

贾玉婷, 刘庭孝, 蔡天乐, 聂大林, 胡雪峰. 不同气候带土壤和铁锰结核铁稳定同位素组成特征及发生学意义[J]. 土壤学报, 2026, JIA Yuting, LIU Tingxiao, CAI Tianle, NIE Daling, HU Xuefeng. Fe Isotopic Compositions of the Soils and Fe-Mn Nodules in the Different Climatic Zones of Eastern China and Its Implications for Pedogenesis[J]. Acta Pedologica Sinica, 2026,

不同气候带土壤和铁锰结核铁稳定同位素组成特征及发生学意义*

贾玉婷, 刘庭孝, 蔡天乐, 聂大林, 胡雪峰[†]

(上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 为研究铁同位素组成可能对风化成土过程和铁锰结核形成的指示意义, 分别在中国东部暖温带、亚热带和热带地区, 设置典型土壤剖面, 分析了土壤与铁锰结核的理化性状、元素地球化学和铁同位素组成特征。结果表明: 不同气候带土壤的风化成土作用强度, 主要受控于气候因素, 还与母质有关。不同气候带铁锰结核均富铁富锰, 但元素地球化学特征有显著差异。热带玄武岩发育的铁锰结核, 全铁 (Fe_t) 和游离铁 (Fe_d) 分别达 $353.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $293.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, 显著高于亚热带第四纪红色黏土和暖温带淋溶褐土形成的铁锰结核。但不同气候带不同母质发育的红土 (或褐土), 铁同位素组成却非常接近, $\delta^{56}\text{Fe}$ 变化介于 0.018% – 0.120% , 均接近陆壳火成岩基准值。与此不同, 三个气候带形成的铁锰结核 $\delta^{56}\text{Fe}$ 均为负值, 平均值为 -0.330% , 显著富集轻铁。而且, 自热带至亚热带再到暖温带, 铁锰结核铁同位素有变轻趋势。

关键词: 铁锰结核; 气候带; 铁同位素组成; 玄武岩; 成土作用

中图分类号: S151^{+.3}

文献标志码: A

Fe Isotopic Compositions of the Soils and Fe-Mn Nodules in the Different Climatic Zones of Eastern China and Its Implications for Pedogenesis

JIA Yuting, LIU Tingxiao, CAI Tianle, NIE Daling, HU Xuefeng[†]

(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: 【Objective】 This study aimed to investigate the possible contribution of Fe isotopic composition to weathering and pedogenic processes and the formation of Fe-Mn nodules. 【Method】 Representative soil profiles were established in the warm-temperate, subtropical, and tropical zones in eastern China. The physical and chemical properties, geochemical characteristics, and Fe isotopic compositions of the soils and Fe-Mn nodules were analyzed. 【Result】 The results indicated that the degree of pedogenic weathering of the soils from the different climatic zones was mainly controlled by climatic factors, and was also related to the parent materials. The ferromanganese nodules produced in the different climatic zones were all enriched in Fe and Mn, but varied greatly in geochemical characteristics. The ferromanganese nodules developed from tropical basalt have total Fe (Fe_t) and free Fe (Fe_d) content of $353.7 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ and $293.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. These were significantly higher than those of the nodules formed from the Quaternary red clay in the subtropical and the eluviated cinnamon soil in the warm-temperate zone. However, the Fe isotopic composition in the red or cinnamon soils developed from the different climatic zones and different parent materials was similar, and their $\delta^{56}\text{Fe}$ value varied between 0.018% and 0.120% , all close to the baseline of the continental crust igneous rock. In contrast, the $\delta^{56}\text{Fe}$ value of the ferromanganese nodules formed in the three climatic zones was all negative, with an average of -0.330% , which was significantly enriched in

*国家自然科学基金项目 (42371056) 资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 42371056)

[†] 通讯作者 Corresponding author, E-mail: xfhu@shu.edu.cn

作者简介: 贾玉婷 (2000—), 女, 四川成都人, 硕士研究生, 研究方向为土壤同位素地球化学。E-mail: tingzai@shu.edu.cn

收稿日期: 2026-02-11; 收到修改稿日期: 2026-04-30; 网络首发日期 (www.cnki.net):

light Fe isotopes. 【Conclusion】 These results showed that there was a trend of lightening in Fe isotopes of the ferromanganese nodules from the tropical to the subtropical to the warm-temperate zones.

Key words: Ferromanganese nodules; Climatic zones; Iron isotopic compositions; Basalt; Pedogenic processes

铁锰结核 (Fe-Mn nodules) 是土壤发生层中常见的一种铁质新生体, 由铁锰氧化物与黏土、土壤有机质等胶结形成^[1]。在热带与亚热带地区, 结核多呈球形或椭球形, 直径从数毫米至数厘米不等, 表面结构致密且色泽深红或褐黑^[2]。铁锰结核主要是由土壤中的铁、锰元素在交替发生的氧化-还原条件下, 不断溶解、迁移、再沉淀形成的, 是反映土壤物质迁移与成土环境演化的重要标志^[3]。

在不同气候带、母岩类型及水文条件下, 铁锰结核的形态结构、化学组成及矿物特征差异显著^[4]。已有研究表明, 地下水位、干湿交替频率及氧化还原电位 (Eh) 的波动是控制其生长与富集的关键因素^[5]。例如, 在排水良好的高位地形, 形成的铁锰结核粒径较大、晶化程度高, 以针铁矿和水锰矿为主; 而在长期淹水或还原环境下形成的铁锰结核粒径小, 铁氧化物主要以无定形态存在^[6]。母岩类型对铁锰结核的元素地球化学组成有重要影响, 玄武岩母质土壤铁锰结核富含铁 (Fe) 和锰 (Mn), 而沉积岩母质土壤结核富含硅 (Si)、铝 (Al) 和钙 (Ca)^[7]。

岩石风化和成土过程中的多种铁溶解机制, 如强酸溶解、配位体螯合、还原溶解, 均可引发铁同位素分馏, 使得风化产物铁同位素组成 ($\delta^{56}\text{Fe}$) 值偏离陆相火成岩基准值 (约为 $0.0\% \pm 0.3\%$), 变化范围可达 -0.62% 至 0.72% ^[8]。铁同位素分馏主要受氧化还原条件、有机质络合、矿物转化及生物活动等因素影响, 而物理迁移过程通常不产生明显分馏^[9]。

土壤铁锰结核的形成和演化与铁的溶解-迁移-再沉淀过程紧密相关, 其 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值常显著低于周围土壤, 表明轻铁同位素在结核形成过程中优先富集^[10]。现有研究表明, 铁锰结核的铁同位素组成受到气候条件、土壤水分状况、剖面深度及土壤类型等多种因素的影响, 并与总铁含量常呈负相关关系, 在剖面铁最大富集层位附近出现 $\delta^{56}\text{Fe}$ 最小值^[10-11]。然而, 不同气候带发育的铁锰结核铁同位素组成的差异, 以及可能指示的土壤发生与结核形成机理, 仍缺乏相关的研究。

本文拟比较中国东部暖温带、亚热带与热带地区三种不同气候条件下发育的土壤和铁锰结核的元素地球化学与铁同位素组成特征, 研究气候和母质因素可能对铁锰结核铁同位素组成的影响, 进一步探讨铁同位素分馏对铁锰结核形成和土壤发生的指示意义。

1 材料与方 法

1.1 研究区域概况

以中国大陆东部暖温带江苏省邳州市、亚热带浙江省金华市和热带海南岛 (省) 临高县为研究区域。邳州市位于江苏省徐州市北部, 北邻山东枣庄市, 位于 $34^{\circ}07'—34^{\circ}40'N$, $117^{\circ}35'—118^{\circ}10'E$ 。邳州市地处沂蒙山区山前冲积扇平原边缘, 徐蚌隆起带北翼, 地势自西北向东南倾斜, 坡降在万分之一至二分之一, 地面高程平均为 20~33 m。邳州市有平原洼地、平原坡地和丘陵三种典型地貌类型。属于暖温带半湿润季风气候, 四季分明, 日照充足, 冬季干冷, 夏季温热。年平均温度 14.4°C , 年平均降水量 853.2 mm。平原地区, 地下水位高, 形成潮土; 丘岗地带, 发育淋溶褐土。农业生产主要是水稻-小麦或水稻-玉米轮作。

金华市位于浙江省中部, 介于 $28^{\circ}32'—29^{\circ}41'N$, $119^{\circ}14'—120^{\circ}46'E$ 。金华属丘陵盆地地貌, 地势南北高、中部低, 为中亚热带季风气候, 四季分明, 年温适中, 热量丰富, 雨量较多。年平均气温 17.5°C , 年降水量 1 424 mm。金衢盆地是我国南方重要的红土盆地, 第四纪红色黏土分布广泛, 为研究中国南方红土的起源和古气候变化提供了良好的载体^[12]。在丘岗底部狭小平原, 发展稻作, 一年二季或三季; 在丘岗地带, 种植蔬菜或作为林地。

海南临高县地处北回归线以南, 介于 $19^{\circ}34'—20^{\circ}02'N$, $109^{\circ}3'—109^{\circ}53'E$, 属热带季风气候, 雨

热同步, 降雨充沛, 光照充足。年均温度在 23~24 °C, 终年无霜冻; 年平均降水量介于 1 100~1 800 mm。受第四纪多次火山喷发影响, 临高有不同时期的玄武岩分布。玄武岩红土发育的砖红壤多发展菠萝、香蕉种植等热带农业。

1.2 研究剖面 and 样品采集

在邳州, 选择发育良好的淋溶褐土剖面, 标为 P-PZ; 在金华, 选择第四纪红色黏土剖面, 标为 P-JH; 在临高, 选择 2 个玄武岩风化发育红土的平行剖面, 分别标为 P-LG1 和 P-LG2。按土壤发生层采集每一层的土壤样品。在选定土壤发生层后, 先去除剖面表层浮土, 用塑料铲子均匀采集土壤样品约 1 kg。在含铁锰结核的土壤层次采集双倍土壤样品。在含铁锰结核的土壤样品中, 手工分选出铁锰结核。土壤和铁锰结核样在室内风干后, 分别过 10 目 (<2 mm) 和 100 目 (<0.149 mm) 塑料筛, 待测。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤基本理化性状测试 pH 测定^[13]: 用 pH 复合电极 (E-201F, 雷磁, 上海) 测试。游离态铁含量 (Fe_d) 测定^[13]: 采用柠檬酸钠-碳酸氢钠-连二亚硫酸钠 (DCB) 浸提—邻菲罗啉比色法测定, Fe_d 含量以 Fe_2O_3 计。无定形态铁含量 (Fe_o) 测定^[13]: 采用酸性草酸铵浸提—邻菲罗啉比色法测定, Fe_o 含量以 Fe_2O_3 计。

1.3.2 X-射线荧光光谱仪 (XRF) 元素全量测试 土壤样品和铁锰结核样品 (<0.149 mm) 在 105 °C 条件下烘干 2 h, 称取约 4 g, 用半自动压实机 (SL201, 爱斯特, 上海) 将土壤压制成薄片, 再将薄片放入 XRF (XRF-1800, 岛津, 日本) 进行常量元素 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 K_2O 、 MgO 、 Na_2O 、 MnO 和 TiO_2) 含量测试。

用中国国家标准土壤样品 GSS-3 (中国地矿部物化探测所和测试所研制) 和 GSS-6a (中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制) 进行质量监控。各常量元素的测量值与标准值之间的相对误差小于 5%。测试过程中, 随机抽取样品进行五次重复测量, 各元素含量相对标准误差均小于 5%, 表明 XRF 测量土壤样品常量元素含量数据基本准确可信。

1.3.3 铁同位素组成测试 取含铁量约为 50 μg 的土壤样品 (< 0.149 mm), 用三酸 ($HF + HNO_3 + HCl$) 消解。消化液中的铁用阴离子树脂 (Bio-Rad, AG1-X8, 200~400 mesh) 纯化, 再用 0.4 mol·L⁻¹ 的 HCl 溶液洗脱^[14-15]。纯化溶液用美国 Thermo Scientific 公司的 Neptune plus 型多接收电感耦合等离子体质谱仪 (MC-ICP-MS) 测试铁同位素组成。样品前处理和测试均在中国科学技术大学中国科学院壳幔物质与环境重点实验室完成。

铁同位素组成以国际标准样 IRMM-014 的相对值 $\delta^{56}Fe$ 表示: $\delta^{56}Fe = [(^{56}Fe/^{54}Fe)_{\text{样品}} / (^{56}Fe/^{54}Fe)_{\text{IRMM-014}} - 1] \times 1000$ (‰)。样品 $\delta^{56}Fe$ 的最终结果以多次测试平均值 $\pm 2SD$ 表示。

土壤样品 Fe 同位素组成长期测量精度为 $\pm 0.05\%$ 。国际标准样品 BCR-2 (Basalt, Columbia River, Oregon, 美国) 和 RGM-2 (Rhyolite, Glass Mtn, California, 美国) 用于质量监控。BCR-2 的测试结果为 $0.094\% \pm 0.012\%$ ($n=4$), 推荐标准值为 $0.091\% \pm 0.011\%$ ^[14]。RGM-2 的测试结果为 $0.180\% \pm 0.025\%$ ($\pm 2sd$, $n=4$) 和 $0.200\% \pm 0.059\%$ ($\pm 2sd$, $n=4$), 推荐标准值为 $0.216\% \pm 0.014\%$ ^[15]。这表明土壤样品铁同位素组成的测试结果基本可靠。

1.4 数据处理

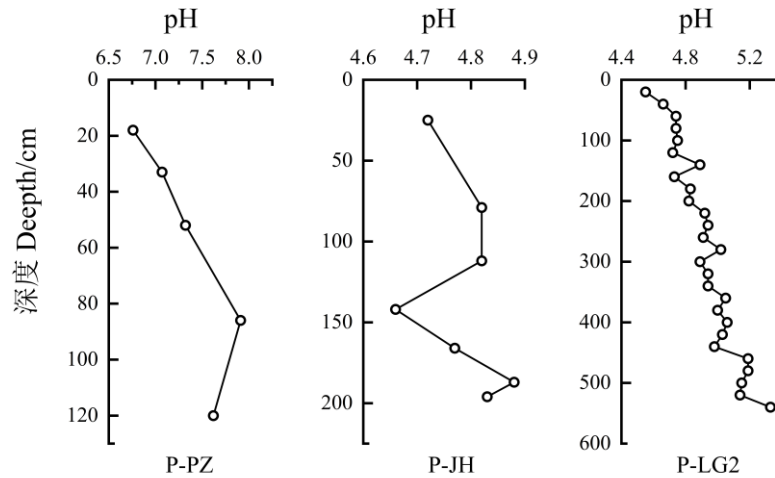
用 Excel 2016 进行所有实验数据的记录及处理; 用 Origin 2018 进行各组数据显著性差异分析和线性图的绘制。

2 结果

2.1 不同气候带土壤的酸碱反应

邳州淋溶褐土剖面 (P-PZ) 位于低丘岗地地貌, 成土母质为更新世古红土。地下水位较低, 全

剖面碳酸盐基本淋失, 并出现微弱黏化, 黏粒含量约为 $50 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。土壤 pH 总体呈中性偏碱, 但耕作层多为微酸性 (图 1), 这可能与耕作施肥有关。化肥施用会导致土壤酸化, 而秸秆还田过程中有机质腐解产生的有机酸同样可使土壤 pH 降低^[16]。



注: P-PZ、P-JH、P-LG2 分别为邳州淋溶褐土剖面、金华第四纪红色黏土剖面和临高 2 号玄武岩发育红土剖面。下同。Note: P-PZ, P-JH, and P-LG2 represent the Eluviated Cinnamon Soil profile in Pizhou, Jiangsu Province, the Quaternary Red Clay profile in Jinhua, Zhejiang Province, and the No. 2 lateritic profile developed from basalt in Lingao, Hainan Province, respectively. The same below.

图 1 不同气候带剖面 (P-PZ、P-JH 和 P-LG2) 土壤 pH 垂直分布

Fig. 1 Vertical distribution of pH in the soil profiles P-PZ, P-JH, and P-LG2, from the different climatic zones in eastern China

金华剖面 (P-JH) 为第四纪红色黏土, 呈强酸性 (pH 4.7~4.9) (图 1)。临高剖面 (P-LG1 和 P-LG2) 发育于中更新世玄武岩, 受热带地区长期高温高湿气候影响, 玄武岩强烈风化, 形成深厚的红色风化壳。P-LG2 剖面上部玄武岩红土呈强酸性 (pH < 5), 中部略升高, 下部半风化母岩层受母岩影响, pH 略高于 5 (图 1)。不同气候带发育土壤的酸碱度不仅受控于气候条件, 还深受母岩和人为耕作的影响。

2.2 不同气候带土壤全铁 (Fe_t)、游离态铁 (Fe_d) 和无定形态铁 (Fe_o) 含量

母岩 (母质) 是土壤形成的物质基础, 其原生矿物 (如石英、长石、云母) 和元素组成直接影响土壤化学元素的含量。通常基性岩母质 (如玄武岩、辉长岩) 富含 Fe、Mn 等元素, 而沉积岩母质 (如页岩、石灰岩) 富含 Si、Ca、Mg、P 等元素^[7]。随着母岩风化, 硅酸盐原生矿物大量化学蚀变, 原生矿物中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 就会不断溶出, 在地表以次生二氧化物的形态存在; 而残留的硅酸盐物质, 蚀变形成次生黏土矿物。因此, 土壤三氧化物含量与气候驱动的风化成土作用强度密切相关^[17]。

不同气候带红土 (或褐土) Fe_d 和 Fe_d/Fe_t 存在显著差异。热带 P-LG2 玄武岩红土 Fe_d 分别为 P-PZ 淋溶褐土和 P-JH 均质红土的 5.1 倍和 3.0 倍, Fe_d/Fe_t 分别为 P-PZ 和 P-JH 的 3.2 倍和 1.5 倍 (表 1)。反映了从暖温带至亚热带至热带, 红土游离态铁含量和铁游离度显著增加, 风化程度显著增强^[18]。但是, 玄武岩红土高铁含量显然还与基性母岩有关。同样, 不同气候带形成的铁锰结核, 铁的聚积程度和纯度也有显著差异。P-LG2 剖面铁锰结核 Fe_d 分别为 P-PZ 和 P-JH 的 4.8 倍和 4.5 倍; Fe_d/Fe_t 分别为 P-PZ 和 P-JH 的 3.3 倍和 2.0 倍 (表 1)。这同样反映了气候带和母岩的变迁对铁锰结核铁富集程度的影响。

表 1 三个气候带土壤剖面土壤和铁锰结核中不同铁形态含量

Table 1 Contents of various Fe chemical phases in the soils and ferromanganese nodules in the soil profiles from the three climatic zones in eastern China

剖面 Profiles	样品类型 Samples	含量 Content/(mg·g ⁻¹)			铁游离度	铁活化度
		Fe _t	Fe _d	Fe _o	Degree of free iron Fe _d /Fe _t	Degree of iron activation Fe _o /Fe _d
P-PZ	淋溶褐土表土 ^①	123.8	23.48	3.59	0.19	0.15
	铁锰结核层 ^②	162.6	49.69	6.83	0.31	0.14
	铁锰结核 ^③	249.5	61.36	37.00	0.25	0.60
P-JH	第四纪红色黏土均质红土层 ^④	102.5	40.11	1.91	0.39	0.05
	铁锰结核层 ^⑤	112.1	46.04	1.72	0.41	0.04
	第四纪红色黏土网纹红土层 ^⑤	112.0	42.08	1.30	0.38	0.03
	铁锰结核 ^⑥	156.4	65.38	9.79	0.42	0.15
	玄武岩红土 ^⑦	206.2	119.20	5.37	0.60	0.05
P-LG2	铁锰结核层 ^⑥	378.6	173.92	3.16	0.48	0.02
	半风化母岩 ^⑦	174.0	123.76	3.85	0.75	0.04
	铁锰结核 ^⑥	353.7	293.45	35.09	0.83	0.12

注: Fe_t、Fe_d、Fe_o、Fe_d/Fe_t、Fe_o/Fe_d 分别为全铁、游离态铁和无定形态铁含量、铁游离度和铁活化度。下同。Note: Fe_t, Fe_d, Fe_o, Fe_d/Fe_t, and Fe_o/Fe_d denote the content of total iron, free iron and amorphous iron content, the degree of free iron, and the degree of iron activation, respectively. The same below. ①Topsoil of eluviated cinnamon soil; ②Layer with Fe-Mn nodules; ③Fe-Mn nodules; ④Uniform red clay of the Quaternary red clay; ⑤Reticulate red clay of the Quaternary red clay; ⑥Basaltic red soil; ⑦Semi-weathered parent rock.

2.3 不同气候带土壤地球化学特征

2.3.1 常量元素组成特征 三个不同气候带的土壤剖面, 9 种常量元素 Si、Al、Fe、Mn、K、Ca、Na、Mg 和 Ti 氧化物含量占全物质的比例约为 92.36%~97.83% (m:m, 下同); Si、Fe 和 Al 氧化物占全量的 76.13%~93.92% (表 2)。三个不同气候带的红土(或褐土)均经历了较强的风化成土过程, 尤其是热带、亚热带地区, 水热丰沛, 红土发育过程大量盐基流失, 铁铝等元素残余富集^[12]。这使得不同母质发育土壤中常量元素组成具有趋同性。

表 2 三个气候带土壤剖面土壤和铁锰结核常量元素含量

Table 2 Major element contents in the soils and Fe-Mn nodules in soil profiles from the three climatic zones in eastern China

剖面号 Profiles	样品类型 Samples	深度 Depth/cm	含量 Content/(mg·g ⁻¹)								
			SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	Na ₂ O	MnO
P-PZ	淋溶褐土 ^①	86~120	517.8	147.9	166.8	24.62	37.44	34.47	7.87	5.36	21.33
	铁锰结核 ^②		381.9	118.4	261.0	16.67	26.65	33.05	5.84	5.90	101.8
P-JH	第四纪色黏土均质红土层 ^④	92~112	660.3	166.2	60.6	14.87	6.02	0.77	12.00	1.32	1.51
		126~142	676.7	155.9	57.13	14.86	5.68	0.73	12.34	1.29	1.07
	铁锰结核 ^⑤	92~112	626.7	139.1	121.4	12.50	4.55	0.79	10.33	0.62	16.67
		126~142	638.4	142.2	107.3	12.54	4.77	1.10	10.38	0.68	16.50
P-LG2	玄武岩红土 ^⑦	260~300	597.6	199.8	84.26	21.09	5.39	0.88	11.97	1.37	2.89
	铁锰结核 ^⑥		482.3	103.2	353.7	0.53	1.15	1.67	32.88	0.13	2.70

① Eluviated cinnamon soil; ② Fe-Mn nodules; ③ Uniform red clay of the Quaternary red clay; ④ Basaltic red soil.

但是,不同气候带不同母岩发育的红土常量元素组成依然存在显著差异。P-PZ 淋溶褐土 CaO、MgO、K₂O、Na₂O 平均含量,分别约为金华 P-JH 均质红土的 44.8 倍、6.2 倍、1.7 倍和 4.1 倍;为 P-LG2 玄武岩红土的 39.0 倍、6.9 倍、1.2 倍和 3.9 倍(表 2)。暖温带地区降水量少,风化成土作用相对较弱。因此,原生矿物的分解和盐基离子的淋失相对较弱。相比之下,热带、亚热带地区,水热条件丰沛,盐基淋失量大。金-衢盆地第四纪红黏土风化强烈,CaO、MgO、K₂O 和 Na₂O 等盐基离子大量流失^[12]。

海南岛北部在第四纪晚期有多期火山喷发。该地区广泛分布玄武岩,这类基性岩富含铁和锰元素^[19]。临高 P-LG2 剖面玄武岩红土 Fe₂O₃、MnO 的平均含量分别为 P-JH 均质红土的 1.5 倍、2.7 倍。这表明玄武岩红土具有富铁、富锰特性,与金华第四纪红黏土有显著差别。

2.3.2 淋溶系数与脱硅富铝化程度指标 土壤常量元素含量分子比例通常用于评价土壤风化成土作用的强度。在成土过程中,Ca、Mg、K 和 Na 等盐基离子容易淋溶和迁移,而 Fe、Al、Ti 等元素较难溶解,易在土壤中残余富集^[8]。土壤风化淋溶系数(Ba)、硅铝率(Sa)、硅铁铝率(Saf)反映不同气候带红土淋溶和风化强度^[20]。MnO/Fe₂O₃ 比值可反映铁锰结核铁和锰元素的分离、聚集程度。

P-PZ 剖面随深度增加 Sa 与 Saf 显著降低,反映了淋溶褐土母质下部风化作用更强,可能与古成土作用有关;但 Ba 随深度增加呈上升趋势,这可能与地下水引起的盐分上移有关。P-JH 剖面网纹红土层 Saf 低于均质红土层,反映了网纹红土脱硅富铁铝更强,与前人研究^[21]一致。自暖温带至亚热带再到热带,随着地表水热条件改善,土壤 Ba 值显著降低。P-LG2 玄武岩红土的 Ba 仅为 P-PZ 淋溶褐土的 15%,约为 P-JH 均质和网纹红土的 63%;P-JH 均质红土的 Ba 值仅为 P-PZ 淋溶褐土的 22%(表 3),反映了热带、亚热带红土盐基淋失更为强烈。P-JH 均质红土和网纹红土 MnO/Fe₂O₃ 比值最低,P-LG2 红土次之,P-PZ 土壤最高(表 3)。金华第四纪红黏土风化强,水分活动剧烈,Mn 流失量高;临高玄武岩富铁富锰,虽风化强烈,发育红土 Mn 残留量略高;邳州褐土风化弱,锰迁移富集量高。

表 3 三个气候带土壤剖面土壤风化指标

Table 3 Weathering indices of the soil profiles from the three climatic zones in eastern China

剖面号 Profiles	样品类型 Samples	风化指标 Weathering indices			
		Ba	Sa	Saf	MnO/Fe ₂ O ₃
P-PZ	淋溶褐土 ^①	1.31	5.95	3.46	0.128
	第四纪红色黏土均质红土层 ^②	0.29	6.75	5.48	0.025
P-JH	第四纪红色黏土网纹红土层 ^③	0.34	6.97	5.03	0.006
	玄武岩红土 ^④	0.20	5.08	4.01	0.034

注: Ba, 土壤风化淋溶系数; Sa, 硅铝率; Saf, 硅铁铝率; MnO/Fe₂O₃, 锰铁比。Note: Ba, soil weathering leaching coefficient; Sa, silica-alumina ratio (or silicon-aluminum ratio); Saf, silica-iron-alumina ratio (or silicon-iron-aluminum ratio); MnO/Fe₂O₃, manganese-iron ratio. ① Eluviated cinnamon soil; ② Uniform red clay of the Quaternary red clay; ③ Reticulate red clay of the Quaternary red clay; ④ Basaltic red soil.

2.4 不同气候带铁锰结核地球化学特征

三个不同气候带铁锰结核均表现为富 Fe 和 Mn、贫 Si 的特征,其常量元素组成与周围土壤基质存在显著差异(表 2)。P-PZ 剖面铁锰结核 Fe₂O₃ 富集约 2 倍,MnO 富集强度最高(5 倍),而 SiO₂ 显著减少(70%);P-JH 剖面结核 Fe₂O₃ 富集约 1.9 倍,MnO 富集强度最高(12.8 倍),SiO₂ 和 Al₂O₃ 含量很低(95%和 87%);P-LG2 结核 Fe₂O₃ (4.2 倍)、Al₂O₃ (52%) 和 SiO₂ (81%) 与土壤基质也有显著差异,MnO 差异不显著。临高铁锰结核 Fe₂O₃ 的含量高达 353.7 mg·g⁻¹,分别为邳州和金华的 1.4 倍和 2.3 倍。

不同气候带铁锰结核元素地球化学特性存在显著差异(图 2)。暖温带邳州土壤铁锰结核有富钙、

富镁特性。该区域地下水钙质丰富，铁锰结核常与钙结核胶结在一起^[22]。热带临高玄武岩风化形成的铁锰结核因受母岩影响，富铁特性更加显著，其 Fe_2O_3 含量分别为邳州和金华铁锰结核的 2.0 倍和 6.0 倍。亚热带金华第四纪红色黏土呈强酸性，水分活动剧烈，铁锰淋失量较大，使得其铁锰结核不断溶解，红土混杂成分较高，铁锰含量低，硅质含量高。

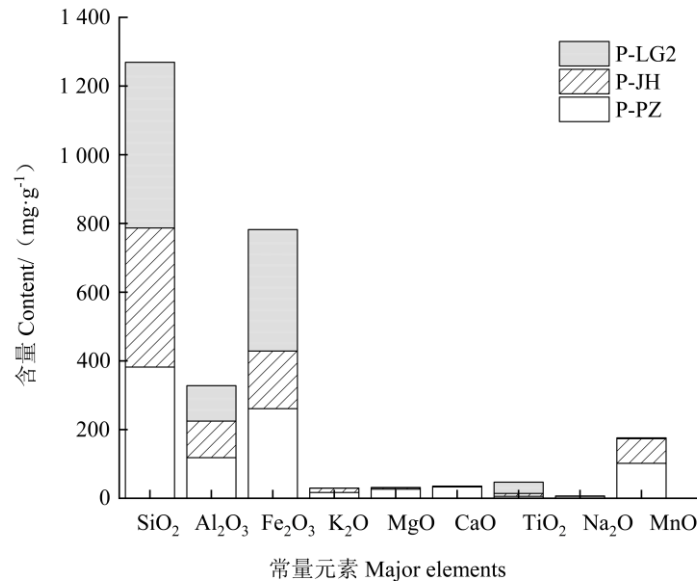


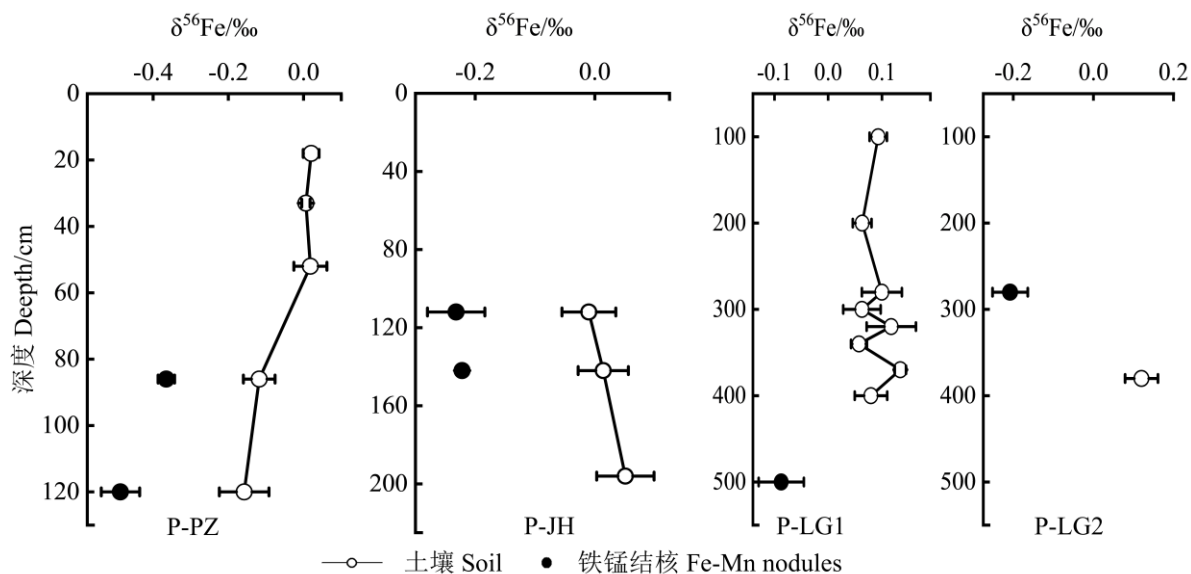
图 2 三个气候带土壤剖面 (P-PZ、P-JH 和 P-LG2) 铁锰结核常量元素含量比较

Fig. 2 Comparison of major element contents in the ferromanganese nodules in the soil profiles P-PZ, P-JH, and P-LG2, from the three different climatic zones in eastern China

2.5 不同气候带铁锰结核的铁同位素组成特征

岩石铁同位素组成与岩石形成的环境密切相关。在自然环境下，岩石 $\delta^{56}\text{Fe}$ 的变幅为-3.5‰至 1.5‰^[23]。陆壳火成岩铁同位素比例 ($^{56}\text{Fe}/^{54}\text{Fe}$) 的变化幅度很窄 ($\pm 0.05\%$)。因此，设定其 $\delta^{56}\text{Fe}$ 为基准值 (0‰)^[23]。本研究三种不同气候带的母质成因、性状和物质来源有很大差异，但三个不同气候带不同母质发育的红土 (或褐土)，铁同位素组成较相近， $\delta^{56}\text{Fe}$ 值变化范围介于 0.006‰~0.100‰，接近基准值，无明显的铁同位素分馏现象 (图 3)，与前人研究结果^[24]相似。

与土壤原样不同，本研究三个气候带 3 个典型剖面以及同区域其他剖面收集的铁锰结核， $\delta^{56}\text{Fe}$ 值无一例外为负值，均显著富集轻铁。进一步比较土壤原样、铁锰结核和去铁锰结核土壤样品的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值，可以发现铁锰结核 $\delta^{56}\text{Fe}$ 均为负值，去掉铁锰结核的土样 $\delta^{56}\text{Fe}$ 均为正值。暖温带邳州淋溶褐土剖面铁锰结核 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为-0.426‰，亚热带金华第四纪红黏土剖面铁锰结核 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为-0.227‰，热带地区临高玄武岩红土剖面铁锰结核 $\delta^{56}\text{Fe}$ 平均值为-0.148‰ (图 3)。



注: P-LG1 为临高玄武岩发育 1 号红土剖面。Note: P-LG1 represents the No. 1 lateritic profile developed from basalt in Lingao, Hainan Province.

图 3 不同气候带土壤剖面 (P-PZ、P-JH、P-LG1 和 P-LG2) 土壤与铁锰结核铁同位素组成垂向分布
Fig. 3 Vertical distribution of iron isotopic compositions of the soils and ferromanganese nodules in the soil profiles P-PZ, P-JH, P-LG1, and P-LG2, from the three different climatic zones in eastern China

3 讨论

3.1 气候带变化对风化成土作用的影响

从暖温带至亚热带再到热带, 红土 (或褐土) Fe_d 和 Fe_d/Fe_t 不断增加 (表 1)。表明随着气候带变化, 地表水热条件增加, 风化和成土作用显著增强。海南玄武岩红土 Fe_d 含量分别为邳州淋溶褐土和金华第四纪红色黏土的 5.1 倍和 3.0 倍, 除了热带强风化条件, 还与基性岩高铁含量有关。海南玄武岩红土 Fe_d/Fe_t 平均达 0.60, 分别为邳州淋溶褐土和金华第四纪红色黏土的 3.2 倍和 1.5 倍, 也表明热带强烈水热条件依然是影响强风化成土过程的主导因素。

P-PZ 剖面淋溶褐土的 Fe_o/Fe_d 平均达 0.15, 但 P-JH 第四纪红色黏土和 P-LG2 玄武岩红土平均仅有 0.05 (表 1)。邳州淋溶褐土铁晶化率明显偏低 (表 1), 表明其在现代成土过程中依然存在铁的还原溶解、淋溶和淀积; P-JH 和 P-LG2 剖面红土氧化铁晶化率极高 (表 1), 表明铁质的淋溶和淀积以及大量铁锰结核的形成, 多为古成土过程。这种强烈的岩石风化和大量铁锰结核的形成过程, 在现代成土作用中已经终止^[25]。但是, 各剖面铁锰结核的 Fe_o 和 Fe_o/Fe_d 均高于同剖面土壤基质 (表 1), 说明铁锰结核在形成时经历了反复的溶解-沉淀过程, 其形成年龄要年轻于同层次的土壤。

自暖温带至亚热带再到热带, 红土 (或褐土) Ba 值显著降低, 并且临高玄武岩红土 Ba 值远低于邳州淋溶褐土 (表 3)。这表明随着气候带南移, 水热条件增强, 成土作用增强, 土壤矿物分解更彻底, 盐基淋失更充分, 铁铝氧化物相对富集更明显。Sa 和 Saf 值在同一剖面不同层次变化较显著 (表 3), 可反映脱硅富铁铝化强度变化。但因受母质和铁锰结核的干扰, 不同区域红土 (或褐土) Sa 和 Saf 值可比性较差。

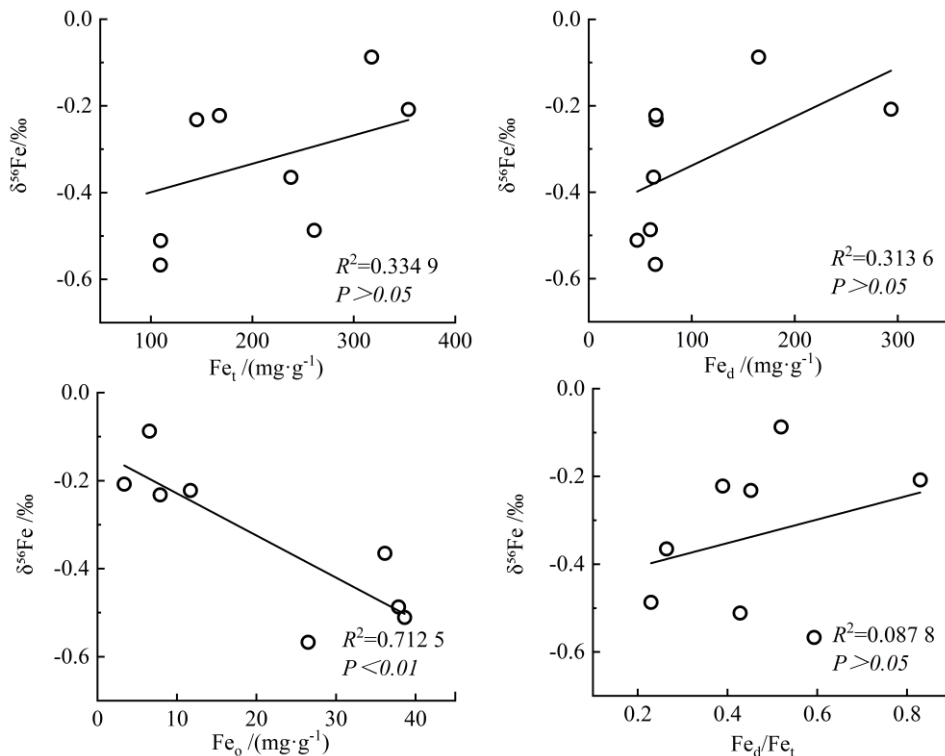
3.2 铁锰结核铁同位素分馏的机理及土壤发生指示意义

在热带、亚热带地区, 水热丰沛, 风化成土作用十分强烈^[24]。但是, 红土和红色风化壳形成于地表好氧环境, 铁质溶解度很低, 且多原位就地再淀积^[26]。因此, 即使遭受强烈的化学风化, 并未

导致铁同位素的显著分馏。

在风化成土过程中,原生矿物大量溶蚀,质量较轻的(Fe^{2+})铁同位素会优先溶解释放至土壤溶液中,留下较重铁残留在硅酸盐矿物内^[26]。溶解轻铁同位素(Fe^{2+})随水流动,遇到氧化环境,发生再淀积,形成氢氧化铁(Fe^{3+}),再进一步转化为各类次生氧化铁矿物(赤铁矿、针铁矿等)。在还原条件下产生的、富含轻铁同位素的 Fe^{2+} 是溶解态的,可随地下水或土壤溶液流动扩散,在土壤剖面中迁移;遇到氧化条件时,轻铁同位素(Fe^{2+})迅速氧化(Fe^{3+}),并与锰氧化物、土壤有机质、黏土矿物等共同沉淀,不断形成铁锰结核。在周期性干湿交替土壤环境中,经过一系列交替发生的还原-溶解-氧化-再沉淀过程,次生铁锰氧化物不断与土壤物质发生聚集,形成铁锰新生体^[8]。所以,铁锰结核的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值低于陆壳火成岩基准值,而未受铁锰结核新生体直接影响的土壤 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值依然接近陆壳火成岩基准值(图3)。

不同气候带不同母质发育的红土(或褐土), $\delta^{56}\text{Fe}$ 值差异不显著,均接近基准值。但是,不同气候带土壤剖面形成的铁锰结核, $\delta^{56}\text{Fe}$ 值却有较大差异,暖温带半湿润邳州剖面的铁锰结核更轻(图3)。在土壤淋溶作用较强的地区,铁的迁移和再淀积过程更为活跃,导致铁锰结核中铁同位素组成与干旱地区有显著差异^[10]。三个气候带不同土壤剖面形成的铁锰结核 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值虽与 Fe_o 呈显著相关($P < 0.01$),但与 Fe_t 、 Fe_d 含量之间不存在显著相关性($P > 0.05$)(图4)。 Fe_o 组分为弱酸溶性,铁同位素最轻,这表明铁锰结核的 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值并不取决于聚积的氧化铁总量,而是轻铁所占的比例。暖温带半湿润区域,土壤呈微碱性,风化成土作用相对较弱,铁的溶出量少,可能轻铁比例高,因此聚积的铁锰结核更加轻。而在热带、亚热带地区,水热丰沛,风化强烈,原生矿物分解强,铁溶出量高,部分轻铁可能已淋出土体,流入海洋。这使得铁锰结核轻铁所占比例低,铁同位素不如前者轻。



注: R^2 , 相关系数; P , 显著性水平。Note: R^2 , coefficient of correlation; P , significance level.

图4 不同气候带典型铁锰结核 $\delta^{56}\text{Fe}$ 值与各形态铁的相关关系

Fig. 4 Correlations between $\delta^{56}\text{Fe}$ value and content of various Fe chemical phases in the ferromanganese nodules from the different climatic zones in eastern China

此外,暖温带气候相对温和,铁锰结核较纯,包含的再淀积轻铁成分较高,也是铁锰结核铁更轻的一个原因。热带、亚热带水热活动剧烈,铁锰结核中土壤基质成分较高,也是再淀积轻铁比例

降低的一个原因。

4 结论

自暖温带至亚热带再到热带地区,土壤类型由淋溶褐土演变为砖红壤,风化成土作用显著增强。土壤剖面铁锰结核元素地球化学特征受控于气候因素,又与母质有密切关联。热带玄武岩红土剖面铁锰结核 Fe_t 和 Fe_d 含量分别为邳州淋溶褐土铁锰结核的 1.4 倍和 4.8 倍,为金华第四纪红色黏土铁锰结核的 2.3 倍和 4.5 倍。不同气候带、不同母质发育的土壤, $\delta^{56}Fe$ 值十分相近,变幅为 0.018‰~0.120‰,均接近陆壳火成岩基准值。地表好氧环境下风化成土作用仅发生 $\delta^{56}Fe$ 值的轻微变化,并未导致铁同位素组成的显著分馏。但是,三个气候带形成的铁锰结核 $\delta^{56}Fe$ 均为负值,显著低于陆壳火成岩基准值。土壤铁锰结核是溶解轻铁 (Fe^{2+})、遇氧化环境的再沉积,显著富集轻铁同位素。不同气候带土壤形成的铁锰结核 $\delta^{56}Fe$ 具有显著差异。 $\delta^{56}Fe$ 自热带(-0.148‰)至亚热带(-0.227‰)再到暖温带(-0.426‰)逐渐变小,铁同位素有明显变轻趋势。暖温带风化成土较弱,铁溶出量少,铁同位素较轻,再淀积的铁锰结核也较轻;而热带、亚热带地区过分强烈的水热环境,部分轻铁(Fe^{2+})淋失,流入海洋,使得淀积于铁锰结核的轻铁比例降低。

参考文献(References)

- [1] Fischel M H H, Clarke C E, Sparks D L. Synchrotron resolved microscale and bulk mineralogy in manganese-rich soils and associated pedogenic concretions[J]. *Geoderma*, 2023, 430: 116305.
- [2] Timofeeva Y O, Karabtsov A A, Burdukovskii M L, et al. Iron-manganese nodules in soils of natural landscapes in the south of the Russian far east[J]. *Eurasian Soil Science*, 2025, 58(1): 13.
- [3] Huang L M. Pedogenic ferromanganese nodules and their impacts on nutrient cycles and heavy metal sequestration[J]. *Earth-Science Reviews*, 2022, 232: 104147.
- [4] Wang Y, Huang L M. Research progress on the microstructure and constituents of Fe-Mn nodules in soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2023, 60(2): 317-331. [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.]
- [5] 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.
- [6] Sipos P, Kovács I, Balázs R, et al. Micro-analytical study of the distribution of iron phases in ferromanganese nodules[J]. *Geoderma*, 2022, 405: 115445.
- [7] Suzumeji R, Otake T, Yamauchi D, et al. Primary Fe isotope signatures record oxidative precipitation in 3.2 Ga ferruginous siliciclastic sedimentary rocks deposited in a shallow ocean environment[J]. *Precambrian Research*, 2024, 413: 107574.
- [8] Wu B, Amelung W, Xing Y, et al. Iron cycling and isotope fractionation in terrestrial ecosystems[J]. *Earth-Science Reviews*, 2019, 190: 323-352.
- [9] Rabin S, Blanchard M, Pinilla C, et al. First-principles calculation of iron and silicon isotope fractionation between Fe-bearing minerals at magmatic temperatures: The importance of second atomic neighbors[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 304: 101-118.
- [10] Sipos P, Kovács I, Barna G, et al. Iron isotope fractionation during the formation of ferromanganese nodules under different conditions of hydromorphism[J]. *Geoderma*, 2023, 430: 116286.
- [11] Zhang M Y, Yin W, Wang Y, et al. Research progress on the environmental behavior of heavy metals in soil tracing by stable isotopes[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(5): 1215-1227. [张妙月, 尹威, 王毅, 等. 稳定同位素示踪土壤中重金属环境行为的研究进展[J]. *土壤学报*, 2022, 59(5): 1215-1227.]
- [12] Li J W, Ye W, Zhang G L, et al. Grain size evidence of multiple origins of red clays in the Jinhua-Quzhou Basin, South China[J]. *Pedosphere*, 2013, 23(5): 686-695.
- [13] Zhang G L, Gong Z T. Soil survey laboratory methods[M]. Beijing: Science Press, 2012. [张甘霖, 龚子同. 土壤调查实验室分析方法

- [M]. 北京: 科学出版社, 2012.]
- [14] Poitrasson F, Freydier R. Heavy iron isotope composition of granites determined by high resolution MC-ICP-MS[J]. *Chemical Geology*, 2005, 222(1/2): 132-147.
- [15] Craddock P R, Dauphas N. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2011, 35(1): 101-123.
- [16] Cheng J, Yang C Z, Zhang L, et al. The competitive effects of crop straw return and nitrogen fertilization on soil acidification[J]. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2025, 388: 109638.
- [17] Lopez B R, Bacilio M. Weathering and soil formation in hot, dry environments mediated by plant-microbe interactions[J]. *Biology and Fertility of Soils*, 2020, 56(4): 447-459.
- [18] Xing D C, Chen J, Bao H P, et al. The effects of iron oxide phases distribution on aggregate stability of ferrisol along a subtropical slope derived from granite[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2022, 59(4): 975-986. [邢邓春, 陈静, 鲍海鹏, 等. 亚热带花岗岩坡地富铁土铁氧化物相分配对团聚体稳定性的影响[J]. *土壤学报*, 2022, 59(4): 975-986.]
- [19] Liu J Q, Ren Z Y, Nichols A R L, et al. Petrogenesis of Late Cenozoic basalts from North Hainan Island: Constraints from melt inclusions and their host olivines[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 152: 89-121.
- [20] Heidari A, Osat M, Konyushkova M. Geochemical indices as efficient tools for assessing the soil weathering status in relation to soil taxonomic classes[J]. *Catena*, 2022, 208: 105716.
- [21] Hu X F, Wei J, Du Y, et al. Regional distribution of the Quaternary Red Clay with aeolian dust characteristics in subtropical China and its paleoclimatic implications[J]. *Geoderma*, 2010, 159(3/4): 317-334.
- [22] Zha L S, Wu K N, Li L, et al. The cultivation obstacle factors of lime concretion black soil genuses in Henan[J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2015, 46(2): 280-286. [查理思, 吴克宁, 李玲, 等. 河南省砂姜黑土土属的耕作障碍因素研究[J]. *土壤通报*, 2015, 46(2): 280-286.]
- [23] Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, et al. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. *Chemical Geology*, 2003, 195(1/2/3/4): 87-117.
- [24] Hu X F, Zhao J L, Zhang P F, et al. Fe isotopic composition of the Quaternary Red Clay in subtropical Southeast China: Redoxic Fe mobility and its paleoenvironmental implications[J]. *Chemical Geology*, 2019, 524: 356-367.
- [25] Huang L M, Wang Y, Shao M A. Micromorphology, mineralogy, and geochemistry of ferromanganese nodules in tropical soils and their impacts on heavy metal sequestration[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 383: 135498.
- [26] Schuth S, Mansfeldt T. Iron isotope composition of aqueous phases of a lowland environment[J]. *Environmental Chemistry*, 2016, 13(1): 89-101.

(责任编辑: 陈荣府)