

茅尾海潮间带表层沉积物铁形态空间分布及其与磷形态的相关性

莫小荣¹, 彭传沼¹, 杨斌^{1,2,3*}, 宁志铭³, 周姣娣^{1,3}, 黄海方¹, 亢振军¹

(1. 北部湾大学海洋学院, 广西北部湾海洋环境变化与灾害研究重点实验室, 广西 钦州 535011; 2. 江苏海洋大学海洋科学与水产学院, 江苏省海洋生物技术重点实验室, 江苏 连云港 222005; 3. 广西大学海洋学院, 广西南海珊瑚礁研究重点实验室, 广西 南宁 530004)

摘要: [目的] 揭示茅尾海潮间带表层沉积物铁形态的分布特征及铁磷相关性, 为茅尾海水体富营养化防治提供科学依据。[方法] 采用连续分级浸提法对沉积物中不同形态铁和磷进行分离与测定。[结果] 1) 沉积物各形态总铁(ΣFe)含量范围为 8.88~52.35 g/kg, 均值为 31.20 g/kg, 变异系数为 41.87%, 其含量东北部高于西南部; 不同形态铁平均含量依次为残渣态铁(Fe-5) > Fe-Mn 氧化物态铁(Fe-3) > 有机态铁(Fe-4) > 碳酸盐结合态铁(Fe-2) > 可交换态铁(Fe-1), 其中 Fe-5 和 Fe-3 分别占 ΣFe 含量的 64.11% 和 28.42%, ΣFe 和不同形态铁含量高值区均位于钦江入海河口区。2) 相关性分析显示, Fe-2 含量与盐度呈显著负相关 ($P < 0.05$), Fe-3、Fe-5 和 ΣFe 含量均与总有机碳(TOC)、总氮(TN)、各形态总磷(ΣP)和粉砂含量呈显著正相关 ($P < 0.05$); 冗余分析显示, TOC、TN、 ΣP 对沉积物 ΣFe 和不同形态铁的空间分布影响较大, 盐度对其影响较小。3) Fe-3、Fe-5、有效铁(BFe)、 ΣFe 与铁结合态磷(Fe-P)、原生碎屑磷(De-P)、无机磷(IP)、有机磷(OP)、 ΣP 含量分别呈显著正相关 ($P < 0.05$), $\Sigma\text{Fe}/\Sigma\text{P}$ 均 > 20 , 且高值区均位于入海河口区。[结论] 茅尾海潮间带表层沉积物 ΣFe 及不同形态铁分布存在空间异质性, Fe-5 和 Fe-3 是控制表层沉积物 ΣFe 含量空间分布的主要铁的赋存形态。有机质和营养盐是控制茅尾海潮间带表层沉积物 ΣFe 及不同形态铁空间分布的重要因素。茅尾海潮间带表层沉积物不同形态铁对磷形态存在显著正相关, 暗示铁对沉积物磷的释放具有控制作用。

关键词: 铁形态; 分布; 磷形态; 表层沉积物; 茅尾海

中图分类号: P714+.4

文献标志码: A

文章编号: 0438-0479(2025)03-0492-09

Spatial distributions of iron forms and correlation between them and phosphorus forms in surface sediments of the intertidal zone of the Maowei Sea

MO Xiaorong¹, PENG Chuanzhao¹, YANG Bin^{1,2,3*}, NING Zhiming³,
ZHOU Jiaodi^{1,3}, HUANG Haifang¹, KANG Zhenjun¹

(1. Guangxi Key Laboratory of Marine Environmental Change and Disaster in Beibu Gulf, College of Marine Sciences, Beibu Gulf University, Qinzhou 535011, China; 2. Jiangsu Provincial Key Laboratory of Marine Biotechnology, School of Marine Science and Fisheries, Jiangsu Ocean University, Lianyungang 222005, China; 3. Guangxi Laboratory on the Study of Coral Reefs in the South China Sea, School of Marine Sciences, Guangxi University, Nanning 530004, China)

Abstract: [Objective] An increase in iron (Fe) content in marine sediments can stimulate the growth of marine phytoplankton,

收稿日期: 2024-10-31 录用日期: 2025-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(42166002); 广西自然科学基金(2025GXNSFAA069339); 江苏省自然科学基金(BK20241962); 广西北部湾海洋环境变化与灾害研究重点实验室(北部湾大学)开放课题(2024KF01); 北部湾海洋生态环境广西野外科学观测研究站(科研能力建设)(桂科 23-026-271)

* 通信作者: binyang@jou.edu.cn

引文格式: 莫小荣, 彭传沼, 杨斌, 等. 茅尾海潮间带表层沉积物铁形态空间分布及其与磷形态的相关性[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2025, 64(3): 492-500.

Citation: MO X R, PENG C Z, YANG B, et al. Spatial distributions of iron forms and correlation between them and phosphorus forms in surface sediments of the intertidal zone of the Maowei Sea[J]. J Xiamen Univ Nat Sci, 2025, 64(3): 492-500. (in Chinese)



triggering red tide disasters, affecting carbon cycling and global climate change. Different Fe forms in sediments have different environmental effects. Furthermore, Fe is also an important participant in organic phosphorus (OP) mineralization, reactivation, transformation and burial in marine sediments. Therefore, understanding the distribution characteristics of Fe forms and their relationships with phosphorus forms in the surface sediments of the intertidal zone of the Maowei Sea provides a reference for the prevention and control of eutrophication in bay seawater. [Methods] A sequential extraction method was used to extract exchangeable Fe (Fe-1), carbonate bound Fe (Fe-2), Fe-Mn oxide Fe (Fe-3), organic bound Fe (Fe-4), and residual Fe (Fe-5) from the sediments. Total Fe (TFe) from the sediments was extracted using the $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ digestion method. The contents of TFe and various Fe forms were determined by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Total extraction Fe (ΣFe) was calculated as the sum of all extraction Fe forms ($\Sigma\text{Fe}=\text{Fe-1}+\text{Fe-2}+\text{Fe-3}+\text{Fe-4}+\text{Fe-5}$). A sequential extraction method was used to extract exchangeable P (Ex-P), Fe bound P (Fe-P), calcium bound P (Ca-P), and detrital phosphorus (De-P). The contents of total P (TP) and inorganic P (IP) were measured by high-temperature ashing acid extraction method and direct acid extraction method, respectively. The difference between TP and IP was used to calculate OP. The salinity of sediment was measured using a salinometer. Sediment water content was determined by mass difference before and after freeze drying. Grain size composition of bulk samples was measured using a laser particle size analyzer. The contents of total organic carbon (TOC) and total nitrogen (TN) were analyzed using a CHNOS elemental analyzer. TN content was measured directly, while TOC content was determined after acid treatment of the sediments. [Results] 1) The contents of ΣFe in surface sediments ranged from 8.88 to 52.35 g/kg, with an average of 31.20 g/kg and a coefficient of variation of 41.87%. The ΣFe contents were higher in the northeast than in the southwest. The average contents of different Fe forms followed the order of $\text{Fe-5}>\text{Fe-3}>\text{Fe-4}>\text{Fe-2}>\text{Fe-1}$. The contents of Fe-5 and Fe-3 accounted for 64.11% and 28.42% of the ΣFe content, respectively. High values of ΣFe and various Fe forms were located in the estuary area of the Qinjiang River. 2) Correlation analysis showed that Fe-2 content was significantly negatively correlated with salinity ($P<0.05$), while Fe-3, Fe-5, available Fe (BFe), and ΣFe contents were significantly positively correlated with TOC, TN, total extraction P (ΣP) and silt contents ($P<0.05$). Redundancy analysis showed that among the factors affecting the spatial distributions of ΣFe and various Fe forms in the surface sediments, TOC, TN, and ΣP had a greater impact, while salinity had a lesser effect. 3) Correlation analysis showed that Fe-3, Fe-5, BFe, ΣFe contents were significantly positively correlated with Fe-P, De-P, IP, OP, and ΣP contents in the surface sediments ($P<0.05$). The ratios of $\Sigma\text{Fe}/\Sigma\text{P}$ were all higher than 20, with high values located in the estuary areas of the Maowei Sea. [Conclusion] In summary, there is significant spatial heterogeneity in the distribution of ΣFe and various Fe forms in the surface sediments of the intertidal zone in the Maowei Sea. High values were mainly located in the estuary area of the Qinjiang River, likely due to the deposition of large amounts of pollutants from the Qinjiang River near the estuary, resulting in the accumulation of Fe in sediments. Fe-5 and Fe-3 were the main Fe forms and controlled the overall ΣFe distributions. Sediment organic matter and nutrients are important factors regulating the spatial distributions of ΣFe and different Fe forms in the surface sediments of the intertidal zone in the Maowei Sea. Moreover, the significant positive correlations among various forms of Fe and P in the surface sediments of the intertidal zone in the Maowei Sea suggests that Fe plays a significant role in controlling the release of sedimentary P.

Keywords: iron form; distribution; phosphorus form; surface sediment; Maowei Sea

铁是生命必需的微量元素,作为海洋浮游植物生长的限制性营养元素,其含量的增加能够促进浮游植物的生长,也可能诱发赤潮灾害的发生,同时影响碳循环和全球气候变化^[1-2].铁是常见的较活泼的过渡金属元素,在生态环境调控等方面发挥着重要作用,其总量可以作为评价环境污染的重要指标之一^[3],但不能反映其生态特性,原因主要在于铁在沉积物中以不同赋存形态产生不同的环境效应,可直接影响其在水环境中的迁移、转化及生物可利用性^[4-6].因此,研究海洋沉积物中铁赋存形态的分布特征及其相关性对揭示其在海洋环境中的迁移转化规律具有重要意义.

磷是海洋浮游植物生长所必需的营养元素,也是

近年来河口海湾水体富营养化、有害藻华和季节性低氧/缺氧发生的重要诱因之一^[7].近年来,随着外源磷输入得到有效控制,沉积物内源磷成为水体富营养化程度加重的重要因素,其对近岸河口海湾生态环境的影响备受关注^[8-9].研究表明,铁和硫是海洋沉积物有机磷(OP)矿化、磷再活化以及磷形态转化与埋藏的重要参与者,在早期成岩过程中铁的氧化还原行为是驱动内源磷释放的关键控制因子^[10-12].因此,有必要将海洋沉积物中铁与磷的形态结合起来,探究它们之间的相互关系以及铁对沉积物内源磷释放的影响.

近年来,一些学者针对海洋沉积物中铁形态和磷形态开展独立研究较多^[13-16],但从铁形态角度对磷的赋存形态及其释放影响方面的研究甚少.茅尾海是我

国近江牡蛎(*Crassostrea rivularis*)最大的自然产卵场和繁殖基地, 沿岸拥有原生态的红树林和盐沼湿地, 具有旺盛的初级生产力和丰富多样的典型海洋生态系统^[17-18]. 近年来, 受人类活动影响的日益加剧, 茅尾海已呈现不同程度的富营养化, 磷是该海湾浮游植物生长潜在的限制性因子^[19-20]. 目前对茅尾海沉积物磷的赋存形态及分布特征已有报道^[21-22], 但缺乏对铁形态分布特征的研究, 尤其是茅尾海潮间带沉积物铁对磷释放的影响研究鲜有报道. 因此, 本研究以茅尾海潮间带表层沉积物为研究对象, 采用连续分级浸提方法分析铁形态的分布特征及其影响因素, 结合铁和磷形态相关性分析探究沉积物铁对磷释放的影响, 以为茅尾海环境质量综合评价和水质富营养化防治提供科学依据.

1 材料与方法

1.1 样品采集和预处理

于 2016 年 12 月在茅尾海潮间带采集 23 个表层沉积物样品(图 1)置于聚乙烯袋中, 在装有冰袋的保温箱中密封保存, 样品带回实验室在 -20 °C 冷冻室贮存备用. 所有沉积物样品冷冻干燥后, 使用玛瑙研钵研磨成粉末, 使其均匀化, 并在随后的固相分析前过筛(<200 目筛网, 74 μm)待测, 未研磨的沉积物用于粒度测定.

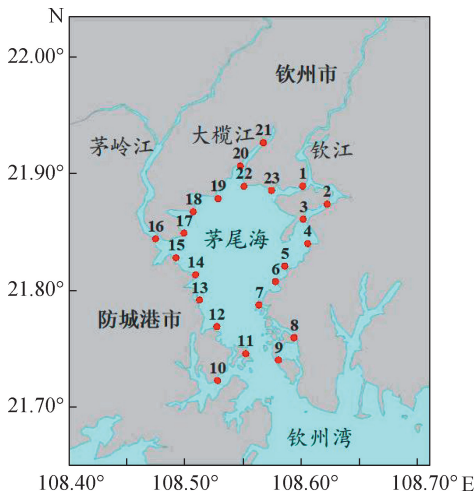


图 1 茅尾海潮间带采样站位

Fig. 1 Sampling stations in the intertidal zone of the Maowei Sea

1.2 沉积物铁形态分级提取

为了全面分析茅尾海潮间带表层沉积物中的铁形态, 采用连续提取法浸提出沉积物可交换态铁(Fe-1)、碳酸盐结合态铁(Fe-2)、Fe-Mn 氧化物态铁(Fe-3)、有

机态铁(Fe-4)以及残渣态铁(Fe-5)^[23-24], 具体提取方法见表 1. 其中, 有效铁(BFe)为 Fe-1、Fe-2、Fe-3、Fe-4 之和. 采用 HNO₃-HClO₄-HF 消解法提取沉积物总铁(TFe), 按照国家近海海洋沉积物成分分析标准物质(GBW 07314)进行质量控制, TFe 和各形态铁含量均使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司)测定, 每个样品重复测定 3 次, 取其平均值. 通过对比各形态总铁(∑Fe)与 TFe 可知, 回收率(∑Fe/TFe)范围为 85%~116%, 表明沉积物铁形态分级提取法比较可靠^[14].

表 1 沉积物中铁的分级和提取方法

Tab. 1 Classification and extraction methods of iron in sediments

铁的分级	提取方法
Fe-1	称取 1 g 沉积物样品于离心管中, 加入 1 mol/L MgCl ₂ 溶液 8 mL, 振荡 2 h, 离心分离后取上清液待测, 残渣烘干后下一步备用
Fe-2	往第 1 步残渣中加入 1 mol/L NaAc 溶液 8 mL (HAc 溶液调 pH=5), 振荡 3 h, 离心分离后取上清液待测, 残渣烘干后下一步备用
Fe-3	往第 2 步残渣中加入 0.4 mol/L NH ₂ OH · HCl 溶液 20 mL (HAc 溶液调 pH=2), 振荡 4 h (t=95 °C), 离心分离后, 过滤得上清液; 然后在残渣中加入饱和 NaCl 溶液 30 mL, 继续离心分离, 过滤得上清液; 将上清液合并后待测, 残渣烘干后下一步备用
Fe-4	往第 3 步残渣中加入 0.02 mol/L HNO ₃ 溶液 3 mL 和 30% (质量分数, 下同) H ₂ O ₂ 溶液 5 mL, 水浴环境中振荡 2 h (t=80 °C), 然后加入 30% H ₂ O ₂ 溶液 3 mL (HNO ₃ 溶液调 pH=2), 水浴环境中振荡 1 h (t=85 °C); 冷却后加入体积比为 1:1 的 3.2 mol/L NH ₄ Ac 和 20% (质量分数) HNO ₃ 溶液 5 mL, 室温下振荡 0.5 h, 离心分离后取上清液待测, 残渣烘干后下一步备用
Fe-5	往第 4 步残渣中称取 0.100 0 g 样品, 置于 30 mL 聚四氟乙烯坩埚中, 在 HNO ₃ -HClO ₄ -HF 体系下, 通风环境中进行加热消解待测

1.3 沉积物磷形态分级提取

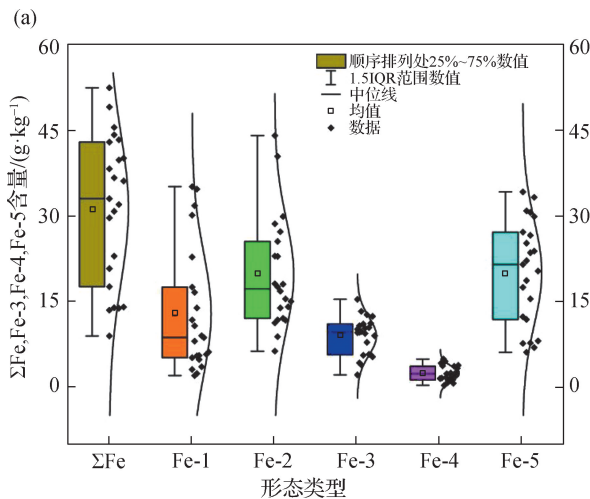
沉积物磷形态通过连续分级(SEDEX)方法浸提出可交换态磷(Ex-P)、铁结合态磷(Fe-P)、钙结合态磷(Ca-P)和原生碎屑磷(De-P)^[25-26]. 通过高温灰化酸提法测定总磷与直接酸提法测定无机磷(IP), 计算二者差值获取 OP^[27]. 各形态总磷(∑P)浓度为 SEDEX 方法测定各形态 IP 与 OP 之和^[28], 有关沉积物磷形态具体分析方法详见文献^[29].

1.4 沉积物参数分析

沉积物经冷冻干燥并过 2 mm 孔径筛,称取 8 g 样品于 50 mL 离心管中,加入 40 mL 去离子水,振荡 3 h 使其均匀混合,离心 10 min,使用盐度计测定上清液盐度,平行测定 3 次取均值^[30]. 沉积物含水率利用冻干前后的沉积物质量进行计算. 沉积物粒度组成使用 Mastersizer 3000 激光粒度分析仪(英国 Malvern Instruments 有限公司)测定,根据粒径大小分为黏土($<4\ \mu\text{m}$)、粉砂($4\sim 63\ \mu\text{m}$)、砂($>63\ \mu\text{m}$),相对误差 $<2\%$ ^[31]. 将每份预处理后的沉积物样品约 20 mg 放入 96 孔托盘的银舟中,用 12 mol/L 盐酸蒸汽酸化 8 h 后在 60 °C 下干燥. 为了与沉积物不同形态铁和磷的相关性分析保持一致,干燥后研磨过筛(<200 目筛网, $74\ \mu\text{m}$)并密封在锡胶囊中. 使用 Vario EL-III CHNOS 元素分析仪(德国 Elementar Analysensysteme 有限公司)测定总有机碳(TOC)和总氮(TN)含量,分析方法的精密度分别为 $<6\%$ 和 1.2%,其中 TOC 测定之前需对沉积物进行酸处理^[32].

1.5 数据处理与分析

数据处理采用 Microsoft Excel 2024, Pearson 相



IQR 表示数据的第一四分位数和第三四分位数的差值。

图 2 茅尾海潮间带表层沉积物中不同形态铁的含量(a)及其占 ΣFe 含量的百分比(b)

Fig. 2 Contents of different Fe forms (a) and their percentages in ΣFe contents (b) in surface sediments of the intertidal zone of the Maowei Sea

2.2 表层沉积物 ΣFe 及不同形态铁的分布特征

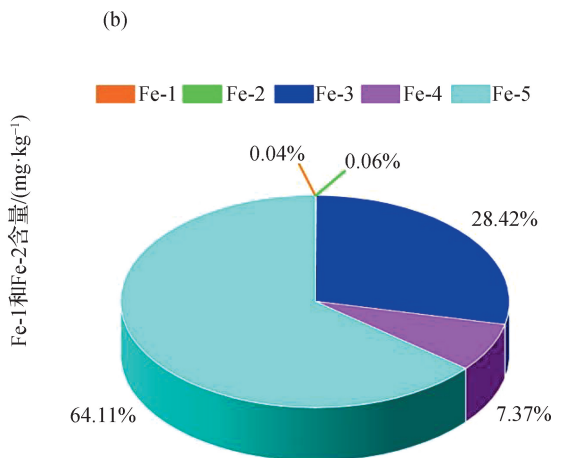
茅尾海潮间带表层沉积物 ΣFe 含量空间分布差异较大,最高值 23 号站位和次高值 2 号站位均位于钦江入海口区,其含量分别为 52.35 和 48.98 g/kg,总体呈现东北部偏高,西南部偏低[图 3(a)]. 不同站位中 Fe-1 和 Fe-2 含量均很低,二者最高值分别位于

美性分析采用 SPSS IBM 20.0,绘图采用 OriginPro 2021 和 Adobe Illustrator CS6 进行.

2 结果与分析

2.1 表层沉积物 ΣFe 及不同形态铁的含量

由图 2 可知: ΣFe 含量范围为 8.88~52.35 g/kg,平均值为 31.20 g/kg,变异系数为 41.87%. Fe-5 在不同形态铁中含量最高,范围为 6.06~34.14 g/kg,平均值为 20.00 g/kg,变异系数为 45.50%,占 ΣFe 含量的 64.11%;其次是 Fe-3,其含量范围为 2.07~15.33 g/kg,平均值为 8.87 g/kg,变异系数为 37.72%,占 ΣFe 含量的 28.42%;Fe-1 和 Fe-2 含量较低,含量范围分别为 1.95~35.05 mg/kg 和 6.23~44.01 mg/kg,变异系数分别为 84.60%和 48.39%,分别占 ΣFe 含量的 0.04%和 0.06%. 由此可知,茅尾海潮间带表层沉积物 ΣFe 及不同形态铁含量分布差异较大,Fe-5 和 Fe-3 是铁的主要赋存形态,Fe-1 和 Fe-2 对 ΣFe 含量贡献较小. 茅尾海潮间带表层沉积物中各提取态铁含量依次为 Fe-5>Fe-3>Fe-4>Fe-2>Fe-1.



钦江入海口的 23 号站位和大榄江入海口的 21 号站位,含量分别为 35.05 和 44.01 mg/kg,但其占 ΣFe 含量的百分比并不高,分别为 0.07%和 0.14%[图 3(b)],这与 ΣFe 含量有关. 如图 3 所示:Fe-3 最高值(15.33 g/kg)也位于钦江入海口的 23 号站位,占 ΣFe 含量的 29.29%. Fe-4 含量最高值(4.85 g/kg)位于钦

江入海河口区的 5 号站位,占 ΣFe 含量的 13.25%。 Fe-5 含量最高值(34.14 g/kg)位于钦江入海口 2 号站位,占 ΣFe 含量的 69.70%。 Fe-3 和 Fe-5 在不同站位的含量和占比均较高,且二者空间分布与 ΣFe 一致。此外,BFe 含量最高值(19.15 g/kg)也位于钦江入

海口的 23 号站位,占 ΣFe 含量的 36.58%,其空间分布规律也与 ΣFe 一致。综上,茅尾海潮间带表层沉积物 ΣFe 及不同形态铁分布存在空间异质性, Fe-5 和 Fe-3 是控制表层沉积物 ΣFe 含量空间分布的主要铁的赋存形态,高值区主要位于钦江入海河口区。

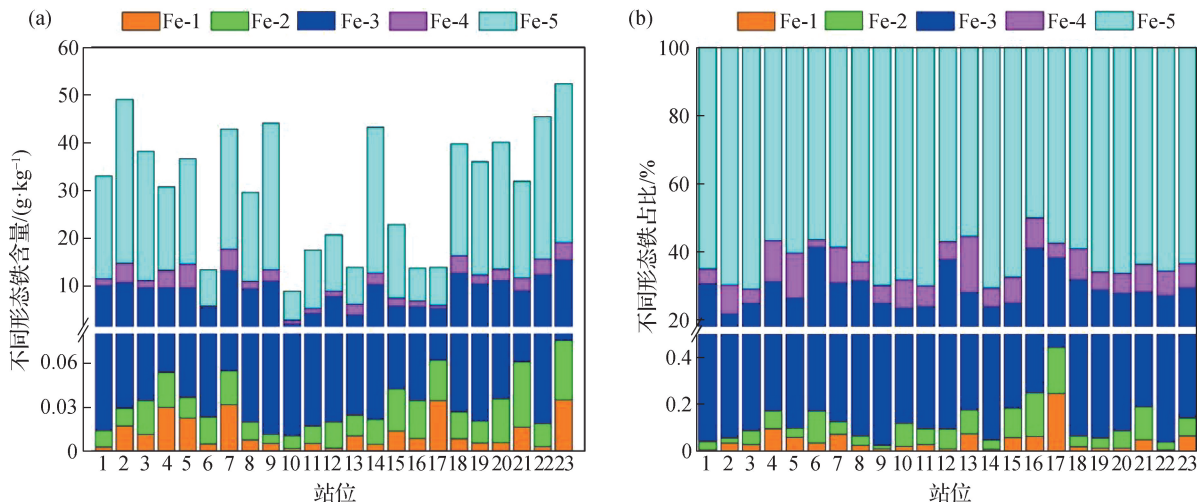


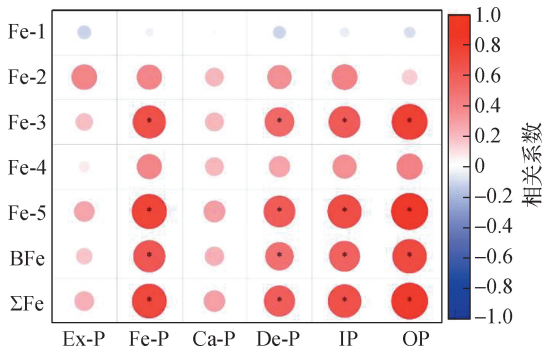
图 3 茅尾海潮间带表层沉积物中不同形态铁含量(a)及其占 ΣFe 含量的百分比(b)的空间分布

Fig. 3 Spatial distributions of different Fe form contents (a) and their percentages in ΣFe contents (b) in surface sediments of the intertidal zone of the Maowei Sea

2.3 表层沉积物不同形态铁对磷形态的影响

对茅尾海潮间带表层沉积物不同形态铁与各形态磷含量的相关性分析发现, Fe-3 、 Fe-5 、BFe、 ΣFe 与 Fe-P 、 De-P 、 IP 、 OP 含量均分别呈现显著正相关(图 4),表明沉积物中 Fe-P 、 De-P 、 IP 、 OP 含量受 Fe-3 和 Fe-5 含量的强烈影响,铁磷关系密切,铁形态对磷形态的影响较大。同时, ΣFe 和 ΣP 在不同站位的含量分布特征显示, ΣFe 和 ΣP 含量的变化趋势总体上基本一

致(图 5),进一步说明 ΣFe 和 ΣP 含量存在正相关关系。值得注意的是,位于大榄江入海口 21 号站位的 ΣFe 与 ΣP 含量变化差异较大(图 5),表明部分站位表层沉积物铁和磷含量可能受不同环境因素的影响。此外,茅尾海潮间带表层沉积物所有站位的 $\Sigma\text{Fe}/\Sigma\text{P}$ 均 >20 ,范围为 30.90~129.02,最高值和次高值均分别出现在 5 号和 4 号站位(图 5),均位于钦江入海河



* 代表显著性水平 $P < 0.05$ (下同)。

图 4 茅尾海潮间带表层沉积物中不同形态铁与磷的相关性分析

Fig. 4 Correlation analysis of different Fe and P forms in surface sediments of the intertidal zone of the Maowei Sea

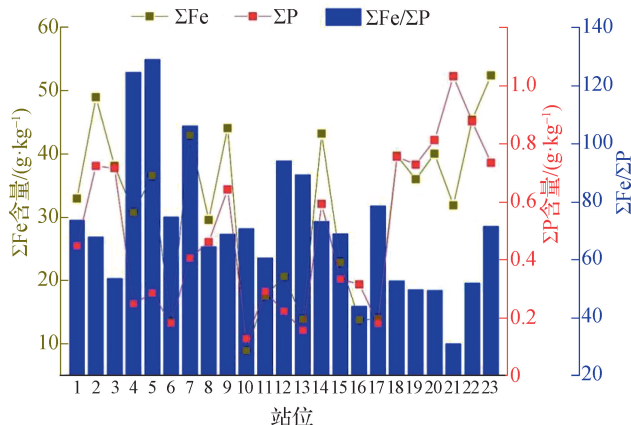


图 5 茅尾海潮间带表层沉积物 ΣFe 、 ΣP 含量及其质量比($\Sigma\text{Fe}/\Sigma\text{P}$)的空间分布

Fig. 5 Spatial distributions of ΣFe and ΣP and their mass ratios ($\Sigma\text{Fe}/\Sigma\text{P}$) in surface sediments of the intertidal zone of the Maowei Sea

口区,表明沉积物铁控制着磷的释放,在钦江入海河口区表现尤为突出.

3 讨论

3.1 影响表层沉积物 ΣFe 及不同形态铁分布的控制因素

城市工农业活动及市政生活等人为活动是影响沉积物铁含量的重要因素,大量污水通过河流排入海导致沉积物铁含量升高,入海河口区沉积物通常作为 ΣFe 重要的储存库^[33]. 茅尾海潮间带表层沉积物 ΣFe 含量最高值出现在 23 号站位,次高值出现在 2 号站位,均位于钦江入海口,这主要与钦江携带大量市政污水和工农业废水有关^[34]. 整体上,由于钦江和大榄江携带大量的工农业废水和市政污水进入海湾,导致茅尾海东北部沉积物 ΣFe 含量偏高;而茅尾海西部茅岭江物源主要为地表风化和波浪对海岸侵蚀所搬运入海的粗粒物质,南部主要靠涨潮流带动湾口外部细粒物质悬浮进入内湾,西南部物源输入均较少^[35],导致沉积物 ΣFe 含量偏低. 因此,茅尾海潮间带表层沉积物 ΣFe 含量呈现东北部偏高、西南部偏低的分布特征. 然而,沉积物 ΣFe 含量还受红树林的影响,红树林可通过物理阻隔减缓水流使更多陆源和海源 TOC 沉淀下来^[36],沉积的 TOC 容易与铁发生络合作用形成含铁 TOC 沉淀,进而增加沉积物 ΣFe 含量^[37]. 因此,茅尾海南部红树林区 7 号和 9 号站位的 ΣFe 含量较高. 此外, ΣFe 与 TOC、TN、 ΣP 、粉砂含量均呈显著正相关 $[P < 0.05]$,图 6(a)],表明沉积物有机质、营养盐和粉砂是影响 ΣFe 含量分布的重要因素.

不同赋存形态的铁会产生不同的环境效应,进而直接影响其在环境中的可利用性、迁移、释放等生态特征^[38-39]. Fe-1 和 Fe-2 在沉积物中含量和占 ΣFe 含量的百分比均极低(图 3),这可能与茅尾海水体偏碱性有关^[35],铁离子在偏碱性水体中易形成氢氧化物而沉积在沉积物表面,导致水体自由态铁离子浓度低而不利于被吸附. 因此,通过表面吸附与沉积物结合的铁较少,导致 Fe-1 含量极少. Fe-2 是一种相对松散的铁结合形式,其含量受环境影响较大,当水体 pH 发生改变时,Fe-2 会重新释放回水体而对海洋生物产生一定毒害作用^[40]. Fe-2 含量与盐度呈显著负相关 $[P < 0.05]$,图 6(a)],表明陆源输入是 Fe-2 的重要来源^[41]. 此外,沉积物中 Fe-4 含量也较低(图 3),Fe-4 高值区位于钦江入海河口区,这与本调查前期工作发现 TOC 的高值区一致^[21],且本研究也发现沉积物中 Fe-4 与 TOC、TN 含量均呈显著正相关 $[P < 0.05]$,图 6(a)],这主要与铁和有机质具有较强的结合能力有关,二者结合容易发生沉淀而增加沉积物铁含量^[37]. 因此,沉积物有机质含量的增加有利于 Fe-4 的形成. 同时,沉积物中 Fe-4 含量与含水率呈显著负相关 $[P < 0.05]$,图 6(a)],这是由于沉积物含水率越低其质地越紧密,在风浪等自然因素影响下沉积物不易发生再悬浮而有利于铁与 TOC 的结合,而频繁的物理扰动会阻碍铁与 TOC 的结合或促进铁对 TOC 的矿化而降低铁与 TOC 的结合^[42]. Fe-5 和 Fe-3 是沉积物中铁的主要形态,其中 Fe-3 是指重金属与铁锰氧化物结合后包裹的部分及自身形成的氢氧化物沉淀,具备较强的离子结合能力,其含量可以反映人为活动对环境的污染程度^[43]. Fe-3 高值区基本都分布在入海河口附近,这可能与钦江、茅岭江和大榄江输入大量污染物在入海口

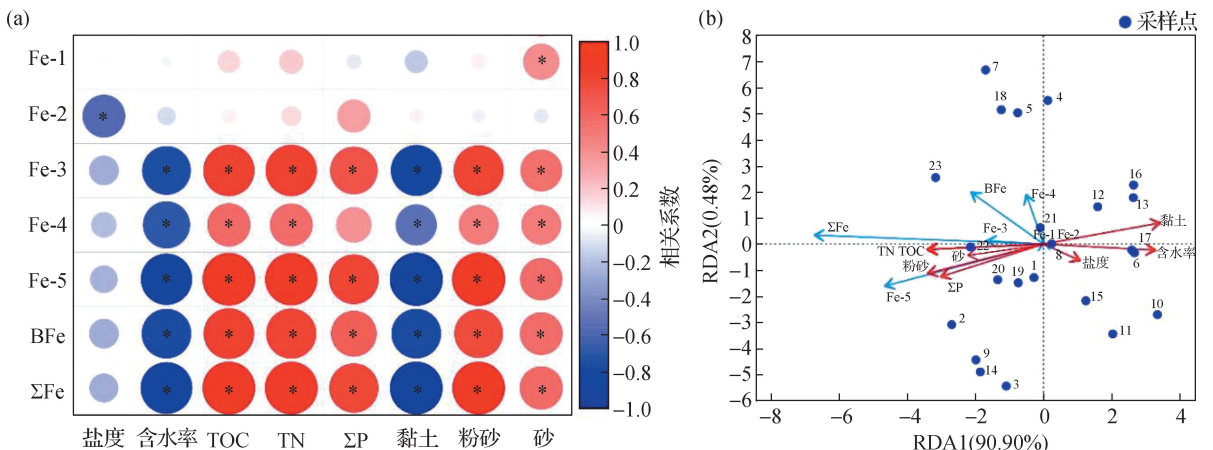


图 6 茅尾海潮间带表层沉积物不同形态铁与环境因子的相关性分析(a)和冗余分析(b)

Fig. 6 Correlation analysis (a) and redundancy analysis (b) of different Fe forms and environmental factors in surface sediments of the intertidal zone of the Maowei Sea

附近沉积有关,造成沉积物中铁的累积^[21]. Fe-5 又称非有效态铁,主要来源于沉积物中铁的原生矿物,是硅酸盐矿物和晶质铁氧化物结合的形态^[14],在自然条件下不易被释放至水体中,对生物和环境影响较小,其分布与 Fe-3 的一致[图 3(a)]. Fe-3 和 Fe-5 含量均与 TOC、TN、 Σ P、粉砂含量呈显著正相关 $[P < 0.05]$,图 6(a)],表明沉积物有机质、 Σ P 和粉砂有利于 Fe-3 和 Fe-5 的保存. 冗余分析结果显示,在影响沉积物 Σ Fe 和不同形态铁空间分布的因素中,前 2 轴(RDA1 和 RDA2)能解释沉积物中 Σ Fe 和不同形态铁空间分布差异的 91.38%,其中 TOC、TN、 Σ P 的影响较大,盐度的影响较小[图 6(b)],表明有机质和营养盐是控制茅尾海潮间带表层沉积物 Σ Fe 及不同形态铁空间分布的重要因素.

3.2 表层沉积物铁磷相关性分析

磷是海洋水体富营养化的主要限制性因子,铁是控制沉积物内源磷释放的关键因子之一,在调节海洋生态环境质量及初级生产力方面发挥着重要作用^[44-45]. 本研究发现,茅尾海潮间带表层沉积物中几种磷形态(Fe-P、De-P、IP、OP)和 Σ P 含量均受 Fe-3、Fe-5、BFe 和 Σ Fe 含量的正相关影响(图 4). 其中,Fe-P 是生物可利用磷,是茅尾海沉积物中磷的主要存在形态^[21]; Fe-3 是茅尾海沉积物中活性铁的主要存在形态,具有较强的氧化和吸收能力^[46-47],当铁以活性铁形态从沉积物中释放出来,会与磷酸盐发生络合或吸附反应形成 Fe-P 保存在沉积物中^[48],沉积物中磷的增加与磷被强烈吸附于活性铁表面而发生的沉积有关^[49]. 同时,茅尾海碱性海水环境下磷酸铁表面往往会形成一层致密的无定型 Fe(OH)₃ 胶体薄膜,这对内部 Fe-P 有遮蔽作用,可降低磷的溶解和释放强度,增强沉积物磷的固定作用^[50]. De-P 主要指被矿物晶格中强结合力固定下来的磷,性质较稳定,不易被生物利用,通常作为陆地磷来源的代表^[21],沉积物中 De-P 的增加可能与沉积物中铁的氧化物/氢氧化物吸附大量陆源磷酸盐有关^[51]. OP 在矿化过程中会释放出大量的磷酸根离子,这些磷酸根离子通过吸附作用进入矿物颗粒(Fe₂O₃)中与铁离子结合,且 OP 在矿化过程中容易形成有机体胶膜,覆盖在氧化铁、氢氧化铁和碳酸钙等矿物表面,进一步抑制了沉积物中铁的释放^[48]. 因此,沉积物中铁的释放与 OP 的矿化过程密切相关. 此外,沉积物中的铁磷相关性受环境因素影响变化差异也较大. 大榄江入海口受河流与潮汐作用使得理化因子发生改变,同时受人类活动过程中工业废水排放等影响^[52],沉积物铁以活性铁的形态从沉积

物中释放 Fe²⁺ 和 Fe³⁺,并与水体中的磷酸根发生络合或吸附反应最终沉积^[48],进而导致该入海口 21 号站位表层沉积物 Σ Fe 与 Σ P 含量变化存在较大差异.

Σ Fe/ Σ P 比值是判断沉积物磷释放潜力的指标,研究表明,当沉积物中 Σ Fe/ Σ P 比值大于 20 时,铁会控制磷的释放^[53]. 本研究发现茅尾海潮间带表层沉积物 Σ Fe/ Σ P 比值均大于 20(图 5),表明沉积物磷的释放受铁强烈控制. 值得关注的是,茅尾海潮间带入海河口区的 Σ Fe/ Σ P 比值高于入海河口区外的其他区域,这与钦江、茅岭江和大榄江等入海径流输入的工农业废水和市政污水有关. 大量陆源污染物的输入使茅尾海河口区营养盐含量增加^[34],导致沉积物中 Σ Fe 含量增加, Σ Fe/ Σ P 比值相应增大;而入海河口区外的水体水交换能力较强,营养盐相对较少, Σ Fe/ Σ P 比值则相对较低. 由此可知,茅尾海潮间带表层沉积物铁对磷的释放具有控制作用,同时也受周边工农业和城镇化发展等因素的影响.

4 结 论

综上所述,茅尾海潮间带表层沉积物 Σ Fe 及不同形态铁含量分布存在空间异质性,主要受沉积物有机质和营养盐的影响控制,其中 TOC、TN、 Σ P 对其影响较大,盐度对其影响较小. Fe-5 和 Fe-3 是茅尾海潮间带表层沉积物铁的主要存在形态,高值区主要位于钦江入海河口区. 茅尾海潮间带表层沉积物磷的释放受铁强烈控制,且在入海河口区铁对磷释放控制作用显得尤为突出.

参考文献:

- [1] TAGLIABUE A, AUMONT O, BOPP L. The impact of different external sources of iron on the global carbon cycle[J]. *Geophysical Research Letters*, 2014, 41(3): 920-926.
- [2] TAGLIABUE A, BOWIE A R, BOYD P W, et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry[J]. *Nature*, 2017, 543(7643): 51-59.
- [3] ZHANG X, YANG H H, CUI Z J. A new indicator to evaluate the pollution of iron and manganese[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(33): 27963-27968.
- [4] LI C, YANG S Y, LIAN E G, et al. Chemical speciation of iron in sediments from the Changjiang Estuary and East China Sea: iron cycle and paleoenvironmental implications [J]. *Quaternary International*, 2017, 452: 116-128.
- [5] BOYKO V, PÄTZOLD J, KAMYSHNY A. Iron and

- sulfur speciation and cycling in the sediments of marine systems located in arid environments: the northern Red Sea[J]. *Journal of the Geological Society*, 2022, 179(1): jgs2021.
- [6] CHEN R, LIU H, ZHANG P, et al. Co-response of Fe-reducing/oxidizing bacteria and Fe species to the dynamic redox cycles of natural sediment[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 815:152953.
- [7] KE S, ZHANG P, OU S J, et al. Spatiotemporal nutrient patterns, composition, and implications for eutrophication mitigation in the Pearl River Estuary, China[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2022, 266:107749.
- [8] SOUZA G K, KUROSHIMA K N, ABREU J G N, et al. Speciation and distribution of sedimentary phosphorus in an important mariculture area, Armação do Itapocoroy Bay, Southern Brazil [J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2022, 49:102137.
- [9] ZHANG H, XIN M, WANG B D, et al. Spatiotemporal variations in phosphorus concentrations in the water and sediment of Jiaozhou Bay and sediment phosphorus release potential[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 806:150540.
- [10] MA W W, ZHU M X, YANG G P, et al. *In situ*, high-resolution DGT measurements of dissolved sulfide, iron and phosphorus in sediments of the East China Sea: insights into phosphorus mobilization and microbial iron reduction[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2017, 124(1): 400-410.
- [11] NORGBEY E, LI Y P, YA Z, et al. High resolution evidence of iron-phosphorus-sulfur mobility at hypoxic sediment water interface: an insight to phosphorus remobilization using DGT-induced fluxes in sediments model[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 724:138204.
- [12] 潘峰, 郭占荣, 蔡宇, 等. 厦门潮间带沉积物磷、铁和硫的时空分布及磷释放风险研究[J]. *海洋学报*, 2021, 43(4):14-26.
- [13] TAO J, MA W W, ZHU M X, et al. Characterization of iron diagenesis in marine sediments using refined iron speciation and quantized iron(III)-oxide reactivity: a case study in the Jiaozhou Bay, China[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2017, 36(7):48-55.
- [14] 王晨晨, 潘大为, 韩海涛, 等. 烟台四十里湾潮间带表层沉积物中铁的形态研究[J]. *海洋环境科学*, 2019, 38(4):555-560.
- [15] 余晨阳, 贾文东, 李铁, 等. 胶州湾表层沉积物中磷的形态及特征研究[J]. *海洋湖沼通报*, 2021, 43(6):179-186.
- [16] YANG B, GAO X L, ZHAO J M, et al. The influence of summer hypoxia on sedimentary phosphorus biogeochemistry in a coastal scallop farming area, North Yellow Sea[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 759:143486.
- [17] GU Y G, HUANG H H, LIU Y, et al. Non-metric multidimensional scaling and human risks of heavy metal concentrations in wild marine organisms from the Maowei Sea, the Beibu Gulf, South China Sea [J]. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2018, 59: 119-124.
- [18] XU C, DAN S F, YANG B, et al. Biogeochemistry of dissolved and particulate phosphorus speciation in the Maowei Sea, northern Beibu Gulf[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 593:125822.
- [19] 杨斌, 钟秋平, 张晨晓, 等. 钦州湾叶绿素 a 和初级生产力时空变化及其影响因素[J]. *环境科学学报*, 2015, 35(5):1333-1340.
- [20] LU D L, HUANG X R, YANG B, et al. Composition and distributions of nitrogen and phosphorus and assessment of eutrophication status in the Maowei Sea[J]. *Journal of Ocean University of China*, 2021, 20(2):361-371.
- [21] YANG B, LAN R Z, LU D L, et al. Phosphorus biogeochemical cycling in intertidal surface sediments from the Maowei Sea in the northern Beibu Gulf[J]. *Regional Studies in Marine Science*, 2019, 28:100624.
- [22] YANG B, ZHOU J B, LU D L, et al. Phosphorus chemical speciation and seasonal variations in surface sediments of the Maowei Sea, northern Beibu Gulf[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 141:61-69.
- [23] TESSIER A P, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7):844-851.
- [24] POULTON S W, CANFIELD D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3/4):209-221.
- [25] RUTTENBERG K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments [J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7):1460-1482.
- [26] HUERTA-DIAZ M A, TOVAR-SÁNCHEZ A, FILIPPPELLI G, et al. A combined CDB-MAGIC method for the determination of phosphorus associated with sedimentary iron oxyhydroxides[J]. *Applied Geochemistry*, 2005, 20(11):2108-2115.
- [27] ASPILA K I, AGEMIAN H, CHAU A S. A semi-automated method for the determination of inorganic, organic and total phosphate in sediments[J]. *Analyst*,

- 1976,101(1200):187-197.
- [28] SLOMP C P, EPPING E H G, HELDER W, et al. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments[J]. *Journal of Marine Research*, 1996, 54(6): 1179-1205.
- [29] YANG B, LIU S M, WU Y, et al. Phosphorus speciation and availability in sediments off the eastern coast of Hainan Island, South China Sea[J]. *Continental Shelf Research*, 2016, 118:111-127.
- [30] 徐程, 杨斌, 朱雪菁, 等. 大风江口海域沉积物酸可挥发性硫化物、重金属分布及风险评价[J]. *环境科学研究*, 2020, 33(6):1530-1538.
- [31] YANG B, CAO L, LIU S M, et al. Biogeochemistry of bulk organic matter and biogenic elements in surface sediments of the Yangtze River Estuary and adjacent sea [J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 96(1/2):471-484.
- [32] YANG B, SONG G D, LIU S M, et al. Phosphorus recycling and burial in core sediments of the East China Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2017, 192:59-72.
- [33] 隆茜, 张经. 陆架区沉积物中重金属研究的基本方法及其应用[J]. *海洋湖沼通报*, 2002, 24(3):25-35.
- [34] 杨斌, 牛贝贝, 鲁栋梁, 等. 夏季茅尾海主要入海河口区尿素的水平分布及影响因素[J]. *应用海洋学学报*, 2020, 39(2):239-245.
- [35] 赵薛强. 海湾综合整治研究:以茅尾海为例[D]. 厦门:国家海洋局第三海洋研究所, 2011.
- [36] 于洋, 水柏年, 吕聪聪, 等. 茅埏岛红树林湿地沉积物有机碳埋藏特征及来源解析[J/OL]. *中国环境科学*. [2024-10-05]. <https://doi.org/10.19674/j.cnki.issn1000-6923.20240412.026>.
- [37] 李亢, 黄华梅. 活性铁对海洋沉积物中有机碳的保存作用[J]. *应用海洋学学报*, 2024, 43(2):384-394.
- [38] LI C, SHI W, CHENG M, et al. The redox structure of Ediacaran and early Cambrian oceans and its controls [J]. *Science Bulletin*, 2020, 65(24):2141-2149.
- [39] MA W W, ZHU M X, YANG G P, et al. Stability and molecular fractionation of ferrihydrite-bound organic carbon during iron reduction by dissolved sulfide[J]. *Chemical Geology*, 2022, 594:120774.
- [40] 杨宏伟, 吴亚丽, 马旭阳. 黄河干流表层沉积物铁形态的分布特征及相关性分析[J]. *中国环境科学*, 2015, 35(12):3663-3669.
- [41] 王志军, 王剑, 王克超, 等. 广西钦州湾表层沉积物常量元素分布特征及其地质意义[J]. *物探与化探*, 2024, 48(5):1377-1387.
- [42] ZHAO B, YAO P, BIANCHI T S, et al. Preferential preservation of pre-aged terrestrial organic carbon by reactive iron in estuarine particles and coastal sediments of a large river-dominated estuary [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 345:34-49.
- [43] 石一茜, 赵旭, 俞锦辰, 等. 马鞍列岛人工鱼礁修复海域沉积物重金属形态组成及垂直分布特征[J]. *水产学报*, 2019, 43(9):1952-1962.
- [44] 冉祥滨, 韦钦胜, 于志刚. 中国近海营养盐结构失衡与磷消耗问题及其生态环境效应的研究进展[J]. *海洋科学*, 2023, 47(8):75-89.
- [45] 杨巧, 伍诗宇, 何立平, 等. 重庆小南海表层沉积物磷形态分布特征及影响因素[J]. *环境污染与防治*, 2023, 45(10):1402-1408.
- [46] 周海燕, 邓一荣, 林龙勇, 等. 铁锰氧化物在不同水分条件下对土壤 As 的稳定化作用[J]. *环境科学*, 2019, 40(8):3792-3798.
- [47] BAO Y P, BOLAN N S, LAI J H, et al. Interactions between organic matter and Fe (hydr)oxides and their influences on immobilization and remobilization of metal(loid)s: a review[J]. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 2022, 52(22):4016-4037.
- [48] 杨文斌, 唐皓, 韩超, 等. 太湖沉积物铁形态分布特征及磷铁相关性分析[J]. *中国环境科学*, 2016, 36(4):1145-1156.
- [49] CISMASU A C, WILLIAMS K H, NICO P S. Iron and carbon dynamics during aging and reductive transformation of biogenic ferrihydrite [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(1):25-35.
- [50] 徐程. 茅尾海主要入海河口区不同介质磷形态分布特征及迁移转化研究[D]. 桂林:桂林理工大学, 2020.
- [51] 徐程, 杨斌, 莫小荣, 等. 茅尾海入海河口区表层沉积物磷形态特征研究[J]. *海洋环境科学*, 2021, 40(2):250-257.
- [52] 杨斌, 方怀义, 钟秋平, 等. 钦州湾夏季营养盐的分布特征及富营养化评价[J]. *海洋通报*, 2012, 31(6):640-645.
- [53] JENSEN H S, KRISTENSEN P, JEPPESEN E, et al. Iron : phosphorus ratio in surface sediment as an indicator of phosphate release from aerobic sediments in shallow lakes[J]. *Hydrobiologia*, 1992, 235/236:731-743.

(责任编辑:曾礼娜)