

<https://doi.org/10.3799/dqkx.2018.177>



潮滩沉积物—水界面磷、铁的高分辨率分布特征及生物地球化学行为

潘峰¹, 郭占荣^{1*}, 刘花台², 王博¹, 李志伟¹, 庄振杰¹

1. 厦门大学海洋与地球学院, 福建厦门 361102

2. 厦门大学环境与生态学院, 福建厦门 361102

摘要: 为了解潮间带微环境中磷、铁元素的分布和耦合规律及对磷释放的影响, 借助薄膜扩散梯度技术(ZrO-Chelex DGT)原位高分辨率获取九龙江口红树林潮滩孔隙水剖面的溶解活性磷(DRP)、 Fe^{2+} 浓度, 并测定沉积物相应的理化参数。研究结果表明: (1) 在表层孔隙水中, DRP、 Fe^{2+} 浓度呈现显著的正相关性, 证实了磷、铁元素的耦合关系以及沉积物铁氧化物对磷吸附/解吸附的控制作用; (2) 在深部还原带, DRP浓度相对 Fe^{2+} 浓度具有较大的波动, 主要受到沉积物异质性以及红树植物吸收等的影响; (3) 根据表层孔隙水中DRP的浓度梯度计算获得磷的分子扩散通量为 $0.000\ 64 \sim 0.006\ 00\ \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$, 结果远低于一般湖泊沉积物内源磷的扩散通量, 原因是富铁且具较深氧化带的潮滩沉积物中的磷—铁耦合关系有效地抑制了磷的释放。

关键词: 沉积物; 磷; 铁; 生物地球化学; 薄膜扩散梯度技术; 红树林潮滩。

中图分类号: P736.4

文章编号: 1000-2383(2018)11-4109-11

收稿日期: 2018-03-19

High-Resolution Distribution and Biogeochemical Behavior of Phosphorus and Iron at Sediment-Water Interface of Tidal Flat

Pan Feng¹, Guo Zhanrong^{1*}, Liu Huatai², Wang Bo¹, Li Zhiwei¹, Zhuang Zhenjie¹

1. College of Ocean and Earth Sciences, Xiamen University, Xiamen 361102, China

2. College of the Environment and Ecology, Xiamen University, Xiamen 361102, China

Abstract: To find out distribution and coupling pattern of iron and phosphorus, as well as impact on phosphorus release in microenvironment of intertidal region, with the help of diffusive gradients in thin films technique (ZrO-Chelex DGT), we obtained in-situ high-resolution DRP and Fe^{2+} concentrations in porewater profiles of mangrove tidal flat in Jiulong River estuary, as well as the corresponding sediment properties in this study. The results show: (1) In surface porewater, the remarkable positive correlation between DRP and Fe^{2+} verified the coupling relationship of these two elements and the crucial effects of sediment iron (III) (oxyhydr) oxides on the absorption /desorption of phosphorus; (2) in deep anoxic porewater, on account of sediment heterogeneity and absorption by mangrove plants, DRP concentrations presented obvious fluctuations compared with Fe^{2+} ; (3) the molecular diffusion flux was estimated ranging from $0.000\ 64$ to $0.006\ 00\ \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ based on DRP concentrations gradient in surface porewater, which are much lower than results of general lake research. The main reason is P-Fe coupling in this iron-rich tidal flat sediment with deep oxidation zone which effectively restrains phosphorus release.

Key words: sediments; phosphorus; iron; biogeochemistry; ZrO-Chelex DGT; mangrove tidal flat.

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos.41372242, 41672226)。

作者简介: 潘峰(1990—), 男, 博士研究生, 研究方向为海岸带水文地质, ORCID: 0000-0001-9831-5411. E-mail: 13599510213@163.com

*** 通讯作者:** 郭占荣, E-mail: gzh@xmu.edu.cn

引用格式: 潘峰, 郭占荣, 刘花台, 等, 2018. 潮滩沉积物—水界面磷、铁的高分辨率分布特征及生物地球化学行为. 地球科学, 43(11): 4109-4119.

磷是一种重要的营养元素,对维持海洋生态系统的物质循环有重要作用(高春梅等,2015).研究表明,在长期的地质时期,磷是海洋生态系统中主要的最终限制性营养元素,而不是氮(Toggweiler, 1999).磷、铁元素被证实在调节水生环境质量及生物生产力方面扮演着重要角色,并且二者之间存在着密切的关系(Babu *et al.*, 2000).铁是氧化还原敏感元素,铁的生物还原不仅是铁生物地球化学循环的重要环节,而且参与构成了许多元素,如碳、磷、硫等的循环(朱广伟等,2003).铁的氧化还原是控制沉积物对磷吸附/解吸的主要因素之一,而铁结合态磷(Fe-P)被认为是沉积物中重要的潜在可移动磷源(焦念志,1989).沉积物中有机质与磷、铁有紧密的联系(Skoog and Arias-Esquivel, 2009),有机质是铁生物还原的主要电子供体和能量来源,并深刻影响磷的释放(Lukkari *et al.*, 2009).

海洋沉积物直接与海水相连,处于生物的、化学的和物理的不断作用中,是海洋各种作用的直接反映(侯正瑜等,2016).一般认为近海沉积物是海洋中磷的重要源和汇,沉积物中生物可利用磷影响水体的营养状态和初级生产力,并与沉积物—水界面磷的交换息息相关(张小勇等,2013).沉积物—水界面是水生环境的一个重要界面,是营养盐循环及生物地球化学过程发生的重要场所,而营养盐的跨界面迁移和转化也一直是国际上的研究热点(Cai *et al.*, 2014).

沉积物—水界面附近的微环境中,溶质在微尺度上可能存在剧烈的浓度变化,传统的离心取水或者其它方法抽取孔隙水容易破坏沉积物原状,最重要的是无法满足高分辨率的获取要求.近年来,沉积物原位被动采样技术迅速发展,特别是薄膜扩散梯度技术(DGT)受到学者们的青睐.Zhang *et al.* (1998)以水铁矿作为扩散层结合相发展了水体磷酸盐原位富集 DGT 技术(Fe-oxide DGT),最早将 DGT 技术应用于水体磷酸盐的监测分析.Ding *et al.* (2010)发展了 Zr-oxide DGT,其可吸附的磷容量比 Fe-oxide DGT 高 50 倍以上,在此基础上又发展了 ZrO-Chelex DGT,首次实现了溶解活性磷(DRP)、溶解铁(Fe^{2+})的原位同步监测(Xu *et al.*, 2013).然而在海洋领域尤其是环境因素复杂多变的潮间带,利用 DGT 同步研究磷、铁分布情况与相互关系却鲜有报道.本文选择九龙江口的红树林潮滩,利用 ZrO-Chelex DGT 研究沉积物—孔隙水界面磷、铁的空间分布、变化规律及耦合关系,评估磷营养盐分子扩散通量,以期为泥质潮滩的元素生物地

球化学及迁移转化规律提供科学参考.

1 材料与方法

1.1 研究区概况

研究区位于九龙江口南岸的红树林湿地潮间带(图 1),潮间带宽度约 50 m.该区属于亚热带海洋性气候,气候温暖湿润,年均气温 21 ℃,年均降水量 1 371 mm(Liang *et al.*, 2013),毗邻海域潮汐类型为正规半日潮,平均潮差 4.1 m.河口水体盐度介于 4.5~24.4,随雨量大小和潮汐涨退而异,浮宫地段的水体平均盐度为 17.8(李蓉等,2007).红树林植株高约 5.5 m,植株密度约 1 株/ m^2 ,林分郁闭度约 84%.

1.2 样品采集

野外工作于 2015 年 12 月中旬在龙海市浮宫镇埔里村九龙江口南岸潮滩($117^{\circ}55'33''\text{E}$ 、 $24^{\circ}23'41''\text{N}$)进行,DGT 采样装置由南京智感环境科技有限公司提供,使用前先放入低浓度 NaNO_3 溶液中充氮气 16 h,取出后用湿滤纸盖住滤膜保湿,放入充氮的自封袋中,运至现场.在近低潮时,将 DGT 装置依次插入红树林林缘(高潮线附近,标记为 A)、光滩(中潮线附近,标记为 B)、水下(低潮线以下,标记为 C)的沉积物中,放置 24 h 后取出,立即用洗瓶小心清洗附着

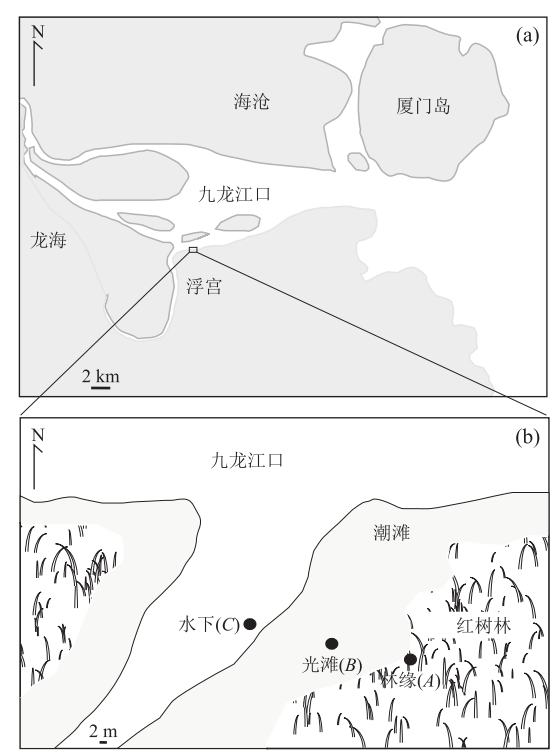


图 1 研究区位置及低潮时采样点分布
Fig.1 Sampling sites in the study area of low tide

的沉积物,然后用湿滤纸盖住滤膜保湿,放入自封袋运回实验室。

放置 DGT 采样装置的同时,在其旁边使用 PVC 管采集表层 35 cm 深度的沉积物样品,现场立即分样,表层 10 cm 以内以 2 cm 为间隔分样,10 cm 以下以 5 cm 为间隔分样,同一层位样品分为两份分别装入聚乙烯自封袋和磨口广口瓶中,用于沉积物特征参数的测定。

1.3 DGT 样品测量

DGT 样品的测定参照 Ding *et al.* (2010) 的方法,取出固定膜后,用陶瓷切刀以 2 mm 间隔切片,每份切片用 0.4 mL 1.0 mol/L NaOH 提取磷,用 0.4 mL 1.0 mol/L HNO₃ 提取铁,提取液中的磷、铁分别以磷钼蓝显色法、邻菲罗啉显色法进行显色处理,并用 Epoch 分光光度计(美国 Bio Tek 公司)以 96 孔微量比色法进行测定(Xu *et al.*, 2013)。

1.4 沉积物样品测量

沉积物样品的部分湿样用来测定含水率、孔隙率,部分湿样摊成薄层使其自然风干,用来测定总有机碳,其余样品烘干后研磨过 160 目筛,放入磨口广口瓶供测定其他参数使用。含水率和孔隙率参照海洋监测规范(2007)进行测定;粒度使用粒度分析仪 Mastersizer 2000(英国马尔文仪器有限公司)测定;总有机碳使用元素分析仪(德国 Elementar vario MAC-RO cube)测定;盐度按照水土比 5 : 1 测定(鲍士旦, 2000);总铁用磺基水杨酸分光光度法测定(Karamanev *et al.*, 2002);总磷及磷形态使用欧洲标准测试委员会推荐的 SMT 法测定(Ruban *et al.*, 2001)。

1.5 数据处理

1.5.1 孔隙水的磷、铁浓度(CDGT) DGT 固定膜中 DRP、Fe²⁺ 的积累量 M 可以根据提取液浓度计算:

$$M = \frac{C_e(V_g + V_e)}{f_e}, \quad (1)$$

式中: M 是 2 mm 固定膜片段的积累量(mg); C_e 是提取液 DRP(或 Fe²⁺)浓度(mg/L); V_g 和 V_e 分别是固定膜和提取液体积(μ L); f_e 是提取效率。Fe²⁺ 的提取效率为 0.88,DRP 的提取效率为 0.98(Xu *et al.*, 2013)。

孔隙水的磷、铁浓度(CDGT) 根据以下公式计算:

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M\Delta g}{DA t}, \quad (2)$$

式中: Δg 是扩散层厚度(0.13 mm); D 是溶质在扩散层中的扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$); t 是放置时间(23.5 h); A 是 DGT 开口的膜面积(3.6 mm^2)(Ding

et al., 2013)。

1.5.2 磷的分子扩散通量 当沉积物被潮水覆盖时,根据界面附近的浓度梯度,磷营养盐在沉积物—上覆水界面的扩散通量,可运用 Fick 第一定律来获得:

$$F = \alpha \phi_0 D_s \left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0}, \quad (3)$$

式中: F 为沉积物—上覆水界面磷的扩散通量($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$); ϕ_0 为表层沉积物孔隙率; $\left. \frac{\partial c}{\partial x} \right|_{x=0}$ 为界面处孔隙水的浓度梯度($\text{mg/L} \cdot \text{cm}^{-1}$),可通过对表层沉积物孔隙水中磷浓度与深度的拟合曲线得出。 D_s 为考虑了沉积物弯曲效应的实际分子扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)。沉积物弯曲度的测量是相当困难的,Ullman and Aller(1982)曾经给出了真实扩散系数 D_s 与孔隙率 ϕ_0 之间的经验关系式:

$$D_s = \begin{cases} \phi_0 D_0, & \phi_0 < 0.7 \\ \phi_0^2 D_0, & \phi_0 \geq 0.7 \end{cases}, \quad (4)$$

式中: D_0 为当时温度下(19 °C,DGT 放置前后所测温度的平均值)的理想扩散系数($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)(Li and Gregory, 1974)。通过测定的表层沉积物(0~4 cm)的平均孔隙率 ϕ_0 得到 D_s 的数值。由于潮水淹没时间的差异,在一个潮周期内林缘(A 点)、光滩(B 点)和水下(C 点)三处的有效时间系数 α 分别取 0.2、0.6 和 1.0。

2 结果与讨论

2.1 沉积物基本理化特征

表 1 为林缘(A)、光滩(B)、水下(C)沉积物在垂向上的基本理化特征。从粒度分布情况来看,沉积物以粉砂为主(平均值为 71.9%),粘土次之(平均值为 24.2%),砂极少(平均值为 3.9%),属粘土质粉砂沉积类型。总有机碳(TOC)含量在 5.87~31.36 g/kg 之间,平均值为 16.72 g/kg,平均含量 $C > A > B$,垂向分布不均匀。可能是由于水下还原条件沉积物有机碳矿化程度低,有利于积累,而冬季红树林系统生产力较低,林缘与光滩沉积物的有机碳积累量有限。含水率(θ_g)在 39.91%~57.13%之间,平均值为 46.16%,压实作用使得含水率基本呈现随深度降低的趋势,海水覆盖时间的差异导致表层含水率从林缘到光滩再到水下依次升高。沉积物盐度平均值为 8.54 g/kg,介于 5.5~13.0 g/kg,分布规律与含水率基本一致,反映出沉积物盐分主要来源于孔隙水,而 McGowan and Martin(2007)研究发现红树林海岸

表 1 林缘、光滩、水下沉积物理化特征

Table 1 Statistical data of properties in sediments at mangrove edge, bare flat and underwater

深度(cm)	TP(mg/kg)	盐度(g/kg)	θ_r (%)	TFe(g/kg)	TOC(g/kg)	砂(%)	粉砂(%)	粘土(%)
林缘								
0~2	781	9.0	47.81	15.29	12.98	3.4	75.3	21.3
2~4	750	8.5	47.52	14.71	13.83	3.8	67.7	28.5
4~6	971	9.5	48.27	16.20	11.71	2.5	72.0	25.5
6~8	856	8.5	48.65	15.71	21.11	3.3	74.3	22.4
8~10	809	9.5	47.24	15.22	18.15	3.9	73.1	23.0
10~15	781	9.0	44.74	15.65	18.74	4.5	66.3	29.2
15~20	581	8.5	42.26	15.57	13.41	4.8	73.1	22.1
20~25	629	8.5	41.77	15.80	17.56	4.9	70.7	24.4
25~30	650	7.5	41.56	15.78	20.35	3.8	74.0	22.2
30~35	676	8.0	43.99	16.35	14.00	1.6	73.0	25.4
平均值	712	8.5	44.30	15.71	16.45	3.9	71.6	24.5
光滩								
0~2	886	8.5	48.97	15.91	6.80	18.9	65.2	16.1
2~4	989	6.0	48.29	16.44	8.07	5.4	73.3	21.3
4~6	1 047	7.5	49.73	16.50	7.14	1.3	73.4	25.3
6~8	1 046	8.5	49.47	16.67	5.87	1.4	71.2	27.4
8~10	986	10	47.64	12.85	9.09	2.9	71.5	25.6
10~15	1 035	8.5	47.04	16.07	12.39	2.0	74.0	24.0
15~20	797	7.0	43.93	14.36	8.75	5.8	65.4	28.8
20~25	894	7.0	44.82	15.99	10.95	2.7	73.2	24.1
25~30	570	5.5	39.91	16.37	11.71	1.1	71.1	27.8
30~35	565	6.0	44.80	15.85	15.78	1.5	64.6	33.9
平均值	835	7.2	45.45	15.71	10.62	3.7	70.3	26.0
水下								
0~2	1 080	6.0	57.13	15.85	15.78	7.1	70.7	22.2
2~4	859	11.0	50.09	16.19	28.74	7.3	72.4	20.3
4~6	803	7.5	50.23	16.27	26.87	2.3	77.5	20.2
6~8	1 036	7.5	50.90	16.40	22.81	8.9	67.0	24.1
8~10	947	10.0	51.75	15.99	20.10	0.9	75.8	23.3
10~15	1 132	12.0	51.10	16.35	25.43	0.6	78.4	21.0
15~20	935	13.0	49.59	16.44	19.17	1.2	76.6	22.2
20~25	1 044	11.5	47.80	16.19	31.36	3.4	76.5	20.1
25~30	686	10.5	44.62	16.44	24.33	6.5	67.6	25.9
30~35	908	8.0	44.00	16.44	20.01	6.6	70.7	22.7
平均值	942	10.0	48.74	16.31	23.08	4.0	73.8	22.2

沉积物由于渗透性差,其盐分主要来源于上覆海水对孔隙水的渗入补给.因此,沉积物的盐度归根到底来源于上覆海水,通过含水率将沉积物盐度换算成孔隙水盐度(平均值 18.5),结果与前人对本区河口水盐度的调查结果接近(17.8)(李蓉等,2007).总铁(TFe)含量在 12.85~16.57 g/kg 之间,平均值为 15.91 g/kg,垂向分布上较为稳定,差异不大,只有个别深度含量略低.

总磷(TP)含量介于 581~1 132 mg/kg,平均值为 830 mg/kg,平均含量从 A 到 B 再到 C 依次升高,与总有机碳类似,由于冬季的低生产力以及分解程度差异所致.从主要磷形态垂向分布来看(图 2),铁铝磷(Fe/Al-P)、无机磷(IP)与 TP 变化趋势基本

一致,而有机磷(OP)与上述 3 种形态磷变化趋势不一致,且分布极不均匀,尤其在林缘沉积物,4~6 cm 深度含量极高,此深度 TP、Fe/Al-P 含量同样很高,但钙磷(Ca-P)含量极低,说明此处沉积物富含生源有机质且分解程度较高,有机磷易于转化为无机磷,所以活性无机磷 Fe/Al-P 在此富存(Jiang *et al.*, 2008),当沉积环境趋向还原时,Fe/Al-P 容易转化成可溶解磷释放到孔隙水中,因此具有重要的环境意义(高春梅等,2015);而 15~20 cm 深度 OP 含量极低,与此深度同样偏低的 TOC 含量是一致的,这种生源有机质来源与分布不均导致 OP 含量变化的情况在林缘比较典型,光滩和水下沉积物主要磷形态含量变化相对比较稳定.

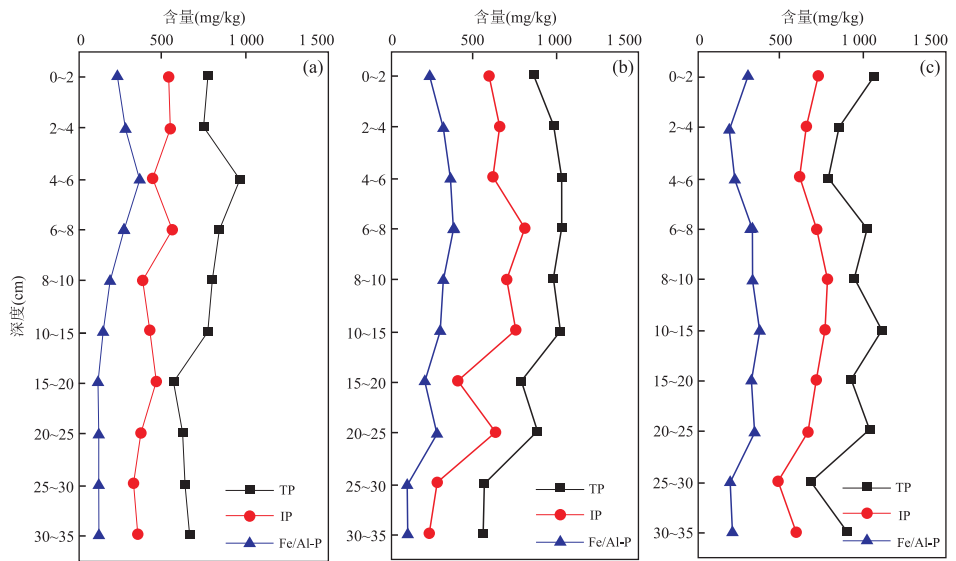


图 2 沉积物磷形态垂向分布

Fig.2 Vertical distributions of P fractions in sediments

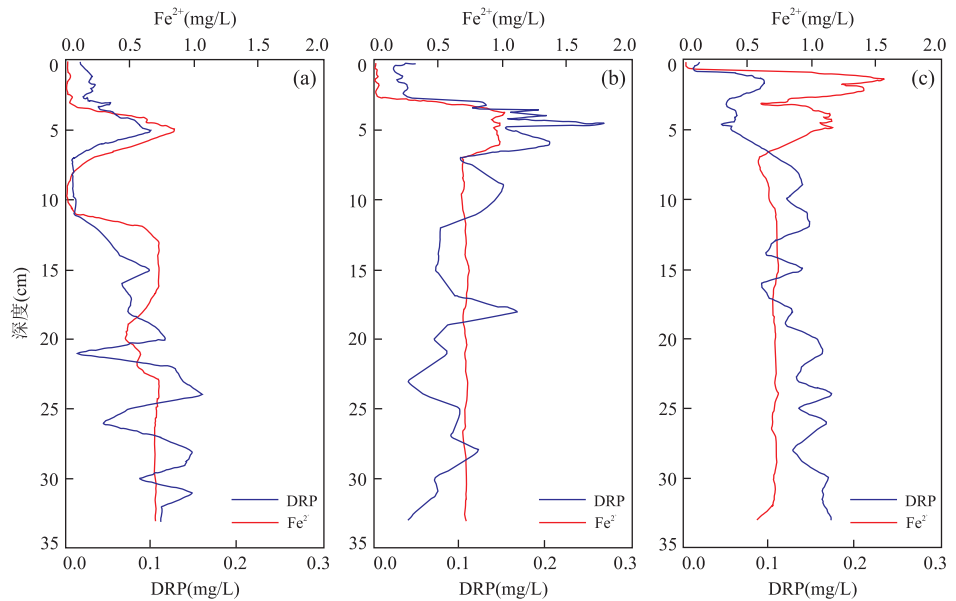


图 3 孔隙水中磷、铁浓度垂直分布

Fig.3 Vertical distributions of P and Fe concentrations in porewater

2.2 沉积物—水界面磷、铁分布特征

林缘(A)、光滩(B)、水下(C)沉积物孔隙水中 Fe^{2+} 、DRP浓度的一维垂向分布如图3所示。

2.2.1 铁浓度分布 Fe^{2+} 在A、B、C三处的浓度范围分别为0.008~0.858 mg/L、0.011~1.018 mg/L、0.020~1.570 mg/L,平均值分别为0.507 mg/L、0.671 mg/L、0.733 mg/L。从垂向变化上看,最表层浓度均很低(0.008~0.022 mg/L),到达一定深度(A约在3.4 cm,B约在2.4 cm,C约在0.6 cm)开始迅速升高并达到峰值(A在5.0 cm,B在3.6 cm,C

在1.4 cm),随后B、C在波动中降低至7 cm左右深度,并稳定在0.7 mg/L至底部;A从峰值迅速回落至0.03 mg/L左右(8~11 cm),随后再次迅速升高至0.7 mg/L,并基本维持稳定至底部。

铁是氧化还原敏感元素,氧化还原环境的变化在一定程度上可以被孔隙水中 Fe^{2+} 浓度变化所反映(沈帅等,2017)。若以 Fe^{2+} 浓度从极低开始显著升高作为氧化与还原的边界,那么A、B、C三处氧化带深度分别为3.4 cm、2.4 cm、0.6 cm,显然受到海水覆盖时间的影响从高潮线到水下逐渐变浅。当氧

气供应不足逐渐进入还原环境时,三价铁可以充当氧化剂发生铁还原反应生成 Fe^{2+} ,在沉积物—水界面附近的微环境中,铁氧化物还原以异化还原为主(范成新等,2013),铁还原菌以铁氧化物为电子受体,将有机质氧化以获取能量维持自身生命活动,并伴随着铁氧化物的还原溶解(高杰等,2017).3 个采样点 Fe^{2+} 浓度均在表层一定深度迅速升高至峰值并在随后有所降低,该现象在湖泊沉积物高分辨率研究中也有发现(钱宝等,2014; Chen *et al.*, 2015),推测峰值附近铁还原菌的活性及丰度最大,铁的生物还原最为强烈,随后浓度有所降低并维持稳定,表明一定深度以下铁异化还原速率是比较平稳的;另外,发现在深部还原带 3 个采样点 Fe^{2+} 浓度均基本维持在 0.7 mg/L 左右,而对应的沉积物总铁含量也基本稳定在 15~16 g/kg 左右,说明在还原环境中沉积物总铁含量对孔隙水 Fe^{2+} 浓度有明显的控制作用.

值得注意的是,A 点在 5 cm 达到峰值后却迅速回落至极低值,位于 8~11 cm 深度,随后才再次升高至 0.7 mg/L 左右并稳定至底部,8~11 cm 深度表现为异常的低值区.通过对比沉积物柱样实物照片(图 4),发现 5 cm 深度附近呈现与深部沉积物相似的黑色,8~11 cm 深度与表层沉积物则是呈现黄褐色,色素元素铁的化合物作为主要的着色剂,是控制海洋沉积物颜色的主导因素, $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值的高低,决定了沉积物呈黄、褐、灰、黑等色调(周伟等,

1990;王妍妍等,2017),显然沉积物颜色的变化与孔隙水中 Fe^{2+} 浓度的变化是一致的;观察 8~11 cm 深度沉积物发现有明显的空洞,空洞附近的黄褐色沉积物表明此处很可能是氧气渗入所致,推测此处是红树林蟹类的掘穴,李蓉等(2007)研究发现本区红树林位置大型底栖动物主要为相手蟹,相手蟹以红树凋落物为食,并且喜欢将其大量储藏在洞穴中,而此深度 TOC 含量明显高于上下层位也证实了上述推测.Kristensen and Alongi (2006)研究发现红树林蟹类的生物扰动引起的氧渗入沉积物可以将 Fe^{2+} 大量氧化为三价铁氧化物,此外,在这种氧化条件下铁还原菌的活性极低(Lee *et al.*, 2002),还原速率降低, Fe^{2+} 的生成十分有限,从而出现上述 Fe^{2+} 异常低值现象.

2.2.2 磷浓度分布及与铁的耦合关系 DRP 在 A、B、C 三处的浓度范围分别为 0.008~0.162 mg/L、0.023~0.274 mg/L、0.012~0.175 mg/L,平均值分别为 0.060 mg/L、0.092 mg/L、0.093 mg/L.从垂向变化上看,表层一定深度内 DRP 的变化与 Fe^{2+} 趋于一致,如图 3 所示.随后 A 出现较大的波动,呈缓慢升高至底部;B 则是在波动中逐渐降低至底部;C 先是出现较明显升高,随后在小幅的波动中缓慢升高至底部.

从表层氧化带过渡到还原带, Fe^{2+} 与 DRP 在 A、B、C 均呈现显著的正相关性(图 5).一般认为在表层氧化条件下,二价铁被氧化成三价铁,三价铁在富氧的表层沉积物中会以难溶的氧化物和过氧化物(FeOOH)形式存在,对孔隙水 DRP 有很强的吸附能力,形成 FeOOHP 吸附物(Tipping, 1981),将 DRP 吸附固定在沉积物中.而在缺氧的还原条件下,铁还原菌通过铁异化还原作用将三价铁还原成溶解态的 Fe^{2+} ,丧失了对 DRP 的吸附能力,DRP 被释放到孔隙水中,这一过程导致在沉积物—孔隙水界面从氧化到还原环境,DRP 会随 Fe^{2+} 浓度变化,二者呈现显著的正相关性,这一现象已被许多研究证实(李斌等,2011; Pagès *et al.*, 2011; Sun *et al.*, 2015).

但是进入深部还原带以后,与 Fe^{2+} 浓度的平稳变化不同,DRP 浓度的波动要来得更加强烈,两者之间没有显著的相关关系(图 5),显然此时稳定的铁还原作用已经不是影响磷分布差异的决定性因素了.有机质降解通常被认为是磷释放的另一个重要途径(Skoog and Arias-Esquivel, 2009),然而通过对比分析 TOC 以及 OP 含量的垂向分布,从整体上



图 4 林缘沉积物柱样剖面

Fig.4 Profile of sediment core at mangrove edge

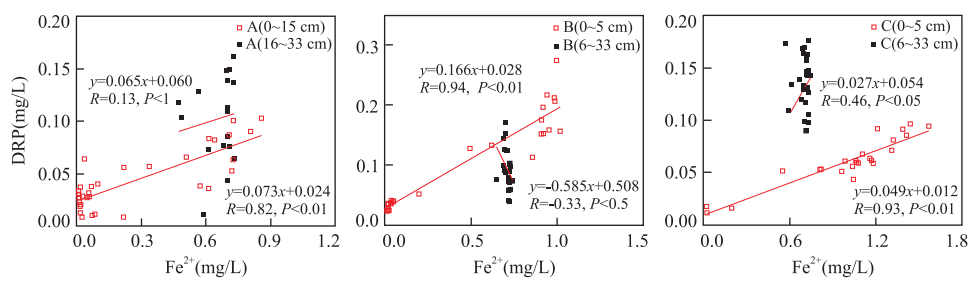


图 5 A、B、C 三处不同深度段 DRP 与 Fe^{2+} 浓度的线性相关

Fig.5 Linear correlation between DRP and Fe^{2+} concentrations at diverse depth ranges at three stations

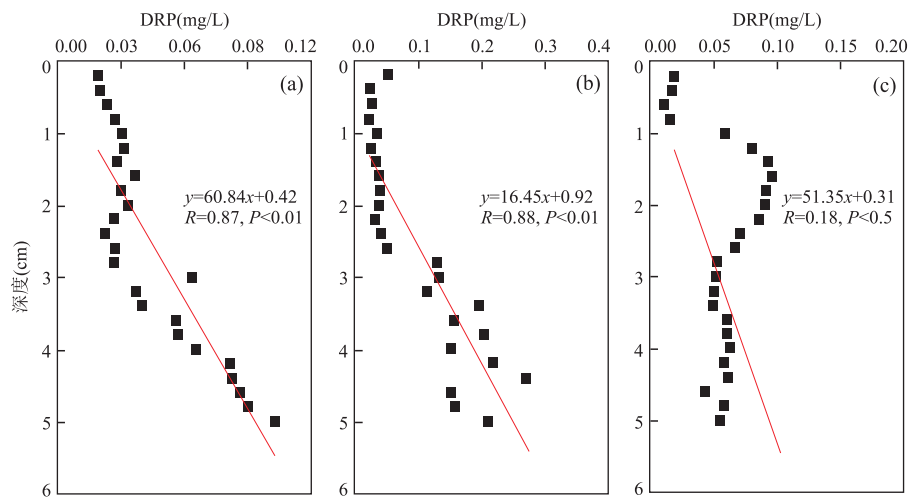


图 6 A、B、C 表层 5 cm 深度范围 DRP 的浓度变化

Fig.6 Linear correlation between uppermost 5 cm depth and DRP concentrations

看其与 DRP 浓度变化并无明显的一致性。有微尺度研究表明沉积物具有高度的空间异质性(Ding *et al.*, 2013),会存在局部有机质分布不均以及降解程度的明显差异,Stockdale *et al.*(2009)研究证实沉积物活性有机质高度异质性的分布可以使活性磷在局部出现高浓度释放,这很有可能是本研究还原带 DRP 浓度出现较大波动且与 TOC 含量变化不耦合的原因。另外,由于红树林的存在使得周围沉积物富含红树碎屑和底栖生物,增加了活性有机质分布的空间异质性,这也解释了还原带 DRP 浓度的波动幅度为何从林缘到光滩再到水下依次减小。例如 A 站 21 cm 以及 26 cm 深度附近 DRP 浓度有明显降低,怀疑是红树植物根部吸收所致,而且有研究表明铁的异化还原会在水生植物根表形成铁膜,增强植物根部对磷的吸收(Zhong *et al.*, 2009)。

2.3 磷扩散通量

DGT 作为一种原位监测技术,克服了传统沉积物孔隙水取样法对样品产生扰动的弊端,可真实刻画沉积物—水界面微尺度上溶解物质的分布,有助于准确估算沉积物磷释放通量(罗婧等,2015)。在高

分辨率获取沉积物—水界面磷浓度空间分布的基础上,发现 DRP 浓度在 A、B 表层随深度呈现较为显著的浓度梯度(图 6),而在 C 处与深度的相关性较差,因此以 Fick 第一定律计算了 A、B 两处磷在沉积物—上覆水界面的分子扩散通量。

通过 Fick 第一定律计算得到 A、B 两处的磷扩散通量分别为 $0.00064 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.00600 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,结果为正值表明沉积物内源磷向上覆海水释放。在河口潮间带研究中鲜有利用 DGT 技术评估磷扩散通量的报道,因此与类似的湖泊研究作为对比(表 2),可以发现本研究的磷扩散通量基本上比湖泊沉积物磷扩散通量小一个数量级以上。湖泊沉积物始终处于被水覆盖的环境,氧气渗入深度有限,而潮滩沉积物间歇性被潮水覆盖,且波浪、潮汐的扰动加强了沉积物表层氧的渗透能力,沉积物表层良好的含氧能力可将 Fe^{2+} 氧化为铁氧化物,铁氧化物将从沉积物底部向上释放的 DRP 截获,因而降低了内源磷的释放通量,同时也造成氧化带从下向上 DRP 浓度逐渐降低。沉积物—水界面微环境中 DRP 和 Fe^{2+} 的一致变化,说明在这种氧化层较厚、沉

表 2 与湖泊沉积物磷扩散通量的对比

Table 2 Comparison of P diffusion flux with other areas		
研究地点	扩散通量($\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$)	文献来源
九龙江口	0.000 64~0.006 00	本研究
红枫湖	0.032~0.251	罗婧等, 2015
巢湖	0.004~0.079	Han <i>et al.</i> , 2015
洪泽湖	0.017~0.079	Yao <i>et al.</i> , 2016
洞庭湖	-0.003~-0.020	Gao <i>et al.</i> , 2016
太湖	-0.021~-0.065	Ding <i>et al.</i> , 2015

积物铁含量高的潮滩地区,磷和铁在微界面的耦合作用对于控制内源磷释放是至关重要的(李斌等, 2011).但是,DRP 和 Fe^{2+} 在沉积物—海水界面附近存在剧烈的浓度变化,在一定条件下(比如潮下带类似湖泊的缺氧环境中)可能会引起内源磷的强烈释放,对河口及近海生态环境产生重要影响,今后需要进一步加强针对性的研究.

3 结论

本研究利用 ZrO-Chelex DGT 同步获取红树林潮滩沉积物孔隙水中 DRP 、 Fe^{2+} 浓度的高分辨率垂向分布,受海水覆盖时间长短的影响,以极低 Fe^{2+} 浓度表征的表层氧化带深度从林缘到光滩再到水下依次变浅; DRP 、 Fe^{2+} 在表层一定深度内呈显著的一致变化,证实了磷、铁元素的耦合关系及沉积物中铁对磷吸附/解吸附的控制作用;而在深部还原带, Fe^{2+} 浓度基本趋于稳定,归因于稳定的铁还原速率, DRP 浓度则呈现较大的波动,主要是受到沉积物高度异质性、有机质分布不均和红树植物吸收等的影响.

根据表层孔隙水中磷的浓度梯度计算了林缘、光滩位置磷的分子扩散通量分别为 $0.000\ 64\ \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ 、 $0.006\ 00\ \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$,结果远低于一般湖泊沉积物内源磷的分子扩散通量,表明在这种氧化层较厚、沉积物总铁含量高的泥质潮滩,磷和铁在沉积物表层的耦合作用对于控制内源磷的释放起到重要作用. DRP 和 Fe^{2+} 在沉积物—水界面附近往往存在剧烈的浓度变化,在一定条件下可能会引起内源磷的强烈释放,对河口及近海生态环境产生重要影响,在今后的研究中应予以重视.

致谢:两位审稿人和编辑对本文提出了许多宝贵意见,在此致以衷心的感谢!

References

Babu, K. N., Ouseph, P. P., Padmalal, D., 2000. Interstitial Water-Sediment Geochemistry of N, P and Fe and Its Response to Overlying Waters of Tropical Estuaries; A Case from the Southwest Coast of India. *Environmental Geology*, 39 (6): 633 — 640. <https://doi.org/10.1007/s002540050475>

Bao, S. D., 2000. Soil Agricultural Chemistry Analysis (The Third Edition). China Agriculture Press, Beijing, 21 (in Chinese).

Cai, P. H., Shi, X. M., Moore, W. S., et al., 2014. ^{224}Ra , ^{228}Th Disequilibrium in Coastal Sediments: Implications for Solute Transfer across the Sediment-Water Interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 125: 68 — 84. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.09.029>

Chen, M. S., Ding, S. M., Liu, L., et al., 2015. Iron-Coupled Inactivation of Phosphorus in Sediments by Macrozoobenthos (Chironomid Larvae) Bioturbation: Evidences from High-Resolution Dynamic Measurements. *Environmental Pollution*, 204: 241 — 247. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.04.031>

Ding, S., Wan, G. Y., Xu, D., et al., 2013. Gel-Based Coloration Technique for the Submillimeter-Scale Imaging of Labile Phosphorus in Sediments and Soils with Diffusive Gradients in Thin Films. *Environmental Science & Technology*, 47 (14): 7821 — 7829. <https://doi.org/10.1021/es400192j>

Ding, S. M., Xu, D., Sun, Q., et al., 2010. Measurement of Dissolved Reactive Phosphorus Using the Diffusive Gradients in Thin Films Technique with a High-Capacity Binding Phase. *Environmental Science & Technology*, 44 (21): 8169 — 8174. <https://doi.org/10.1021/es1020873>

Ding, S. M., Han, C., Wang, Y. P., et al., 2015. In Situ, High-Resolution Imaging of Labile Phosphorus in Sediments of a Large Eutrophic Lake. *Water Research*, 74: 100 — 109. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.008>

Fan, C. X., Zhou, Y. Y., Wu, Q. L., et al., 2013. The Sediment-Water Interface of Lakes: Processes and Effects. Science Press, Beijing, 71 (in Chinese).

Gao, C. M., Zhu, Z., Wang, G. Q., et al., 2015. The Distribution of Phosphorus Forms and Its Environmental Significance in the Marine Ranching Demonstration Area of Haizhou Bay Sediment. *China Environmental Science*, 35 (11): 3437 — 3444 (in Chinese with English abstract).

Gao, J., Zheng, T. L., Deng, Y. M., et al., 2017. Indigenous Iron-Reducing Bacteria and Their Impacts on Arsenic Release in Arsenic-Affected Aquifer in Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42 (5): 716 — 726 (in Chinese with Eng-

- lish abstract).
- Gao, Y. L., Liang, T., Tian, S. H., et al., 2016. High-Resolution Imaging of Labile Phosphorus and Its Relationship with Iron Redox State in Lake Sediments. *Environmental Pollution*, 219: 466—474. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.05.053>
- Han, C., Ding, S. M., Yao, L., et al., 2015. Dynamics of Phosphorus-Iron-Sulfur at the Sediment-Water Interface Influenced by Algae Blooms Decomposition. *Journal of Hazardous Materials*, 300: 329—337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.07.009>
- Hou, Z. Y., Guo, C. S., Wang, J. Q., et al., 2016. Using Gas-smann Equation Predict Marine Sediment Porosity. *Earth Science*, 41 (7): 1198—1205 (in Chinese with English abstract).
- Jiang, X., Jin, X. C., Yao, Y., et al., 2008. Effects of Biological Activity, Light, Temperature and Oxygen on Phosphorus Release Processes at the Sediment and Water Interface of Taihu Lake, China. *Water Research*, 42 (8): 2251—2259. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.12.003>
- Jiao, N. Z., 1989. On the Problem of Phosphorus-Release from the Sediment. *Transactions of Oceanology and Limnology*, (2): 80—84 (in Chinese with English abstract).
- Karamanev, D. G., Nikolov, L. N., Mamatarikova, V., 2002. Rapid Simultaneous Quantitative Determination of Ferric and Ferrous Ions in Drainage Waters and Similar Solutions. *Minerals Engineering*, 15 (5): 341—346. [https://doi.org/10.1016/s0892-6875\(02\)00026-2](https://doi.org/10.1016/s0892-6875(02)00026-2)
- Kristensen, E., Alongi, D. M., 2006. Control by Fiddler Crabs (Uca Vocans) and Plant Roots (Avicennia Marina) on Carbon, Iron, and Sulfur Biogeochemistry in Mangrove Sediment. *Limnology and Oceanography*, 51 (4): 1557—1571. <https://doi.org/10.4319/lo.2006.51.4.1557>
- Lee, E. Y., Cho, K. S., Ryu, H. W., 2002. Microbial Refinement of Kaolin by Iron-Reducing Bacteria. *Applied Clay Science*, 22 (1): 47—53. [https://doi.org/10.1016/s0169-1317\(02\)00111-4](https://doi.org/10.1016/s0169-1317(02)00111-4)
- Liang, J., Lu, C. Y., Ye, Y., et al., 2013. Soil Respiration in a Subtropical Mangrove Wetland in the Jiulong River Estuary, China. *Pedosphere*, 23 (5): 678—685. [https://doi.org/10.1016/s1002-0160\(13\)60060-0](https://doi.org/10.1016/s1002-0160(13)60060-0)
- Li, B., Jia, F., Zhang, Y. L., et al., 2011. High-Resolution and Synchronous Analyses of Dissolved Reactive Phosphorus (DRP) and Dissolved Ferrous Iron in Pore Waters of Sediments. *Ecology and Environmental Sciences*, 20 (3): 485—489 (in Chinese with English abstract).
- Li, R., Ye, Y., Chen, G. C., et al., 2007. Effect of *Aegiceras Corniculata* Mangrove Rehabilitation on Macro-Benthic Animals in Jiulongjiang River Estuary. *Journal of Xiamen University (Natural Science)*, 46 (1): 109—114 (in Chinese with English abstract).
- Li, Y. H., Gregory, S., 1974. Diffusion of Ions in Sea Water and in Deep-Sea Sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 38 (5): 703—714. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(74\)90145-8](https://doi.org/10.1016/0016-7037(74)90145-8)
- Lukkari, K., Leivuori, M., Vallius, H., et al., 2009. The Chemical Character and Burial of Phosphorus in Shallow Coastal Sediments in the Northeastern Baltic Sea. *Biogeochemistry*, 94 (2): 141—162. <https://doi.org/10.1007/s10533-009-9315-y>
- Luo, J., Chen, J. A., Wang, J. F., et al., 2015. Estimation of the Phosphorus Flux from the Sediments in Hongfeng Lake Using the Zr-Oxide Diffusive Gradients in Thin Films (Zr-Oxide DGT) Technique. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 34 (5): 1014—1020 (in Chinese with English abstract).
- McGowan, K. T., Martin, J. B., 2007. Chemical Composition of Mangrove-Generated Brines in Bishop Harbor, Florida: Interactions with Submarine Groundwater Discharge. *Marine Chemistry*, 104 (1): 58—68. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2006.12.006>
- Pagès, A., Teasdale, P. R., Robertson, D., et al., 2011. Representative Measurement of Two-Dimensional Reactive Phosphate Distributions and Co-Distributed Iron (II) and Sulfide in Seagrass Sediment Porewaters. *Chemosphere*, 85 (8): 1256—1261. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.07.020>
- Qian, B., Liu, L., Xiao, X., et al., 2014. The Process of Phosphorus Release from Lake Sediments on the Micro-Interface. *Journal of Hydraulic Engineering*, 45 (4): 482—489 (in Chinese with English abstract).
- Ruban, V., López-Sánchez, J. F., Pardo, P., et al., 2001. Harmonized Protocol and Certified Reference Material for the Determination of Extractable Contents of Phosphorus in Freshwater Sediments—A Synthesis of Recent Works. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370 (2—3): 224—228. <https://doi.org/10.1007/s002160100753>
- Shen, S., Ma, T., Du, Y., et al., 2017. Dynamic Variations of Nitrogen in Groundwater under Influence of Seasonal Hydrological Condition in Typical Area of Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42 (5): 674—684 (in Chinese with English abstract).
- Skoog, A. C., Arias-Esquivel, V. A., 2009. The Effect of Induced Anoxia and Reoxygenation on Benthic Fluxes of Organic Carbon, Phosphate, Iron, and Manganese. *Sci-*

- ence of the *Total Environment*, 407(23): 6085—6092.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.08.030>
- State Administration for Quality Supervision and Inspection and Quarantine, National Standardization Administration Committee, 2007. GB 17378-2007, The Specification for Marine Monitoring China. Ocean Press, Beijing, 54 (in Chinese).
- Stockdale, A., Davison, W., Zhang, H., 2009. Micro-Scale Biogeochemical Heterogeneity in Sediments: A Review of Available Technology and Observed Evidence. *Earth-Science Reviews*, 92(1): 81—97. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2008.11.003>
- Sun, Q., Zhang, L., Ding, S., et al., 2015. Evaluation of the Diffusive Gradients in Thin Films Technique Using a Mixed Binding Gel for Measuring Iron, Phosphorus and Arsenic in the Environment. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 17(3): 570—577. <https://doi.org/10.1039/C4EM00629A>
- Tipping, E., 1981. The Adsorption of Aquatic Humic Substances by Iron Oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 45(2): 191—199. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(81\)90162-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(81)90162-9)
- Toggweiler, J. R., 1999. Oceanography: An Ultimate Limiting Nutrient. *Nature*, 400(6744): 511—512. <https://doi.org/10.1038/22892>
- Ullman, W. J., Aller, R. C., 1982. Diffusion Coefficients in Nearshore Marine Sediments. *Limnology and Oceanography*, 27(3): 552—556. <https://doi.org/10.4319/lo.1982.27.3.0552>
- Wang, Y. Y., Huang, S. B., Zhao, L., et al., 2017. Evolution of Quaternary Sedimentary Environment in Shallow Aquifers, at Shahu Area, Jiangnan Plain. *Earth Science*, 42(5): 751—760 (in Chinese with English abstract).
- Xu, D., Chen, Y. F., Ding, S. M., et al., 2013. Diffusive Gradients in Thin Films Technique Equipped with a Mixed Binding Gel for Simultaneous Measurements of Dissolved Reactive Phosphorus and Dissolved Iron. *Environmental Science & Technology*, 47(18): 10477—10484. <https://doi.org/10.1021/es401822x>
- Yao, Y., Wang, P. F., Wang, C., et al., 2016. Assessment of Mobilization of Labile Phosphorus and Iron across Sediment-Water Interface in a Shallow Lake (Hongze) Based on In Situ High-Resolution Measurement. *Environmental Pollution*, 219: 873—882. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.08.054>
- Zhang, H., Davison, W., Gadi, R., et al., 1998. In Situ Measurement of Dissolved Phosphorus in Natural Waters Using DGT. *Analytica Chimica Acta*, 370(1): 29—38. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(98\)00250-5](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(98)00250-5)
- Zhang, X. Y., Yang, Q., Sun, Y., et al., 2013. The Distribution of Phosphorus Forms and Bioavailability in Sediments from Huang Dong Hai Continental Shelf. *Acta Ecologica Sinica*, 33(11): 3509—3519 (in Chinese with English abstract).
- Zhong, S., Wu, Y. P., Xu, J. M., 2009. Phosphorus Utilization and Microbial Community in Response to Lead/Iron Addition to a Waterlogged Soil. *Journal of Environmental Sciences*, 21(10): 1415—1423. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62434-1](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62434-1)
- Zhou, W., Wang, Q., Zhao, Q. Y., et al., 1990. Color Variation of Surface Sediment in South Bohai Sea. *Marine Sciences*, 14(3): 31—35 (in Chinese with English abstract).
- Zhu, G. W., Gao, G., Qin, B. Q., et al., 2003. Geochemical Characteristics of Phosphorus in Sediments of a Large Shallow Lake. *Advances in Water Science*, 14(6): 714—719 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 鲍士旦, 2000. 土壤农化分析 (第三版). 北京: 中国农业出版社, 21.
- 范成新, 周易勇, 吴庆龙, 等, 2013. 湖泊沉积物界面过程与效应. 北京: 科学出版社, 71.
- 高春梅, 朱珠, 王功芹, 等, 2015. 海州湾海洋牧场海域表层沉积物磷的形态与环境意义. 中国环境科学, 35(11): 3437—3444.
- 高杰, 郑天亮, 邓娅敏, 等, 2017. 江汉平原高钾地下水原位微生物的铁还原及其对砷释放的影响. 地球科学, 42(5): 716—726.
- 侯正瑜, 郭常升, 王景强, 等, 2016. 利用 Gassmann 方程预测海底沉积物孔隙度. 地球科学, 41(7): 1198—1205.
- 焦念志, 1989. 关于沉积物释磷问题的研究. 海洋湖沼通报, (2): 80—84.
- 李斌, 贾飞, 张银龙, 等, 2011. 沉积物间隙水溶解态磷和铁(II)高分辨同步分析方法的研究. 生态环境学报, 20(3): 485—489.
- 李蓉, 叶勇, 陈光程, 等, 2007. 九龙江口桐花树红树林恢复对大型底栖动物的影响. 厦门大学学报(自然科学版), 46(1): 109—114.
- 罗婧, 陈敬安, 王敬富, 等, 2015. 利用薄膜扩散梯度技术估算红枫湖沉积物磷释放通量. 矿物岩石地球化学通报, 34(5): 1014—1020.
- 钱宝, 刘凌, 肖潇, 等, 2014. 湖泊沉积物—水微界面上磷的释放过程研究. 水利学报, 45(4): 482—489.
- 沈帅, 马腾, 杜尧, 等, 2017. 江汉平原典型地区季节性水文条件影响下氮的动态变化规律. 地球科学, 42(5):

674—684.

王妍妍,黄爽兵,赵龙,等,2017.江汉平原沙湖地区浅层含水层第四纪沉积环境演化.地球科学,42(5): 751—760.

张小勇,杨茜,孙耀,等,2013.黄东海陆架区沉积物中磷的形态分布及生物可利用性.生态学报, 33 (11): 3509—3519.

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,2007.GB17378-2007,海洋监测规范.北京:海洋出版社,54.

周伟,王琦,赵其渊,等,1990.渤海南部海底沉积物颜色的研究.海洋科学,14(3): 31—35.

朱广伟,高光,秦伯强,等,2003.浅水湖泊沉积物中磷的地球化学特征.水科学进展,14(6): 714—719.



第十四届全国矿床会议顺利召开

由中国地质学会、中国地质学会矿床地质专业委员会等 5 家单位主办,由自然资源部成矿作用与资源评价重点实验室、中国地质科学院矿产资源研究所、河北地质大学等 7 家单位共同承办的第十四届全国矿床会议于 2018 年 10 月 19~22 日在石家庄隆重召开.

会议吸引了来自自然资源部和中国地质调查局系统,以及全国各大院校、科研院所、部分省级地勘单位、矿山企业等 300 多家单位的 1 500 多名专家学者和学生参会.中国科学院李廷栋、翟裕生、侯增谦院士,中国工程院汤中立、郑绵平、陈毓川、蔡美峰、毛景文院士出席本次会议,其中翟裕生和陈毓川 2 位院士荣获中国地质学会矿床地质专业委员会首次颁发的终身成就奖.

本次大会以“开创绿色勘查新格局构建矿业发展新途径”为主题,旨在总结近两年来新形势下我国矿床地质领域的找矿成果与经验,梳理开拓学科前沿,促进“产学研”各方深入切磋与融合,以推动地质找矿取得更大突破,促进矿业实现高质量绿色发展,服务国家战略.会议期间,先后开展了“成矿理论与找矿勘查技术”系列讲座培训、14 位专家学者大会报告和 22 个会议研讨专题报告,覆盖了矿床学绝大多数研究领域和方向.整个会议进程紧凑有序,气氛热烈,与会专家学者围绕大会主题进行了广泛深入地交流,会议成果得到了与会代表的高度肯定,会议取得圆满成功.