

DOI: 10.11766/trxb202506100271

CSTR: 32215.14.trxb202506100271

易尊, 马郡, 郑潘锐, 曾慧丽, 陈宝梁, 肖欣. 杭州市农田土壤锰形态特征分布及其神经网络预测模型研究[J]. 土壤学报, 2025, 58(6): 1002-1012.
YI Zun, MA Jun, ZHENG Panrui, ZENG Huili, CHEN Baoliang, XIAO Xin. Manganese Speciation in Hangzhou's Agricultural Soils: Distribution Patterns and an Artificial Neural Network Predictive Model[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025, 58(6): 1002-1012.

杭州市农田土壤锰形态特征分布及其神经网络预测模型研究*

易尊^{1,2}, 马郡^{1,2}, 郑潘锐^{1,2}, 曾慧丽^{1,2}, 陈宝梁^{1,2,3}, 肖欣^{1,2,3†}

(1. 浙江大学土壤污染防治与安全全国重点实验室, 杭州 310058; 2. 浙江大学环境与资源学院, 杭州 310058; 3. 浙江大学长三角智慧绿洲协同创新中心未来环境实验室, 浙江嘉兴 314100)

摘要: 土壤中金属元素的形态决定了其环境功能与效应, 开发基于现有土壤性质的金属元素形态预测方法是扩充土壤数据信息、减少检测指标数量的重要途径, 对基于有限信息的土壤数据挖掘具有重要意义。本研究以锰这一土壤中重要的微量元素与氧化还原活性物质为金属元素的代表, 通过选取杭州市区的农田表层土壤为研究对象, 分析了总计 29 个不同样点的土壤样品, 获得了土壤有机质 (SOM)、pH、总锰、阳离子交换量 (CEC) 等指标数据, 并采用经典的 Tessier 连续提取法测定了土壤中的 5 种锰形态 (离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态和残渣态锰), 最后采用神经网络的权重分析法, 对锰形态进行了以土壤理化性质为变量的预测。研究结果表明, 杭州市土壤总锰含量均值为 $1.46 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, 高于浙江省土壤背景值; 锰形态含量依次为铁锰氧化物结合态和残渣态, 其次是有机物及硫化物结合态, 离子交换态和碳酸盐结合态。空间分布特征显示, 离子交换态和碳酸盐结合态呈现由北向南递减的“层状”结构。除残渣态外, 其余锰形态间多呈显著正相关。理化因子中, pH 与各种锰的形态相关性最强, 尤其与离子交换态和碳酸盐结合态呈极显著负相关性; CEC 与碳酸盐结合态及有机物及硫化物结合态呈显著正相关; 土壤有机质含量与各种锰的形态无显著相关性。神经网络多参数模拟结果表明总锰、pH 和 CEC 可以达到最好的预测效果, 其决定系数 R^2 从 0.41 提升至 0.85, 拟合误差从 65% 降低至 16%。研究建立的神经网络多参数模拟方法为土壤常规普查数据的深度挖掘提供了可行思路, 为快速估算特定金属形态的含量提供了可行路径。

关键词: 土壤; 锰形态; Tessier 法; 空间分布; 相关性

中图分类号: S151.9+5

文献标志码: A

Manganese Speciation in Hangzhou's Agricultural Soils: Distribution Patterns and an Artificial Neural Network Predictive Model

YI Zun^{1,2}, MA Jun^{1,2}, ZHENG Panrui^{1,2}, ZENG Huili^{1,2}, CHEN Baoliang^{1,2,3}, XIAO Xin^{1,2,3†}

(1. State Key Laboratory of Soil Pollution Control and safety, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 2. College of Environment and Resource Sciences, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China; 3. Future Environment Laboratory, Innovation Center of Yangtze River Delta, Zhejiang University, Jiaxing, Zhejiang 314100, China)

Abstract: 【Objective】The speciation of metal elements in soil determines their environmental functions and effects.

* 国家重点研发计划项目 (2024YFC3713303)、国家自然科学基金项目 (22406167) 和浙江省自然科学基金项目 (LZ24B070001) 共同资助 Supported by the National Key Research and Development Program of China (No.2024YFC3713303), National Natural Science Foundations of China (No.22406167) and Zhejiang Provincial Natural Science Foundation of China (No.LZ24B070001)

† 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xinxiao@zju.edu.cn

作者简介: 易尊 (2004-), 男, 重庆万州人, 主要从事土壤及地下水污染修复研究。E-mail: 3220101673@zju.edu.cn.

收稿日期: 2025-06-10; 收到修改稿日期: 2025-12-16; 网络首发日期 (www.cnki.net):

Developing predictive models for element speciation based on soil properties is an important approach to enrich the informational value of such data and reduce the number of required analytical indicators. This is of great significance for data mining under conditions of limited information. Most metal elements, as important trace elements in soils, are widely present and affect crop growth and soil ecosystem health. Their forms and valence state have significant effects on their migration and transformation mechanisms on the surface and underground. Therefore, studying the metal forms in soil helps to understand their geochemical cycles and facilitate the evaluation of their impact on soil electronic networks, providing scientific basis for developing natural soil remediation methods and supporting the green, efficient, and sustainable use of soil. **【Method】** This study selected manganese (Mn), a representative trace metal and redox-active element in soils, as the target. A total of 29 surface agricultural soil samples from different locations in the urban area of Hangzhou were collected and analyzed. The samples were characterized for their physicochemical properties, including total organic carbon (TOC), pH, total Mn content, and cation exchange capacity (CEC). The classical Tessier sequential extraction method was used to determine five Mn fractions in the soil: exchangeable, carbonate-bound, Fe–Mn oxide-bound, organic matter and sulfide-bound, and residual, and their correlation with soil physicochemical properties was evaluated. A neural network-based weight analysis method was then applied to predict Mn using soil physicochemical properties as input variables. **【Result】** The results show that the soil pH was mainly alkaline, with abundant CEC and organic matter content. However, CEC exhibited high variability and was probably unevenly distributed and may be easily affected by external factors. Further analysis revealed that the average total Mn content in Hangzhou soils was $1.46 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$, higher than the background value for Zhejiang Province. Among the Mn fractions, Fe–Mn oxide-bound and residual forms were dominant, followed by organic/sulfide-bound, while exchangeable and carbonate-bound forms were the least abundant. Spatial distribution showed a layered pattern for exchangeable and carbonate-bound Mn, decreasing from north to south. Significant positive correlations were observed among most Mn fractions, except for the residual form. Among the physicochemical factors, pH showed the strongest correlation with Mn speciation, particularly a highly significant negative correlation with the exchangeable and carbonate-bound species. CEC was positively correlated with carbonate-bound and organic-bound Mn, while soil organic matter showed no significant correlation with any Mn fraction. Also, the neural network modeling demonstrated that using three parameters: total Mn, pH, and CEC, yielded the best prediction performance, with the coefficient of determination (R^2) improving from 0.41 to 0.85, and prediction error reducing from 65% to 16%. **【Conclusion】** The findings of this study provide theoretical support for predicting metal speciation in soils based on the observed distribution patterns of Mn and its relationships with soil physicochemical properties. The neural network-based modeling approach proposed herein offers a feasible strategy for deep mining of conventional soil survey data and enables rapid estimation of specific metal species. This contributes to a better understanding of the behavior of Mn in the soil redox network.

Key words: Soil; Manganese species; Tessier's Method; Spatial distribution; Correlation

锰是植物体的重要微量元素，是构成多种酶类的重要成分，具有抗氧化、催化、调节等多种作用，对植物的生长发育至关重要^[1-5]。此外，锰还是土壤中含量仅次于铁的活性变价金属^[6]，在土壤中的价态包括 Mn(II)、Mn(III)及 Mn(IV)等不同氧化态，通过氧化还原、催化、吸附固定及影响微生物活性等方式，参与土壤中的电子传递过程，影响污染物的氧化还原降解过程^[7]。研究表明，Mn(II)是锰在土壤中最常见的可溶性形式，易于被植物根系吸收，并参与植物的氧化还原过程，且可作为水分解酶复合物（Oxygen- Evolving Complex, OEC）^[8-9]和锰超氧化物歧化酶（Mn-SOD）的关键组成，分别影响植物的光合作用^[10-11]和抗氧化保护；而 Mn(III)、Mn(IV)等高氧化态使它们能够作为电子传递链中的受体，参与光合作用中光反应部分的电子交换^[12]，这些高价态的锰往往以矿物这一稳定的结合形式存在于土壤中，充当土壤中长期稳定的锰源，从而支持作物的生长和发育。上述锰因价态、存在形式等不同所形成的形态在地表及地下均有相应的迁移、转化机制，各形态之间的迁移、转化构成了锰的地球化学循环，且地质运动、土壤条件、植物生长和人类活动等均会对锰的地球化

学循环产生显著影响。因此研究土壤中锰的形态有助于理解土壤中锰的地球化学循环并评估锰对土壤电子网络的影响,为开发土壤自然强化修复方法提供科学依据,并为保障土壤的绿色高效可持续利用提供支撑^[13]。

为了探测土壤中的锰形态,国内外研究者开发了多种锰形态测定方法^[14-15]。早期的锰形态研究始于 20 世纪初期,由 Leeper^[16]根据其价态不同引起的化学形态差异初步定义了交换性锰和易还原锰。通过离子交换作用与土壤颗粒(如黏土矿物和有机质)表面电荷相互作用的锰为交换性锰,一般对应于土壤中 Mn^{2+} 的含量,可使用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 、 NH_4Cl 、 $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ 等中性盐溶液进行提取,其原理是 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 NH_4^+ 等可与土壤各固相表面的 Mn^{2+} 发生阳离子交换,从而将 Mn^{2+} 置换出来进行测定^[17]。易还原锰指在氧化还原反应中容易被还原的锰形态,其通常存在价态为 $\text{Mn}(\text{IV})$ 或 $\text{Mn}(\text{III})$,能够在特定的还原试剂(对苯二酚)存在的情况下转化为更易溶解的形态。在 20 世纪后期,被广泛认可和使用的形态分级方法为 Tessier 五步提取法(简称 Tessier 法)^[18]和 BCR 形态顺序提取法(简称 BCR 法)^[19]。Tessier 等^[18, 20-21]较早系统地提出了通过采用不同浸提剂逐步提取土壤、沉积物或水体中金属的不同形态,并将逐级提取到的金属形态分别定义为离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态和残渣态 5 类。而 1993 年由欧洲共同体标准物质局提出一种标准化的金属形态分级方法——BCR 法,将锰的形态分为可交换态、易还原态、易氧化态和残渣态 4 种^[19-21]。此外, Mao 等^[22]根据土壤中每种形态金属的生物有效性,还将典型金属形态分为可利用态、潜在可利用态和不可利用态。可利用态代表可交换态,这种形式的金属容易被植物吸收,可能对人类和环境造成重大危害;潜在可利用态包括碳酸盐结合态、氧化物结合态和有机结合态,它们相对稳定,但当外部条件发生改变时,也可能被释放;而不可利用态指残渣态,因其在正常自然条件下不易释放,在沉积物中长时间稳定,且不易被植物吸收。这些形态检测方法的建立和完善为分析土壤中锰的形态及其空间分布提供了可能,也是评价土壤锰氧化还原活性的重要依据^[23-24]。在这些方法中, Tessier 法因其提出较早、适用范围广、代表性强、接受度高^[14],目前已被广泛应用于各种环境介质中金属形态的研究,因此成为本研究首选的浸提方法。然而这些方法也存在耗时长、步骤繁琐等问题,因此开发锰形态的快速预测方法具有现实意义。

目前国内外关于锰形态的研究多针对的是水体或者底泥沉积物^[25-26]。而关于土壤中锰的研究则是以总锰或者溶解态的锰为主,其他形态的锰的研究相对较少。事实上,由于土壤的异质性以及地球化学作用的存在,锰在土壤中的分布也呈现出空间分布的异质性,加上各种锰形态之间的动态转化,因此锰形态的空间分布也往往受到多种因素的影响。比如,通过向土壤添加外源锰的方式来模拟锰在土壤表层(0~40 cm)的垂直迁移,有研究者发现外源锰进入土壤后,锰在 0~20 cm 深度的土壤中很快转化为更稳定的形态,主要包括铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态和残渣态^[27]。铁锰氧化物结合态锰含量一般随土壤深度增加而减少,这是由于深层土壤氧化性较弱,低价锰进入越深越不易被氧化^[28]。还有研究对比了铁和锰的生物地球化学过程,发现铁和锰的垂直分布模式相似,土壤表面的有效形态较低,在地下水位附近则增加,在地下水位以下则又下降^[29]。锰在地下水位以上有积累的趋势,且锰较铁表现出更高的释放潜力。在一项对汉江下游河岸带的二维沉积剖面及其总锰分布与形态分析的研究中,发现整个剖面以残渣态为主,碳酸盐结合态和离子交换态在地下水与河水界面处积聚形成“锰幕”(Mn(II) curtain)^[30]。这些研究一定程度上加深了关于土壤中锰形态的理解,特别是随土壤深度变化和氧化还原特性变化的机制,同时为人为模拟锰氧化物化学活动等研究提供了理论指导^[31]。然而这些少数关于土壤多种形态锰的研究也多针对某一类土壤或者某一个点的土壤分析,缺乏不同种类土壤中锰形态空间分布的研究^[27-28, 32]。此外,于 2022 年开始的全国土壤普查中,包含诸多检测参数,如土壤 pH、TOC、CEC、金属元素总含量,但缺乏金属元素的形态数据。为节约人力成本与资源,研究基于现有数据的金属元素形态预测方法是深度挖掘土壤数据信息的重要方式。目前关于人工智能方法在环境中的应用,已经有了一些尝试,如采用支持向量机(SVM)、随机森林(RF)、梯度提升决策树(GBDT)、人工神经网络(ANN)^[33-34]等方法深入

研究土壤中金属的迁移转化规律,建立重金属与环境参数的响应关系,实现未被检测区域金属含量及分布的预测。其中,近年来发展起来的基于神经网络模型的预测方法因其强大的非线性建模能力以及对小样本数据的适应性^[35],为数据挖掘提供了可行条件,有望实现土壤常规数据之外的指标预测。

为此,本研究以杭州市不同地区的农田表层土壤为研究对象,共采集 29 个表层土壤样品,分析了土壤普查中的参数(包括土壤理化性质、总锰含量)以及锰的赋存形态。绘制了其空间分布图,探讨了土壤理化性质对锰形态的影响,深入分析了各锰形态之间的相关性。该研究旨在揭示农田土壤中锰形态的空间分布特征及其与土壤理化性质之间的关系,为理解土壤中锰的地球化学循环过程与机制提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

杭州市位于浙江省北部,地理坐标介于 29°19'-30°29' N, 118°51'-120°37' E 之间,东临杭州湾,南接绍兴、金华,北邻湖州、嘉兴,西与黄山市交界。地形复杂多样,西部属浙西丘陵区,主要山脉有天目山等,东部则是浙北平原,地势低平,河网密布^[36]。境地受东南季风影响显著,夏季降水集中且强度较大,而冬季降水稀少,可能导致局部干旱,多年平均降水量为 1 554 mm^[37],年平均气温为 15~23 °C。受地形、气候及降水等影响,研究区内土壤类型丰富多样,主要包括红壤、黄壤、紫色土、石灰土和水稻土,其中红壤和黄壤最为广泛^[38]。

1.2 土壤样品采集与预处理

采样时间为 2024 年夏季。采样时选取杭州市境内典型农田土壤,以红壤和黄壤为主要研究对象,对样地进行拍摄,GPS 精确定位,记录采样点海拔、土壤类型、时间、经纬度、天气、采样人等信息。每个样地按多点混合法取 0~20 cm 表层土样,共采集表层土壤样品 29 个。土壤样品自然晾干,剔除植物残体、石块等杂物,用玻璃棒碾碎后分别过 2 mm、0.25 mm 尼龙筛后备用。

1.3 土壤样品分析

土壤理化性质的测定参考国家及地方标准。其中,pH 的测定采用电位法^[39];土壤有机质采用 $K_2Cr_2O_7$ 外加热法测定^[40];阳离子交换量采用 $[Co(NH_3)_6]Cl_3$ 浸提—分光光度法测定^[41];土壤总锰在微波消解的基础上采用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行分析测定^[42]。土壤锰的形态分级采用 Tessier 连续提取法^[18],具体而言,取土壤样品 2 g,用 16 mL 1 mol·L⁻¹ MgCl₂ 溶液 25°C 浸提 1 h,可获得离子交换态;紧接着用 16 mL 1 mol·L⁻¹ NaAc 溶液 25°C 浸提 8 h,可获得碳酸盐结合态;再接着用 16 mL 0.04 mol·L⁻¹ NH₂OH·HCl 的 25% HAc 溶液 96°C 恒温浸提 4h,可获得铁锰氧化物结合态;最后用 3 mL 0.01 mol·L⁻¹ HNO₃ 和 10 mL 30% H₂O₂ 溶液 85 °C 水浴加热,并加入 5 mL 3.2 mol·L⁻¹ NH₄Ac 的 20% HNO₃ 溶液,25°C 浸提,可获得有机物及硫化物结合态。用 ICP-MS 测定各形态锰含量(残渣态锰通过总锰含量与其余 4 种形态的锰含量差值来计算)。

1.4 神经元模型构建

本研究采用真实的杭州市表层土壤,通过测定其土壤物理化学性质(X_1 -总锰含量、 X_2 -pH、 X_3 -有机质含量、 X_4 -CEC)来代表土壤普查的必测参数,而采用经典的 Tessier 法浸提获得的土壤锰形态数据,作为模型的校验数据,用来校正权重(w)的数值,从而实现锰形态含量的深度挖掘。

2 结果与讨论

2.1 杭州市农田表层土壤理化性质

为探究锰形态与土壤理化性质之间的关系,首先分析了土壤的 4 种理化性质,包括 pH、土壤有

机质、阳离子交换量和总锰含量。如表 1 所示, 土壤 pH 范围为 4.19~9.23, 平均值为 7.16, 其中 pH 大于 7 的样品占 65.5%, 可见所选区域以弱碱性土壤为主; 土壤有机质、阳离子交换量和总锰含量的范围分别为 0.90~52.66 g·kg⁻¹、0.55~29.88 cmol·kg⁻¹ 和 0.63~2.78 g·kg⁻¹, 均值分别为 21.87 g·kg⁻¹、6.72 cmol·kg⁻¹ 和 1.46 g·kg⁻¹。值得注意的是, 研究区内总锰含量均值显著高于浙江省土壤总锰的背景值 0.609 g·kg⁻¹[43], 可见人为活动显著提高了土壤表层锰含量。pH、SOM、T-Mn 的变异系数分别为 20%、54%和 36%, 均属于中等变异; CEC 变异系数为 94%, 属于强变异, 可见土壤中阳离子交换量分布极不均匀, 易受外部因素的影响而改变。研究区土壤 pH 横跨酸碱, 范围广, 以碱性土壤为主; 阳离子交换量波动大, 其平均含量高; 有机质含量丰富; 总锰含量高于背景值, 说明锰与土壤性质存在潜在的相互关系。

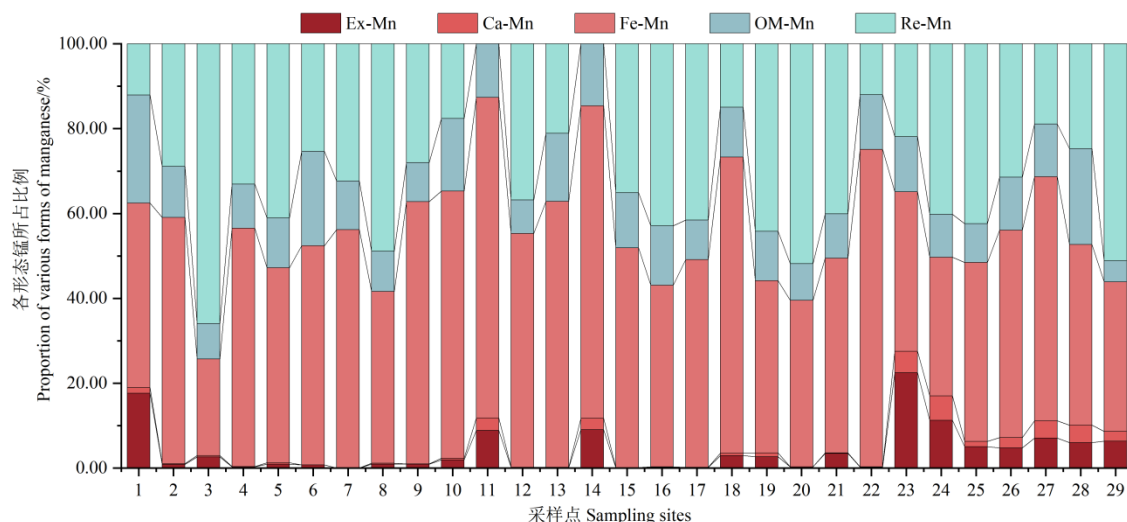
表 1 土壤理化性质与总锰含量

Table 1 Physicochemical properties and total manganese content in sampled soils					
指标 Indexs	最小值 Min	最大值 Max	均值 Mean	标准差 SD	变异系数 CV/%
pH	4.19	9.23	7.16	1.44	20
土壤有机质 SOM/(g·kg ⁻¹)	0.90	52.66	21.87	11.79	54
阳离子交换量 CEC /(cmol·kg ⁻¹)	0.55	29.88	6.72	6.33	94
总锰 Total-Mn /(g·kg ⁻¹)	0.63	2.78	1.46	0.52	36

2.2 土壤锰的形态含量与空间分布特征

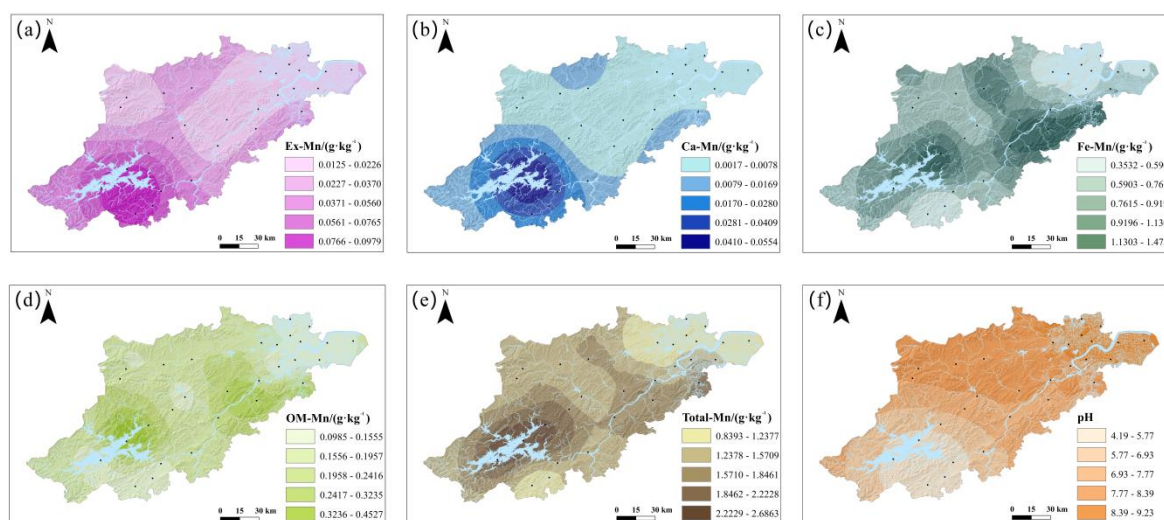
图 1 给出了采用 Tessier 法测得的土壤锰形态含量, 结果显示, 杭州市农田表层土壤锰的形态以铁锰氧化物结合态和残渣态为主, 所占比例分别为 22.73%~84.91%(均值为 51.51%)和 0.00%~65.95% (均值为 31.18%), 其次为有机物及硫化物结合态 (4.99%~25.46%, 均值为 12.70%), 再次为离子交换态 (0.00%~22.49%, 均值为 4.13%), 碳酸盐结合态占比最低, 为 0.00%~5.77%(均值为 1.24%)。统计结果表明, 离子交换态和碳酸盐结合态的变异系数分别为 134.34%和 138.17%, 均大于 1, 表明这两种锰形态在研究区内的空间分布波动极大, 且不同样地的生物可利用性差异显著。这些差异与土壤理化性质和人为活动密切相关[44]。离子交换态通常是植物最易吸收的金属形态, 而碳酸盐结合态则相对较难被植物利用。部分区域可能由于土壤理化性质的差异, 导致活性锰的释放、迁移或固定不均匀, 从而影响作物的吸收与生长。

依据上述测量数据, 可获得杭州市各形态锰的空间分布图 (图 2), 由图可知: 离子交换态和碳酸盐结合态的空间分布 (图 2a、图 2b) 沿纬度呈“层状”分布, 由上至下依次递减; 碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物及硫化物结合态的分布趋势 (图 2b、图 2c 和图 2d) 基本一致, 并且其深色区域 (即锰含量高) 基本属于生态旅游景区, 如淳安县千岛湖景区、桐庐县富春江景区和临安区天目山景区等, 推测生态区农田用地土壤锰含量显著高于其他区域, 而其他区域则是人类经济社会活动频繁的地区, 说明人类活动对土壤表层 Mn 形态具有减量化作用。此外, 雨水淋溶、土壤地质背景、酸碱度、植物群落特征等其他因素也可能有一定贡献; 总锰的空间分布 (图 2e) 与铁锰氧化物结合态高度相似, 也说明土壤中的总锰含量以铁锰氧化物结合态为主; 残渣态由于其生物可利用性和迁移性低、稳定性强, 图中未显示其空间分布。为深入阐述各形态锰的空间分布特征及其机制, 需深入挖掘各形态锰含量数据, 并与土壤理化性质进行相关性分析。



注: Ex-Mn、Ca-Mn、Fe-Mn、OM-Mn 和 Re-Mn 分别表示离子交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物及硫化物结合态和残渣态锰。下同。Note: Ex-Mn: Exchangeable form; Ca-Mn: Carbonate form; Fe-Mn: Fe/Mn oxides form; OM-Mn: Organic matter form; Re-Mn: Residual form. The same below.

图 1 不同样点土壤锰的各种形态含量 (Tessier 法)
Fig. 1 Mn species in different sampling sites (Tessier 法)



注: “.”表示土壤采样点。Note: “.” indicate soil sampling points.

图 2 研究区各形态锰及土壤 pH 的空间分布

Fig. 2 Spatial distribution of Mn in different forms and soil pH in the study area

2.3 土壤锰形态的相关性

样地土壤的理化性质与各形态锰含量的相关性分析结果见表 2。由此可知, 各结合态锰之间大多呈显著或极显著的正相关关系, 如有机物及硫化物结合态与碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态等。这一现象主要是因为 Mn(III)和 Mn(IV)等高价态锰在土壤中通常不稳定, 往往作为氧化还原反应中的中间产物存在^[30]。为了保持更稳定的赋存状态, 许多高价态锰会与碳酸盐、有机物等物质结合, 形成稳定的结合态锰。在将 Tessier 法测定的“4 种形态”锰与总锰进行对比后, 可以发现总锰与三种

较为稳定的锰形态（碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态和有机物及硫化物结合态）之间的正相关性较锰形态之间的相关性更为显著，而总锰与离子交换态的正相关性则较弱。一方面这是由于离子交换态占总锰比例较低；另一方面，这也表明土壤中的锰元素趋向于动态演变为更稳定的结合态，这与上一节的生态区锰含量高于人为活动区的结论一致，即土壤中的锰元素在表层富集，其赋存形态以结合态为主，并且在长期的积累过程中趋向稳定。这一趋势可能反映了土壤中锰的地球化学行为，即在无人干扰的长期老化过程中，土壤中锰倾向于形成更稳定的结合态；而在人类活动频繁的区域，锰易形成溶解态随雨水与河流作用而流失，难以形成稳定的锰结合态。

其次，对于锰形态与土壤理化性质之间的相关性。土壤锰元素赋存形态及其迁移转化能力与土壤理化性质关系密切且复杂。pH 对锰的化学形态和生物可利用性具有重要影响，受到 pH 依赖的溶解-沉淀过程、吸附-解吸过程以及氧化还原过程的调节，特别是 pH 与离子交换态（碳酸盐结合态）之间表现出极显著的负相关关系，这与以往的研究结果一致^[29]。这一负相关性是导致离子交换态和碳酸盐结合态以“层状”分布的主要原因（图 2），因为杭州市土壤 pH 呈现出“西酸东碱”的特点^[36]，这也与本研究实测的杭州市土壤 pH 空间分布一致（图 2f）。由图 2 可知，pH 的空间分布与离子交换态的“层状”分布趋势相反，进一步表明土壤 pH 对锰形态的重要影响。具体而言，低 pH 有助于稳定 Mn(II)，也就是说在酸性环境中，锰更容易保持其可交换状态；相反，在高 pH 条件下，由于氧化还原条件的变化，锰离子更容易被氧化，转化为锰氧化物或锰氢氧化物等结合态。这些变化不仅影响锰的迁移和转化过程，也显著影响其在土壤中的生物有效性。试验结果表明，碳酸盐结合态和有机物及硫化物结合态与 CEC 均呈正相关关系，表明 CEC 越高，越利于锰离子与土壤中黏粒矿物及有机质的表面吸附、交换和络合作用；而其他形态的锰与 CEC 无显著相关性。此外，值得注意的是，大多数形态锰与有机质含量并无明显相关关系，尤其是有机物及硫化物结合态，相关系数甚至接近 0。考虑到有机物及硫化物结合态锰的组成结构中包括了有机质，此前也有研究分析了安徽省水稻土中各个锰形态含量与有机质存在显著的相关关系^[45]，因而这一发现极不寻常，这可能是因为不同结构的有机物质影响金属赋存形态的机理并不相同，如水溶性有机物和金属形成的络合物会增加其迁移性和生物有效性，而大分子固相有机物则会同土壤中的黏土矿物结合共同吸附重金属，形成较为稳定的有机结合态重金属，降低其有效性，并且当前研究范围仅包括了杭州市农田红壤或黄壤，至于要推广至全国土壤，其中机制机理和修正方法值得未来进一步深入研究^[46-47]。

表 2 不同形态锰与土壤理化性质之间的相关性

Table 2 Pearson correlation coefficient for Mn species and soil physicochemical properties

指标 Indexs	pH	CEC	SOM	Total -Mn	Ex-Mn	Ca-Mn	Fe-Mn	OM-Mn
Total -Mn	-0.323	0.406*	0.253	1				
Ex-Mn	-0.917**	0.143	0.412*	0.437*	1			
Ca-Mn	-0.702**	0.526**	0.381*	0.646**	0.865**	1		
Fe-Mn	-0.273	0.161	0.231	0.736**	0.398*	0.493**	1	
OM-Mn	-0.304	0.694**	0.071	0.678**	0.428*	0.666**	0.630**	1

注：**与*分别表示 0.01 与 0.05 水平下显著。Note: ** and * indicate significant correlations at 0.01 and 0.05 probability levels, respectively.

2.4 土壤中锰形态的预测与基于神经网络的多参数拟合

近年来，神经网络快速发展成为数据深度挖掘的有效工具。根据上一小节的相关系数分析可知，总锰含量和 pH 是影响锰形态的重要因素。当采用总锰含量作为单一输入参数对锰形态进行线性拟合时，所得拟合公式与效果如下：

$$(Y_1 \ Y_2 \ Y_3 \ Y_4) = (X_1) \times (W_{11} \ W_{21} \ W_{31} \ W_{41}) + (W_{12} \ W_{22} \ W_{32} \ W_{42}) \quad (1)$$

$$\begin{pmatrix} w_{11} & w_{21} & w_{31} & w_{41} \\ w_{12} & w_{22} & w_{32} & w_{42} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.05973 & 0.03909 & 0.51466 & 0.13587 \\ -0.02811 & -0.03618 & 0.00617 & -0.01592 \end{pmatrix} \quad (2)$$

$$(R_1^2 \ R_2^2 \ R_3^2 \ R_4^2) = (0.19080 \ 0.41683 \ 0.54226 \ 0.46024) \quad (3)$$

式中, X_1 表示总锰含量 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), w 表示权重值 (无量纲), Y_1 、 Y_2 、 Y_3 、 Y_4 分别表示离子交换态锰含量、碳酸盐结合态锰含量、铁锰氧化物结合态锰含量、有机物及硫化物结合态锰含量 ($\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$), R_1^2 、 R_2^2 、 R_3^2 、 R_4^2 分别表示 4 种锰形态的预测回归系数。由式 (2) 可知, 所有的权重 w_{il} ($i=1,2,3,4$) 均为正值, 说明各形态锰含量与总锰含量呈正相关, 与前一节的相关性分析一致。由式 (3) 可知, 单输入参数的预测效果相对较差, 回归系数 (R^2) 普遍在 0.5 以下。因此有必要进一步增加输入参数的个数。

当采用总锰含量和 pH 作为双输入参数时, 对锰的不同形态进行线性拟合:

$$(Y_1 \ Y_2 \ Y_3 \ Y_4) = (X_1 \ X_2) \times \begin{pmatrix} w_{11} & w_{21} & w_{31} & w_{41} \\ w_{12} & w_{22} & w_{32} & w_{42} \end{pmatrix} + (w_{13} \ w_{23} \ w_{33} \ w_{43}) \quad (4)$$

$$\begin{pmatrix} w_{11} & w_{21} & w_{31} & w_{41} \\ w_{12} & w_{22} & w_{32} & w_{42} \\ w_{13} & w_{23} & w_{33} & w_{43} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.02141 & 0.02830 & 0.50575 & 0.12978 \\ -0.04262 & -0.01200 & -0.00991 & -0.00677 \\ 0.33307 & 0.06551 & 0.09014 & 0.04146 \end{pmatrix} \quad (5)$$

$$(R_1^2 \ R_2^2 \ R_3^2 \ R_4^2) = (0.8528 \ 0.6649 \ 0.5085 \ 0.4273) \quad (6)$$

由式 (5) 可知, 所有的权重 w_{il} ($i=1,2,3,4$) 均为正值, 说明各形态锰含量与总锰含量正相关; 而所有权重 w_{i2} ($i=1,2,3,4$) 均为负值, 说明各形态锰含量与 pH 呈负相关。这与前一节的相关性分析一致。对比式 (3) 和式 (6) 可知, 2 个输入参数的预测效果较单输入参数的预测效果有明显提升, 特别是离子交换态锰含量预测的决定系数 (R^2) 迅速从 0.19 提升至 0.85, 其他锰形态的预测效果均有提升, 但回归系数仍在 0.5 附近。当继续增加土壤 SOM 含量和 CEC 作为输入参数时, 可得到如下的拟合公式与效果:

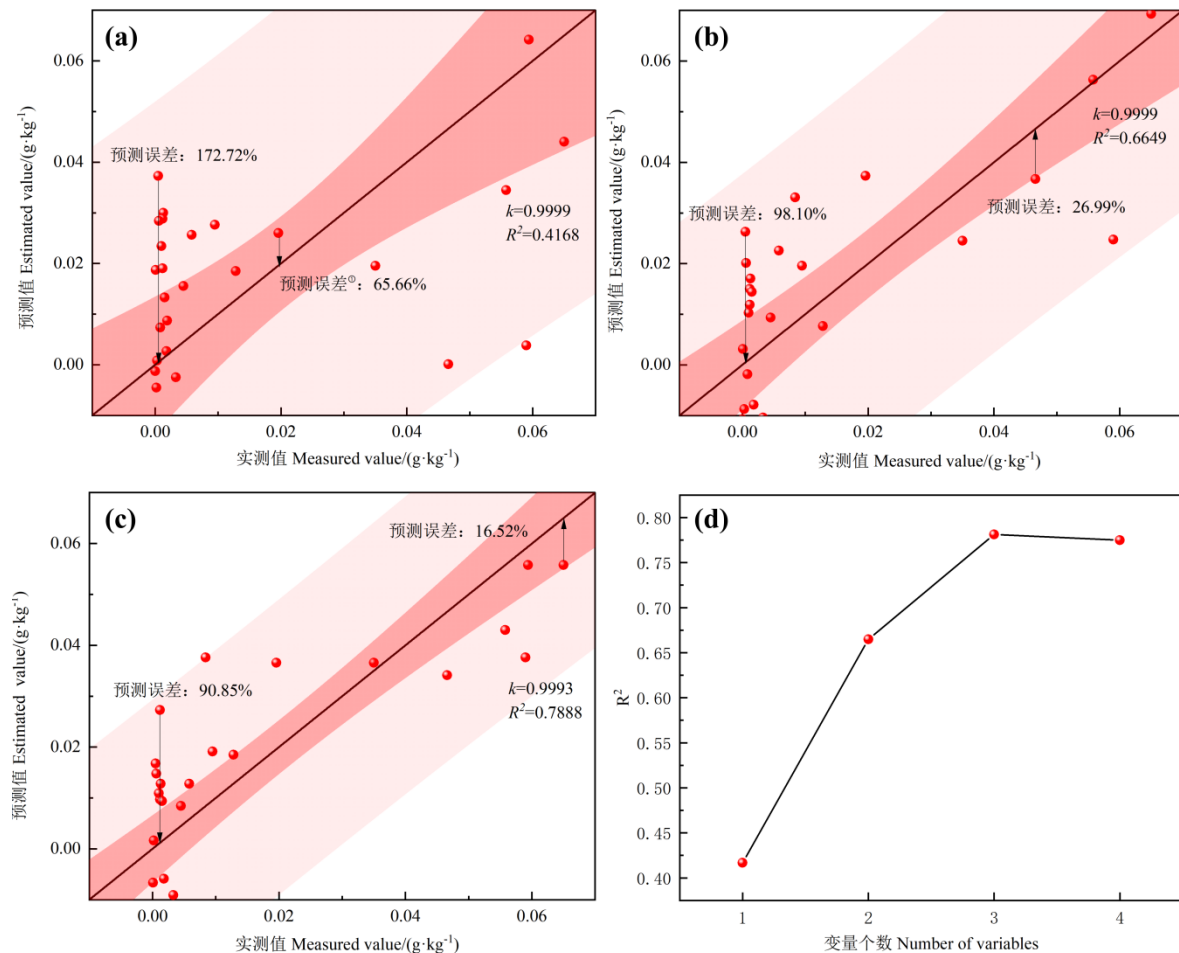
$$(Y_1 \ Y_2 \ Y_3 \ Y_4) = (X_1 \ X_2 \ X_3 \ X_4) \times \begin{pmatrix} w_{11} & w_{21} & w_{31} & w_{41} \\ w_{12} & w_{22} & w_{32} & w_{42} \\ w_{13} & w_{23} & w_{33} & w_{43} \\ w_{14} & w_{24} & w_{34} & w_{44} \end{pmatrix} + (w_{15} \ w_{25} \ w_{35} \ w_{45}) \quad (7)$$

$$\begin{pmatrix} w_{11} & w_{21} & w_{31} & w_{41} \\ w_{12} & w_{22} & w_{32} & w_{42} \\ w_{13} & w_{23} & w_{33} & w_{43} \\ w_{14} & w_{24} & w_{34} & w_{44} \\ w_{15} & w_{25} & w_{35} & w_{45} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0.01765 & 0.01807 & 0.55397 & 0.08624 \\ -0.04262 & -0.01321 & 0.00209 & -0.01871 \\ -0.0001 & -0.00009 & 0.00242 & -0.00253 \\ 0.00064 & 0.00195 & -0.01036 & 0.00956 \\ 0.33200 & 0.07806 & -0.04941 & 0.18166 \end{pmatrix} \quad (8)$$

$$(R_1^2 \ R_2^2 \ R_3^2 \ R_4^2) = (0.8666 \ 0.7812 \ 0.5705 \ 0.7137) \quad (9)$$

由式 (8) 可知, 所有针对土壤总锰含量的权重 w_{il} ($i=1,2,3,4$) 均为正值; 而对于 pH 的权重 w_{i2} ($i=1,2,3,4$) 则正负不一, 说明 pH 对各形态锰含量的贡献效应不同; 对于土壤 SOM 的权重 w_{i3} ($i=1,2,3,4$) 和土壤 CEC 的权重 w_{i4} ($i=1,2,3,4$), 这种正负不一的现象也均有出现, 这表明过去的单一参数相关性分析难以反映其真实作用效果, 需要将不同输入参数进行整体性评价和系统分析, 才能获得其真实修正效果。对比式 (9) 和式 (6) 可知, 4 个输入参数的预测效果较 2 个输入参数的预测效果有明显提升, 特别是对于碳酸盐结合态锰含量、铁锰氧化物结合态锰含量、有机物及硫化物结合态锰含量的预测效果显著提升, 回归系数从 0.5 提升至 0.7; 但对于离子交换态的预测效果提升有限, 仅从 0.85 提升至 0.86。

为了更直观地表示不同输入参数的预测效果,选取碳酸盐结合态锰含量的单变量、双变量以及三变量的预测结果为代表,绘制了图3。由图3a-图3c可知,随着输入参数数量的增加,其预测效果明显提升,预测区间(浅色阴影)明显收窄;对于位于置信区间内的数据而言,其最大预测误差从单变量的65.66%降低至三变量的16.52%,表现出良好的预测性能。但需要特别注意的是,图3d表明,当输入变量从3个变成4个时,拟合效果并没有进一步提升($R^2=0.78$),说明多变量拟合在引入SOM变量后出现过拟合状态。过拟合的出现导致拟合训练样本时出现无意义的波动,但对真实数据的预测能力(泛化能力)反而下降。同时各变量拟合出的公式参数在引入SOM前后变化并不明显,表明SOM对碳酸盐结合态锰的边际解释力弱,影响不显著,这与前述小节中土壤不同形态锰与SOM含量的相关性结论相符。变量之间的冗余可能削弱模型的统计稳定性和解释力。因此,在本数据集中,以土壤总锰含量、pH、CEC为自变量拟合出的模型更具简洁性与代表性。



注: a) 以总锰为单一输入参数; b) 以总锰和 pH 为双输入参数; c) 以总锰、pH 和 CEC 为三变量输入参数; d) 预测回归系数 (R^2) 与输入参数数量之间的关系。图中深色阴影区域是置信区间, 浅色阴影区域是预测带。Note: a) using total manganese as the single input parameter; b) using total manganese and pH as dual input parameters; c) using total manganese, pH, and CEC as triple input parameters; d) relationship between the coefficient of determination (R^2) and the number of input parameters. The dark shaded area represents the confidence band, while the light shaded area indicates the prediction band.

图3 碳酸盐结合态的锰含量预测值与实测值的关系图

Fig. 3 Relationship between predicted and measured values of carbonate-bound manganese content

该模型的意义在于, 它为基于土壤的基本理化性质, 对各形态锰含量进行初步估算和预测提供

了一种简便可行的方法。由于人力、物力、财力的限制,不可能对所有重金属的所有形态进行测定,因此基于现有数据对金属形态进行预估具有重要意义。本研究采用的总锰、pH、土壤有机质、阳离子交换量(CEC)等土壤理化性质参数均为历次全国土壤普查中规定的必测参数,而不同的锰形态则未列入测量要求,因此本研究开发的多变量锰形态预测方法,有望进一步丰富全国土壤普查数据的应用,为未来其他金属的形态评估提供一种简便可行的思路。但需要注意的是,由于本研究数据范围有限,主要是基于杭州市农田土壤(以红壤和黄壤为主),其预测模型可能更适用于类似质地和肥力特征的农业土壤,在推广到其他区域或土壤类型时可能需要进一步进行模型修正。

在未来,可以进一步优化模型,纳入更多的土壤类型及已测定的土壤物理化学性质参数,如土壤氧化还原电位(Eh)等,结合非线性回归或机器学习算法等,从而提高预测精度。同时进一步扩大方法的适用金属元素和适用范围,为不同金属元素的不同赋存形态及其环境行为提供更深入的认识,为大尺度的土壤数据库的构建和应用提供基础理论支撑,为评估土壤中各形态金属元素的有效性及其生态环境风险提供科学依据。

3 结 论

杭州市农田表层土壤中锰的赋存形态更倾向于以稳定结合态存在,以铁锰氧化物结合态和残渣态为主。离子交换态锰的空间分布随土壤 pH 变化呈现明显的纬度梯度特征,且在生态区内含量较高。关键环境因子分析证实, pH 是调控离子交换态和碳酸盐结合态分布的关键因素。同时,基于关键参数(pH、总锰、CEC)构建的神经网络权重模型实现了对锰形态的精准预测,模型构建为土壤重金属形态的定量模拟与风险管控提供了可行思路。

参考文献 (References)

- [1] Zhou J M, Shen R F. Dictionary of soil science[M]. Beijing: Science Press, 2013. [周健民, 沈仁芳. 土壤学大辞典[M]. 北京: 科学出版社, 2013.]
- [2] Geng N, Wu Y C, Zhang M, et al. Bioaccumulation of potentially toxic elements by submerged plants and biofilms: A critical review[J]. Environment International, 2019, 131: 105015.
- [3] Lai Y J, Reina-Gonzalez P, Maor G, et al. Biotin mitigates the development of manganese-induced, Parkinson's disease-related neurotoxicity in *Drosophila* and human neurons[J]. Science Signaling, 2025, 18(870): eadn9868.
- [4] Chen W, Yu S W, Liao J, et al. Source analysis and health risk assessment of heavy metals in groundwater in the northeast of Nanchang City[J]. Environmental Science, 2025, 46(2): 854-863. [陈雯, 余绍文, 廖金, 等. 南昌东北部地下水重金属污染源解析及健康风险评估[J]. 环境科学, 2025, 46(2): 854-863.]
- [5] Liu J X, Kang Y X, Zhang Y Y, et al. Research progress of interaction between heavy metals and α -synuclein in Parkinson's disease[J]. Chinese Journal of Neurology, 2024, 57(6): 655-660. [刘金鑫, 康雅昕, 张雨杨, 等. 重金属与 α -突触核蛋白相互作用在帕金森病中的研究进展[J]. 中华神经科杂志, 2024, 57(6): 655-660.]
- [6] Lu A H. Study on environmental mineralogy of natural iron-manganese oxides and hydroxides[J]. Earth Science Frontiers, 2000, 7(2): 473. [鲁安怀. 天然铁锰氧化物及氢氧化物环境矿物学研究[J]. 地学前缘, 2000, 7(2): 473.]
- [7] Liu Z H, Wang Z Q. Transformation and movement of iron and manganese in acid sulfate soils of China[J]. Acta Pedologica Sinica, 1994, 31(4): 376-384. [刘兆辉, 王遵亲. 我国酸性硫酸盐土壤中铁锰形态转化及迁移[J]. 土壤学报, 1994, 31(4): 376-384.]
- [8] Jones M E, LaCroix R E, Zeigler J, et al. Enzymes, manganese, or iron drivers of oxidative organic matter decomposition in soils[J]. Environmental Science & Technology, 2020, 54(21): 14114-14123.
- [9] Chi Y J, Yi H W. Lignin degradation mechanisms of ligninolytic enzyme system, manganese peroxidase, laccase and lignin peroxidase, produced by wood white rot fungi[J]. Mycosystema, 2007, 26(1): 153-160. [池玉杰, 伊洪伟. 木材白腐菌分解

- 木质素的酶系统-锰过氧化物酶、漆酶和木质素过氧化物酶催化分解木质素的机制[J]. 菌物学报, 2007, 26(1): 153-160.]
- [10] Wang C G, Guan Y K, Lv M Z, et al. Manganese increases the sensitivity of the cGAS-STING pathway for double-stranded DNA and is required for the host defense against DNA viruses[J]. *Immunity*, 2018, 48(4): 675-687.e7.
- [11] Horning K J, Caito S W, Tipps K G, et al. Manganese is essential for neuronal health[J]. *Annual Review of Nutrition*, 2015, 35: 71-108.
- [12] Mei Z A. Possible mechanism of manganese in the process of oxygen evolution in photosynthesis[J]. *Progress in Biochemistry and Biophysics*, 1984, 11(5): 8-14. [梅镇安. 锰在光合作用放氧过程中的可能机理[J]. 生物化学与生物物理进展, 1984, 11(5): 8-14.]
- [13] Zhong X L, Zhou S L, Huang M L, et al. Chemical form distribution characteristic of soil heavy metals and its influencing factors[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(4): 1266-1273. [钟晓兰, 周生路, 黄明丽, 等. 土壤重金属的形态分布特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2009, 18(4): 1266-1273.]
- [14] Zheng Y Q, Xu C X, An Z Y, et al. Research progress on speciation analysis of heavy metals in soil and sediment[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(9): 1281-1290. [郑宇琦, 许春雪, 安子怡, 等. 土壤和沉积物重金属形态分析研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2024, 14(9): 1281-1290.]
- [15] Li Y, Gu X Y. Soil manganese oxides and its extraction methods: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(1): 9-21. [李颖, 顾雪元. 土壤中锰氧化物的形态及其化学提取方法综述[J]. 环境化学, 2022, 41(1): 9-21.]
- [16] Leeper G W. The forms and reactions of manganese in the soil[J]. *Soil Science*, 1947, 63(2): 79-94.
- [17] Zhang Y Y, Hobbie S E, Schlesinger W H, et al. Exchangeable manganese regulates carbon storage in the humus layer of the boreal forest[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2024, 121(13): e2318382121.
- [18] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [19] Quevauviller P, Rauret G, Griepink B. Single and sequential extraction in sediments and soils[J]. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1993, 51(1/2/3/4): 231-235.
- [20] Zhang Y L, Liu X W, Chen Q M, et al. Comparative study of Tessier method and modified BCR method for extracting Cd in loess amended by composted sludge[J]. *Environmental Engineering*, 2019, 37(5): 34-38, 81. [张永利, 刘晓文, 陈启敏, 等. Tessier 法和改进 BCR 法提取施加熟污泥后黄土中 Cd 的对比研究[J]. 环境工程, 2019, 37(5): 34-38, 81.]
- [21] Deng X X, Mi Y H, Li Q W, et al. Comparative study on extraction of Pb and Cd from paddy soils by modified BCR method and tessier method[J]. *Acta Agriculturae Jiangxi*, 2016, 28(9): 64-68. [邓晓霞, 米艳华, 黎其万, 等. 利用改进的 BCR 法和 Tessier 法提取稻田土壤中 Pb、Cd 的对比研究[J]. 江西农业学报, 2016, 28(9): 64-68.]
- [22] Mao M, Liu H, Dong H. Distribution and speciation of metals in sediments along Le An River[J]. *CERP final Report*, 1992.
- [23] Peng H L, Tan H X, Wang Y, et al. The discrepancy of heavy metals morphological distribution in soil and its associated ecological risk evaluation under different planting patterns[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2022, 31(6): 1235-1243. [彭红丽, 谭海霞, 王颖, 等. 不同种植模式下土壤重金属形态分布差异与生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2022, 31(6): 1235-1243.]
- [24] Wang J, Han Z Y, Feng Y, et al. Morphological distribution characteristics and ecological risk assessment of heavy metal in the green soil of industrial zone in Chengdu[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2021, 30(9): 1923-1932. [汪进, 韩智勇, 冯燕, 等. 成都市工业区绿地土壤重金属形态分布特征及生态风险评价[J]. 生态环境学报, 2021, 30(9): 1923-1932.]
- [25] Deng Y, Jiang L H, Xu L F, et al. Spatial distribution and risk assessment of heavy metals in contaminated paddy fields—A case study in Xiangtan City, Southern China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2019, 171: 281-289.
- [26] Chen Y, Jiang Y M, Huang H Y, et al. Long-term and high-concentration heavy-metal contamination strongly influences the microbiome and functional genes in Yellow River sediments[J]. *Science of the Total Environment*, 2018, 637/638: 1400-

1412.

- [27] Tang L, Zhang Y B, Tian J C, et al. The migration and transformation regular study of metal manganese in surface soil of Yiwang Industrial Park in Shanxi Province, China[J]. Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 2018, 24(8): 2224-2239.
- [28] Wei L L, Wang K, Noguera D R, et al. Transformation and speciation of typical heavy metals in soil aquifer treatment system during long time recharging with secondary effluent: Depth distribution and combination[J]. Chemosphere, 2016, 165: 100-109.
- [29] Xu F, Li P Y. Biogeochemical mechanisms of iron (Fe) and manganese (Mn) in groundwater and soil profiles in the Zhongning section of the Weinan Plain (northwest China)[J]. Science of the Total Environment, 2024, 939: 173506.
- [30] Ma A L, Huang Y, Mao S J, et al. "Mn(II) Curtain" in the riparian sediment at the lower reaches of the Hanjiang River, China[J]. Journal of Hydrology, 2023, 625: 130047.
- [31] Hao Y C, Li X F, Liu W, et al. Depolarization of Li-rich Mn-based oxide *via* electrochemically active Prussian blue interface providing superior rate capability[J]. Carbon Energy, 2023, 5(5): e272.
- [32] Wang X X, Jones M R, Pan Z Z, et al. Trivalent manganese in dissolved forms: Occurrence, speciation, reactivity and environmental geochemical impact[J]. Water Research, 2024, 263: 122198.
- [33] Qi C C, Hu T, Zheng Y, et al. Global and regional patterns of soil metal(loid) mobility and associated risks[J]. Nature Communications, 2025, 16: 2947.
- [34] Miao R X, He Y H, Liu X Y, et al. Predicting the spatial distribution of heavy metals in soil using machine learning models: A review[J]. Research of Environmental Sciences, 2025, 38(5): 1087-1097. [苗瑞雪, 贺银海, 刘孝阳, 等. 利用机器学习模型预测土壤重金属空间分布的研究进展[J]. 环境科学研究, 2025, 38(5): 1087-1097.]
- [35] Sergeev A P, Buevich A G, Baglaeva E M, et al. Combining spatial autocorrelation with machine learning increases prediction accuracy of soil heavy metals[J]. Catena, 2019, 174: 425-435.
- [36] Shen J Y, Xu J F, Shi D D. Analysis of cultivated land soil conditions and spatial distribution characteristics based on cultivated land resources quality classification—A case study of Hangzhou City [J]. Zhejiang Land & Resources, 2022(7): 32-34. [沈加燕, 徐俊芳, 石迪迪. 基于耕地资源质量分类的耕地土壤条件及空间分布特征分析——以杭州市为例[J]. 浙江国土资源, 2022(7): 32-34.]
- [37] Wang S. Evaluation and improvement approaches of water resources carrying capacity in Hangzhou City[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2018, 38(3): 307-311. [王晟. 杭州市水资源承载力评价及提升路径[J]. 水土保持通报, 2018, 38(3): 307-311.]
- [38] Wang D Z, Yan J L, Li D, et al. Present situation and improvement approaches of soil quality of newly cultivated land in Hangzhou[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2021, 62(6): 1218-1222. [王道泽, 严建立, 李丹, 等. 杭州市新垦耕地土壤质量状况及提升途径[J]. 浙江农业科学, 2021, 62(6): 1218-1222.]
- [39] Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Determination of soil pH by potentiometric method: HJ 962-2018[S]. Beijing: China Standards Press, 2018. [中华人民共和国生态环境部. 土壤 pH 值的测定 电位法: HJ 962-2018[S]. 北京:中国标准出版社, 2018.]
- [40] Ministry of Agriculture and Rural Affairs of the People's Republic of China. Soil testing Part 6: Determination of soil organic matter: NY/T 1121.6-2006[S]. Beijing: China Agricultural Press, 2006. [中华人民共和国农业农村部. 土壤检测.第 6 部分: 土壤有机质的测定: NY/T 1121.6-2006[S]. 北京:中国农业出版社, 2006.]
- [41] Chen G H, Fan F, Lin Z J. Determination of cation exchange capacity of soil by spectrophotometry after extraction with $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6] \text{Cl}_3$ [J]. Physical Testing and Chemical Analysis: Part B: Chemical Analysis, 2019, 55(12): 1448-1451. [陈桂华, 范芳, 林芷君. 三氯化六氨合钴浸提-分光光度法测定土壤阳离子交换量[J]. 理化检验: 化学分册, 2019, 55(12): 1448-1451.]
- [42] The Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Determination of total amount of 19 metal

- elements in soil and sediment by inductively coupled plasma mass spectrometry: HJ 1315-2023[S]. Beijing: China Standard Press, 2023. [中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法: HJ 1315-2023[S]. 北京: 中国标准出版社, 2023.]
- [43] Wang Q H, Dong Y X, Zhou G H, et al. Soil geochemical baseline and environmental background values of agricultural regions in Zhejiang Province[J]. Journal of Ecology and Rural Environment, 2007, 23(2): 81-88. [汪庆华, 董岩翔, 周国华, 等. 浙江省土壤地球化学基准值与环境背景值[J]. 生态与农村环境学报, 2007, 23(2): 81-88.]
- [44] Yan M J, Chen X Y, Cao R B, et al. The distribution characteristics of soil Mn and Zn in typical white tea plantation in Fujian Province[J]. Ecology and Environmental Sciences, 2022, 31(5): 885-895. [颜明娟, 陈贤玉, 曹榕彬, 等. 福建典型白茶产区茶园土壤锰锌形态特征及其影响因素[J]. 生态环境学报, 2022, 31(5): 885-895.]
- [45] Li X L, Ni J J, Chen X M, et al. Study on the manganese forms and their influential factors in paddy soils of Anhui Province[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2010, 41(6): 1333-1338. [李孝良, 倪进娟, 陈效民, 等. 安徽省水稻土中锰形态及其影响因素研究[J]. 土壤通报, 2010, 41(6): 1333-1338.]
- [46] Yuan Y. Research progress on the impact of physical and chemical properties on the bioavailability of heavy metals in soil crop systems[J]. Frontiers of Earth Sciences (Hans), 2014, 4 (4): 214-223. [袁 园. 理化性质对土壤-农作物系统重金属生物有效性影响研究进展[J]. 地球科学前沿 (汉斯), 2014, 4(4): 214-223.]
- [47] Chang C Y, Yang J, Wu J, et al. Deliberations on collaborative supervision of risk control and remediation for soil pollution of constructed land[J]. Acta Pedologica Sinica, 2025, 62(5): 1246-1258. [常春英, 杨婕, 吴俭, 等. 建设用地土壤污染风险管控和修复联动监管的若干思考[J]. 土壤学报, 2025, 62(5): 1246-1258.]

(责任编辑: 檀满枝)