长江口附近沉积物中活性铁氧化物对有机碳的 保存及影响因素

潘柏瑜, 王春峰, 杨 红

(上海海洋大学海洋环境监测与评价中心,上海 201306)

摘 要:本文通过分析 2022 年 7 月 - 2023 年 4 月 4 个季节长江口附近表层沉积物中活性铁氧化物 (reactive iron oxides, FeR)及与其结合的有机碳(reactive Fe-bound organic carbon, Fe-OC)的时空分 布特征,探究长江口附近沉积物中 FeR 与有机碳(organic carbon, OC)的结合方式以及 FeR 对 OC 的 保存作用,并讨论沉积理化性质对 FeR 与 OC 相互作用的影响。结果表明,长江口附近夏季沉积物中 Fe-OC 的含量最高,冬季次之,秋季和春季的含量较低;在区域变化上,北支沉积物中 Fe-OC 含量最高, 近海与北港北沙次之,南支北港最低。这种时空变化特征与水动力、沉积物粒度、FeR 含量差异有关。 沉积理化性质对 FeR 与 OC 相互作用影响分析表明,沉积物黏粒占比高的区域其 Fe-OC 的含量较高; 总有机碳(total organic carbon, TOC)含量高低对 Fe-OC 影响较小;沉积物 pH 的变化和无机磷含量的 高低也会影响 FeR 和 Fe-OC 的分布水平。与其他区域相比,长江口附近沉积物中 Fe-OC 占 TOC 比例 (*f*_{Fe-OC})为 25.97%,表明长江口附近沉积物中 FeR 对 OC 的主要结合机制。 关键词:长江口附近;活性铁氧化物;铁结合有机碳;有机碳保存;沉积理化性质 中图分类号:P736 文献标识码:A 文章编号:1007-6336(2025)02-0161-10

Preservation of organic carbon by active iron oxides in sediments near the Yangtze Estuary and its influencing factors

PAN Baiyu, WANG Chunfeng, YANG Hong

(Environmental Monitoring & Assessment Centre, Shanghai Ocean University, Shanghai 201306, China)

Abstract: In this paper, the temporal and spatial distribution characteristics of reactive iron oxides (FeR) and reactive Fe-bound organic carbon (Fe-OC) in surface sediments near the Yangtze River Estuary in four seasons from July 2022 to April 2023 were analyzed. The binding mode of FeR and OC in sediments near the Yangtze River Estuary and the preservation effect of FeR on OC were explored, and the effects of sedimentary physical and chemical properties on the interaction between FeR and OC were discussed. The results showed that the content of Fe-OC in the sediments near the Yangtze Estuary was the highest in summer, followed by winter, autumn and spring. In terms of regional changes, the content of Fe-OC in the sediments of the north branch is the highest, followed by the offshore and the north of the north channel, and the lowest in the north channel of the south branch. This spatial and temporal variation was related to the difference of hydrodynamics, sediment

收稿日期:2024-01-24,修订日期:2024-04-25

基金项目:上海市长江口水域重金属监测项目(D-8006-22-0129)

作者简介:潘柏瑜(1998-),男,天津人,硕士研究生,研究方向为海洋环境科学,E-mail: Panby924@163.com

通信作者: 王春峰, E-mail: cfwang@shou.edu.cn

杨 红, E-mail: hyang@shou.edu.cn

grain size and FeR content. The analysis of the influence of sedimentary physical and chemical properties on the interaction between FeR and OC showed that the content of Fe-OC is higher in the area with high proportion of sediment clay. The content of total organic carbon (TOC) has little effect on Fe-OC. The change of pH value and the content of inorganic phosphorus in sediments will also affect distribution levels of FeR and Fe-OC. Compared with other areas, the proportion of Fe-OC to $TOC(f_{Fe-OC})$ in the sediments near the Yangtze River Estuary was 25.97%, indicating that FeR in the sediments near the Yangtze River Estuary had a strong preservation effect on OC. The mean value of OC : Fe (molar ratio) was 1.80, indicating that co-precipitation was the main binding mechanism of FeR and OC in sediments near the Yangtze Estuary.

Key words: near the Yangtze River Estuary; reactive iron oxides; iron bound organic carbon; organic carbon preservation; sediment physicochemical properties

海洋沉积有机碳库是将碳从大气中去除并 使其长期埋藏稳定的主要储库^[1]。现有研究表 明,影响海洋沉积有机碳保存的因素^[2-3]众多,如 有机碳的活性^[4]、沉积动力过程^[5],但具有明显的 区域局限性,而矿物对有机碳的保护作用在全球 不同区域具有普遍性且主导了有机碳的长时间 保存[6-7],是有机碳沉积并进入地质储库的重要 机制。黏土矿物和铁矿物是海洋环境中性质最 活跃、对有机碳吸附贡献最大的两类矿物^[8]。与 黏土矿物相比,铁矿物受氧化还原条件的影响显 著,不同海洋环境中铁对有机碳的保存效果有明 显差异,并且铁循环与有机碳(OC)的生物地球 化学循环过程紧密相关^[9]。海洋沉积物中铁仅 占沉积物总量的 3%~5%, 但其活性铁氧化物 (FeR)具有较高的比表面积和吸附亲合性^[10],对 OC 具有较高的吸附容量和吸附稳定性,有利于 OC 在沉积物中长期稳定的保存。

近年来,针对不同环境铁结合有机碳的沉积 情况,开展了较为丰富的研究。在不同类型(富 氧陆架沉积物、河口、三角洲)沉积物中与 FeR结合的有机碳(Fe-OC)占TOC比例(*f*_{Fe-OC}) 范围为0.76%~41.69%^[11-15];在美国森林土^[16]、 青藏高原永冻土中*f*_{Fe-OC}可高达59.6%^[17]。*f*_{Fe-OC} 较高表明,在沉积物/土壤中FeR与OC的相互 作用对有机碳具有重要的保存作用,在不同沉积 环境中FeR对OC的稳定作用具有明显差异,这 可能是受多种复杂因素影响的结果(如pH、磷、 沉积物粒度等)。在长江口、南黄海和冲绳海槽 等不同沉积环境中Fe-OC未随深度呈现明显变 化^[18];墨西哥湾北部陆架现代沉积物中Fe-OC的 分布未随季节或深度有明显变化^[19]。金属-有机 碳结合的稳定性会受磷的影响,无机磷(inorganic phosphorus, IP)主要通过与金属的结合而被埋藏 在沉积物中,沉积物中铁结合无机磷占沉积总磷 的 10%~50%^[20]。因此,对 FeR 及与其结合的有 机碳的定量分析以及对结合产物形成和保存过 程中的影响因素研究,值得深入探究。

有机碳是陆架边缘海沉积碳库中的一个重 要组成部分。河口是陆架边缘海的重要组成部 分,持续接受大量陆源氧化铁以及陆源和海源 OC 的供给,同时,河口区域沉积物频繁的再悬浮 活动导致还原产物 Fe(Ⅱ) 回到表层再次被氧化. 上述过程有利于 Fe-OC 的形成^[21],并极大地限制 了陆源有机碳向海洋的运输。长江口作为中国 第一大河口,水体中具有较高的有机碳含量^[22], 其沉积物接受大量陆源和海源有机碳,是有机碳 降解和积累的重要场所。同时,长江口水域具有 复杂的生物地球化学循环过程,对有机碳的迁移 /积累、沉积物组成(包括 FeR)与有机碳的相互 作用产生影响。本文通过分析长江口附近4个 季节表层沉积物样品中 FeR 和 Fe-OC 的时空分 布特征,探究长江口附近表层沉积物中 FeR 对 OC 的保存作用,并讨论沉积物相关理化性质对 其相互作用的影响。研究结果可为进一步探究 活性铁氧化物对有机碳的保存及相互作用过程 中可能受到的影响因素提供理论依据,对认识海 洋沉积物碳埋藏能力、碳的储存机制以及应对 气候变化等方面具有重要的现实意义。

1 材料与方法

1.1 研究区域与样品采集

研究区域为长江口附近海域,分为4个区

域:南支北港(Y1、Y2);北支(Y3、Y4);北港北 沙(Y5、Y6、Y7、Y8);近海(Y9、Y10、Y11、 Y12),具体采样点的分布情况如图1所示。分别 于 2022 年 8 月(夏季)、11 月(秋季)和 2023 年 1 月(冬季)、4 月(春季)4 个季节采集 48 个表层 沉积物样品。现场直接测定 pH,样品密封保 存。沉积物样品经真空冷冻干燥预处理后,研 磨、过 100 目筛,备用。



图 1 长江口附近沉积物采样站位及研究区分区划分

Fig. 1 Sediment sampling stations near the Yangtze River Estuary and the division of the study area

- 1.2 实验分析方法
- 1.2.1 活性铁氧化物 (FeR) 及其结合的有机碳 (Fe-OC) 的分析

沉积物中活性铁氧化物(FeR)采用柠檬酸钠 -碳酸氢钠-连二亚硫酸钠方法提取,提取过程中 释放的 OC 为铁结合有机碳(Fe-OC)。释放的水 溶性有机碳,通过对照实验校正其释放量。具体 步骤如下^[11,13,15]:称约 0.25 g 沉积物样品于离心 管中,加入15mL0.27 M 柠檬酸钠和0.11 M 碳 酸氢钠缓冲溶液,水浴加热至80℃。加入0.25g 连二亚硫酸钠,在 80 ℃ 保持 15 min 后,离心 15 min (离心力 3000 g), 用超纯水洗 3 次, 上清液采用 邻菲罗啉比色法(HJ/T345-2007)测定 FeR 含 量。为了消除柠檬酸钠和碳酸氢钠浸提液中的 碳对后续沉积物中有机碳测定的影响,剩余固体 样品用人工海水洗涤2次,加入20mL1M盐酸 放置12h后离心,并用去离子水洗涤3次^[13],以 去除无机碳的影响,经处理后样品进行冷冻干 燥,通过重铬酸钾--外加热法测定剩余有机碳的 含量(OC_{CBD})。在对照组中加入 15 mL 1.6 M 氯 化钠和 0.11 M 碳酸氢钠缓冲液,水浴至 80 ℃ 后,加入 0.22 g 氯化钠,在 80 ℃ 下保持 15 min, 剩余固体样品采用上述相同方法处理后测定剩 余有机碳的含量(OC_{NaCl})。按照公式(1)计算铁 结合有机碳(Fe-OC)的含量。

$$\label{eq:Fe-OC} \begin{split} \text{Fe-OC}(mg/g) &= \text{OC}_{\text{NaCl}}(mg/g) - \text{OC}_{\text{CBD}}(mg/g) \\ & (1) \end{split}$$

Fe-OC 在 TOC 中的百分比为:

$$f_{\text{Fe-OC}}(\%) = \frac{\text{Fe-OC}}{\text{TOC}} \times 100\% \qquad (2)$$

1.2.2 活性铁氧化物(FeR)与有机碳(OC) 结合机制的判定

OC:Fe(摩尔比)大小可以指示铁氧化物和 有机碳的结合机制^[11,15],OC:Fe≤1表示OC主 要通过吸附机制吸附于铁氧化物表面,而 OC:Fe>1则表示二者主要以共沉淀机制存在, OC:Fe 计算公式如下:

OC:Fe =
$$\frac{FeOC/C的相对分子质量}{FeR/Fe的相对分子质量}$$
 (3)

1.2.3 沉积物中理化指标测定

沉积物的理化因素(粒度组成、总有机碳、 总磷、无机磷、铁/铝结合态磷)对 Fe-OC 的形成 与保存产生影响。其中,沉积物粒度采用马尔文 激光粒度分析仪(MS 2000)测定,粒径大小按照 黏粒 (<4 μm)、粉砂 (4~63 μm)和细砂 (>63 μm) 分级^[15]。总有机碳(TOC)含量采用重铬酸钾-外 加热法^[23-24](油浴法)测定。沉积物总磷(total phosphorus, TP)、无机磷(IP)及铁/铝结合态磷 (iron and aluminum bonded phosphorus, Fe/Al-P) 采用 SMT 法^[25]提取,通过钼锑抗分光光度法测 定各形态磷含量。

1.3 数据统计分析

为保证实验结果的准确性,采用平行双样进行检测,FeR的相对标准偏差为0.1%~9.5%,Fe-OC的相对标准偏差为0.1%~4.7%,TOC的相对标准偏差为0~9.2%,各形态磷的相对标准偏差为0.1%~7.6%。测定数据利用Office Excel 2016进行汇总,使用软件 SPSS 25.0 统计分析判断数据是否近似服从正态分布,图形采用Origin 2021 绘制,采用 Pearson 相关性分析沉积物各指标间的相关性。

2 结果与讨论

2.1 表层沉积物中 FeR、Fe-OC、TOC 的时空 分布特征

2.1.1 FeR 的时空分布特征

图 2 表征了长江口附近 4 个季节不同区域 表层沉积物中 FeR 含量的变化情况。其中, 夏 季 FeR 含量(5.46 mg/g)最高, 春季(5.08 mg/g)与 冬季(4.87 mg/g)次之,秋季(4.36 mg/g)FeR 含量 最低。在区域分布上,长江口北支 FeR 含量 (5.60 mg/g)最高, 近海(4.98 mg/g)与北港北沙 (4.88 mg/g)FeR 含量次之, 南支北港(4.34 mg/g) FeR 含量最低。长江口附近海域表层沉积物中 FeR 的含量均值为 4.94 mg/g, 明显低于北部湾红树 林区域(均值为11.0 mg/g)^[15],高于南黄海区域(均 值为 2.13 mg/g)和东海区域(均值为 2.35 mg/g)^[12], 与沿海河口盐沼区域(均值为 5.1 mg/g)接近^[15]。 研究区域径流水动力存在季节变化,水流携带大 量悬浮泥沙及含 Fe 的物质,从而引起表层沉积 物 FeR 含量的增加以及沉积物粒度大小的变 化。北支的沉积物黏粒组分占比是10.05%,比 其他区域高(近海为 8.66%; 北港北沙为 7.75%; 南支北港为 5.23%), 其 FeR 含量也高于其他区 域。同时,研究区域强烈的水动力引起沉积物再 悬浮,增加沉积物与氧气的接触面积,促进 Fe²⁺向 Fe³⁺转化,导致沉积物 FeR 含量表现出一 定的季节变化,具体表现为春季和夏季略高于秋 季和冬季,同一区域 FeR 的季节变化也存在相似 规律, 而南支北港 FeR 季节变化不符合此规律, 可能是由于采样点位于近岸,受潮汐作用的影响。



图 2 长江口附近沉积物中 FeR 的时空分布特征

Fig. 2 Temporal and spatial distribution of FeR in sediments near the Yangtze River Estuary

2.1.2 Fe-OC 的时空分布特征

图 3 表征了长江口附近 4 个季节不同区域 表层沉积物中 Fe-OC 含量的变化情况。其中,夏 季 Fe-OC 含量(2.57 mg/g)最高,冬季 Fe-OC 含 量(2.39 mg/g)次之,秋季(1.77 mg/g)和春季 (0.93 mg/g)Fe-OC含量较低。在区域分布上,长 江口北支及近海区域 Fe-OC 较高, 而南支北港附 近偏低, 表现为北支(2.31 mg/g)>近海(1.94 mg/g)> 北港北沙(1.87 mg/g)>南支北港(1.57 mg/g)。长 江口附近海域表层沉积物中 Fe-OC 的含量均值 为1.92 mg/g, 高于北部湾红树林区域^[15]、南黄海 区域^[13](均值分别为 1.2 mg/g、0.9 mg/g)。Fe-OC 是由 FeR 与 OC 结合形成, Fe-OC 的时空分 布特征与 FeR 相似, 沉积物中 FeR 与 Fe-OC 呈 现显著性正相关关系(p≤0.05), 表明 Fe-OC 受 FeR 含量的直接影响。但春季较高的 FeR 含量 对应的 Fe-OC 较低, 另外北支区域存在明显的季 节变化,表明 Fe-OC 除受 FeR 影响外,沉积环境 中较多因素(沉积物粒度组成、pH、有机碳的含 量、FeR与OC的结合机制等)均会影响Fe-OC的含量水平。在对美国森林土壤研究中,也 存在 Fe-OC 不受 FeR 含量影响的现象^[16]。



图 3 长江口附近沉积物中 Fe-OC 的时空分布特征



2.1.3 TOC 的时空分布特征

图 4 表征了长江口附近 4 个季节不同区域 表层沉积物中 TOC 含量的变化情况。其中, 夏 季 TOC 含量(12.11 mg/g)最高, 秋季 TOC 含量 (9.54 mg/g)次之, 春季(7.43 mg/g)和冬季(6.73 mg/g) TOC 含量偏低。在区域分布上, TOC 含量沿河口 向外呈升高趋势, 表现为北港北沙(10.98 mg/g)>

近海(10.25 mg/g)>北支(9.34 mg/g)>南支北港 (6.50 mg/g)。长江口附近海域表层沉积物中 TOC 的含量均值为 8.95 mg/g。与长江口附近相 同月份 TOC 的研究数据对比, 秋季 TOC 含量与 林俊^[26]的研究结果接近(均值为9.03 mg/g);冬 季 TOC 含量略高于王华新^[27]的研究结果(均值 为 5.05 mg/g), 与胡晓婷等^[28] 研究中的邻近站位 TOC 含量接近(均值为 6.32 mg/g); 夏季 TOC 含 量略高于曹字^[29]的研究结果(均值为 9.43 mg/g); 春季 TOC 含量略高于王华新^[27] 的研究结果(均 值为 5.74 mg/g), 与顿佳耀等^[30] 研究中崇明东滩 沉积物中 TOC 含量接近(7.70 mg/g)。与上述研 究区域相比,本研究区域离岸较近,沉积物中 TOC 的含量稍微偏高。长江口附近表层沉积物 TOC含量低于北部湾红树林区域^[15](均值为 10.30 mg/g), 与南黄海^[12] 接近(均值为 7.50 mg/g), 比东海(均值为 5.50 mg/g)^[12]、辽河口(均值为 0.75 mg/g)^[15] 高。长江口附近表层沉积物受水 动力影响较强,强烈的水动力条件会导致表层沉 积物粒度组成的改变,进而影响沉积物中 TOC 的含量。表层沉积物中黏粒占比较少的区域对 应的 TOC 含量也相对较低,在中国沿海河口盐 沼^[15]和南黄海沉积物^[13]中也发现相似规律。沉 积物中 TOC 含量除受沉积物粒度组成影响外, 径流携带的有机碳和悬浮颗粒物,经过沉降作 用,也会引起表层沉积物有机碳的变化。南支北 港和北支区域 TOC 的季节变化较大,可能是由 于该区域处于近岸,不同采样时间的潮汐作用 对 TOC 影响较大^[31]。在相关研究中也发现沉积





物中 TOC 的含量在同一位置存在季节变化的现象^[28]。

2.2 FeR对 OC的保存作用及二者结合方式

2.2.1 FeR 对 OC 的保存作用

 $f_{\text{Fe-OC}}$ 可以用来比较不同沉积物中 FeR 对 OC 的保存作用水平^[1,32-33]。本研究中 $f_{\text{Fe-OC}}$ 的均 值为 25.97%。如图 5 所示,冬季 $f_{\text{Fe-OC}}$ (40.59%) 较高,秋季(26.03%)、夏季(22.82%)次之,春季 (14.43%)较低。区域变化上,近岸处 $f_{\text{Fe-OC}}$ 较高, 具体表现为南支北港 $f_{\text{Fe-OC}}$ (33.17%)显著高于北 港北沙(23.13%),近海(25.55%)和北支(25.28%) 接近。



图 5 长江口附近沉积物中 f_{Fe-OC} 的时空分布特征



对比不同研究区域 fre-oc(表 1)发现,本研 究 freoc 低于美国森林土壤均值^[16],高于 Wax Lake 三角洲^[14]、南黄海^[12-13]、黄河口^[15]、辽河 口^[15]均值,但与全球海洋沉积物^[11]的均值接 近。相同季节的研究结果分析发现,长江口春 季 f_{Fe-OC} 高于南黄海^[12-13] 和东海^[12] 沉积物均值, 与辽河口^[15]、黄河口^[15]、Wax Lake 三角洲^[14]较 为接近。总体而言,本研究区域 FeR 对 OC 的保 存作用处于较高水平。夏季和春季 fre-oc 较低, 主要是由于两个季节的水动力条件较为强烈,沉 积物经历水动力输送以及长时间的氧气暴露,使 表层沉积物反复悬浮-再沉积,导致 FeR 逐渐老 化和结晶,降低了FeR 表面的吸附容量,进而使 得 FeR 表面的有机质逐步氧化^[11, 13],导致 fre-OC 偏低。但夏季 fre-OC 又高于春季, 这是由于夏季 温度高有利于浮游植物生产活动,使水域中有机 碳(溶解有机碳)浓度较高[22],并且径流携带的大

量陆源有机碳发生沉降,沉积物中较多的有机碳 可能有利于 FeR 与 OC 结合。长江口附近秋季、 冬季较低的 FeR 含量却对应较高的 Fe-OC 含 量,可能是因为秋、冬季长江口处于枯水期,水 动力条件较弱导致的。相关研究发现,在东海内 陆架流动泥浆^[32]中铁的氧化还原循环使 Fe-OC 降低,而渤海和黄海^[33]相对静止的沉积环境 下低含量的铁却能产生更多的 Fe-OC。

Configuration of Frederic Configuration of States and S									
研究区域	采样时间	f _{Fe-OC} 变化范围/(%)	f _{Fe-OC} 均值±标准偏差/(%)	文献来源					
长江口夏季	2022-08	1.40~41.91	22.82±11.88	本文					
长江口秋季	2022-11	7.33~57.19	26.03±14.98	本文					
长江口冬季	2023-01	18.62~69.93	40.59±16.99	本文					
长江口春季	2023-04	6.21~28.27	14.43±6.63	本文					
长江口		1.40~69.93	25.97±15.95	本文					
全球海洋		7.64~41.69	21.50±8.60	[11]					
南黄海(垂直)	2011-03至2011-04	2.40~38.90	13.20±7.47	[13]					
南黄海(表层)	2011-04至2011-05	0.76~23.10	8.81±7.67	[12]					
东海	2011-04至2011-05	2.77~31.50	13.20±8.85	[12]					
中国沿海河口盐沼	2019-03至2019-04	0.60~38.90	13.60±8.20	[15]					
黄河口	2019-03至2019-04	9.74~21.84	14.42±6.50	[15]					
辽河口	2019-03	1.31~38.82	15.52±17.50	[15]					
Wax Lake三角洲	2013-02	4.90~24.40	15.00±2.80	[14]					
北部湾红树林	2019-03	0.40~24.80	11.30±8.70	[15]					
美国不同类型森林		0.60~57.80	37.80±20.00	[16]					
青藏高原永冻土	2012-07	2.20~59.60	19.50±12.30	[17]					

表 1 不同区域沉积物或土壤中 f_{FeOC} 的对比 Tab.1 Comparison of f_{FeOC} in sediments or soils in different regions

2.2.2 FeR与OC的结合机制

FeR 与 OC 相互作用主要有吸附和共沉淀两 种结合机制。可以用 OC: Fe(摩尔比)的大小来 表示 FeR 与 OC 不同的结合机制, OC: Fe≤1 表 示吸附为主要结合机制, OC: Fe>1 表示共沉淀 为主要结合机制^[11-13,15]。吸附机制是指 OC 不参 与铁氧化物内部的改造,以 OC 表面涂层的形式 存在于铁氧化物表面^[34],主要的吸附方式有静电 相互作用和配体交换表面络合^[1];共沉淀机制是 OC 参与到铁氧化物形成的过程中,并以含 OC的铁氧化物颗粒形式存在^[35],与 OC 的共沉 淀方式包括包裹(OC 进入铁氧化物结构)、堵塞 (OC 在铁氧化物晶体中的物理堵塞)和吸附 (OC 在新形成的铁氧化物上的吸附)^[1]。与吸附 机制相比,共沉淀机制可能会封存更多的 OC^[36] (OC:Fe高),且更稳定、不易释放^[37]。本研究 中 OC: Fe 均值为 1.80, 该比值大于 FeR 对 OC

的最大表面吸附容量^[38],这表明 FeR 和 OC 之间 除了表面吸附结合外,共沉淀也是重要结合机 制。图6表征了长江口附近4个季节不同区域 表层沉积物中 OC:Fe 的变化情况。其中,冬季 OC: Fe(2.28)最高,夏季(2.17)次之,秋季(1.88) 和春季(0.88)偏低。OC:Fe在区域变化上不明 显,表现为北支(1.89)>近海(1.79)>北港北沙 (1.78)>南支北港(1.77)。本调查区域 OC:Fe 比南黄海(均值为 4.50)^[13]及全球富氧陆架海(均 值为 4.0)^[11]低,与南黄海(均值为 1.53)及东海 (均值为1.68)近似^[12],高于北部湾红树林(均值 为 0.51) 及沿海河口盐沼(均值为 0.73)^[15] 沉积物 的 OC:Fe。OC:Fe 高的区域对应的 Fe-OC 含 量也相对较高,分析发现沉积物中的 OC:Fe 与 Fe-OC 存在显著正相关关系(p≤0.05),表明 OC: Fe 越大,共沉淀作用越显著,沉积物中 Fe-OC 含量 越高, FeR保存的OC越多。北支夏季和冬季沉

积物中 Fe-OC 高于秋季和春季,因此,夏季和冬季的 OC:Fe 偏高。在氧化还原界面上 Fe(Ⅱ) 被氧化为 Fe(Ⅲ) 氧化物后可通过吸附机制与溶解有机碳结合,而在氧化还原震荡变化下易形成 层层包裹的类似"洋葱"结构的 Fe-OC 共沉淀 复合体^[13,36,39]。







- 2.3 沉积物理化性质对 Fe-OC 的影响
- 2.3.1 沉积物粒度组成对 Fe-OC 含量的影响

本研究中长江口表层沉积物粒度: 黏粒 8.02%、粉砂 42.39%、细砂 49.59%。通过不同季 节沉积物中 Fe-OC 与黏粒之间的相关分析(图 7) 发现, 春季相关性较为显著(*r*=0.60, *p*≤0.05), 其 他 3 个季节相关性不显著, 表明沉积物中 Fe-OC 的形成受沉积物粒度组成的影响较小, 相关



图 7 长江口附近沉积物粒度组成与 Fe-OC 和 FeR 之间 的相关性

Fig. 7 Correlation between grain size composition and Fe-OC and FeR of sediments near the Yangtze River Estuary 研究也发现这一现象^[15-16,40]。通过相关性和分 布特征分析发现,长江口附近沉积物中 FeR 含量 与黏粒、粉砂之间存在显著正相关性,这表明沉 积物粒度组成对 FeR 有较强的控制作用,这种现 象在海洋沉积物中普遍存在^[12],但在黏粒成分占 比较大的红树林沉积物中却未表现出此类现 象^[15]。在长江口附近表层沉积物中,黏粒成分占 比对 FeR 的含量具有显著影响,而与 Fe-OC 含 量相关性较弱。沉积物粒度组分是通过影响 FeR 含量对 Fe-OC 产生一定的影响。

2.3.2 沉积物化学性质对 Fe-OC 含量的影响

本研究区域沉积物中 Fe-OC 除受沉积物物 理性质(粒度组分)影响外,也可能会受其他沉积 物化学性质(TOC、IP、pH等)的影响。沉积物化 学性质(TOC、IP、pH等)的影响。沉积物化 学性质(TOC、pH、IP)与 Fe-OC 的相关关系 (图 8)分析发现,长江口附近沉积物中的 Fe-OC 与 TOC 存在相关性,但具有季节差异性,夏 季、冬季、春季相关性不显著,秋季显著相关 (*r*=0.59,*p*≤0.05),秋季,北港北沙 TOC 含量最 高,Fe-OC 也偏高,但南支北港 TOC 含量最 高,Fe-OC 也偏高,但南支北港 TOC 含量偏低, 却对应较高的 Fe-OC 含量,表明在长江口附近沉 积物中 Fe-OC 受 TOC 含量的影响较小,且存在 空间差异性,这与中国河口盐沼沉积物中相关规 律相似^[15]。但有学者对菲律宾红树林和农田土 壤研究发现,FeR 与 OC 的结合主要受 TOC 的影 响^[40-41],表明 TOC 含量对 FeR 与 OC 的结合在



图 8 长江口附近沉积物化学性质与 Fe-OC 和 FeR 之间 的相关性

Fig. 8 The correlation between the chemical properties of sediments near the Yangtze River Estuary and Fe-OC and FeR 不同研究区域存在差异性,可能受沉积物中 TOC 的组成和性质的影响。

研究区域内沉积物 pH的变化范围为 7.73~8.93(表 2),平均值为 8.17±0.30。pH 会对 FeR 与 OC 的吸附和共沉淀作用产生影响^[1]。本 研究中,秋季、冬季、春季 pH 与 FeR 呈显著负 相关性(秋季: r=-0.75, $p \le 0.01$; 冬季: r=-0.68, $p \le 0.05$; 春季: r=-0.65, $p \le 0.05$),表明 pH 会影 响 FeR,进而影响 Fe-OC 的含量。在 FeR 含量接 近的近海和北港北沙区域, pH 表现为北港北沙 高于近海,而 Fe-OC 的含量为北港北沙低于近 海。有研究显示, pH 能改变铁氧化物的电离和 OC 的表面官能团,进而影响 FeR 对 OC 的吸附 量^[42-43]。秋季和冬季 FeR 与 OC 结合主要为共 沉淀机制(共沉淀方式包含吸附),冬季近海沉积 物 pH 低于北港北沙,而北港北沙的 Fe-OC 含量 略高于近海。秋季北支沉积物 pH 最低,沉积物 中 Fe-OC 含量也偏低。有研究发现,沉积物 pH 的降低,会导致铁和 OC 的沉淀减少^[34],使 Fe-OC 含量降低。上述分析表明,沉积物 pH 的 变化会影响 Fe-OC 的含量,这与北部湾红树林和 中国沿海河口盐沼沉积物的相关规律相似^[15], 但 pH 对 Fe-OC 的影响同时会受到季节变化、空 间变化等其他因素的共同影响。

表 2 长江口附近 4 个季节沉积物 pH Tab 2 Sediment pH in 4 seasons near the Vangtze River Estuary

	100.2 500	ment pri in i seusons n	ear the Fungize River	Bottaary	
区域划分	站位	夏	秋	冬	春
南支北港	Y1	8.23	8.16	8.62	7.75
	Y2	7.92	8.20	8.48	8.06
北支	Y3	7.86	7.82	8.23	8.17
	Y4	7.82	8.15	8.14	8.02
北港北沙	Y5	8.00	8.08	8.07	8.16
	Y6	7.68	8.09	8.35	8.12
	Y7	8.30	8.63	8.24	8.75
	Y8	7.82	8.41	8.65	8.04
近海	Y9	7.73	8.22	7.99	8.10
	Y10	7.78	8.93	8.31	8.65
	Y11	7.84	8.15	8.28	7.99
	Y12	7.74	8.67	8.29	8.43
均值		7.89	8.29	8.30	8.19
标准偏差		0.19	0.31	0.20	0.29

研究发现, 无机磷能吸附在铁氧化物的表面^[44], 而沉积物中 FeR 吸附容量与其表面积和活性位点呈正相关性^[1], 因此无机磷酸盐离子能与OC 竞争 FeR 表面的吸附位点^[20], 从而对 FeR 与OC 的结合产生抑制效果。分析发现, 沉积物中TP 含量与 FeR 和 Fe-OC 相关性较弱, 但春季(吸附机制)沉积物中 IP 含量与 Fe-OC 含量呈显著负相关性(r=-0.76, $p \le 0.01$), 其他 3 个季节呈较弱的负相关性。沉积物中较高的 IP 含量不利于Fe-OC 形成, 春季 IP 含量(1045.46 mg/kg)显著高于秋季(553.46 mg/kg)、冬季(449.62 mg/kg), 而春季 Fe-OC 含量(0.93 mg/g)显著低于秋季

(1.77 mg/g)和冬季(2.39 mg/g)。夏季 IP 含量 (456.41 mg/kg)比冬季高,而夏季沉积物中 Fe-OC 含量(2.57 mg/g)也高于冬季(2.39 mg/g), 这种现象可能是夏季较高的 FeR 含量导致的。 沉积物中 IP 能与 OC 竞争 FeR 表面的吸附位点 形成铁结合态磷,通过对沉积物无机磷中 Fe/Al-P 提取分析可知,沉积物中 Fe/Al-P 在总磷中比 例均值为 43.90%。与其他学者相比,该值略高 于姚华波等^[45]、刘慧等^[46] 对长江口附近沉积物 中 Fe/Al-P 的分析结果(分别为 29.74%、29.84%), 其研究区域离岸较远;但金相灿等^[47]的研究表 明,长江中下游湖泊中 Fe/Al-P 在总磷中比例范 围是 8%~74%, 而本研究区域处在咸淡水交汇 处, 受长江口径流等影响较大, 持续受到来自上 游径流携带的磷的影响, 且离岸较近, 导致表层 沉积物中 Fe/Al-P 略高。沉积物中 Fe/Al-P 与 FeR 呈显著正相关性, 且季节差异性不显著。因 此, 沉积物中的 IP 能通过与 OC 竞争 FeR 表面 的吸附位点来影响 FeR 对 OC 的保存, 从而影响 沉积物对碳的固定及埋藏。

3 结论

(1) 沉积物中 FeR 与 OC 结合形成 Fe-OC, 实现对 OC 的保存, FeR 对 Fe-OC 的含量有显著 影响。长江口附近沉积物中 FeR 对 OC 的保存 表现出一定的季节变化和空间差异性,这可能与 长江口区域的水动力变化、表层沉积物的粒度 组成变化、FeR 与 OC 的结合机制改变等有关。 与其他区域相比,长江口附近沉积物中的 Fe-OC 占总有机碳比例(25.97%)较高,表明该区域 沉积物中 FeR 对 OC 有较强的保存作用。Fe-OC 中 OC : Fe 均值为 1.80,表明共沉淀是 FeR 与 OC 结合的主要机制。

(2)长江口附近沉积物的理化性质显著影响 沉积物中 FeR 对 OC 的保存。长江口附近沉积 物中黏粒、粉砂组分占比与 Fe-OC 存在正相关 性,黏粒占比高的沉积物中,其 Fe-OC 含量也较 高;沉积物 TOC 含量对 Fe-OC 的影响较小,在其 他学者的研究中也有发现;沉积物 pH 的改变以 及无机磷含量的高低也会对 Fe-OC 和 FeR 的含 量产生影响。分析沉积物理化性质对 Fe-OC 形 成及保存的影响,能够为探究区域沉积物碳的埋 藏能力提供一定的理论依据。

(3) 总之, 关于 FeR 对 OC 的保存作用需要 进行长期的研究观察。利用 OC: Fe 推断结合 机制在不同环境中可能存在一定的不确定性, 因 此, 后续研究需要运用光谱等手段观察沉积物颗 粒的高分辨图进行更为细致的判断; 需要进一步 利用碳同位素技术分析沉积物中与 FeR 结合的 OC 的来源情况。这些问题对进一步认识河口沉 积物的碳埋藏能力、碳储存机制等具有一定的 现实意义。

参考文献:

- [1] 林德菊, 王 楠, 李浩帅, 等. 海洋沉积物中铁保护的有机碳 埋藏研究进展 [J]. 海洋科学, 2023, 47(6): 108-123.
- [2] 赵 彬,姚 鹏,于志刚.有机碳-氧化铁结合对海洋环境中 沉积有机碳保存的影响[J]. 地球科学进展, 2016, 31(11): 1151-1158.
- [3] 胡利民,季钰涵,赵 彬,等.铁对海洋沉积有机碳保存的影响及其碳汇意义[J].中国科学:地球科学,2023,53(9):1967-1981.
- [4] ASAOKA S, JADOON W A, UMEHARA A, et al. Organic matter degradation characteristics of coastal marine sediments collected from the Seto Inland Sea, Japan[J]. Marine Chemistry, 2020, 225: 103854.
- [5] GOÑI M A, YUNKER M B, MACDONALD R W, et al. The supply and preservation of ancient and modern components of organic carbon in the Canadian Beaufort Shelf of the Arctic Ocean[J]. Marine Chemistry, 2005, 93(1): 53-73.
- [6] HEMINGWAY J D, ROTHMAN D H, GRANT K E, et al. Mineral protection regulates long-term global preservation of natural organic carbon[J]. Nature, 2019, 570(7760): 228-231.
- [7] CUI X Q, MUCCI A, BIANCHI T S, et al. Global fjords as transitory reservoirs of labile organic carbon modulated by organo-mineral interactions[J]. Science Advances, 2022, 8(46): eadd0610.
- [8] MAYER L M. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments[J]. Chemical Geology, 1994, 114(3/4): 347-363.
- [9] FAUST J C, TESSIN A, FISHER B J, et al. Millennial scale persistence of organic carbon bound to iron in Arctic marine sediments[J]. Nature Communications, 2021, 12(1): 275.
- [10] KAISER K, GUGGENBERGER G. The role of DOM sorption to mineral surfaces in the preservation of organic matter in soils[J]. Organic Geochemistry, 2000, 31(7/8): 711-725.
- [11] LALONDE K, MUCCI A, OUELLET A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. Nature, 2012, 483(7388): 198-200.
- [12] MA W W, ZHU M X, YANG G P, et al. Iron geochemistry and organic carbon preservation by iron (oxyhydr) oxides in surface sediments of the East China Sea and the south Yellow Sea[J]. Journal of Marine Systems, 2018, 178: 62-74.
- [13] 陶 婧, 马伟伟, 李文君, 等. 南黄海沉积物中活性铁氧化物 对有机碳的保存作用 [J]. 海洋学报, 2017, 39(8): 16-24.
- [14] SHIELDS M R, BIANCHI T S, GÉLINAS Y, et al. Enhanced terrestrial carbon preservation promoted by reactive iron in deltaic sediments[J]. Geophysical Research Letters, 2016, 43(3): 1149-1157.
- [15] 何唐荣. 河口湿地沉积物中铁氧化物对有机碳的保存作用 研究 [D]. 上海: 华东师范大学, 2021: 26-69.
- [16] ZHAO Q, POULSON S R, OBRIST D, et al. Iron-bound organic carbon in forest soils: quantification and characterization[J]. Biogeosciences, 2016, 13(16): 4777-4788.
- [17] MU C C, ZHANG T J, ZHAO Q, et al. Soil organic carbon

stabilization by iron in permafrost regions of the Qinghai - Tibet Plateau[J]. Geophysical Research Letters, 2016, 43(19): 10286-10294.

- [18] SUN C H, ZHU M X, MA W W, et al. Examining bulk and iron-associated organic carbon through depth in margin sea sediments (China) under contrasting depositional settings: chemical and NEXAFS spectral characterization[J]. Journal of Marine Systems, 2020, 207: 103344.
- [19] GHAISAS N A, MAITI K, ROY A. Iron mediated organic matter preservation in the mississippi river - influenced shelf sediments[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2021, 126(4): e2020JG006089.
- [20] WEN S L, LU Y H, DAI J R, et al. Stability of organic matteriron-phosphate associations during abiotic reduction of iron[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 449: 131016.
- [21] 姚 鹏, 郭志刚, 于志刚. 大河影响下的陆架边缘海沉积有 机碳的再矿化作用 [J]. 海洋学报, 2014, 36(2): 23-32.
- [22] 束乐乐,杨 红, 王春峰,等. 长江口门附近水体溶解性有机 质的荧光组分特征 [J]. 海洋环境科学, 2023, 42(2): 176-184,192.
- [23] 鲍士旦. 土壤农化分析 [M]. 3 版. 北京: 中国农业出版社, 2000: 25-96.
- [24] 林 俊,杨 红, 王春峰. 长江口沉积物有机碳及溶解有机 质结构对外源磷输入的响应 [J]. 上海海洋大学学报, 2023, 32(3): 618-627.
- [25] 杨 柳, 唐 振, 郝原芳. 化学连续提取法对太湖沉积物中 磷的各种形态测定 [J]. 世界地质, 2013, 32(3): 634-639.
- [26] 林 俊. 外源磷输入对长江口有机碳库的影响 [D]. 上海: 上 海海洋大学, 2022: 25-28.
- [27] 王华新. 长江口环境变化及表层沉积物中总有机碳、总氮的 时空分布 [D]. 青岛: 中国科学院大学 (中国科学院海洋研究 所), 2010: 38-46.
- [28] 胡晓婷,程 吕,林贤彪,等.长江口及其邻近海域沉积物磷 的赋存形态和空间分布 [J].环境科学学报,2016,36(5): 1782-1791.
- [29] 曹 宇. 长江口及邻近海域表层沉积物有机碳组分及耗氧 评估 [D]. 上海: 上海海洋大学, 2023: 21-24.
- [30] 顿佳耀, 王 初, 姚东京, 等. 崇明东滩盐沼表层沉积物有机 碳空间分布特征及其来源示踪研究 [J]. 长江流域资源与环 境, 2019, 28(1): 157-165.
- [31] 杨中元,娄 厦,陈仕哲,等. 长江口滨海湿地有机碳循环过 程及影响因素研究进展 [J]. 同济大学学报 (自然科学版), 2024, 52(2): 303-312.
- [32] ZHAO B, YAO P, BIANCHI T S, et al. The role of reactive iron in the preservation of terrestrial organic carbon in estuarine sediments[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2018, 123(12): 3556-3569.
- [33] WANG D, ZHU M X, YANG G P, et al. Reactive iron and iron - bound organic carbon in surface sediments of the river - dominated Bohai Sea (China) Versus the southern Yellow Sea[J]. Journal of Geophysical Research: Biogeosciences, 2019, 124(1): 79-98.

- [34] KLEBER M, EUSTERHUES K, KEILUWEIT M, et al. Mineral-organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments[J]. Advances in Agronomy, 2015, 130: 1-140.
- [35] MIKUTTA R, LORENZ D, GUGGENBERGER G, et al. Properties and reactivity of Fe-organic matter associations formed by coprecipitation *versus* adsorption: clues from arsenate batch adsorption[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2014, 144: 258-276.
- [36] CHEN C M, DYNES J J, WANG J, et al. Properties of Fe-organic matter associations via coprecipitation versus adsorption[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(23): 13751-13759.
- [37] CHEN C M, THOMPSON A. Ferrous iron oxidation under varying pO₂ levels: the effect of Fe(III)/Al(III) oxide minerals and organic matter[J]. Environmental Science & Technology, 2018, 52(2): 597-606.
- [38] POULTON S W, RAISWELL R. Chemical and physical characteristics of iron oxides in riverine and glacial meltwater sediments[J]. Chemical Geology, 2005, 218(3/4): 203-221.
- [39] RIEDEL T, ZAK D, BIESTER H, et al. Iron traps terrestrially derived dissolved organic matter at redox interfaces[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2013, 110(25): 10101-10105.
- [40] 万 丹. 铁氧化物和钙离子对土壤有机碳的固定及有机质 对 Pb 形态转化的影响 [D]. 武汉: 华中农业大学, 2019: 30-34.
- [41] DICEN G P, NAVARRETE I A, RALLOS R V, et al. The role of reactive iron in long-term carbon sequestration in mangrove sediments[J]. Journal of Soils and Sediments, 2019, 19(1): 501-510.
- [42] WU H H, LIN Y Y, WU J Y, et al. Surface adsorption of iron oxide minerals for phenol and dissolved organic matter[J]. Earth Science Frontiers, 2008, 15(6): 133-141.
- [43] WENG L P, VAN RIEMSDIJK W H, KOOPAL L K, et al. Adsorption of humic substances on goethite: comparison between humic acids and fulvic acids[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(24): 7494-7500.
- [44] ANDRIEUX F, AMINOT A. A two-year survey of phosphorus speciation in the sediments of the Bay of Seine (France)[J]. Continental Shelf Research, 1997, 17(10): 1229-1245.
- [45] 姚华波, 张朝晖, 金海燕, 等. 长江口和浙江近岸海域表层沉积物中颗粒磷的形态分布和影响因素 [J]. 海洋学研究, 2022, 40(4): 73-81.
- [46] 刘 慧,姚 鹏,孟 佳,等.基于水淘选分级的长江口及邻近海域表层沉积物中磷的形态分布和迁移转化 [J].海洋学报, 2017, 39(8): 115-128.
- [47] 金相灿, 庞 燕, 王圣瑞, 等. 长江中下游浅水湖沉积物磷形态及其分布特征研究 [J]. 农业环境科学学报, 2008, 27(1): 279-285.