T, Zhang G L, Chen Z C. *Pedogenesis and soil taxonomy*[M]. Beijing: Science Press, 2007. [龚子同, 张甘霖, 陈志诚. *土壤发生与系统分类*[M]. 北京: 科学出版社, 2007.]
- [9] Weil R R, Brady N C. *The nature and properties of soils*[M]. 15th ed. New Jersey: Person Education, Inc., 2017.
- [10] Jarvis N J. A review of non-equilibrium water flow and solute transport in soil macropores: Principles, controlling factors and consequences for water quality[J]. *European Journal of Soil Science*, 2007, 58 (3): 523—546.
- [11] Kögel-Knabner I, Amelung W, Cao Z H, et al. Biogeochemistry of paddy soils[J]. *Geoderma*, 2010, 157 (1/2): 1—14.
- [12] Magaritz M, Kaufman A, Yaalon D H. Calcium carbonate nodules in soils: ¹³O/¹⁶O and ¹³C/¹²C ratios and ¹⁴C contents[J]. *Geoderma*, 1981, 25 (3/4): 157—172.
- [13] Yu X L, Wang Y F, Zhou G Z, et al. Paleoclimatic fingerprints of ferromanganese nodules in subtropical Chinese soils identified by synchrotron radiation-based microprobes[J]. *Chemical Geology*, 2020, 531: 119357.
- [14] Tan W F, Liu F, Li Y H, et al. Elemental composition and geochemical characteristics of iron-manganese nodules in main soils of China[J]. *Pedosphere*, 2006, 16(1): 72—81.
- [15] Zhang G Y, He J Z, Liu F, et al. Iron-manganese nodules harbor lower bacterial diversity and greater proportions of proteobacteria compared to bulk soils in four locations spanning from North to South China[J]. *Geomicrobiology Journal*, 2014, 31 (7): 562—577.
- [16] Timofeeva Y O, Golov V I. Accumulation of microelements in iron nodules in concretions in soils: A review[J]. *Eurasian Soil Science*, 2010, 43(4): 401—407.
- [17] Kaiser K, Guggenberger G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils[J]. *Organic Geochemistry*, 2000, 31 (7/8): 711—725.
- [18] Fink J R, Inda A V, Tiecher T, et al. Iron oxides and organic matter on soil phosphorus availability[J]. *Ciência e Agrotecnologia*, 2016, 40 (4): 369—379.
- [19] Queiroz H M, Ferreira T O, Barcellos D, et al. From sinks to sources: The role of Fe oxyhydroxide transformations on phosphorus dynamics in estuarine soils[J]. *Journal of Environmental Management*, 2021, 278: 111575.
- [20] Gasparatos D, Tarenidis D, Haidouti C, et al. Microscopic structure of soil Fe-Mn nodules: Environmental implication[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2005, 2 (4): 175—178.
- [21] Yang L H, Zheng X M, Ye W. Microbeam X-Ray fluorescence spectrometry analysis of tiny areas of inner iron-manganese nodules in red earth, Southern China[J]. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2017, 1955—1959.
- [22] Cescas M P, Tyner E H, Harmer R S III. Ferromanganiferous soil concretions: A scanning electron microscope study of their micropore structures[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1970, 34 (4): 641—644.

- [23] Huang L, Hong J, Tan W F, et al. Characteristics of micromorphology and element distribution of iron-manganese cutans in typical soils of subtropical China[J]. *Geoderma*, 2008, 146 (1/2): 40—47.
- [24] Latrille C, Elsass F, van Oort F, et al. Physical speciation of trace metals in Fe-Mn concretions from a rendzic lithosol developed on Sinemurian limestones (France) [J]. *Geoderma*, 2001, 100 (1/2): 127—146.
- [25] Cornu S, Deschatrettes V, Salvador-Blanes S, et al. Trace element accumulation in Mn—Fe—oxide nodules of a planosolic horizon[J]. *Geoderma*, 2005, 125 (1/2): 11—24.
- [26] Gasparatos D. Sequestration of heavy metals from soil with Fe-Mn concretions and nodules[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2013, 11 (1): 1—9.
- [27] Aide M, Smith-Aide C. Assessing soil genesis by rare-earth elemental analysis[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67 (5): 1470—1476.
- [28] Neaman A, Mouélé F, Trolard F, et al. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: Applications for studying trace element associations[J]. *Applied Geochemistry*, 2004, 19 (6): 973—979.
- [29] Dymond J, Lyle M, Finney B, et al. Ferromanganese nodules from MANOP Sites H, S, and R—Control of mineralogical and chemical composition by multiple accretionary processes[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, 48 (5): 931—949.
- [30] Bakker A P D, Tokashiki Y, Arachchi L P V. Mineralogy of okinawan terrestrial Fe/Mn nodules and their surrounding soils[J]. *Clay Science*, 2011, 12 (3): 121—130.
- [31] Szymański W, Skiba M, Blachowski A. Mineralogy of Fe-Mn nodules in albeluvisols in the Carpathian foothills, Poland[J]. *Geoderma*, 2014, 217/218: 102—110.
- [32] Sidhu P S, Sehgal J L, Sinha M K, et al. Composition and mineralogy of iron-manganese concretions from some soils of the Indo-Gangetic plain in Northwest India[J]. *Geoderma*, 1977, 18 (4): 241—249.
- [33] Singh B, Gilkes R J. Nature and properties of iron rich glaeboles and mottles from some south-west Australian soils[J]. *Geoderma*, 1996, 71 (1/2): 95—120.
- [34] Yu X L, Fu Y N, Brookes P C, et al. Insights into the formation process and environmental fingerprints of iron-manganese nodules in subtropical soils of China[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2015, 79 (4): 1101—1114.
- [35] Gasparatos D, Massas I, Godelitsas A. Fe-Mn concretions and nodules formation in redoximorphic soils and their role on soil phosphorus dynamics: Current knowledge and gaps[J]. *Catena*, 2019, 182: 104106.
- [36] Yli-Hemminki P, Sara-Aho T, Jørgensen K S, et al. Iron-manganese concretions contribute to benthic release of phosphorus and arsenic in anoxic conditions in the Baltic Sea[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2016, 16 (8): 2138—2152.
- [37] Manceau A, Tamura N, Celestre R S, et al. Molecular-scale speciation of Zn and Ni in soil ferromanganese nodules from loess soils of the Mississippi basin[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37 (1): 75—80.
- [38] Neaman A, Martínez C E, Trolard F, et al. Trace element associations with Fe- and Mn-oxides in soil nodules: Comparison of selective dissolution with electron probe microanalysis[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23 (4): 778—782.
- [39] Schwertmann U, Taylor R M. Iron oxides[M]// Dixon J B, Weed S B. Minerals in soil environments. SSSA Book Ser. 1. SSSA, Madison, WI, USA, Amer Society of Agronomy, 1989: 379—438.
- [40] Tipping E, Thompson D W, Davison W. Oxidation products of Mn(II) in lake waters[J]. *Chemical Geology*, 1984, 44 (4): 359—383.
- [41] Zhang M, Karathanasis A D. Characterization of iron-manganese concretions in Kentucky alfisols with perched water tables[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1997, 45 (3): 428—439.
- [42] Vepraskas M J, Lindbo D L. Redoximorphic features as related to soil hydrology and hydric soils Schwertmann U, Taylor R M. Iron oxides[M]// Vepraskas M J, Lindbo D L. Redoximorphic features as related to soil hydrology and hydric soils Schwertmann U, Taylor R M. Iron oxides//Lin H. *Hydropedology: Synergistic integration of soil science and hydrology*. Elsevier BV, London, Amsterdam: Cademic Press, 2012: 143—172.
- [43] Yu T R, Chen Z C. Chemical Processes in soil genesis[M]. Beijing: Science Press, 1990: 67—264. [于天仁, 陈志诚. 土壤发生中的化学过程[M]. 北京: 科学出版社, 1990: 67—264.]
- [44] Tan W F, Liu F, Li X Y. Characteristics of band structure in iron-manganese nodules from yellow-brown soil in Wuhan[J]. *Quaternary Sciences*, 2004, 24(2): 198—202, 246. [谭文峰, 刘凡, 李学垣. 武汉黄棕壤中铁锰结核的环带构造、元素富集特点与环境变化意义[J]. 第四纪研究, 2004, 24 (2): 198—202, 246.]
- [45] Sun Z X, Jiang Y Y, Wang Q B, et al. Fe-Mn nodules in a southern Indiana loess with a fragipan and their soil forming significance[J]. *Geoderma*, 2018, 313: 92—111.
- [46] Phillippe W R, Blevins R L, Barnhisel R I, et al. Distribution of concretions from selected soils of the inner bluegrass region of Kentucky[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1972, 36 (1): 171—173.
- [47] Sullivan L A, Koppi A J. Manganese oxide accumulations associated with some soil structural pores.I.

- Morphology, composition and genesis[J]. *Soil Research*, 1992, 30 (4): 409.
- [48] Wang X H, Gan L, Wiens M, et al. Distribution of microfossils within polymetallic nodules: Biogenic clusters within manganese layers[J]. *Marine Biotechnology*, 2012, 14 (1): 96—105.
- [49] Jien S H, Hseu Z Y, Chen Z S. Hydropedological implications of ferromanganiferous nodules in rice-growing plinthitic ultisols under different moisture regimes[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74 (3): 880—891.
- [50] Ram H, Singh R P, Prasad J. Chemical and mineralogical composition of Fe-Mn concretions and calcretes occurring in sodic soils of Eastern Uttar Pradesh, India[J]. *Australian Journal of Soil Research*, 2001, 39 (3): 641.
- [51] Liu Y J, Wang H N, Cao L M, et al. Element geochemistry[M]. Beijing: Science Press, 1984: 210—211. [刘英俊, 王鹤年, 曹励明, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984: 210—211.]
- [52] Stiles C A, Mora C I, Driese S G. Pedogenic iron-manganese nodules in Vertisols: A new proxy for paleoprecipitation?[J]. *Geology*, 2001, 29 (10): 943—946.
- [53] Ye W, Zheng W X, Li F Q, et al. The composition and depositing condition of Ferro-manganese nodules developed in quaternary red earth and paddy soil in mid-subtropical zone, China[J]. *Journal of Mountain Science*, 2008, 26 (3): 293—299. [叶玮, 郑万乡, 李凤全, 等. 中亚热带红土与水稻土铁锰结核理化特性与形成环境对比[J]. *山地学报*, 2008, 26 (3): 293—299.]
- [54] Timofeeva Y O, Karabtsov A A, Semal' V A, et al. Iron-manganese nodules in udepts: The dependence of the accumulation of trace elements on nodule size[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2014, 78 (3): 767—778.
- [55] White G N, Dixon J B. Iron and manganese distribution in nodules from a young texas vertisol[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1996, 60 (4): 1254—1262.
- [56] Timofeeva Y O. Accumulation and fractionation of trace elements in soil ferromanganese nodules of different size[J]. *Geochemistry International*, 2008, 46 (3): 260—267.
- [57] Gile L H, Peterson F F, Grossman R B. Morphological and genetic sequences of carbonate accumulation in desert soils[J]. *Soil Science*, 1966, 101 (5): 347—360.
- [58] Zauyah S, Bisdom E B A. SEM-EDXRA investigation of tubular features and iron nodules in lateritic soils from Malaysia[J]. *Developments in Soil Science*, 1983, 12: 219—232.
- [59] Schulz M S, Vivit D, Schulz C, et al. Biologic origin of iron nodules in a marine terrace chronosequence, santa cruz, California[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2010, 74 (2): 550—564.
- [60] Liu F, Colombo C, Adamo P, et al. Trace elements in manganese-iron nodules from a Chinese Alfisol[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2002, 66 (2): 661—670.
- [61] Tan W F, Liu F, Feng X H, et al. Adsorption and redox reactions of heavy metals on Fe-Mn nodules from Chinese soils[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 284 (2): 600—605.
- [62] Liu L W, Zhang M. Element enrichment of iron manganese oxide nodules and calcareous nodules in vertisols and their environmental significance[J]. *Soils*, 1995, 27 (5): 262—268. [刘良梧, 张民. 变性土铁锰氧化物结核与钙质结核的元素富集及其环境意义[J]. *土壤*, 1995, 27 (5): 262—268.]
- [63] Szymański W, Skiba M. Distribution, morphology and chemical composition of Fe-Mn nodules in albeluvisols of the Carpathian foothills, Poland[J]. *Pedosphere*, 2013, 23 (4): 445—454.
- [64] Su C T, Tang J S, Shan H P, et al. Study on the geochemical properties of Fe-Mn nodule in Litang Karst area[J]. *Carsologica Sinica*, 2008, 27 (1): 43—49. [苏春田, 唐健生, 单海平, 等. 黎塘岩溶区土壤铁锰结核的地球化学特征研究[J]. *中国岩溶*, 2008, 27 (1): 43—49.]
- [65] Aide M. Elemental composition of soil nodules from two alfisols on an alluvial terrace in Missouri[J]. *Soil Science*, 2005, 170 (12): 1022—1033.
- [66] Sanz A, Garcia-Gonzalez M T, Vizcayno C, et al. Iron-manganese nodules in a semi-arid environment[J]. *Soil Research*, 1996, 34 (5): 623.
- [67] Pan G X. Enrichment of transition metal elements in soil Fe-Mn nodules in Huaibei and its environmental geochemical significance[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1989, 34 (19): 1505—1507. [潘根兴. 淮北土壤铁锰结核中过渡金属元素的富集及其环境地球化学意义[J]. *科学通报*, 1989, 34 (19): 1505—1507.]
- [68] Li Y H, Wang W Y, Tan W F, et al. The chemico-geographic characteristics of life-related elements in soil iron-manganese nodules[J]. *Geographical Research*, 2001, 20 (5): 609—615. [李永华, 王五一, 谭文峰, 等. 土壤铁锰结核中生命有关元素的化学地理特征[J]. *地理研究*, 2001, 20 (5): 609—615.]
- [69] Zhang F R. *Soil geography*[M]. Beijing: China Agriculture Press, 2002. [张凤荣. *土壤地理学*[M]. 北京: 中国农业出版社, 2002.]
- [70] Gasparatos D, Haidouti C, Tarenidis D. Characterization of iron oxides in Fe-rich concretions from an imperfectly-drained Greek soil: A study by selective-dissolution techniques and X-ray diffraction[J]. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 2004, 50 (4/5): 485—493.

- [71] Vidhana Arachchi L P, Tokashiki Y, Baba S. Mineralogical characteristics and micromorphological observations of brittle/soft Fe/Mn concretions from Okinawan soils[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2004, 52 (4): 462—472.
- [72] 中国科学院南京土壤研究所土壤系统分类课题组, 中国土壤系统分类课题研究协作组. 中国土壤系统分类检索[M]. 北京: 科学出版社, 1991.
- [73] Cornu S, Cattle J A, Samouëlian A, et al. Impact of redox cycles on manganese, iron, cobalt, and lead in nodules[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2009, 73 (4): 1231—1241.
- [74] Rhoton F E, Bigham J M, Schulze D G. Properties of iron—manganese nodules from a sequence of eroded fragipan soils[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1993, 57 (5): 1386—1392.
- [75] Palumbo B, Bellanca A, Neri R, et al. Trace metal partitioning in Fe-Mn nodules from Sicilian soils, Italy[J]. *Chemical Geology*, 2001, 173 (4): 257—269.
- [76] Wang Q B, Jiang Z D, Sun Z X. Distribution and formation environment of Fe-Mn nodules in soils derived from quaternary loess in North China[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2019, 56 (2): 288—297. [王秋兵, 蒋卓东, 孙仲秀. 中国北方第四纪黄土发育土壤铁锰结核形成环境及空间分布[J]. *土壤学报*, 2019, 56 (2): 288—297.]
- [77] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483 (7388): 198—200.
- [78] Roberts K L, Kessler A J, Grace M R, et al. Increased rates of dissimilatory nitrate reduction to ammonium (DNRA) under oxic conditions in a periodically hypoxic estuary[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 133: 313—324.
- [79] Robertson E K, Roberts K L, Burdorf L D W, et al. Dissimilatory nitrate reduction to ammonium coupled to Fe (II) oxidation in sediments of a periodically hypoxic estuary[J]. *Limnology and Oceanography*, 2016, 61 (1): 365—381.
- [80] Robertson E K, Thamdrup B. The fate of nitrogen is linked to iron (II) availability in a freshwater lake sediment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 205: 84—99.
- [81] Eglinton T I. Geochemistry: A rusty carbon sink[J]. *Nature*, 2012, 483 (7388): 165—166.
- [82] Chen L M, Zhang G L. Soil chronosequences and their significance in the study of pedogenesis[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2011, 48 (2): 419—428. [陈留美, 张甘霖. 土壤时间序列的构建及其在土壤发生研究中的意义[J]. *土壤学报*, 2011, 48 (2): 419—428.]
- [83] Huang L M, Thompson A, Zhang G L, et al. The use of chronosequences in studies of paddy soil evolution: A review[J]. *Geoderma*, 2015, 237/238: 199—210.
- [84] Zhang G L, Gong Z T. Pedogenic evolution of paddy soils in different soil landscapes[J]. *Geoderma*, 2003, 115 (1/2): 15—29.
- [85] Han G Z, Zhang G L. Changes in magnetic properties and their pedogenetic implications for paddy soil chronosequences from different parent materials in South China[J]. *European Journal of Soil Science*, 2013, 64 (4): 435—444.
- [86] Huang L M, Zhang G L, Thompson A, et al. Pedogenic transformation of phosphorus during paddy soil development on calcareous and acid parent materials[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2013, 77 (6): 2078—2088.
- [87] He Y, Li D C, Velde B, et al. Clay minerals in a soil chronosequence derived from basalt on Hainan Island, China and its implication for pedogenesis[J]. *Geoderma*, 2008, 148 (2): 206—212.
- [88] Li J W, Zhang G L, Ruan L, et al. Sr-Nd elements and isotopes as tracers of dust input in a tropical soil chronosequence[J]. *Geoderma*, 2016, 262: 227—234.
- [89] Wu Y H, Zhou J, Bing H J, et al. Rapid loss of phosphorus during early pedogenesis along a glacier retreat chronosequence, Gongga Mountain (SW China) [J]. *PeerJ*, 2015, 3: e1377. <https://doi.org/10.7717/peerj.1377>.
- [90] Zhou J, Bing H, Wu Y, et al. Weathering of primary mineral phosphate in the early stages of ecosystem development in the Hailuoguo Glacier foreland chronosequence[J]. *European Journal of Soil Science*, 2018, 69 (3): 450—461.
- [91] Gong Z T. *Soil geography of China*[M]. Beijing: Science Press, 2014. [龚子同. *中国土壤地理*[M]. 北京: 科学出版社, 2014.]
- [92] Gong Z T, Zhang G L. Anthropedogenesis and its significance in modern pedology[J]. *Ecology and Environment*, 2003, 12 (2): 184—191. [龚子同, 张甘霖. 人为土壤形成过程及其在现代土壤学上的意义[J]. *生态环境*, 2003, 12 (2): 184—191.]

(责任编辑: 檀满枝)