

DOI: 10.20103/j.stxb.202410182549

杨予静, 金宇哈. 土壤铁形态转化影响有机碳的固持与矿化. 生态学报, 2025, 45(23): - .

Yang Y J, Jin Y H. Iron morphological transformation in soil affects organic carbon sequestration and mineralization. Acta Ecologica Sinica, 2025, 45(23): - .

土壤铁形态转化影响有机碳的固持与矿化

杨予静*, 金宇哈

湖北大学, 资源环境学院, 区域开发与环境响应湖北省重点实验室, 武汉 430062

摘要: 铁氧化物是影响土壤有机碳(SOC)动态变化的关键因素之一, 阐明铁氧化物对SOC的固持与矿化机制是实现“双碳”目标背景下铁-碳研究的热点和前沿问题。本研究旨在阐明土壤中Fe及其氧化物的赋存形态和形态转化如何影响SOC的固持与矿化。梳理在氧化还原稳定或波动条件下Fe以及Fe与其他因素交互对SOC的作用机制, 并在此基础上介绍近些年铁-碳研究热点区域研究成果, 最后对当下研究中存在的问题进行总结, 并进一步提出未来研究中需着重关注的方向, 为我国土壤固碳潜力的科学评价和土壤碳汇管理措施的有效实施提供科学参考。

关键词: 铁形态; 土壤有机碳; 芬顿反应; 结晶度; 铁氧化物

Iron morphological transformation in soil affects organic carbon sequestration and mineralization

YANG Yujing*, JIN Yuhan

Hubei Key Laboratory of Regional Development and Environmental Response, Faculty of Resources and Environmental Sciences, Hubei University, Wuhan 430062, China

Abstract: Iron oxides are key regulators of soil organic carbon (SOC) dynamics, and elucidating their roles in SOC sequestration and mineralization has become a prominent topic and frontier issue in Fe—C research, particularly in the context of achieving the “dual carbon” goals. The aim of this review was to elucidate how the occurrence and transformation of iron and its oxides in soil affected the sequestration and mineralization of SOC, summarizing the mechanism of iron and its interaction with other factors on SOC under stable or fluctuating redox conditions, and based on this, introduce the research results of hot spots in Fe-carbon research in recent years. Finally, summarized the existing problems in current research and further proposed the directions that need to be focused on in future, so as to provide scientific evaluation of soil carbon sequestration potential and effective implementation of soil carbon sink management measures in China.

Key Words: iron morphology; soil organic carbon; Fenton reaction; crystallinity; iron oxide

土壤作为陆地生态系统中最大的有机碳库, 在全球的碳循环中发挥着重要作用^[1]。在应对全球气候变化和实现我国“双碳”目标的背景下, 土壤固碳已成为减少温室气体排放的重要途径之一^[2]。深入探究土壤有机碳(SOC)的稳定机制, 不仅可以提高土壤肥力, 更是应对全球气候变化的重要策略。其中, 铁(Fe)作为地壳中含量第四且具有活跃氧化还原性质的金属元素, 近年来因其对SOC动态的调控作用而备受关注。因此, 揭示铁氧化物对SOC的影响机制已成为全球变化背景下碳循环研究的核心问题之一。

基金项目: 国家自然科学基金(32001298); 湖北大学研究生教育教学改革项目(JGYJS202225)

收稿日期: 2024-10-18; **网络出版日期:** 2025-00-00

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: yyzh158@hubu.edu.cn

铁氧化物对 SOC 的调控机制主要包括:(1)在氧化还原稳定条件下,作为胶结剂促进土壤团聚体形成,从而对 SOC 形成物理保护^[3-4];同时,通过吸附和共沉淀作用与 SOC 结合形成复合体,降低 SOC 的生物有效性,增强其化学稳定性^[5]; (2)在氧化还原波动条件下,Fe(II)参与的芬顿反应及Fe(III)的异化铁还原,可促进 SOC 矿化^[5]。显然,氧化还原稳定条件与波动条件下 Fe 对 SOC 的影响截然不同。近年研究表明,氧化还原波动会导致团聚体解聚和铁-有机物复合体解吸,但其具体变化受土壤理化性质、Fe 形态、碳组分及铁还原菌特征等多因素影响^[6-8],机制较为复杂。目前,Fe 和 SOC 相互作用研究多集中于水稻田、泥炭地、潮汐湿地等氧化还原活跃区域^[9-11],但由于不同土壤环境特征差异,研究结论存在较大分歧。因此,在“双碳”目标背景下,亟须系统总结 Fe 对 SOC 的物理、化学及生物调控机制,并深入阐明氧化还原波动和其他环境变化条件下 Fe 对 SOC 的影响规律。

本文综述了近年来铁氧化物对 SOC 固定与矿化的机制研究,首先阐述土壤中 Fe 的赋存形态及转化过程,进而以氧化还原稳定与波动条件为框架,梳理 Fe 及其与其他因素的交互作用对 SOC 的影响机制,并结合热点研究区域总结最新进展。最后,针对当前研究的不足提出未来研究方向,以期为 Fe 介导的 SOC 稳定与矿化机制提供理论依据。

1 土壤铁的赋存形态与转化

Fe 是土壤和沉积物中含量最丰富的氧化还原活性金属,已报道的明确铁氧化物共 16 种,其中土壤中最常见的有水铁矿、纤铁矿、针铁矿、赤铁矿等^[12]。Fe 在自然环境中主要以 Fe(II) 和 Fe(III) 两种氧化态存在。根据矿物学特征,铁可分为还原态矿物(如菱铁矿、磁铁矿、硫化铁和层状硅酸盐)和氧化态矿物(如铁羟基氧化物和部分层状硅酸盐)^[13-16]。

在土壤中,铁氧化物可进一步分为游离铁氧化物(Fed)、无定形铁氧化物(Feo)和络合铁氧化物(Fep)^[17]。Fed(也称活性铁)指存在于层状硅酸盐结构之外的 Fe,主要包括黏粒中的铁氧化物和水合物,可通过连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠法或连二亚硫酸钠-盐酸法提取^[18-22]。Feo(也称非晶质铁)是无 X 射线衍射特征的铁氧化物,通常采用草酸铵法或盐酸羟胺法提取^[23-24]。Feo 具有高比表面积和强吸附能力,其含量的增加往往与 SOC 吸附能力增强有关^[25-26],属于 Fed 的一部分,二者差值称为晶质铁^[27]。晶质铁结晶度高、比表面积小、反应活性低、碳吸附能力弱,但具有稳定性和抗还原性难以被微生物利用^[6,28]。Fep 则指与腐殖质形成稳定络合物的铁氧化物,通常是土壤中含量最少的铁组分,可通过焦磷酸钠法提取^[25]。

此外,铁矿物还可根据微观结构分为短程有序矿物(SRO,也称非晶型矿物,如水铁矿)和长程有序矿物(LRO,也称晶型矿物,如针铁矿、赤铁矿)^[29-30]。SRO 矿物在原子尺度上具有局部有序结构,但缺乏长程对称性,因而比表面积大、吸附能力强;而 LRO 矿物具有长程对称结构,吸附能力较弱^[31]。

Fe 在自然环境中的形态转换主要包括氧化还原态转变[Fe(II) ↔ Fe(III)]和矿物形态转变(非晶型 ↔ 结晶型),两者均受氧化还原条件驱动^[32-35](图 1)。在好氧条件下,Fe(II)可以直接化学氧化成 Fe(III);缺氧条件下,Fe(II)可由氧化剂直接氧化^[36],也可由微生物进行氧化,如光能自养亚铁氧化菌^[37]、硝酸盐还原亚铁氧化菌和微氧条件下的微氧亚铁氧化菌^[38]。在厌氧条件下,Fe(III)可被还原剂(如腐殖质、硫化物等)或异化铁还原菌(如 *Geobacter*、*Pelobacter*)还原为 Fe(II)^[39]。异化铁还原菌可分为呼吸型和发酵型:前者以 Fe(III)作为末端电子受体进行能量代谢,后者仅在电子过剩时还原 Fe(III)^[40]。在矿物形态转化方面,好氧条件下 Fe(II)氧化后首先生成弱结晶的水铁矿,随后逐渐转化为更稳定的结晶矿物^[41];厌氧条件下,溶解态 Fe(II)可催化铁氧化物的重结晶,提高其结晶度^[42-43](图 1)。需要注意的是,氧化还原波动会显著影响 Fe 的形态分布,促进 Feo 的生成并改变铁氧化物结晶度:初始富含 SRO 矿物的土壤在氧化还原波动时铁氧化物的结晶度会上升,而富含 LRO 矿物的土壤其结晶度则会降低^[41,44-45](图 1)。这些转化过程直接影响 Fe 对 SOC 的固定与矿化作用。

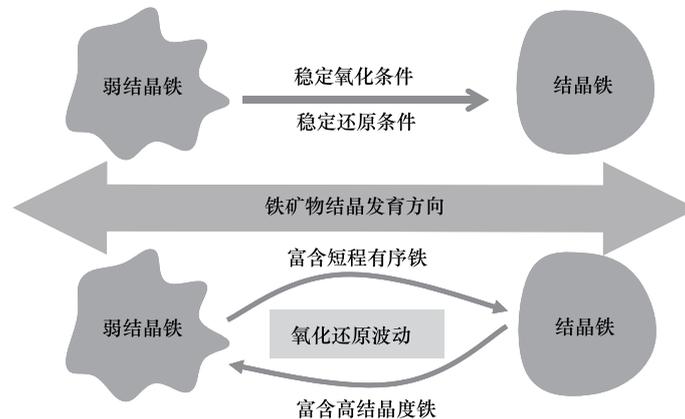


图 1 土壤不同氧化还原条件下铁矿物形态转化方向概念图

Fig.1 Conceptual diagram of the direction of transformation of iron mineral morphology under different redox conditions in soil

2 氧化还原稳定条件下铁氧化物对 SOC 的影响

2.1 铁氧化物影响 SOC 的物理机制和因素

在氧化还原稳定条件下,铁氧化物通过物理和化学两种途径显著影响 SOC 的固持和矿化。在物理保护方面,铁氧化物作为关键的无机胶结物质,主要通过促进微团聚体($<250\ \mu\text{m}$)的形成来增强 SOC 固持^[46–48]。团聚体通过包裹作用限制微生物和胞外酶对 SOC 的接触,从而实现 SOC 的物理保护^[49–52]。铁氧化物的作用机制包括通过静电吸引吸附在矿物表面形成铁氧化物“涂层”,增加矿物颗粒比表面积以促进有机矿物复合体的形成^[53],以及与有机物共沉淀附着在矿物颗粒表面。一项土壤培养研究显示,在土壤持水 70% 条件下,添加铁使微团聚体占比增加 30% 而大团聚体无变化^[54]。

研究表明,不同形态铁氧化物对土壤团聚体的促成能力有所不同,其中 Feo 和 Fep 的促进作用强于 Fed^[52]。这主要归因于 Feo 的高反应活性和 Fep 本身的铁-有机物复合特性^[55–58]。然而,在土壤通气较好的亚热带森林土壤中, Fed 对团聚体形成贡献更大,因为 Fed 含量远高于其他形态铁的含量^[47,56]。

2.2 铁氧化物影响 SOC 的化学机制和因素

铁氧化物通过吸附和共沉淀作用对 SOC 产生化学保护,主要机制包括静电作用、配体交换、疏水相互作用、氢键和阳离子桥等^[59–63],其中以配体交换机制为主,即 SOC 表面的羧基与羟基官能团与铁氧化物表面的官能团发生配体交换^[64](图 2)。Fe 对 SOC 的吸附和共沉淀机制在本质上没有区别,不同点在于铁碳形成共沉淀物时,结合位点深入铁氧化物内部、结合位点数量更多、结合更紧密。共沉淀使 SOC 深入铁氧化物晶格,通过包裹和堵塞形成更稳定的结合^[65–66](图 2),同时改变矿物的表面和整体性质,导致无序的矿物结构。

铁氧化物形态显著影响其与 SOC 的吸附和结合的特性,主要体现在四个方面。首先,不同形态铁氧化物对 SOC 的吸附能力不同,表现为 Fep(碳铁比 >6) $>$ Feo(碳铁比为 1–6) $>$ Fed(碳铁比 <1)^[67–72]。碳铁比是 C/Fe 摩尔比,表明单位铁氧化物所能吸附的 SOC 含量,表征对 SOC 的吸附能力^[71]。其次,铁氧化物含量也是其能固定 SOC 含量的一个重要因素。虽然 Fed 在多数

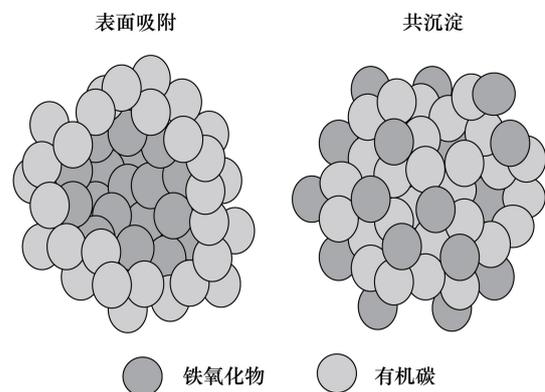


图 2 土壤中铁氧化物和有机碳的吸附和共沉淀概念模型^[64]

Fig.2 Conceptual model of adsorption and co-precipitation of iron oxides and organic carbon in soils

土壤中含量高于 Fe_p 和 Fe_o^[72],但不同生态系统中各形态贡献存在差异,如在三峡库区马尾松林中,Fe_p 和 Fe_d 含量更高,对 SOC 的贡献也要高于 Fe_o^[73],而火山土壤中因 Fe_o 含量更多而对 SOC 稳定性贡献更大^[74]。第三,结合方式随碳铁比变化,碳铁比<1 的 Fe_d 以吸附为主,Fe_o/Fe_p 倾向络合(碳铁比为 1—6 时)或共沉淀(碳铁比>6 时)^[72-73,75]。最后,共沉淀形成的复合物比吸附更稳定^[76],且低结晶度铁氧化物易发生还原溶解而结晶度高的铁氧化物则相对稳定^[28]。

此外,SOC 化学结构决定其与铁氧化物的结合强度。羧基数量与结合强度正相关^[77-79],X 射线光谱显示铁结合有机碳(Fe—OC)主要含 C=C、C=O 和 C—OH 官能团^[65,80]。铁氧化物优先结合芳香族碳,且形成的复合体在还原环境中具有更强的抗分解能力^[81-82]。SRO 对芳香族化合物的选择性吸附效应与其矿物含量呈正相关,当 SRO 含量降低至临界值后,该选择性显著减弱^[83]。值得关注的是,赤铁矿的选择性结合机制呈现异质性特征:虽然优先吸附芳香族碳,但其与脂肪族碳形成的复合体在还原条件下却表现出更优的稳定性^[84],这提示铁氧化物晶型结构会显著调控其选择吸附特性及复合体稳定性。

其次,在植被恢复的生态过程中,铁氧化物的碳源选择偏好呈现动态演化特征。尽管微生物源碳是 Fe—OC 的主要贡献者,但铁氧化物更倾向优先结合植物源溶解性有机质和根系分泌物^[85]。当单独考察铁氧化物对微生物源碳的吸附行为时,水铁矿表现出独特的分子筛选机制:优先通过共沉淀作用固定脂肪族碳组分,同时选择性地将蛋白质与酸性多糖保留于吸附复合物中,而脂类物质则主要分布于共沉淀相^[86]。这种多相分配机制为解析铁-碳相互作用的分子尺度过程提供了新的视角。

3 氧化还原波动条件下铁循环对 SOC 的影响

近年来,铁及其氧化物对 SOC 影响的研究重点发生了显著转变。早期(2010 年前)研究主要关注物理保护作用,而近 5 年则聚焦于氧化还原波动条件下 Fe 形态转化对 SOC 动态的影响^[47-48]。例如,Liu 等揭示了铁异化还原菌对有机碳矿化的调控机制^[87],Dong 等进一步阐明了芬顿反应优先分解芳香族碳的特性^[88],Yao 等通过田间实验发现,水稻根系“铁膜”的形成受 pH 调控——低 pH 促进低结晶铁形成并增加 CO₂ 排放,而高 pH 则通过产甲烷古菌的电子传递促进 CH₄ 排放^[89]。这些发现为理解铁介导的碳循环机制提供了新思路。总结近些年的研究成果,可将氧化还原波动条件下铁循环对 SOC 的影响概括为图 3。

3.1 土壤 Fe(II) 氧化对 SOC 的调控

3.1.1 Fe(II) 氧化与酚氧化酶交互作用对 SOC 的影响

湿地生态研究中,酚类物质的动态变化对碳循环具有重要调控作用。酚类物质积累会抑制水解酶活性及微生物代谢功能,当其浓度下降时,这两类生物驱动因素活性显著提升,进而加速有机碳的矿化分解。值得注意的是,Fe(II) 在该过程中扮演着中介角色。Wang 等发现,湿地土壤中 Fe(II) 浓度变化可通过调控酚氧化酶活性,间接影响有机碳降解速率^[90]。具体而言,当土壤含水量下降导致氧化条件增强时,Fe(II) 被氧化为 Fe(III),其浓度降低会削弱酚氧化酶活性,促使酚类化合物持续积累。这种积累效应通过抑制水解酶活性,最终减缓土壤有机碳(SOC)的矿化进程^[90](图 3)。

然而,早期(2001)研究结论与此存在一定分歧。酚氧化酶活性与土壤含氧量呈正相关,高氧环境反而加速有机碳降解^[91](图 3)。这种调控方向的根本性矛盾引发了一定争论。为调和这一争议,近年研究提出整合性解释:氧和 Fe(II) 对酚氧化酶活性的双重调控效应同时存在,二者对 SOC 矿化的最终影响取决于其作用强度的动态平衡^[92-93]。Zhao 等进一步研究发现,在酸性微环境中,Fe(II) 通过与 H₂O₂ 发生芬顿反应产生羟基自由基(·OH),这种活性氧物质比氧气本身更能有效激活酚氧化酶,且激活效率与·OH 生成速率直接相关^[94]。

不过,这种芬顿反应主导的调控机制具有严格的环境条件限制。长期厌氧土壤中 H₂O₂ 合成途径受阻^[95],而持续好氧环境又因 Fe(II) 匮乏难以维持·OH 持续生成。该机制仅在特定过渡期显著作用:当厌氧土壤突遇短期氧化时,Fe(II) 快速消耗产生瞬时高浓度·OH,但随着氧化时间延长,Fe(II) 储备耗尽导致·OH 产

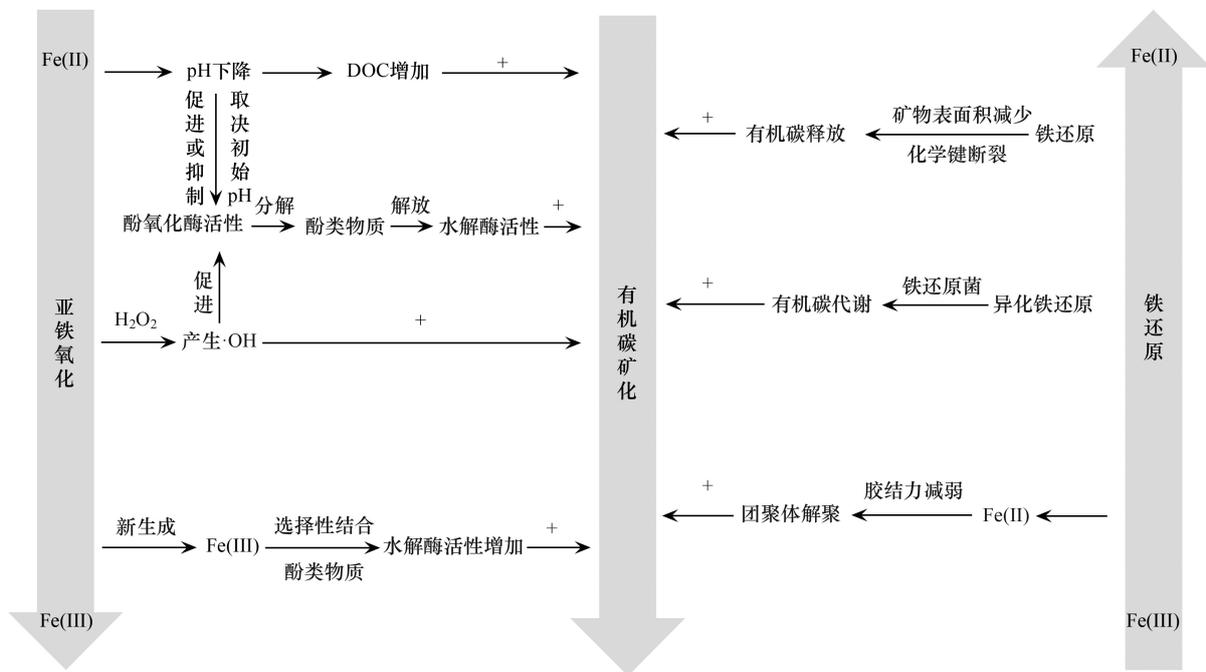


图3 亚铁氧化和铁还原影响SOC矿化概念图

Fig.3 Conceptual diagram of the mechanism of ferrous oxidation and ferric reduction on soil organic carbon mineralization

图中 DOC 表示可溶性有机碳,+号表示促进

率急剧衰减^[94]。这种非线性动态特征解释了不同研究中调控方向差异的来源。

目前学界共识认为,土壤氧含量与Fe(II)浓度构成动态耦合系统,共同调控酚氧化酶活性。研究重点已转向:(1)不同环境参数下两种调控机制的强度对比;(2)调控主导权转换的临界条件识别;(3)多环境因子的协同效应解析。最新证据表明,土壤氧化还原波动频率、pH梯度、水分运移模式、铁储量分布及重金属污染等因素,通过改变电子传递效率和铁形态转化路径,显著影响调控机制的运行强度^[96-97]。这些发现为构建多因子耦合的碳循环模型提供了关键参数支持。

3.1.2 Fe(II)氧化及其与其他因素交互作用对SOC影响

Fe(II)通过芬顿反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 不仅能调控酚氧化酶活性,还可直接非选择性地氧化分解SOC^[98](图3)。这种分解受土壤Fe(II)和SOC形态的影响。有研究认为,矿物结合态Fe(II)比溶解态更易产生 $\cdot\text{OH}$,且优先氧化邻近的Fe—OC,尤其是被吸附的芳香族和羧酸化合物^[88]。同时,Fe(II)氧化导致pH下降,既增加可溶性有机碳(DOC)促进微生物呼吸,从而促进SOC矿化^[99](图3),又通过改变酚氧化酶最适pH条件(与初始pH相关)影响其活性^[93](图3)。值得注意的是,Fe(II)氧化形成的Fe(III)会再次与SOC进行结合,由于铁氧化物对SOC的结合具有选择性,芳香族的酚类物质反而可能会优先与新产生的Fe(III)形成共沉淀,解除对水解酶和微生物活性的抑制,从而促进SOC矿化^[100](图3)。

3.2 土壤Fe(III)还原对SOC的调控

3.2.1 Fe(III)还原直接释放结合态SOC促进其分解

Fe(III)还原过程可导致Fe—OC的释放,释放的结合碳具有高利用性而易被微生物降解。这一现象可能源于铁氧化物表面积的减少或Fe—OC化学键的断裂^[87]。Fe(III)还原过程中,以吸附方式结合的芳香族碳相较于其他碳组分更易被优先释放^[101],并被微生物利用,而共沉淀物中的芳香族碳会被保留,表现出更强的稳定性。此外,C/Fe摩尔比影响Fe(III)的还原速率及SOC释放量,高C/Fe比的Fe—OC不仅还原速率会快,且释放的SOC也更多^[102]。

3.2.2 Fe(III)还原导致团聚体解聚

铁氧化物是维持土壤团聚体稳定性的关键胶结剂。当Fe(III)被还原成易溶解移动的Fe(II)时,其胶结作用减弱^[40],导致团聚体解聚,进而暴露内部保护的SOC,促进微生物降解并造成碳损失。然而,在富含碳酸盐和硫化物的土壤环境中,Fe(II)可与阴离子结合形成固相次生铁矿物(如菱铁矿、黄铁矿)。这些矿物不仅对SOC具有吸附固定作用,还能通过胶结效应促进团聚体的形成与稳定^[103-104],从而在一定程度上抵消还原性环境下的碳损失。

3.2.3 铁结晶度对异化铁还原过程的调控作用

异化铁还原(DIR)是铁还原微生物以Fe(III)作为电子受体,在将Fe(III)还原为Fe(II)的同时,将有机质氧化为CO₂和H₂O的呼吸代谢过程^[87]。近年来,这类微生物在多种厌氧生态系统(包括土壤、沉积物、淡水及海洋环境,甚至极端生境)中的碳循环调控作用日益受到重视^[5,89]。这个过程受铁矿物结晶度、微生物群落结构和有机质特性共同调控^[39,105]。高结晶度铁矿物(如赤铁矿、针铁矿)的DIR过程具有选择性,即仅葡萄糖、植物残体等易降解有机质可以支持该过程,且Fe(III)还原不完全^[6]。相比之下,低结晶度铁矿物的DIR过程则对有机质类型无严格限制,还原速率更快、程度更彻底^[6]。因此,高结晶度铁矿物更难进行DIR,一定程度上限制了铁还原微生物对有机物的代谢。

在湿地或厌氧生态系统中,植物能将光合作用产生或空气中的氧气输送到根部以缓解根际缺氧^[106],这个过程促使Fe(II)氧化并在根表形成Fe(III)富集的“铁膜”。这一特殊微环境不仅为DIR提供持续电子受体^[107-110],还显著影响温室气体排放。例如,水稻根系“铁膜”的存在增加了温室气体排放^[111]。此外,铁膜介导的DIR过程受土壤pH影响。研究表明,较低的土壤pH促进“铁膜”中低结晶铁的形成,加速DIR过程并增加CO₂排放;而较高的土壤pH则促使“铁膜”中的铁向更高结晶度转化,通过促进产甲烷古菌胞外电子转移增强CH₄排放^[89]。但是,也有研究发现,由根表面上的无定形和其他复杂铁氧化物形成的“铁膜”能捕获SOC,提高Fe—OC比例,从而增强SOC稳定性^[112-113],这一发现为Fe介导的碳固持机制提供了新的认识。

4 气候变化背景下铁介导的SOC调控

4.1 气候变暖与铁的交互作用对SOC的影响

温度是调控铁氧化物影响SOC动态的关键环境因子。研究表明,Fe—OC在SOC中的占比与温度密切相关。例如,美国森林土壤在年均温6.6℃时该占比达到峰值,而中国耕地土壤的对应温度为16.4℃^[114-115]。这一差异表明,气候变暖对不同土壤类型或相同土壤类型不同温度带的SOC动态的影响具有异质性。目前相关研究多采用多土壤类型对比或温度梯度培养实验。

气候变暖可通过直接或调控土壤其他性质间接影响SOC的固持与矿化。在亚高山湿地和富碳湿地土壤中,升温促进Fe(III)还原菌增殖和Fe(III)还原,导致Fe—OC释放高生物活性的DOC,这些释放的DOC将会被用于碳呼吸^[116-117]。同时,长期升温导致的土壤干旱也会抑制Fe(III)还原过程,凸显水分条件的调控作用。此外,虽然升温减少Fe—OC的绝对含量,但相较于其他碳组分而言,该组分性质十分稳定,其在SOC中的比例会有所增加。其次,升温提高土壤pH值,改变Fe—OC化学组成;pH与脂肪族Fe—OC呈负相关,与芳香族Fe—OC呈正相关,导致升温条件下铁氧化物与脂肪碳这种松散结合较少^[118]。最后,温度通过调控微生物群落影响SOC。一方面减少r对策细菌数量,降低Fe—OC形成的微生物碳源;另一方面在厌氧条件下增强铁还原菌与产甲烷菌的底物竞争,抑制CH₄生成^[118-119]。

4.2 永久冻土区铁-SOC相互作用对气候变暖的响应

永久冻土储存着全球约1/3的土壤碳,是全球重要的土壤碳汇^[120]。因此,其消融过程显著改变Fe-SOC相互作用。在冻土解冻初期,铁氧化物丧失对SOC的保护功能,还原性溶解导致Fe—OC中SOC的释放,并被微生物快速利用,好氧条件主要产生CO₂,厌氧环境则以CH₄为主,短期内显著增加碳分解^[121-122]。然而,随着解冻时间的延长,Fe—OC含量和占比逐渐回升,相对富集的稳定碳组分将减轻微生物分解并削弱其对

气候变暖的反馈^[123]。不难看出,解冻程度将极大地影响 SOC 释放和分解。此外,随着解冻程度的增加,铁氧化物的溶解和损失逐渐增加,完整永久冻土不存在铁氧化物损失,完全解冻区域铁氧化物大量溶解和损失,而部分解冻则保持着部分铁氧化物的稳定^[124]。

4.3 海平面上升对沿海湿地铁-SOC 相互作用的影响

近年来,关于海平面上升背景下 Fe 对 SOC 影响的研究主要聚焦于沿海湿地生态系统。与泥炭地、水稻田等内陆湿地或热带雨林等氧化还原活跃区域相比,沿海湿地系统具有两个显著特征:动态变化的盐度梯度以及高盐环境下特有的植物-微生物生理适应机制。海平面上升引发的周期性盐水入侵会导致氧化还原条件波动,进而促进低结晶度铁矿物的还原溶解,造成 Fe 流失和与之结合的 SOC 分解^[125-126]。在盐度梯度变化方面,研究发现从淡水到海水过渡带中 Fe(II)/Fe(III) 比值, SOC 含量逐渐降低,而 Fe(III)、Fe_o、Fe-OC 含量和铁氧化菌丰度则呈现递增趋势^[127-128]。此外,高盐度也会刺激植物增加地下生物量并促进根系氧损失过程,一方面促进 Fe(II) 氧化形成根际“铁膜”,另一方面又因 Fe(II) 减少和根系氧释放增加而促进酚氧化酶活性导致碳分解^[127,129-130]。

5 研究问题与展望

本综述系统梳理了 Fe 介导的 SOC 动态变化机制。主要从以下三个维度展开:(1) 铁的赋存形态及其转化过程;(2) 稳定氧化还原条件下铁氧化物对 SOC 的固持机制以及氧化还原驱动的铁循环对 SOC 的动态影响;(3) 结合典型生态系统的最新研究成果,介绍了气候变化背景下的 Fe 和 SOC 相互作用。综合分析表明,好氧条件下,铁氧化物通过促进团聚体形成、吸附作用以及共沉淀形成 Fe-OC 等多种途径增强 SOC 的稳定性。然而,一旦涉及 Fe 的氧化还原,其对 SOC 的影响几乎都是促进矿化,如芬顿反应促进 SOC 分解、异化铁还原对 SOC 的代谢、团聚体解聚等。尽管当前铁-碳相互作用研究已取得重要进展,但仍存在若干关键科学问题亟待解决。

首先,现有研究多聚焦于单一的 Fe 氧化或还原过程对 SOC 的影响,而对完整铁循环过程中 SOC 动态变化的系统研究较为匮乏。即使有部分研究同时考察了有氧和还原条件(如湿地干湿交替、稻田水旱轮作),但主要局限于比较不同氧化还原状态下铁氧化物对 SOC 的作用差异,难以揭示氧化还原交替过程中的铁-碳耦合机制。同时,大量研究集中在实验室控制条件下开展,而对自然生态系统中 Fe 循环与 SOC 相互作用的认知仍存在不足。因此,建议未来研究应加强自然条件下完整 Fe 循环(包括氧化-还原交替过程)对 SOC 动态影响的系统研究。

其次,现有铁介导 SOC 动态研究多集中于氧化还原条件频繁波动的环境(如冻融土壤、各类湿地生态系统、热带森林和水稻田等)。土壤氧化还原条件变化不仅驱动土壤铁循环,还可能导致环境中植被的响应变化(如地表凋落物的输入和地下部分的根际效应等)^[131]。已有研究发现,长期土壤氧化还原条件的改变会导致地表植被类型发生变化,进而影响活性铁含量和 SOC 的固持^[131]。然而,目前涉及地表植被的铁-碳研究较少。此外,尽管在部分森林生态系统中已初步开展了铁及其氧化物介导 SOC 过程的研究^[132],但相关研究仍存在明显不足。一方面,现有研究多集中于表层土壤,对深层土壤中 Fe-碳相互作用的认识严重匮乏;另一方面,针对不同森林类型(如针叶林、阔叶林、混交林)中铁形态与 SOC 稳定性的关系研究仍显薄弱。这进一步制约了我们对植被参与的铁-碳耦合机制的认知。

第三,在全球气候变化背景下,近些年研究主要关注温度升高及其引发的冻土融化和海平面上升与 Fe 相互作用对 SOC 的影响,但对降水格局改变(如降水强度、频率和季节分配变化)与 Fe 的协同作用知之甚少。未来研究可以关注降水模式变化—Fe—SOC 的相互作用,特别是在极端降水事件频发背景下 Fe 介导的 SOC 动态响应研究。

最后,当前研究主要关注铁氧化态转换对 SOC 的影响,而对铁矿物形态转化的作用机制认识不足。不同矿物学形态的铁氧化物在胶结能力、吸附能力、抗还原性等方面存在显著差异,这些特征对 SOC 动态变化具

有重要调控作用。现有研究往往仅考虑到部分矿物学特征,建议未来工作应全面考察铁氧化物矿物学形态变化对 SOC 的影响机制。

综上,上述研究方向的深入探索将有助于完善铁介导的碳循环理论体系,为全球变化背景下土壤碳库的精准预测和科学管理提供理论依据。

参考文献 (References):

- [1] Hu Y L, Chen J, Hui D F, Li J L, Yao X Y, Zhang D Q, Deng Q. Soil acidification suppresses phosphorus supply through enhancing organomineral association. *Science of The Total Environment*, 2023, 905: 167105.
- [2] Luo Z K, Feng W T, Luo Y Q, Baldock J, Wang E L. Soil organic carbon dynamics jointly controlled by climate, carbon inputs, soil properties and soil carbon fractions. *Global Change Biology*, 2017, 23(10): 4430-4439.
- [3] 唐贤, 黄伟濠, 卢瑛, 李博, 王超, 董玉清. 广东省赤红壤区土壤团聚体有机碳和铁氧化物特征及稳定性. *水土保持学报*, 2021, 35(2): 200-209.
- [4] 谢坤, 耿明建, 聂军, 鲁艳红, 廖育林, 黄丽. 长期紫云英还田与化肥配施下水稻土团聚体中铁氧化物的演变规律. *土壤学报*, 2023, 60(6): 1637-1649.
- [5] Melton E D, Swanner E D, Behrens S, Schmidt C, Kappler A. The interplay of microbially mediated and abiotic reactions in the biogeochemical Fe cycle. *Nature Reviews Microbiology*, 2014, 12(12): 797-808.
- [6] Lentini C J, Wankel S D, Hansel C M. Enriched iron (III)-reducing bacterial communities are shaped by carbon substrate and iron oxide mineralogy. *Frontiers in Microbiology*, 2012, 3: 404.
- [7] Chen C M, Meile C, Wilmoth J, Barcellos D, Thompson A. Influence of pO₂ on iron redox cycling and anaerobic organic carbon mineralization in a humid tropical forest soil. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(14): 7709-7719.
- [8] He H, Liu J, Shu Z P, Chen Y L, Pan Z Z, Peng C, Wang X X, Zhou F W, Zhou M, Du Z L, Sun K, Xing B S, Wang Z M. Microbially driven iron cycling facilitates organic carbon accrual in decadal biochar-amended soil. *Environmental Science & Technology*, 2024, 58(28): 12430-12440.
- [9] Zhao Y P, Liu C Z, Li X Q, Ma L X, Zhai G Q, Feng X J. Sphagnum increases soil's sequestration capacity of mineral-associated organic carbon via activating metal oxides. *Nature Communications*, 2023, 14: 5052.
- [10] Liu Y X, Luo M, Chen J, Ye R Z, Tan J, Zhai Z F, Yang Y, Huang J F. Root iron plaque abundance as an indicator of carbon decomposition rates in a tidal freshwater wetland in response to salinity and flooding. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 162: 108403.
- [11] Wu J J, Zhou B, Li Z C, Li Y, Wang Y L, Zhao N, Wang Z Z, Chai Y J, Scopa A, Drosos M, Rajput V D, Shan S D. Biochar promoted soil organic carbon accumulation and aggregate stability by increasing the content of organic complex metal oxides in paddy soil. *Soil and Tillage Research*, 2025, 254: 106713.
- [12] 姚远, 余光辉, 滕辉. 土壤铁氧化物-亚铁的相互作用及其环境影响研究进展. *土壤*, 2023, 55(4): 718-728.
- [13] Weber K A, Achenbach L A, Coates J D. Microorganisms pumping iron: anaerobic microbial iron oxidation and reduction. *Nature Reviews Microbiology*, 2006, 4(10): 752-764.
- [14] Bryce C, Blackwell N, Schmidt C, Otte J, Huang Y M, Kleindienst S, Tomaszewski E, Schad M, Warter V, Peng C, Byrne J M, Kappler A. Microbial anaerobic Fe(II) oxidation-Ecology, mechanisms and environmental implications. *Environmental Microbiology*, 2018, 20(10): 3462-3483.
- [15] Kleber M, Bourg I C, Coward E K, Hansel C M, Myneni S C B, Nunan N. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2021, 2(6): 402-421.
- [16] Kappler A, Bryce C, Mansor M, Lueder U, Byrne J M, Swanner E D. An evolving view on biogeochemical cycling of iron. *Nature Reviews Microbiology*, 2021, 19(6): 360-374.
- [17] 张之一, 张元福. 几种土壤中不同形态铁及无定形硅铝的比较研究. *黑龙江八一农垦大学学报*, 1989, 1(1): 19-24.
- [18] 陈家坊, 何群, 邵宗臣. 土壤中氧化铁的活化过程的探讨. *土壤学报*, 1983, 20(4): 387-393.
- [19] 陈家坊. 土壤胶体中的氧化物. *土壤通报*, 1981, 12(2): 44-49.
- [20] Wagai R, Kajiura M, Asano M. Iron and aluminum association with microbially processed organic matter via meso-density aggregate formation across soils: organo-metallic glue hypothesis. *Soil*, 2020, 6(2): 597-627.
- [21] Heckman K, Lawrence C R, Harden J W. A sequential selective dissolution method to quantify storage and stability of organic carbon associated with Al and Fe hydroxide phases. *Geoderma*, 2018, 312: 24-35.
- [22] Coward E K, Thompson A T, Plante A F. Iron-mediated mineralogical control of organic matter accumulation in tropical soils. *Geoderma*, 2017, 306: 206-216.
- [23] Mehra O P, Jackson M L. Iron oxide removal from soils and clays by a dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate. *Clays and Clay Minerals*, 2013, 7: 317-327.
- [24] Rasmussen C, Torn M S, Southard R J. Mineral assemblage and aggregates control carbon dynamics in a California conifer forest. *Soil Science*

- Society of America Journal, 2005, 69(6): 1711-1721.
- [25] 薛亦康, 柳开楼, 邬磊, 王斌, 张文菊, 徐明岗, 李玉娥, 蔡岸冬. 长期不同施肥水田和旱地铁氧化物对红壤团聚体有机碳固持特性的影响. 中国生态农业学报: 中英文, 2023, 31(9): 1428-1438.
- [26] Wu D, Wu L, Liu K L, Shang J Y, Zhang W J. Contrasting effects of iron oxides on soil organic carbon accumulation in paddy and upland fields under long-term fertilization. *Journal of Environmental Management*, 2024, 369: 122286.
- [27] 何群, 陈家坊. 土壤中游离铁和络合态铁的测定. *土壤*, 1983, 15(6): 242-244.
- [28] Duan X, Li Z, Li Y H, Yuan H Z, Gao W, Chen X B, Ge T D, Wu J S, Zhu Z K. Iron-organic carbon associations stimulate carbon accumulation in paddy soils by decreasing soil organic carbon priming. *Soil Biology and Biochemistry*, 2023, 179: 108972.
- [29] 王翔. 生物炭的施用对水稻土中短程有序矿物的影响初探[D]. 南京: 南京农业大学, 2017.
- [30] Aiken G R, Hsu-Kim H, Ryan J N. Influence of dissolved organic matter on the environmental fate of metals, nanoparticles, and colloids. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(8): 3196-3201.
- [31] 王小明, 杨凯光, 孙世发, 徐剑, 李耀光, 刘凡, 冯雄汉. 水铁矿的结构、组成及环境地球化学行为. *地学前缘*, 2011, 18(2): 339-347.
- [32] 宋旭昕, 刘同旭. 土壤铁矿物形态转化影响有机碳固定研究进展. *生态学报*, 2021, 41(20): 7928-7938.
- [33] Postma D. The reactivity of iron oxides in sediments: a kinetic approach. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(21/22): 5027-5034.
- [34] Thompson A, Chadwick O A, Rancourt D G, Chorover J. Iron-oxide crystallinity increases during soil redox oscillations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(7): 1710-1727.
- [35] Thompson A, Rancourt D G, Chadwick O A, Chorover J. Iron solid-phase differentiation along a redox gradient in basaltic soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2011, 75(1): 119-133.
- [36] Zhao G Q, Tan M X, Wu B B, Zheng X S, Xiong R X, Chen B L, Kappler A, Chu C H. Redox oscillations activate thermodynamically stable iron minerals for enhanced reactive oxygen species production. *Environmental Science & Technology*, 2023, 57(23): 8628-8637.
- [37] Peng Q, Wu X, Tan X P, Wang Y, Cai Y J, Shaaban M, Hu R G. The effect of different carbon sources on nitrate-dependent iron oxidation process, bacterial diversity, and C protagonist in varied texture soils. *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*, 2024, 24(1): 993-1001.
- [38] Hedrich S, Schlömann M, Johnson D B. The iron-oxidizing proteobacteria. *Microbiology*, 2011, 157(Pt 6): 1551-1564.
- [39] Hori T, Aoyagi T, Itoh H, Narihiro T, Oikawa A, Suzuki K, Ogata A, Friedrich M W, Conrad R, Kamagata Y. Isolation of microorganisms involved in reduction of crystalline iron(III) oxides in natural environments. *Frontiers in Microbiology*, 2015, 6: 386.
- [40] Su C, Zhang M L, Lin L Y, Yu G W, Zhong H T, Chong Y X. Reduction of iron oxides and microbial community composition in iron-rich soils with different organic carbon as electron donors. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2020, 148: 104881.
- [41] Winkler P, Kaiser K, Thompson A, Kalbitz K, Fiedler S, Jahn R. Contrasting evolution of iron phase composition in soils exposed to redox fluctuations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 235: 89-102.
- [42] Hua J, Sun J, Chen M J, Liu C S, Wu F. Aqueous Fe(II)-catalyzed iron oxide recrystallization: Fe redox cycling and atom exchange, mineralogical recrystallization and contributing factor. *Reviews in Environmental Science and Bio-Technology*, 2023, 22(1): 55-78.
- [43] Hua J, Fei Y H, Feng C H, Liu C S, Liang S, Wang S L, Wu F. Anoxic oxidation of As(III) during Fe(II)-induced goethite recrystallization: evidence and importance of Fe(IV) intermediate. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 421: 126806.
- [44] Vogelsang V, Kaiser K, Wagner F E, Jahn R, Fiedler S. Transformation of clay-sized minerals in soils exposed to prolonged regular alternation of redox conditions. *Geoderma*, 2016, 278: 40-48.
- [45] Mikutta C, Niegisch M, Thompson A, Behrens R, Schnee L S, Hoppe M, Dohrmann R. Redox cycling of straw-amended soil simultaneously increases iron oxide crystallinity and the content of highly disordered organo-iron(III) solids. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 371: 126-143.
- [46] 陈红, 马文明, 王长庭, 邓增卓玛, 唐思洪, 侯晨. 高寒草地灌丛化对土壤团聚体稳定性及其胶结物质的影响. *土壤学报*, 2023, 60(1): 151-163.
- [47] 谭文峰, 周素珍, 刘凡, 冯雄汉, 李学垣. 土壤中铁铝氧化物与黏土矿物交互作用的研究进展. *土壤*, 2007, 39(5): 726-730.
- [48] Six J, Bossuyt H, Degryze S, Denef K. A history of research on the link between (micro) aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil and Tillage Research*, 2004, 79(1): 7-31.
- [49] 白懿杭, 侯赛赛, 赵玉璞, 张瑞芳, 张爱军, 李旭光, 王鑫鑫. 农田土壤有机碳积累和团聚体稳定过程及其相互作用关系. *中国土壤与肥料*, 2024(7): 208-220.
- [50] 靳小莲. 退耕还草土壤碳和铁变化特征及其对团聚体形成与稳定的贡献[D]. 杨凌: 西北农林科技大学, 2021.
- [51] 李明远. 水分管理对稻田土壤铁氧化物形态转化的影响及其与镉活性变化的耦合关系[D]. 重庆: 西南大学, 2022.
- [52] Baumert V L, Vasilyeva N A, Vladimirov A A, Meier I C, Kögel-Knabner I, Mueller C W. Root exudates induce soil macroaggregation facilitated by fungi in subsoil. *Frontiers in Environmental Science*, 2018, 6: 140.
- [53] 刘亚龙, 王萍, 汪景宽. 土壤团聚体的形成和稳定机制: 研究进展与展望. *土壤学报*, 2023, 60(3): 627-643.
- [54] Li S S, Fei Y, Wang C, Sun J J, Liang J H, Feng Y, Yang B, Wang M, Shi H D, Chen S B. Fe oxides simultaneously improve stability of Cd and carbon in paddy soil: The underlying influence at aggregate level. *Journal of Hazardous Materials*, 2024, 477: 135392.
- [55] 赵友朋, 孟苗婧, 张金池, 马洁怡, 刘胜龙. 不同林地类型土壤团聚体稳定性与铁铝氧化物的关系. *水土保持通报*, 2018, 38(4): 75-81, 86.

- [56] Duiker S W, Rhoton F E, Torrent J, Smeck N E, Lal R. Iron (hydr)oxide crystallinity effects on soil aggregation. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(2): 606-611.
- [57] 甘雅芬, 徐永昊, 周富忠, 耿明建, 黄丽. 紫云英还田与氮肥减施对水稻土团聚体中各形态铁锰含量的影响. *植物营养与肥料学报*, 2022, 28(7): 1238-1248.
- [58] 王小红, 杨智杰, 刘小飞, 林伟盛, 杨玉盛, 刘志江, 赵本嘉, 苏瑞兰. 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. *生态学报*, 2016, 36(9): 2588-2596.
- [59] Jiang M, Lu X G, Wang H Q, Zou Y C, Wu H T. Transfer and transformation of soil iron and implications for hydrogeomorphological changes in Naoli River Catchment, Sanjiang Plain, Northeast China. *Chinese Geographical Science*, 2011, 21(2): 149-158.
- [60] Kleber M, Bourg I C, Coward E K, Hansel C M, Myneni S C B, Nunan N. Dynamic interactions at the mineral-organic matter interface. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2021, 2(6): 402-421.
- [61] Di Iorio E, Circelli L, Angelico R, Torrent J, Tan W F, Colombo C. Environmental implications of interaction between humic substances and iron oxide nanoparticles: a review. *Chemosphere*, 2022, 303: 135172.
- [62] Gu B, Schmitt J, Chen Z, Liang L, McCarthy J F. Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models. *Environmental Science & Technology*, 1994, 28(1): 38-46.
- [63] Barber A, Mirzaei Y, Brandes J, Joshani A, Gobeil C, Gélinas Y. Redox conditions influence the chemical composition of iron-associated organic carbon in boreal lake sediments: a synchrotron-based NEXAFS study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2024, 382: 51-60.
- [64] 林德菊, 王楠, 李浩帅, 张海洋, 包锐. 海洋沉积物中铁保护的有机碳埋藏研究进展. *海洋科学*, 2023, 47(6): 108-123.
- [65] Barber A, Brandes J, Leri A, Lalonde K, Balind K, Wirick S, Wang J, Gélinas Y. Preservation of organic matter in marine sediments by inner-sphere interactions with reactive iron. *Scientific Reports*, 2017, 7: 366.
- [66] Chen C M, Dynes J J, Wang J, Sparks D L. Properties of Fe-organic matter associations via coprecipitation versus adsorption. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13751-13759.
- [67] 杨颖, 吴福忠, 吴秋霞, 朱晶晶, 倪祥银. 陆地生态系统土壤铁结合态有机碳: 含量、分布与调控. *科学通报*, 2023, 68(6): 695-704.
- [68] 龙娟, 廖宇琴, 文首鑫, 木志坚, 杨志敏. 活性铁铝矿物对农田土壤有机碳固定的研究. *农业环境科学学报*, 2021, 40(5): 1133-1140.
- [69] Sodano M, Lerda C, Nisticò R, Martin M, Magnacca G, Celi L, Said-Pullicino D. Dissolved organic carbon retention by coprecipitation during the oxidation of ferrous iron. *Geoderma*, 2017, 307: 19-29.
- [70] 程璐, 程曼, 徐茂宏, 文永莉. 铁对亚高山草甸不同坡向不同深度土壤有机碳矿化特征的影响. *应用与环境生物学报*, 2023, 29(3): 577-583.
- [71] 段勋, 李哲, 刘森, 邹元春. 铁介导的土壤有机碳固持和矿化研究进展. *地球科学进展*, 2022, 37(2): 202-211.
- [72] 李亢, 黄华梅. 活性铁对海洋沉积物中有机碳的保存作用. *应用海洋学学报*, 2024, 43(2): 384-394.
- [73] 万丹, 王伯仁, 张璐, 张婷, 陈玖斌, 余光辉, 韩亚峰, 黄巧云. 红壤铁氧化物对有机碳的固定及其对长期施肥的响应. *中国生态农业学报: 中英文*, 2022, 30(4): 694-701.
- [74] 李一, 林敦梅, 魏培, 邹翠, 赵洋, 沈蓉, 蔡肖凌, 王尘辰, 朱广宇, 郭劲松. 三峡库区马尾松林土壤铁、铝对有机碳的影响. *中国环境科学*, 2023, 44(1): 251-260.
- [75] Yu M X, Wang Y P, Jiang J, Cao N N, Chang Z B, Zhang S, Yan J H. Soil organic carbon stabilization is dominated by non-sorptive process among the subsoils from different parent material. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2023, 128(3): e2022JG007286.
- [76] Wagai R, Mayer L M. Sorptive stabilization of organic matter in soils by Hydrrous iron oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71(1): 25-35.
- [77] Henneberry Y K, Kraus T E C, Nico P S, Horwath W R. Structural stability of coprecipitated natural organic matter and ferric iron under reducing conditions. *Organic Geochemistry*, 2012, 48: 81-89.
- [78] Giannetta B, Zaccone C, Plaza C, Siebecker M G, Rovira P, Vischetti C, Sparks D L. The role of Fe(III) in soil organic matter stabilization in two size fractions having opposite features. *Science of The Total Environment*, 2019, 653: 667-674.
- [79] Zhao Y, Moore O W, Xiao K Q, Curti L, Fariña A O, Banwart S A, Peacock C L. The role and fate of organic carbon during aging of ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 335: 339-355.
- [80] Curti L, Moore O W, Babakhani P, Xiao K Q, Woulds C, Bray A W, Fisher B J, Kazemian M, Kaulich B, Peacock C L. Carboxyl-richness controls organic carbon preservation during coprecipitation with iron (oxyhydr) oxides in the natural environment. *Communications Earth & Environment*, 2021, 2: 229.
- [81] Huang X L, Tang H Y, Kang W J, Yu G H, Ran W, Hong J P, Shen Q R. Redox interface-associated organo-mineral interactions: a mechanism for C sequestration under a rice-wheat cropping system. *Soil Biology and Biochemistry*, 2018, 120: 12-23.
- [82] Voggenteiter E, Schmitt-Kopplin P, Thomas-Arrigo L, Bryce C, Kappler A, Joshi P. Emerging investigator series: preferential adsorption and coprecipitation of permafrost organic matter with poorly crystalline iron minerals. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2024, 26(8): 1322-1335.
- [83] Kramer M G, Sanderman J, Chadwick O A, Chorover J, Vitousek P M. Long-term carbon storage through retention of dissolved aromatic acids by reactive particles in soil. *Global Change Biology*, 2012, 18(8): 2594-2605.
- [84] Adhikari D, Yang Y. Selective stabilization of aliphatic organic carbon by iron oxide. *Scientific Reports*, 2015, 5: 11214.

- [85] Dong L B, Hu W F, Wang D F, Zhang H L, Wu J Z, Liao Y, Li J W, Shangguan Z P, Deng L. Effect of vegetation restoration on soil iron-associated carbon dynamics: insights from different soil textures. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2024, 129(9): e2024JG008278.
- [86] Zhang M, Peacock C L, Cai P, Xiao K Q, Qu C C, Wu Y C, Huang Q Y. Selective retention of extracellular polymeric substances induced by adsorption to and coprecipitation with ferrihydrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 299: 15-34.
- [87] Pan W N, Kan J J, Inamdar S, Chen C M, Sparks D. Dissimilatory microbial iron reduction release DOC (dissolved organic carbon) from carbon-ferrihydrite association. *Soil Biology and Biochemistry*, 2016, 103: 232-240.
- [88] Dong H L, Zeng Q, Sheng Y Z, Chen C M, Yu G H, Kappler A. Coupled iron cycling and organic matter transformation across redox interfaces. *Nature Reviews Earth & Environment*, 2023, 4(9): 659-673.
- [89] Yao J Z, Xie M H, Yu L P, Liu T, Clough T J, Wrage-Mönning N, Luo J F, Hu C S, Ge T D, Zhou S G, Qin S P. Rice root Fe plaque increases paddy soil CH₄ emissions via the promotion of electron transfer for syntrophic methanogenesis. *Soil Biology and Biochemistry*, 2024, 191: 109332.
- [90] Wang Y Y, Wang H, He J S, Feng X J. Iron-mediated soil carbon response to water-table decline in an alpine wetland. *Nature Communications*, 2017, 8: 15972.
- [91] Freeman C, Ostle N, Kang H. An enzymic 'latch' on a global carbon store. *Nature*, 2001, 409(6817): 149.
- [92] Jia Z X, Huang X L, Li L N, Li T L, Duan Y H, Ling N, Yu G H. Rejuvenation of iron oxides enhances carbon sequestration by the 'iron gate' and 'enzyme latch' mechanisms in a rice-wheat cropping system. *Science of The Total Environment*, 2022, 839: 156209.
- [93] Wen Y, Zang H D, Ma Q X, Evans C D, Chadwick D R, Jones D L. Is the 'enzyme latch' or 'iron gate' the key to protecting soil organic carbon in peatlands *Geoderma*, 2019, 349: 107-113.
- [94] Zhao Y P, Xiang W, Huang C L, Liu Y, Tan Y. Production of hydroxyl radicals following water-level drawdown in peatlands: a new induction mechanism for enhancing laccase activity in carbon cycling. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 156: 108241.
- [95] Lyngsie G, Krumina L, Tunlid A, Persson P. Generation of hydroxyl radicals from reactions between a dimethoxyhydroquinone and iron oxide nanoparticles. *Scientific Reports*, 2018, 8: 10834.
- [96] Li R X, Luo H Q, Yu J L, Luo L, He Y, Deng S H, Deng O P, Shi D Z, He J S, Xiao H, Wang L L, Lan T. The importance of moisture in regulating soil organic carbon content based on a comparison of "enzymic latch" and "iron gate" in Zoige Plateau peatland. *Catena*, 2023, 225: 107019.
- [97] Jiang Z H, Liu Y Z, Lin J D, Mo C Y, Yang J P, Gunina A. Conversion from double-rice to maize-rice increases iron-bound organic carbon by "iron gate" and "enzyme latch" mechanisms. *Soil and Tillage Research*, 2021, 211: 105014.
- [98] Yu G H, Kuzyakov Y. Fenton chemistry and reactive oxygen species in soil: Abiotic mechanisms of biotic processes, controls and consequences for carbon and nutrient cycling. *Earth-Science Reviews*, 2021, 214: 103525.
- [99] Hall S J, Silver W L. Iron oxidation stimulates organic matter decomposition in humid tropical forest soils. *Global Change Biology*, 2013, 19(9): 2804-2813.
- [100] Wang H J, River M, Richardson C J. Does an 'iron gate' carbon preservation mechanism exist in organic-rich wetlands *Soil Biology and Biochemistry*, 2019, 135: 48-50.
- [101] Mejia J, He S M, Yang Y, Ginder-Vogel M, Roden E E. Stability of ferrihydrite-humic acid coprecipitates under iron-reducing conditions. *Environmental Science & Technology*, 2018, 52(22): 13174-13183.
- [102] Adhikari D, Zhao Q, Das K, Mejia J, Huang R X, Wang X L, Poulson S R, Tang Y Z, Roden E E, Yang Y. Dynamics of ferrihydrite-bound organic carbon during microbial Fe reduction. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 212: 221-233.
- [103] Li F L, Guo H M, Zhou X Q, Zhao K, Shen J X, Liu F, Wei C. Impact of natural organic matter on arsenic removal by modified granular natural siderite: Evidence of ternary complex formation by HPSEC-UV-ICP-MS. *Chemosphere*, 2017, 168: 777-785.
- [104] Liu Y L, Dong Y Q, Ge T D, Hussain Q, Wang P, Wang J K, Li Y, Guggenberger G, Wu J S. Impact of prolonged rice cultivation on coupling relationship among C, Fe, and Fe-reducing bacteria over a 1000-year paddy soil chronosequence. *Biology and Fertility of Soils*, 2019, 55(6): 589-602.
- [105] 黎慧娟, 彭静静. 异化Fe(III)还原微生物研究进展. *生态学报*, 2012, 32(5): 1633-1642.
- [106] Xiao S Y, Luo M, Liu Y X, Bai J, Yang Y, Zhai Z F, Huang J F. Rhizosphere effect and its associated soil-microbe interactions drive iron fraction dynamics in tidal wetland soils. *Science of The Total Environment*, 2021, 756: 144056.
- [107] 罗敏, 黄佳芳, 刘育秀, 全川. 根系活动对湿地植物根际铁异化还原的影响及机制研究进展. *生态学报*, 2017, 37(1): 156-166.
- [108] Kristensen E, Mangion P, Tang M, Flindt M R, Holmer M, Ulomi S. Microbial carbon oxidation rates and pathways in sediments of two Tanzanian mangrove forests. *Biogeochemistry*, 2011, 103(1): 143-158.
- [109] Luo M, Zeng C S, Tong C, Huang J F, Chen K, Liu F Q. Iron reduction along an inundation gradient in a tidal sedge (*Cyperus malaccensis*) marsh: the rates, pathways, and contributions to anaerobic organic matter mineralization. *Estuaries and Coasts*, 2016, 39(6): 1679-1693.
- [110] Wei L, Zhu Z K, Razavi B S, Xiao M L, Dorodnikov M, Fan L C, Yuan H Z, Yurtaev A, Luo Y, Cheng W G, Kuzyakov Y, Wu J S, Ge T D. Visualization and quantification of carbon "rusty sink" by rice root iron plaque: Mechanisms, functions, and global implications. *Global Change Biology*, 2022, 28(22): 6711-6727.
- [111] Yao J Z, Qin S P, Liu T, Clough T J, Wrage-Mönning N, Luo J F, Hu C S, Ge T D, Zhou S G. Rice root Fe plaque enhances oxidation of

- microbially available organic carbon via Fe(III) reduction-coupled microbial respiration. *Soil Biology and Biochemistry*, 2022, 167: 108568.
- [112] Hu D H, Lan W J, Luo M, Fan T N, Chen X, Tan J, Li S H, Guo P P, Huang J F. Increase in iron-bound organic carbon content under simulated sea-level rise: a “marsh organ” field experiment. *Soil Biology and Biochemistry*, 2023, 187: 109217.
- [113] Wei L, Zhu Z K, Razavi B S, Xiao M L, Dorodnikov M, Fan L C, Yuan H Z, Yurtaev A, Luo Y, Cheng W G, Kuzyakov Y, Wu J S, Ge T D. Visualization and quantification of carbon “rusty sink” by rice root iron plaque: Mechanisms, functions, and global implications. *Global Change Biology*, 2022, 28(22): 6711-6727.
- [114] Zhao Q, Poulson S R, Obrist D, Sumaila S, Dynes J J, McBeth J M, Yang Y. Iron-bound organic carbon in forest soils: quantification and characterization. *Biogeosciences*, 2016, 13(16): 4777-4788.
- [115] Wan D, Ye T H, Lu Y, Chen W L, Cai P, Huang Q Y. Iron oxides selectively stabilize plant-derived polysaccharides and aliphatic compounds in agricultural soils. *European Journal of Soil Science*, 2019, 70(6): 1153-1163.
- [116] Curtinrich H J, Sebestyen S D, Griffiths N A, Hall S J. Warming stimulates iron-mediated carbon and nutrient cycling in mineral-poor peatlands. *Ecosystems*, 2022, 25(1): 44-60.
- [117] Pallud C, Rhoades C C, Schneider L, Dwivedi P, Borch T. Temperature-induced iron (III) reduction results in decreased dissolved organic carbon export in subalpine wetland soils, Colorado, USA. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 280: 148-160.
- [118] Han Y F, Qu C C, Hu X P, Sun P, Kang J, Cai P, Rong X M, Chen W L, Huang Q Y. Responses of various organic carbon pools to elevated temperatures in soils. *Science of The Total Environment*, 2024, 955: 176836.
- [119] Chari N R, Lin Y, Lin Y S, Silver W L. Interactive effects of temperature and redox on soil carbon and iron cycling. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 157: 108235.
- [120] Liu L H, Zheng N G, Yu Y X, Zheng Z Z, Yao H Y. Soil carbon and nitrogen cycles driven by iron redox: a review. *Science of The Total Environment*, 2024, 918: 170660.
- [121] Tian Y X, Abulaziz M, Yang Z L, Kou T L, Jia Y B, Hu Y P, Chen M, Jia H T. Iron-oxidizing microorganisms affect the iron-bound organic carbon in the subsoil of alpine grassland during the thawing of seasonal frozen soil. *Frontiers in Microbiology*, 2025, 15: 1523084.
- [122] Patzner M S, Logan M, McKenna A M, Young R B, Zhou Z, Joss H, Mueller C W, Hoeschen C, Scholten T, Straub D, Kleindienst S, Borch T, Kappler A, Bryce C. Microbial iron cycling during palsa hillslope collapse promotes greenhouse gas emissions before complete permafrost thaw. *Communications Earth & Environment*, 2022, 3(1): 76.
- [123] Voggenreiter E, ThomasArrigo L, Kilian J, Straub D, Friedel M, Stahl M, Kappler A, Joshi P. Reduction of iron-organic carbon associations shifts net greenhouse gas release after initial permafrost thaw. *Soil Biology and Biochemistry*, 2025, 203: 109735.
- [124] Liu F T, Qin S Q, Fang K, Chen L Y, Peng Y F, Smith P, Yang Y H. Divergent changes in particulate and mineral-associated organic carbon upon permafrost thaw. *Nature Communications*, 2022, 13: 5073.
- [125] Patzner M S, Kainz N, Lundin E, Barczok M, Smith C, Herndon E, Kinsman-Costello L, Fischer S, Straub D, Kleindienst S, Kappler A, Bryce C. Seasonal fluctuations in iron cycling in thawing permafrost peatlands. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(7): 4620-4631.
- [126] Kalu S B, Ricker M C, Janson J, Nordlund D, Li H. Destabilization of soil carbon after saltwater intrusion in coastal agricultural soils. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(4): 2107-2118.
- [127] Wang H M, Chen Q, Wei J C, Ji Y H. Geochemical characteristics and influencing factors of groundwater Fe in seawater intrusion area. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2020, 231(7): 348.
- [128] Bai J, Luo M, Yang Y, Xiao S Y, Zhai Z F, Huang J F. Iron-bound carbon increases along a freshwater-oligohaline gradient in a subtropical tidal wetland. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 154: 108128.
- [129] Bi Y X, Li T Y, Zhao W Z, Xue L M, Lei Y, Zhang Q Q, Gao X Q, Li X Z, Yan Z Z. Variations in Iron-bound carbon in *Scirpus mariqueter* rhizosphere and bulk soils across different salinities and tidal elevations. *Plant and Soil*, 2025, 508(1): 99-115.
- [130] Bi Y X, Gao X Q, Su L, Lei Y, Li T Y, Dong X H, Li X Z, Yan Z Z. Unveiling the impact of flooding and salinity on iron oxides-mediated binding of organic carbon in the rhizosphere of *Scirpus mariqueter*. *Science of The Total Environment*, 2024, 908: 168447.
- [131] Liu C Z, Zhao Y P, Ma L X, Zhai G Q, Li X Q, Freeman C, Feng X J. Metallic protection of soil carbon: divergent drainage effects in *Sphagnum* vs. non-*Sphagnum* wetlands. *National Science Review*, 2024, 11(11): nwa178.
- [132] Bi Y X, Gao X Q, Su L, Lei Y, Li T Y, Dong X H, Li X Z, Yan Z Z. Unveiling the impact of flooding and salinity on iron oxides-mediated binding of organic carbon in the rhizosphere of *Scirpus mariqueter*. *Science of The Total Environment*, 2024, 908: 168447.