DOI: 10.11766/trxb202009170519

邢邓春,陈静,鲍海鹏,龙晓泳.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. XING Dengchun, CHEN Jing, BAO Haipeng, LONG Xiaoyong. 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.

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^{*}

邢邓春,陈静,鲍海鹏,龙晓泳*

(西南大学地理科学学院,重庆 400715)

摘 要:铁氧化物是环境敏感矿物,也是土壤团聚体的重要胶结物。自然铁氧化物相存在多尺度分异现象,可能影响团聚体的形成与稳定。本文以闽中丘陵区花岗岩坡地上发育的富铁土序列为研究对象,通过湿筛法和吸管法分离团聚体;运用土壤化学和漫反射光谱(Diffuse reflectance spectroscopy, DRS)方法测定了全铁(Fe_t)、游离铁(Fe_d)、无定形铁(Fe_o)、赤铁矿(Hm)和针铁矿(Gt)含量,并系统探讨了坡地、剖面和团聚体尺度铁氧化物相分异特征及其对团聚体稳定性的影响。研究表明,坡地尺度上,沿坡面向下,全样 Fe_d与游离度(Fe_d/Fe_t)减小,Fe_o与活化度(Fe_o/Fe_d)增加,Hm 与Hm/(Hm+Gt)明显降低,Gt变化不明显;剖面尺度上,上层土壤的Fe_d、Gt多高于下部,Fe_o和 Hm 则多低于下部;团聚体尺度上,Fe_d、Fe_o和 Gt 趋向微团聚体中富集,Hm 在微团聚体和大团聚体中含量相当,Hm/(Hm+Gt)则随粒级增长而增大。坡地土壤团聚体粒级组成以微团聚体为主,但团聚体稳定性由> 0.25 mm 大团聚体主导。Fe_o、Fe_o/Fe_d和 Hm (Hm/(Hm+Gt))分别与 0.5~0.25 mm、1~0.5 mm 和 2~1 mm 大团聚体显著正相关。不同尺度上铁氧化物存在明显分异,其中坡地尺度铁氧化物相的强烈分配导致 Hm 和 Fe_o分别在坡顶和坡底相对富集,使得坡地两端团聚体稳定性高于坡中过渡区。 关键词:坡地;富铁土;铁氧化物;土壤团聚体;花岗岩

中图分类号: S153.6 文献标志码: A

The Effects of Iron Oxide Phases Distribution on Aggregate Stability of Ferrisol Along a Subtropical Slope Derived from Granite

XING Dengchun, CHEN Jing, BAO Haipeng, LONG Xiaoyong[†]

(School of Geographical Sciences, Southwest University, Chongqing 400715, China)

Abstract: [Objective] Iron oxides are sensitive to the pedogenic environment and an important cement of soil aggregates. The differentiation of iron oxide phases occurs at multiple scales in natural systems, which may affect the formation and stability of soil aggregates. This study aimed to explore the differentiation of iron phases, including total iron (Fe_t), free Fe-oxide (Fe_d), amorphous Fe-oxide (Fe_o), hematite (Hm), and goethite (Gt) at the hillslope, profile and aggregate scales and evaluate their

^{*} 国家自然科学基金项目(41877369)和重庆市自然科学基金项目(cstc2018jcyjAX0456)资助 Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 41877369) and the Natural Science Foundation of Chongqing (No. cstc2018jcyjAX0456)

 ^{*} 通讯作者 Corresponding author, E-mail: longxy@126.com
 作者简介: 邢邓春(1995—), 男, 重庆酉阳人, 硕士研究生, 主要从事表生铁氧化物与团聚体关系研究。E-mail: xingdc213@163.com
 收稿日期: 2020-09-17; 收到修改稿日期: 2021-05-13; 网络首发日期(www.cnki.net): 2021-07-06

effects on the stability of soil aggregates. [Method] A topo-sequence of Ferrisol, derived from granite in the hilly area of central Fujian Province, was fractionated into aggregates using wet-sieving and pipette methods. Fe_d and Fe_o in bulk soils and different aggregates were extracted with the citrate-bicarbonate-dithionite (CBD) solution and the acid ammonium oxalate (AAO) solution, respectively. Diffuse reflectance spectroscopy (DRS) was applied to determine Hm and Gt content. The percentage of water-stable aggregate (WSA) and the mean weight diameter (MWD) were evaluated. [Result] At the hillslope scale, the Fe_d and Fe_d/Fe_t in bulk soils decreased, while the Fe_o and Fe_o/Fe_d increased downslope. Meanwhile, the Hm and Hm/ (Hm+Gt) significantly declined, while the Gt kept a little variation downslope. At the profile scale, the upper layers generally possessed higher contents of Fe_d and Gt, as well as lower levels of Fe_o and Hm in contrast to the deeper layers. At the aggregates, while Hm/ (Hm+Gt) increased with the aggregate size. Micro-aggregates were the main components, but the >0.25 mm macro-aggregates dominated the aggregate stability along the hillslope. The WSA of 0.5–0.25 mm and 1–0.5 mm aggregates were significantly positively correlated with Fe_o and Fe_o/Fe_d respectively, and the WSA of 2–1 mm macro-aggregate was significantly positively correlated with the Hm and Hm/ (Hm+Gt). [Conclusion] The iron oxides demonstrated significant differentiation from hillslope scale to aggregate scale. The soil aggregate stability in the top-slope and bottom-slope profiles were higher than those in the transitional profiles due to the upslope enrichment of Hm and downslope enrichment of Fe_o along the hillslope.

Key words: Hillslope; Ferrisol; Fe oxides; Soil aggregate; Granite

土壤铁氧化物是环境敏感矿物,主要包括红色的 赤铁矿(Hm,α-Fe₂O₃)、黄色的针铁矿(Gt,α-FeOOH) 以及少量无定形铁(Fe_o)等矿物相。通常,赤铁矿 形成于相对干热、季节性强和排水状况好的环境,针 铁矿形成于相对冷湿和排水状况差的环境^[1-2]。全球 尺度上,赤铁矿常富集于低纬高温地区,针铁矿富集 于高纬寒冷地区;区域尺度上,赤铁矿富集于平原干 热地区,针铁矿则富集于山地冷湿地区^[2],以我国南 方亚热带地区"山地黄壤-平原红壤"最为典型^[3]。 坡地尺度上,地形导致的水分再分配也常出现坡顶赤 铁矿富集,坡底针铁矿富集的现象^[4-6]。

铁氧化物也是土壤团聚体的重要胶结物。我国 南方富铁土与铁铝土中,由于有机质矿化分解快, 铁氧化物等无机胶结剂主导着土壤团聚体的形成和 稳定性^[7]。研究发现,富铁的土壤去铁后大团聚体 分散为微团聚体^[8],而向土壤中添加纳米赤铁矿颗 粒可增加大团聚体(>0.25 mm)含量^[9]。热带土壤 中,大多数黏粒级(<2 μm)颗粒能被赤铁矿和针 铁矿混合团聚成5~300 μm 粒级^[1]。胡国成和章明 奎^[10]也发现玄武岩发育的铁铝土、红紫色砂页岩发 育的新成土中粗颗粒组分常以赤铁矿胶结高岭石/ 蒙脱石的团聚体形式存在。与此同时,无定形铁具 有较晶质铁更大的比表面积和化学活性,对团聚体 形成及稳定的贡献较晶质铁强^[11-12]。

花岗岩是构成地球陆壳的主要岩石类型, 抗风

化能力强。我国东南丘陵地区是世界重要的花岗岩 连续分布区。该区坡地尺度残积土壤的形成过程, 常伴随着铁氧化物矿物相的明显转变,形成坡顶红-坡底黄的富铁土地形序列^[3]。本文选取闽中丘陵区 典型花岗岩坡地上不同坡位的富铁土序列剖面,分 析坡地上铁氧化物相不同尺度的空间分配及其与团 聚体粒级分布的关系,旨在进一步明确热带亚热带 坡地土壤团聚体空间分布特点与稳定机制。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与样品采集

研究区为我国东南丘陵地区的闽中大山带,母 岩为富含石英和钾长石的燕山期花岗岩^[13]。该区为 亚热带季风气候,年均气温 17~21℃,年降水量 约1400~2000 mm,位于红壤和黄壤转化的阈值 转化区^[14],不同地形尺度上广泛可见红壤-黄壤分 异现象。

采样坡地位于闽中大山带博平岭南坡中段 (24°37′15″N,117°05′53″E),该坡地因道路建设而 形成出露完整的纵切面,坡长 30 m,坡高 5 m,坡 度约 9°,坡向朝东。植被主要为马尾松、杉木、毛 竹等。土壤颜色从坡顶剖面 2.3YR~3.3YR 逐渐过 渡至坡底剖面的 6.8YR~7.5YR,发生了明显的黄化 过程。本研究从坡顶至坡底,水平距离每隔 10 m设 置1个调查采样土壤剖面,合计4个剖面(FJ10、 FJ11、FJ12 与FJ13)。该坡地植被覆盖良好、有机 质普遍表聚(图1),剖面土壤颜色向下逐渐过渡, 暗示坡地水土流失少,坡位物理迁移弱,铁氧化物 的分异主要因坡地尺度的水分分异主导。为保证样 品信息深度上的可比性,结合土壤颜色分异,每个 剖面按A(0~20 cm)、B(20~40 cm)、BC(60~ 80 cm)和C(120~140 cm)4个相同深度层位进行 采样分析,上述层次划分基本对应于相应土壤发生 层。坡地土壤类型为发生分类上的红壤^[13],根据土 壤物化性质(表1、图2)各剖面均有低活性富铁层, 对应系统分类的富铁土^[15]。

1.2 样品分析

土壤样品风干后过 2 mm 筛。土壤颜色采用孟 赛尔颜色系统确定, pH 通过水土比 2.5:1 的土壤 溶液测定^[16], 土壤阳离子交换量(CEC)采用乙酸 铵法测定^[16], 有机碳(SOC)通过 Costech ECS 4024 CHNSO 元素分析仪测定; 机械组成采用 Mastersizer



图 1 花岗岩坡地采样点及土壤剖面 Fig. 1 Sampling sites and soil profiles along the slope derived from granite

表1 土壤基本理化性质

Table 1	The basic physical	and chemical	properties	of bulk soils
---------	--------------------	--------------	------------	---------------

坡位/样号 Position/sample	深度 Depth/cm	颜色(干) Color(Dry)	рН	$CEC \ / \ (\ cmol \cdot kg^{-l} \)$	有机碳 SOC	黏粒 Clay ——/(g·kg	粉粒 Silt g ⁻¹) ——	砂粒 Sand	化学蚀变指数 CIA
坡顶	0~20	3.3YR6/7	4.08	4.48	1.2	114.6	468.9	416.5	98.50
Top-slope	20~40	3.3YR6/7	4.08	5.04	1.1	141.2	569.5	289.3	97.57
(FJ10)	60~80	2.8YR6/7	4.26	5.29	0.7	68.2	343.3	588.4	97.64
	120~140	2.3YR6/7	4.12	5.38	0.6	85.8	389.7	524.5	97.36
坡中上	0~20	4.0YR6/8	4.27	4.79	2.2	124.6	456.7	418.7	97.99
Up-middle	20~40	3.7YR6/8	4.13	4.88	1.7	110.1	519.5	370.4	97.42
(FJ11)	60~80	3.1YR6/7	4.17	4.49	1.6	120.2	490.0	389.8	97.41
	$120 \sim 140$	3.5YR6/7	4.14	4.79	0.9	131.5	542.7	325.8	97.12
坡中下	0~20	5.7YR6/7	4.22	5.64	4.1	160.7	537.5	301.8	97.27
Down-middle	20~40	5.4YR6/8	4.19	5.64	2.5	149.5	567.0	283.5	96.95
(FJ12)	60~80	5.0YR6/8	4.25	5.49	1.7	98.4	530.5	371.1	96.68
	$120 \sim 140$	5.6YR6/8	4.26	5.18	1.1	99.2	480.3	420.5	95.66
坡底	0~20	7.3YR6/6	4.21	4.34	7.0	219.6	565.1	215.3	96.47
Bottom-slope	20~40	7.3YR6/7	4.20	4.69	4.8	129.4	582.8	287.8	95.37
(FJ13)	60~80	7.5YR7/7	4.25	5.49	2.5	121.2	469.3	409.5	94.58
	120~140	6.8YR6/7	4.24	5.78	1.6	103.5	512.2	384.3	93.80

2000 激光粒度仪测定,粒级划分采用国际制(黏 粒<0.002 mm,粉粒0.002~0.02 mm,砂粒0.02~ 2 mm)。化学元素分析通过 PANalytical-PW2424 X 射线荧光光谱仪(XRF)测定,化学蚀变指数 (Chemical index of alteration, CIA)由[Al₂O₃/ (Al₂O₃ + CaO^{*} + Na₂O + K₂O)]×100计算得到^[17]。 各剖面基本理化性质见表1。

1.3 土壤铁氧化物测定

原生含铁矿物通常是土壤中的优先风化矿物^[1], Fe_d/Fe_t反映次生成壤铁氧化物中铁与土壤中全铁的 比值,常用以表征土壤风化程度,而Fe_o/Fe_d体现了 成壤铁氧化物中非晶质组分的比例,通常与风化阶 段和有机质配体环境等因素有关^[16]。全铁(Fe_t)通 过 XRF 测定的 Fe₂O₃%换算得到。游离铁(Fe_d)和 无定形铁(Fe_o)分别采用柠檬酸钠-重碳酸钠-连二亚 硫酸钠(CBD)溶液和酸性草酸铵(AAO)溶液提 取一分光光度法测定^[16]。CBD 去铁样品混合研磨后 作为赤铁矿(Hm)和针铁矿(Gt)光谱定量的基底。

Hm/(Hm+Gt)反映了成壤铁氧化物结晶相中 Hm的相对比例,常被用来反映气候干热/冷湿状况, 也被用来表征土壤的相对湿度;Hm/(Hm+Gt)愈 大,成壤环境愈干燥^[2]。土壤铁氧化物矿物相采用 漫反射光谱法测定,主要原理是基于Hm对土壤红 度的决定性影响^[18-19]。具体操作步骤^[19]如下:将去 铁基底与已知含量的合成Hm土样混合研磨至200 目,均匀涂抹至25×75mm玻片上,风干后用 Perkin-Elmer Lambda 900分光光度计测定可见光波 段(400~700 nm)的漫反射光谱,波长间隔为2 nm; 通过样品在红光波段(630~700 nm)与可见光波段 平均反射率的比值计算出红度指数(Redness),获 得Hm定量的原始工作曲线;并配置代表性Hm与 Gt共同混合样品,校正工作曲线,得到Hm的定量 方程(式(1)),其单位表示为g·kg⁻¹。

$$Hm = 8 \times 10^{-5} \times e^{28.277 \times \text{Redness}}$$
 (1)

本研究采取 Hm 的标准为 Pfizer R1599 Red, Gt 标准为 Hoover Color Corporation Synox HY610 Yellow,该标准矿物粒级均为纳米级,接近自然土 壤铁氧化物的粒级^[19-20]。因为 Hm 的致色效应远高 于 Gt,故 Gt 的含量通过间接估算^[19]。Torrent 等^[21] 认为如果不考虑极少数磁性铁氧化物和 Fe_o含量的 影响, Fe_d 中铁主要源于 Hm 和 Gt, 可按照 Fe₂O₃ 和 FeOOH 分子式计量铁氧化物的含量。本文中的计 算考虑了 Fe_o 的贡献, 忽略了磁性矿物的贡献(磁 化率< $100 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$), 得到 Gt 的估算方程(式 (2)), 其单位表示为 g·kg⁻¹:

$$Gt = 1.59 \times (Fe_d - Fe_o - Hm/1.43)$$
 (2)

1.4 土壤团聚体分级

用干湿筛法^[22]分选出 2~1 mm、1~0.5 mm、 0.5~0.25 mm 和< 0.25 mm 水稳性团聚体;再取< 0.25 mm 微团聚体应用吸管法^[16]分选 0.25~0.02 mm、0.02~0.002 mm 和< 0.002 mm 微团聚体。后 计算< 0.002 mm(P1)、0.02~0.002 mm(P2)、0.25~ 0.02 mm(P3)、0.5~0.25 mm(P4)、1~0.5 mm(P5) 和 2~1 mm(P6) 共 6 个粒级团聚体的质量百分比 (WSA),分别记为 WSA< 0.002、WSA 0.02~0.002、 WSA0.25~0.02、WSA0.5~0.25、WSA1~0.5 和 WSA2~10最 后计算团聚体稳定性指标—平均重量直径(Mean weight diameter, MWD)^[22]:

$$MWD = \sum_{i=1}^{n} X_i \times WSA_i \qquad (3)$$

式中, \overline{X}_i 为第 *i* 个粒级团聚体的平均粒径, mm; WSA_{*i*} 为干湿筛法所得第 *i* 个粒级团聚体的百分质 量,%; *n* 为粒级数, *n* = 4。每个土样平行重复 2 次,并取平行混合样测定结果计算相关指标参数。

1.5 数据处理与统计分析

采用 Microsoft Excel 2010 和 IBM Statistics SPSS 20.0 软件进行数据处理与统计分析。

2 结 果

2.1 坡地土壤基本理化性质

由表 1 可知,所有样品 pH 介于 4.08~4.27 之 间,属于强酸性;全样 CEC 介于 4.34 cmol·kg⁻¹~5.78 cmol·kg⁻¹;化学蚀变指数 CIA 介于 93.8~98.5 之间, 属于极端化学风化阶段^[23],向坡顶和表土略有增大。 这说明该坡地经历了强烈的化学风化和盐基淋失过 程。沿坡向下 SOC 逐渐增加,且向深部土层逐渐减 少,但整体有机质含量较低,为 0.6~7.0 g·kg⁻¹。土 壤机械组成以粉粒为主,其中坡顶黏粒、粉粒少于 坡底,而砂粒多于坡底;同时黏粒、粉粒趋向土层 上部富集,下部砂粒集中。

2.2 坡地铁氧化物相分配特征

由图 2 可知, 土壤全样铁氧化物相在该坡地呈 现出明显的空间分异现象。坡地尺度上, 从坡顶到 坡底, 各层 Fe_d 平均含量从 32.3 g·kg⁻¹减少为 24.14 g·kg⁻¹, 上部土层(A、B层)下降最明显; Fe_o 平均 含量从 0.54 g·kg⁻¹波动增加至 0.71 g·kg⁻¹, Hm 则从 12.33 g·kg⁻¹快速减少至 2.98 g·kg⁻¹; Gt 变化趋势不 明显,在 37.11 g·kg⁻¹上下波动(±5.51 g·kg⁻¹)。同 时, Fe_d/Fe_t 、Hm/(Hm+Gt)趋于减小,而 Fe_o/Fe_d 、 Gt/(Hm+Gt)趋于增大。剖面尺度上,多数坡位 Fe_d 和 Gt 表现为上部土层(A、B层)大于下部土层(BC、 C 层), Fe_o 和 Hm 则是上部土层小于下部土层。同 样,其对应的比值参数也呈现出类似规律。

团聚体尺度上,如图 3 所示,Fe_d、Fe_o和 Gt 均 明显富集于微团聚体的 P1~P2 粒级,高于 P3 粒级 和大团聚体的 P4~P6 粒级,而 Hm 在微团聚体与大 团聚体中的含量相当甚至低于大团聚体。Fe_o/Fe_d呈 现出与 Fe_o类似的分异规律,而 Hm/(Hm+Gt)趋 向 P6 粒级增长。

2.3 坡地土壤团聚体分布特征

由图 4 可知,该坡地以微团聚体(P1~P3)居 多,占51.87%~87.0%,大团聚体(P4~P6)较少, 占13.0%~48.13%。坡地尺度上,P1 与 P2 粒级微 团聚体分别趋向坡底、坡中富集,P5 与 P6 粒级大 团聚体则向坡底和坡顶集中。剖面尺度上,P1、P2 粒级微团聚体多富集于上部土层(A、B层),P3 粒 级则多富集于下部土层(BC、C 层);P4、P5、P6 粒级大团聚体的最大含量则多出现在剖面顶部(A 层)或底部(C层)。同时,从坡顶到坡中下,大团 聚体含量 WSA>0.25 与平均重量直径 MWD 均趋于减 少,至坡底有所增加(图 5);剖面尺度上,两指标 在坡顶剖面上部土层与下部土层相当或略高,坡中 上和坡中下剖面分别下部和上部土层高,坡底又恢 复为上部比下部略高或相当的情况。



A (0~20 cm), B (20~40 cm), BC (60~80 cm), C (120~140 cm)。 注:下同。Note: The same below.

图 2 坡地土壤全样中铁氧化物相的分配 Fig. 2 Distributions of Fe-oxide phases in bulk soils along the slope



P1 (<0.002 mm), P2 (0.02~0.002 mm), P3 (0.25~0.02 mm), P4 (0.5~0.25 mm), P5 (1~0.5 mm), P6 (2~1 mm) 注: 矩形缺失表示该粒级团聚体缺样。Note: The missing rectangle indicates the shortage of aggregate samples.



2.4 土壤铁氧化物、有机质与团聚体的统计特征

为明确坡地尺度土壤铁氧化物和有机质分配 对团聚体分布及稳定性的影响,分析了不同粒级 团聚体含量与土壤全样、团聚体中铁氧化物相和 有机质的相关性(表2)。结果表明,全样中,P1 粒级含量(WSA_{<0.002})与Hm和Hm/(Hm+Gt) 呈显著负相关,P3粒级含量(WSA_{0.25~0.02})与Fe₀/ Fe_d呈显著负相关,P4和P5粒级含量(WSA_{0.5~0.25}、 WSA_{1~0.5})分别与 Fe_o和 Fe_o/Fe_d呈显著正相关。 同时, P6 粒级(WSA_{2~1})与 Fe_o呈显著负相关, 与 Hm 和 Hm/(Hm+Gt)呈显著正相关。就不同 粒级团聚体而言, P3 粒级含量与该粒级的 Fe_o/Fe_d 呈显著负相关,P6粒级含量与该粒级的 Hm 与 Hm/ (Hm+Gt)呈极显著正相关,与全样指标的关系一 致。同时,各粒级团聚体含量与全样和团聚体的 SOC 均无显著相关性,且 MWD 与 P1 和 P2 粒级





微团聚体含量呈显著负相关,与 P5 和 P6 粒级大团 聚体含量呈极显著正相关。这说明该坡地团聚体稳 定性主要与铁氧化物控制的大团聚体的形成有关。

3 讨 论

3.1 坡地铁氧化物相的多尺度分配机制

由表3可知,该坡地水分分异使得铁氧化物相在 坡地尺度、剖面尺度和团聚体尺度均出现分异现象, 整体分异性表现为团聚体尺度>坡地尺度>剖面尺 度,这可能与不同尺度下土壤水分含量及水势的空间 差异有关。与此同时,在同一尺度上,坡地尺度中 Gt < Fe_a < Fe_o < Hm, Fe_o/Fe_d和 Hm/(Hm+Gt)的分 异系数也达到了 34.0%和 46.7%; 剖面尺度中, Fe_d < Fe_o < Gt < Hm; 团聚体尺度中 Gt < Fe_d < Hm < Fe_o。 整体而言, Fe_d 与 Gt 的变异程度小于 Hm 与 Fe_o , 说 明土壤水分含量对 Fe_d 与 Gt 的影响要小于 Hm 与 Fe_{oo}



民日米刊	铁-碳指标 - Fe-C indices	土壤团聚体含量 WSA/%							
件而关型 Types		P1 (<0.002 mm)	P2 (0.02~0.002 mm)	P3 (0.25~0.02 mm)	P4 (0.5~0.25 mm)	P5 (1~0.5 mm)	P6 (2~1 mm)		
全样	有机碳 SOC	0.281	-0.085	-0.214	0.355	0.142	-0.125		
Bulk	游离铁 Fed	-0.192	0.082	0.358	-0.227	-0.406	0.000		
soils	游离度 Fe _d /Fe _t	-0.251	0.021	0.464	-0.343	-0.454	0.082		
	无定形铁 Fe。	0.234	0.089	-0.398	0.574*	0.404	-0.500^{*}		
	活化度 Fe _o /Fe _d	0.278	0.040	-0.509^{*}	0.423	0.501*	-0.235		
	赤铁矿 Hm	-0.483	-0.172	0.331	-0.236	-0.220	0.495		
	针铁矿 Gt	0.173	0.255	0.173	-0.087	-0.331	-0.430		
	Hm/ (Hm+Gt)	-0.502^{*}	-0.233	0.323	-0.214	-0.168	0.542*		
团聚体	有机碳 SOC	0.095	-0.091	0.030	0.362	0.111	-0.027		
Aggregates	游离铁 Fed	-0.136	0.084	0.459	-0.290	0.218	0.242		
	游离度 Fe _d /Fe _t	_	_	_	—	_	—		
	无定形铁 Fe。	-0.203	0.366	-0.044	-0.006	0.204	0.096		
	活化度 Fe _o /Fe _d	-0.234	0.198	-0.534*	0.196	-0.018	-0.034		
	赤铁矿 Hm	-0.331	-0.133	0.236	-0.382	-0.110	0.713**		
	针铁矿 Gt	0.070	0.185	0.461	-0.221	0.288	-0.107		
Hm/((Hm+Gt)		-0.288	-0.143	0.186	-0.307	-0.169	0.671**		
平均重	量直径 MWD	-0.506*	-0.521*	-0.266	0.090	0.680**	0.891**		

表 2 土壤不同粒级团聚体含量与全样、团聚体中铁氧化物及有机碳的相关性

注:(1)*和** 分别表示在 0.05 和 0.01 水平上显著相关;(2)"—"表示团聚体样品量不足, Fet未测。Note:(1)* and ** represent significance at the 0.05 and 0.01 level, respectively; (2) "-" means that the Fet in aggregates didn't be measured.

表 3 不同尺度土壤铁氧化物相的分异系数

Table 3	Multi-scale coefficient of variation of soil Fe-oxide phases (CV) /%						
尺度	游离铁	无定形铁	赤铁矿	针铁矿	活化度	Hm/	
Scales	Fe_d	Feo	Hm	Gt	Fe_o/Fe_d	(Hm+Gt)	
坡地尺度 Slope ⁽¹⁾	15.3	19.4	51.6	14.8	34.0	46.7	
剖面尺度 Profile ⁽²⁾	11.1	14.0	15.7	15.5	18.6	23.5	
团聚体尺度 Aggregate ⁽³⁾	34.2	47.3	39.9	33.8	25.1	36.3	

注:(1) 坡地尺度 CV 为坡地 16 个全样铁氧化物相的变异系数;(2) 剖面尺度 CV 为 4 个剖面的全样铁氧化物相 CV 的平均值; (3)团聚体尺度 CV 为 16 组团聚体间铁氧化物相 6 个粒级 CV 的平均值。 Note: (1) The CV at the slope scale is calculated from 16 bulk-soil Fe-oxide phases on the slope; (2) the CV at the profile scale is the mean CV of bulk-soil Fe-oxide phases of four profiles; (3) the CV at the aggregate scale is the mean of 6 fractions CV of Fe-oxide phases among 16 groups of aggregates.

坡地尺度上, Fed、Fed/Fet 变化规律与 CIA 基本 一致,显示了化学风化对于次生铁氧化物富集的控 制。降雨由坡顶流向坡底,使坡顶铁的游离富集过 程更为明显。Feo、Feo/Fed 沿坡面向下增加可能与 Fe。的高迁移性及坡底相对高的湿度、高有机质含量 有关。研究表明,高湿度/高水分活度环境中,有机 配体可与铁氧化物发生络合,抑制铁氧化物的老化 结晶^[1-2]。前人研究也发现,土壤和团聚体中有机质 含量与 Fe。含量具有良好的线性正相关关系^[24-25]。 与此同时, 土壤 Hm、Hm/(Hm+Gt)向坡底明显下 降反映了 Hm 绝对含量和相对比例的快速降低, 这 与土壤颜色向坡底的黄化对应。坡顶相对好的排水 状况使成壤环境相对干燥多变,易于 Hm 的形成; 坡底相对较差的排水状况使成壤环境相对湿润目稳 定,易于 Gt 的形成^[1-2]。沿坡面向下铁氧化物的水 化和活化现象普遍存在于热带亚热带的铁铝土和富 铁土坡地地区[4-5]。

剖面尺度上,上部土层 Fe_d、Fe_d/Fe_t 普遍较下部 高,同样与上部土层相对强的化学风化作用有关。 同时,由于淋溶迁移也使得上部土层 Fe_o 整体低于 下部土层^[26]。此外,多数坡位上部土层(A、B层) Hm 和 Hm/(Hm+Gt)小于下部土层,揭示出剖面 尺度 Hm、Gt 的分异现象,这与上部土层频繁地表 水干扰和高有机质含量致使 Hm 溶解,并重新结晶 为 Gt 有关^[27-29]。

团聚体尺度上,Fed和Feo均趋向<0.02mm微团 聚体中富集,与第四纪黏土沉积物发育的富铁土中 分异基本一致^[30]。更重要的是,本研究还发现了Hm 与 Gt 在团聚体中的分配过程。胡国成和章明奎^[10] 研究玄武岩发育的铁铝土以及红紫色砂页岩发育 的新成土时,发现赤铁矿含量随颗粒粒级增大而增 加。本研究中,Hm/(Hm+Gt)向大团聚体中增长 的同时,也呈现出随粒级增长富集程度增强的现象 (图 3f)。这种团聚体尺度铁氧化物活化及水化程度 的分异,反映了团聚体尺度土壤微环境差异和铁氧 化物自身的环境敏感性。Fe。是铁氧化物形成的先驱 矿物胶体,具有较高的化学活性,会转变为晶质铁 氧化物或吸附其他离子成为稳定配合物^[31]。原生含 铁硅酸盐水解早期形成的 Fe。粒径多介于溶质与胶 体之间,且细粒组分中通常富含有机配体,也会延 缓 Fe。的结晶^[2],从而导致无定形组分在细颗粒组分 中的聚集。同时,在一定水土势条件下,小粒级颗 粒具有更高的土壤持水量^[32],使得微团聚体水活度 大于大团聚体,造成微团聚体中 Gt 比例偏高;而 当成壤环境渐趋干燥至一定界限时,微团聚体内 Fe。会脱水形成 Hm^[33],以平衡团聚体内部水活度 的降低,造成微团聚体中 Hm 向<0.002 mm 粒级富 集(图 3d)。此外,土壤大团聚体以较大孔隙为主、 水分释放快^[32],利于 Hm 形成,从而导致 Hm/ (Hm+Gt)的增长(图 3f)。

3.2 坡地土壤铁氧化物相与有机质对团聚体稳定 性的影响

土壤铁氧化物和有机质是土壤团聚体主要的无 机和有机胶结物,对团聚体形成及稳定性具有重要 作用^[34-35]。研究坡地中土壤铁氧化物与团聚体稳定 性存在显著相关性,但不同铁氧化物相与不同粒级 团聚体间的关系差异明显,可能暗示坡地不同粒级 团聚体形成的主导机制差异。坡顶团聚体的高稳定 性与 Hm 富集, 以及 Hm/(Hm+Gt)向 P6 粒级大团 聚体增加导致 P6 粒级大团聚体集中有关。前人研究 证实,将纳米 Hm 颗粒添加到土壤中能提高>0.25 mm 大团聚体含量^[9]。对玄武岩发育的富铁土和红紫 色砂页岩发育的新成土的研究,发现随着土壤颗粒 粒级增大,赤铁矿 XRD 衍射峰逐渐增强,暗示了大 颗粒中 Hm 的富集^[10]。热带土壤的研究也发现 Hm 和 Gt 混合物能将大多数黏粒级 (<2 µm) 颗粒胶结 成 5~300 µm 粒级颗粒^[1]。从理论上而言, Hm 的形 成过程伴随着前驱无定形水铁矿的脱水过程,而Gt 则涉及水铁矿的溶解再结晶过程^[1],因此 Hm 相对 于 Gt 更易于促进土壤团聚体的胶结。与此同时, 虽 然坡底 Hm 与 Hm/(Hm+Gt) 相对较低,但 Fe。和 Fe_o/Fe_d比值明显增加(图 2b),促进了 P4、P5 粒级 大团聚体的形成,也呈现出较高的团聚体稳定性。 Fe。具有较晶质铁更大的比表面积和化学活性,对团 聚体形成及稳定也具有重要作用^[11-12]。Breuer 和 Schwertmann^[36]认为无定形水铁矿可以通过与硅相 互作用形成共价键(Si-O-Fe)粘结<0.063 mm 水分 散颗粒形成 0.063~2 mm 团聚体。王小红等^[11] 也 发现 Fe。与 >0.25 mm 水稳性团聚体呈极显著正相 关,较 Fed 更利于大团聚体形成。但赵友朋等^[37]发 现不同林地类型土壤中 Fed 对土壤团聚体 MWD 的 贡献率远大于 Fe。。整体而言, 该坡地 P5、P6 粒级 大团聚体与平均重量直径 MWD 显著正相关(表 3), 说明 P5 与 P6 粒级大团聚体是保障团聚体稳定性的 重要组分。坡顶 Hm 和坡底 Fe。的相对富集分别促进了 P6、P5 粒级大团聚体的形成,使得坡顶和坡底 MWD 值高于坡中过渡区。

与此同时,虽然坡地 SOC 含量呈现出向坡底和 表土富集的趋势,但含量≤7.0 g·kg⁻¹(表1),且 SOC 与各粒级团聚体含量、MWD 均无显著相关性(表 3), 表明该坡地土壤序列中, SOC 对土壤团聚体形成和 稳定性的影响不及铁氧化物。章明奎和何振立^[7]分 析了亚热带地区包括花岗岩在内的多母质土壤,发 现心土 SOC 含量 7.73 g·kg⁻¹, 与>0.25 mm 水稳性团 聚体含量和团聚体水稳定性系数相关性不显著,但 游离氧化铁与二者均呈显著正相关。Peng 等^[8]研究 第四纪红黏土,发现土壤"去铁(Fed)"处理后团 聚体 MWD 值低于"去 SOC(平均含量 7.31 g·kg⁻¹)" 处理所得 MWD 值,体现了铁氧化物对团聚体稳定 性更加突出的贡献。然而,陈山^[38]研究第四纪红土 母质发育的红壤,发现全样 SOC(平均含量 15.54 g·kg⁻¹~34.16 g·kg⁻¹) 与>5 mm 和>0.25 mm 水稳性 大团聚体均呈显著正相关,与干、湿筛 MWD 也呈 显著正相关;同时,不同粒级团聚体中腐殖质组分 和干、湿筛 MWD 同样存在显著相关性,而各粒级 团聚体中铁氧化物与干、湿筛 MWD 相关性不显著。 Xue 等^[30]也发现 SOC (平均含量 17.5 g·kg⁻¹~27.5 g·kg⁻¹)对团聚体稳定性有积极贡献,较铁氧化物更 加突出。此外,室内模拟土壤颗粒团聚过程中发现, 应用湿筛法时,添加相同浓度腐殖酸后得到的团聚 体 MWD 明显高于添加氢氧化铁所得 MWD^[39]。可 见,有机质与团聚体形成和稳定性的关系与有机质 含量高低有关。有机质含量较高时,其对大团聚体 形成和稳定性有积极贡献;而有机质含量较低时, 铁氧化物相开始占据主导作用。

3.3 坡地铁氧化物相分配与团聚体演化的耦合 意义

热带亚热带山地丘陵地区普遍发生的水热再分 配现象,导致次生铁氧化物相的转变,并呈现出不 同尺度的土壤黄化现象^[4-5]。本文揭示的坡地小尺度 的黄化现象与山地-平原大尺度的土壤黄化现象与 海拔关系刚好相反。前者倾向于发生在低海拔区域, 后者则发生于高海拔地区。这种过程嵌套发生在热 带亚热带山地丘陵地区,可能控制不同尺度的土壤 团聚体形成和稳定,进而影响山地丘陵区地貌演化。 然而,本研究属于热带亚热带地区,铁氧化物富集、 有机质矿化速度快,而温带山地丘陵地区铁氧化物 富集程度较弱、有机质含量较高,铁氧化物与有机 质分配对坡地团聚体的相对影响还需要进一步探 讨。整体而言,该研究揭示的微地形尺度铁氧化物 分异对土壤类型及团聚体稳定性的影响,对基于地 形的高分辨率土壤信息数据库(SOTER)建设及水 土保持规划有重要参考意义;与此同时,传统基于 动力学的地貌演化过程模拟也应该考虑次生矿物和 有机质的地形分配过程对宏观地貌演化的影响。

4 结 论

通过亚热带花岗岩坡地富铁土序列的研究,发 现土壤铁氧化物具有不同尺度的空间分异现象,并 对坡地团聚体分布及稳定性产生重要影响。坡地尺 度上,从坡顶到坡底,土壤化学风化强度逐渐减弱, 全样 Fed 与 Fed/Fet 减小, Feo 与 Feo/Fed 增加, Hm 与 Hm/(Hm+Gt)明显降低,Gt变化则相对稳定;剖 面尺度上,上部土层 Fed、Gt 多高于下部土层, Fe。 和 Hm 则多低于下部土层; 团聚体尺度上, Fed、Feo 和 Gt 趋向于<0.02 mm 微团聚体中富集, Hm 在微团 聚体和大团聚体中含量相当,Hm/(Hm+Gt)则趋 于 2~1 mm 大团聚体中增长。坡地土壤团聚体以微 团聚体为主,但团聚体稳定性由>0.25 mm 大团聚体 主导。Fe_o、Fe_o/Fe_d和Hm(Hm/(Hm+Gt))分别 与 0.5~0.25 mm、1~0.5 mm 以及 2~1 mm 大团聚 体呈显著正相关。坡顶和坡底团聚体稳定性高于坡 中过渡区, 与坡顶 Hm 和坡底 Fe。富集促进大团聚 体形成有关。研究结果有助于理解亚热带自然坡地 铁氧化物相分异对土壤团聚体空间分布、形成以及 稳定机制的影响,对探索坡地演化有重要意义。

参考文献(References)

- [1] Cornell R M, Schwertmann U. The iron oxides: Structure, properties, reactions, occurences and uses[M].
 2nd ed. Weiheim: WILEY-VCH Verlag, 2003: 433–468.
- Schwertmann U. The effect of pedogenic environments on iron oxide minerals[C]// Stewart B A. Advances in soil science. New York: Springer Verlag, 1985: 171-200.
- [3] Fujian Provincial Soil Survey Office. Fujian Soil[M].
 Fuzhou: Fujian Science & Technology Publishing House,
 1991: 60—63. [福建省土壤普查办公室. 福建土壤[M].

福州: 福建科学技术出版社, 1991: 60-63.]

- Ferreira C A, Silva A C, Torrado P V, et al. *Genesis* and classification of Oxisols in a highland toposequence of the upper Jequitinhonha Valley (MG) [J]. Revista Brasileira De Ciência Do Solo, 2010, 34(1): 195–209.
- [5] Curi N, Franzmeier D P. Toposequence of oxisols from the central plateau of Brazil[J]. Soil Science Society of America Journal, 1984, 48 (2): 341-346.
- [6] Torrent J, Schwertmann U, Schulze D G. Iron oxide mineralogy of some soils of two river terrace sequences in Spain[J]. Geoderma, 1980, 23 (3): 191–208.
- [7] Zhang M K, He Z L. Effect of parent materials on formation of soil aggregates[J]. Tropical and Subtropical Soil Science, 1997, 6(3): 198—202.[章明奎,何振 立.成土母质对土壤团聚体形成的影响[J]. 热带亚热 带土壤科学, 1997, 6(3): 198—202.]
- Peng X, Yan X, Zhou H, et al. Assessing the contributions of sesquioxides and soil organic matter to aggregation in an Ultisol under long-term fertilization[J]. Soil and Tillage Research, 2015, 146: 89–98.
- [9] Zhang H Z, Zhang Y R. Effects of iron oxide nanoparticles on Fe and heavy metal accumulation in castor (*Ricinus communis* L.) plants and the soil aggregate[J]. Ecotoxicology and Environmental Safety, 2020, 200: 110728.
- [10] Hu G C, Zhang M K. Mineralogical evidence for strong cementation of soil particles by iron oxides[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2002, 33 (1): 25—27. [胡国成,章明奎. 氧化铁对土粒强胶结作用的矿物学证据[J]. 土壤通报, 2002, 33 (1): 25—27.]
- [11] Wang X H, Yang Z J, Liu X F, et al. Effects of different forms of Fe and Al oxides on soil aggregate stability in midsubtropical mountainous area of southern China[J]. Acta Ecologica Sinica, 2016, 36 (9): 2588—2596. [王小红,杨智杰,刘小飞,等.中亚热带山区土壤不同形态铁铝氧化物对团聚体稳定性的影响[J]. 生态学报, 2016, 36 (9): 2588—2596.]
- [12] Zhang D, Jiang B W, Liang S P, et al. Responsive of aggregate stability of meadow black soil to different tillage practices and carbon-based fertilizers[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2019, 35 (14): 125—132. [张迪,姜佰文,梁世鹏,等. 草甸黑土团聚体稳定性对耕作与炭基 肥施用的响应[J]. 农业工程学报, 2019, 35 (14): 125—132.]
- [13] Zhang W M, Chen W Q, Weng R D, et al. County-level soil atlas of Fujian Province[M]. Fuzhou: Fujian Province Cartographic Publishing House, 2008: 8—11. [庄卫民, 陈文强, 翁仁俤, 等. 福建省分县土壤图集[M]. 福州: 福建省地图出版社, 2008: 8—11.]
- [14] Long X Y, Ji J F, Barrón V, et al. Climatic thresholds for pedogenic iron oxides under aerobic conditions :

Processes and their significance in paleoclimate reconstruction[J]. Quaternary Science Reviews, 2016, 150: 264–277.

- [15] Chen J F, Zhu H J. Studies on mountainous soils in Fujian Province[M[]. Beijing: China Environment Science Press, 2001: 41—54. [陈健飞,朱鹤健. 福建山地土壤研究[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2001: 41—54.]
- [16] Lu R K. Analytical methods for soil and agrochemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000. [鲁如坤. 土壤农业化学分析方 法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.]
- [17] Nesbitt H W, Young G M. Early proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites[J]. Nature, 1982, 299 (5885): 715-717.
- [18] Torrent J, Schwertmann U, Fechter H, et al. Quantitative relationships between soil color and hematite content[J]. Soil Science, 1983, 136 (6): 354–358.
- [19] Long X Y, Ji J F, Balsam W. Rainfall-dependent transformations of iron oxides in a tropical saprolite transect of Hainan Island, South China: Spectral and magnetic measurements[J]. Journal of Geophysical Research: Earth Surface, 2011, 116 (F3): F03015.
- [20] Bigham J M, Golden D C, Buol S W, et al. Iron-oxide mineralogy of well-drained Ultisols and Oxisols: II. Influence on color, surface-area, and phosphate retention[J]. Soil Science Society of America Journal, 1978, 42 (5): 825-830.
- [21] Torrent J, Liu Q S, Bloemendal J, et al. Magnetic enhancement and iron oxides in the upper Luochuan loess-paleosol sequence, Chinese Loess Plateau[J]. Soil Science Society of America Journal, 2007, 71 (5): 1570–1578.
- [22] Yi Y L, Liu X Y, Zhang D G, et al. Research methods of soil physics[M]. Beijing: Peking University Press, 2009: 59—62. [依艳丽,刘孝义,张大庚,等. 土壤物理研究 法[M]. 北京:北京大学出版社,2009: 59—62.]
- Perri F. Chemical weathering of crystalline rocks in contrasting climatic conditions using geochemical proxies: An overview[J]. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 2020, 556: 109873.
- [24] Huang X L, Jiang H, Li Y, et al. The role of poorly crystalline iron oxides in the stability of soil aggregate-associated organic carbon in a rice-wheat cropping system[J]. Geoderma, 2016, 279: 1-10.
- [25] Liu Z Y, Gao Z, Wang Y L, et al. Effect of conversion of upland into paddy field on content of carbon in soil aggregates along soil profile of red soil in critical red soil zone[J]. Acta Pedologica Sinica, 2019, 56 (6): 1526—1535. [刘真勇,高振,王艳玲,等. 旱地转变为 稻田对关键带红壤剖面土壤团聚体碳含量的影响[J]. 土壤学报, 2019, 56 (6): 1526—1535.]
- [26] Ma L, Xu R K. Physico-chemical characteristics of paddy

soils derived from quaternary red clay under different cultivated years[J]. Soils, 2010, 42(4): 560—563. [马良,徐仁扣. 不同耕种年限红壤性水稻土理化性质的变化特征[J]. 土壤, 2010, 42(4): 560—563.]

- [27] Schwertmann U. Transformation of hematite to goethite in soils[J]. Nature, 1971, 232 (5313): 624-625.
- [28] Van Ranst E , Padmanabhan E, Vandenberghe R E, et al. Yellowing of a red south African kandiudult, studied by means of mössbauer spectroscopy[J]. Soil Science, 2016, 181 (2): 75–81.
- [29] Melo V F, de Oliveira Jr J C, Batista A H, et al. Goethite and hematite in bichromic soil profiles of southern Brazil: Xanthization or yellowing process[J]. Catena, 2020, 188: 104445.
- [30] Xue B, Huang L, Huang Y N, et al. Effects of organic carbon and iron oxides on soil aggregate stability under different tillage systems in a rice-rape cropping system[J]. Catena, 2019, 177: 1—12.
- [31] Zhang T, Sun Y Y, Zhang S H, et al. The changed mechanism of stability of ferrihydrite and the effect of environment factors[J]. Journal of Guizhou Normal University(Natural Sciences), 2019, 37(6): 107—113.
 [张拓,孙媛媛,张思翰,等.水铁矿稳定性的变化机 制及环境条件的影响[J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2019, 37(6): 107—113.]
- [32] Wang X B, Cai D X, Zhang Z T, et al. Fertilizer, retention and their movement[J]. Agricultural Research in the Arid Areas, 1997, 15 (1): 67—71. [王小彬, 蔡典雄, 张 志田,等. 土壤颗粒大小对水、肥保持和运移的影响[J]. 干旱地区农业研究, 1997, 15 (1): 67—71.]
- [33] Michalet R , Guillet B , Souchier B. Hematite identification in pseudo-particles of Moroccan rubified

soils[J]. Clay Minerals, 1993, 28 (2): 233-242.

- Zhao J S, Chen S, Hu R G, et al. Aggregate stability and size distribution of red soils under different land uses integrally regulated by soil organic matter, and iron and aluminum oxides[J]. Soil and Tillage Research, 2017, 167: 73-79.
- [35] Zheng X P. Soil aggregate stability of ferrisol and its physical mechanism[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2002. [郑晓萍.表征富铁土土壤侵蚀的团聚体稳定性 及其物理学机制研究[D]. 杭州:浙江大学, 2002.]
- [36] Breuer J, Schwertmann U. Changes to hardsetting properties of soil by addition of metal hydroxides[J]. European Journal of Soil Science, 1999, 50 (4): 657-664.
- [37] Zhao Y P, Meng M J, Zhang J C, et al. Relationship between soil aggregate stability and different forms of Fe and Al oxides in different forest types[J]. Bulletin of Soil and Water Conservation, 2018, 38(4): 75—81, 86. [赵 友朋, 孟苗婧, 张金池, 等. 不同林地类型土壤团聚体 稳定性与铁铝氧化物的关系[J]. 水土保持通报, 2018, 38(4): 75—81, 86.]
- [38] Chen S. Stability of soil aggregates under different land use patterns and its relationships with organic matter and iron-aluminum oxides[D]. Wuhan : Huazhong Agricultural University, 2012. [陈山. 不同利用方式土 壤团聚体稳定性及其与有机质和铁铝氧化物的关系 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2012.]
- [39] Jozefaciuk G, Czachor H. Impact of organic matter, iron oxides, alumina, silica and drying on mechanical and water stability of artificial soil aggregates. Assessment of new method to study water stability[J]. Geoderma, 2014, 221/222: 1—10.

(责任编辑: 檀满枝)