

孙蓓蓓, 任建华, 张嘉伟, 等. 渤海莱州湾沉积物中锰、铁、硫成岩循环及铁和锰扩散通量研究[J]. 海洋学报, 2024, 46(9): 96–108, doi:10.12284/hyxb2024116

Sun Beibei, Ren Jianhua, Zhang Jiawei, et al. Manganese, iron and sulfur diagenesis and diffusive fluxes of porewater iron and manganese in sediments of Laizhou Bay, Bohai Sea[J]. Haiyang Xuebao, 2024, 46(9): 96–108, doi:10.12284/hyxb2024116

渤海莱州湾沉积物中锰、铁、硫成岩循环及铁和锰扩散通量研究

孙蓓蓓¹, 任建华¹, 张嘉伟¹, 孙文轩¹, 李铁¹, 朱茂旭^{1*}

(1. 中国海洋大学 化学化工学院 海洋化学理论与技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 通过莱州湾 4 个站点沉积物柱样固相和孔隙水化学分析, 揭示了 Mn、Fe、S 的成岩循环及其对陆源输入和人为扰动的响应。结果表明, 水体富营养化未导致沉积物中有机碳富集, 陆源低活性有机碳输入以及自然过程和人为扰动导致的沉积物强烈再悬浮致使沉积物有机碳含量和活性低, 不利于硫酸盐还原, 沉积物中总还原无机硫含量低 (0.28~88 $\mu\text{mol/g}$)。孔隙水 Mn^{2+} 主要来源于无定形或弱晶型锰氧化物的还原溶解, 而 MnCO_3 沉淀则是深部 (>10 cm) 孔隙水 Mn^{2+} 消耗的主要机制。有机碳低活性以及沉积物强烈再悬浮有利于铁异化还原, 该路径对有机碳厌氧矿化的平均贡献约为 51%。在受黄河输入影响显著的站点 (S6), 动态的沉积环境促进了锰氧化还原, 但抑制了铁和硫酸盐还原。莱州湾沉积物孔隙水 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 扩散通量位于其他受河流输入影响海域的低值端, 这可归因于有机碳的低活性。

关键词: 成岩作用; 孔隙水; 硫化物; 扩散通量; 海洋沉积物; 铁; 锰; 莱州湾

中图分类号: P591

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2024)09-0096-13

1 引言

在地质时间尺度上, 锰、铁和硫的生物地球化学循环影响地表氧、碳、营养盐以及一系列微量元素的长期演化及归趋^[1]。例如, 在氧化环境中, 铁锰氧化物对有机碳、磷酸盐以及微量金属吸附作用显著, 影响其生物活性^[2-3], 尤其是对有机碳的吸附性稳定作用^[4-6]。锰氧化物因其高的氧化能力, 是硫化物和 Fe(II) 的重要氧化剂, 是铁和硫氧化还原循环的重要驱动者。在厌氧条件下, 微生物介导的铁锰还原和硫酸盐还原是海洋沉积物中有机碳矿化的重要路径, 因而在全球碳循环中发挥着关键的调控作用^[7-8]。此外, 铁硫化物 (主要为黄铁矿) 在海洋沉积物中的永久埋藏还是大气氧气和海洋总碱度的净积累过程^[9-10], 具有重要的

生物地球化学意义。可见, Mn、Fe 和 S 之间的成岩循环密切相关, 且受沉积环境的明显影响。因此, 将这 3 个元素的成岩循环相结合, 不仅可示踪古海洋沉积和成岩环境的演变, 还可揭示底栖生态环境对自然过程和人为扰动影响的响应。

大型河口及其邻近海域常具有较高的沉积速率和初级生产力, 其沉积物是有机质埋藏/矿化的重要场所, 也是元素循环最活跃的场所^[11]。由于受人为活动以及全球气候变化的影响日益显著, 该海域的沉积环境及成岩作用常表现出复杂性和空间差异性。例如, 水体富营养化可导致沉积物中活性有机质富集, 提高硫酸盐还原速率, 溶解硫化物的积累可能导致生物毒性^[12-13]。然而, 沉积物强烈的再悬浮以及拖网捕捞等物理扰动则起相反的作用, 即促进悬浮颗粒有机

收稿日期: 2024-04-20; 修订日期: 2024-06-11。

基金项目: 国家自然科学基金(42176041); 崂山实验室“十四五”重大项目: 海洋环境新污染防治与水环境安全(2022QNLMO40002)。

作者简介: 孙蓓蓓(1998—), 女, 山东省聊城市人, 从事海洋化学研究。E-mail: sun@stu.ouc.edu.cn

* 通信作者: 朱茂旭(1967—), 男, 湖南省澧县人, 教授, 从事海洋化学研究。E-mail: zhumaoxu@ouc.edu.cn

碳的好氧化,并在沉积物更大深度范围内有利于铁锰异化还原,抑制硫酸盐还原^[14-15]。因此,开展大河河口及其邻近海域沉积物 Mn、Fe 和 S 地球化学研究可从多个角度揭示沉积环境对成岩作用的影响,并阐明底栖生物地球化学过程对自然过程和人为扰动的响应。

莱州湾为渤海南部典型的半封闭性海湾,除接收黄河大量泥沙的输入外,还接收小清河、弥河、潍河等河流的输入。近年来溶解无机氮及叶绿素含量测定结果显示,莱州湾水体富营养化明显,且有加剧之势^[16-17]。此外,该海域也受到污水排放、黄河调水调沙、海水养殖和频繁拖网捕捞等人为活动的影响^[18]。目前,该海域水体及沉积物环境地球化学及生态风险评估已有较多研究,包括水体富营养化^[16-17]以及表层沉积物中重金属^[19]和有机物污染物^[20]积累。有关沉积物成岩作用过程的研究却很有限,仅见表层沉积物中硫化物形成及分布的研究^[21-22]。虽然表层沉积物中硫化物的研究可揭示硫酸盐还原及影响因素,但不足以全面揭示成岩作用过程之间的相互作用以及对沉积环境变化的响应。我们在莱州湾4个站点采集沉积物柱样,通过对沉积物固相和孔隙水分析,系统揭示了 Mn、Fe 和 S 成岩作用之间的相互作用以及沉积环境对三者的影响,从多元素循环的视角评价了沉积物底栖生态系统对陆源输入和人为扰动的响应。该研究有利于更全面认识全球气候变化背景下自然过程和人为扰动对近海沉积物底栖生态系统的潜在影响,可为陆海统筹管理提供理论依据。

2 材料与方法

2.1 研究区及样品采集

莱州湾入海河流众多,包括黄河及其支流在内的

10余条河流,如小清河、弥河和潍河等,年入海泥沙量约 $10 \times 10^8 \text{ t}$ ^[23]。该海湾毗邻老工业基地和环渤海城市群,流域工业化以及城市化导致河口区富营养化明显。河流总溶解氮的入海通量高达 $(1.3 \sim 5.7) \times 10^4 \text{ t/month}$,主要来自径流量较大的黄河和小清河,致使溶解无机氮与磷酸盐比值高达 428^[24],远高于 Redfield 值(16)。此外,黄河调水调沙改变了黄河冲淡水及泥沙在河口的输出,影响有机质、营养盐等在河口的分布,从而间接影响莱州湾初级生产力的空间分布^[25]。Wei 等^[16]的观测结果表明,莱州湾溶解氧浓度在 137~315 $\mu\text{mol/L}$ 之间,呈现显著的季节性变化,但无缺氧(溶解氧小于 63 $\mu\text{mol/L}$)现象。

2021年10月,用箱式采样器在莱州湾4个站点采集沉积物柱样(图1),每个站点采集两根。4个采样站点体现了沉积物物源、水动力学条件和富营养化程度的差异,其中,S6站点位于黄河口附近(水深10 m),受黄河输入影响显著,沉积物再悬浮强烈^[26],N6、R4、S5站点(水深分别为6、17和10 m)的沉积物再悬浮强度减弱。因受小清河及弥河等周边河流输入影响的差异,N6、R4、S5站点的沉积速率和富营养化水平依次降低。根据该海域沉积速率空间变化趋势^[27-28],通过插值法估算S6、N6、R4、S5各站点的沉积速率分别为2.7、7.6、2.9和1.1 cm/a。

样品采集后,一根柱状样用 Rhizon 采样器抽取孔隙水(间隔2 cm),加入 10% HNO_3 (分析纯,国药集团化学试剂有限公司)酸化至 $\text{pH} < 2$,于 4℃ 保存,直至孔隙水 Fe 和 Mn 分析。另一根柱状样立即密封,回到实验室后,在 N_2 气氛中以 2~3 cm 间隔切割,立即密封于塑料袋中于 -20℃ 下冷冻,直至后续固相分析。

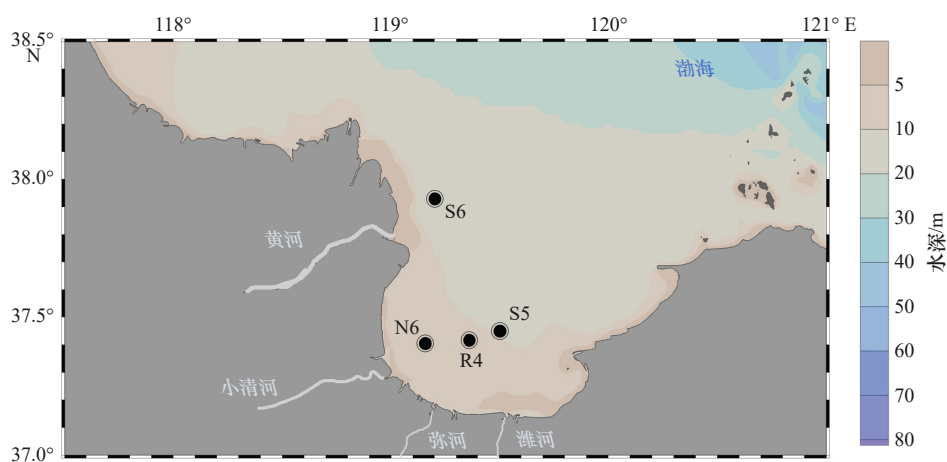


图1 莱州湾采样站点

Fig. 1 Sampling sites in Laizhou Bay

2.2 样品测定

分析测试中所用化学试剂均为分析纯试剂。除盐酸购自四川西陇科学有限公司外,其他试剂均购自国药集团化学试剂有限公司。

2.2.1 沉积物粒度、孔隙度、总有机碳、总氮测定

称取 3 份一定量(约 5 g)的湿沉积物冷冻干燥,根据干燥前后质量差计算 3 份样品的干湿比平均值。利用干湿比和海洋干沉积物平均密度(2.6 g/cm³)估算孔隙度。取一定量(约 0.3 g)干沉积物,加入 30%的 H₂O₂ 去除有机质,加入 0.1 mol/L 的 HCl 去除无机碳,然后加入 0.5 mol/L 的六偏磷酸钠 [Na(PO₃)₆] 分散沉积物颗粒,超声振荡 30 s 后,用 Mastersizer 2000 激光粒度分析仪测定沉积物粒度。

取一定量(约 0.5 g)干沉积物研磨后加入 1 mol/L 的 HCl 反应 24 h 去除无机碳,然后洗涤、冷冻干燥并再次研磨至约 100 目,用 Fario MACRO cube 元素分析仪分析碳、氮含量,经质量校正后得到沉积物中总有机碳(TOC)和总氮(TN)含量;用 Thermo Scientific MAT253 同位素质谱仪测定稳定碳同位素组成($\delta^{13}\text{C}$)。随机抽取 40% 的样品进行重复测定,TOC 和 TN 重复测定的相对偏差小于 3.4%, $\delta^{13}\text{C}$ 的相对偏差在 3.2%~5.6% 之间。

2.2.2 固相 Mn、Fe 和 S 形态分析

采用 Lenstra 等^[29]顺序提取法测定 4 种不同形态锰含量:(1)抗坏血酸(pH 7.5, 24 h)提取无定形或弱晶型锰氧化物(Mn-Asc);(2)1 mol/L 的 HCl(4 h)提取碳酸锰(Mn-HCl);(3)连二亚硫酸钠(pH 4.8, 4 h)和草酸(pH 3.2, 6 h)连续两步提取晶型锰氧化物(Mn-(CDB + Oxal));(4)65%的 HNO₃(2 h)提取黄铁矿结合态锰(Mn-HNO₃)。每个提取步骤都进行平行样提取,上一步提取后的残余沉积物经去离子水洗涤后用于下一步提取。提取后离心并用聚醚砜滤膜过滤(0.22 μm)。上清液中锰浓度用 Thermo Fisher ICAP-6300 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-OES)测定,平行样之间的相对偏差小于 3%。

称取两份一定量(约 60 mg)干沉积物加入 0.5 mol/L 的 HCl 反应 1 h,提取总活性铁(LFe)^[30-31]。LFe 和二价铁 LFe(II)含量用比色法测定^[32],提取液中加入盐酸羟胺还原剂后测定 LFe,不加入盐酸羟胺测定的则是 LFe(II)。三价铁 LFe(III)含量通过 LFe 与 LFe(II)之差计算获得,平行样之间的相对偏差小于 6.5%。

采用冷扩散-吸收装置提取沉积物中酸可挥发性硫化物(AVS)、单质硫(S⁰)和黄铁矿硫(S_{py})^[33-34]。称取两份一定量(约 5 g)冷冻湿沉积物,迅速转移至冷

扩散-吸收装置,充入 N₂ 立即密封,加入 6 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的抗坏血酸提取 AVS,生成的 H₂S 气体被碱性 ZnAc₂ 溶液沉淀为 ZnS,利用亚甲基蓝法测定 AVS 含量^[35]。然后向残余沉积物中加入丙酮提取 S⁰,离心收集上清液,将其蒸发至近干,用酸性 Cr(II)溶液将 S⁰ 还原为 H₂S,测定步骤同 AVS。剩余沉积物加入酸性 Cr(II)溶液将 S_{py} 还原为 H₂S,测定步骤同 AVS。总还原硫(TRIS)定义为:TRIS = AVS + S⁰ + S_{py}。AVS、S⁰ 和 S_{py} 3 种硫形态平行样之间的相对偏差分别在 1.8%~9.8%、2.5%~24.5% 和 0.2%~11.6% 之间。提取的固相 Fe、Mn 和 S 各形态含量均以 $\mu\text{mol/g}$ 表示,即每克干沉积物中含有的微摩尔量。

2.2.3 孔隙水铁锰分析及扩散通量的计算

将孔隙水样品用 0.1 mol/L 的 HNO₃ 稀释 5 倍后,用 ICP-OES 测定 Fe 和 Mn 含量。因孔隙水体积有限,仅 40% 的样品进行重复测定,相对误差小于 10%。在海洋沉积物孔隙水 pH 下,铁锰氧化物的溶解度很低,相较于孔隙水 Fe²⁺和 Mn²⁺浓度,Fe³⁺和 Mn⁴⁺通常可忽略不计^[3,8],因此,孔隙水 Fe 和 Mn 可认为是 Fe²⁺和 Mn²⁺。

利用基于一维稳态传输-反应成岩模型[式(1)]的 PROFILE 软件^[36]拟合孔隙水 Fe²⁺和 Mn²⁺剖面,得到 Fe²⁺和 Mn²⁺扩散通量以及不同深度的净积累或消耗速率。

$$\frac{d}{dx} \left(\varphi(D_s + D_b) \frac{dc}{dx} \right) + \varphi\eta(c_0 - c) - R = 0, \quad (1)$$

式中: x 为沉积物深度, φ 为孔隙度, η 为灌溉系数, c_0 为底水溶质浓度, c 为深度为 x 处溶质浓度, R 为反应速率; D_s 为沉积物中溶质扩散系数,通过 $D_s = \varphi^2 \times D$ 计算获得,其中 φ 为孔隙度, D 为在海水中的扩散系数; $D_{\text{Fe}^{2+}} = 6.3 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{Mn}^{2+}} = 6.1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ^[37]; D_b 为生物扰动系数,基于 $D_b = 15.7\omega^{0.6}$ 计算获得^[38],其中 ω 为沉积速率。

3 结果

3.1 沉积物粒度和 TOC 含量的垂直分布

4 个站点的黏土、粉砂和砂占比分别在 11.4%~17.3%、77.1%~86.7% 和 1.2%~9.2% 之间(图 2),均以粉砂为主。同一站点各粒径组分占比随深度波动小,4 个站点间的差异也小。

4 个站点沉积物 TOC 含量在 0.37%~0.61% 之间(图 3),均值为 $0.48\% \pm 0.06\%$,各站点 TOC 含量无明显深度趋势。N6 和 S5 站点 TOC 均值均为 $0.52\% \pm 0.03\%$,略高于 S6 站点($0.45\% \pm 0.06\%$)和

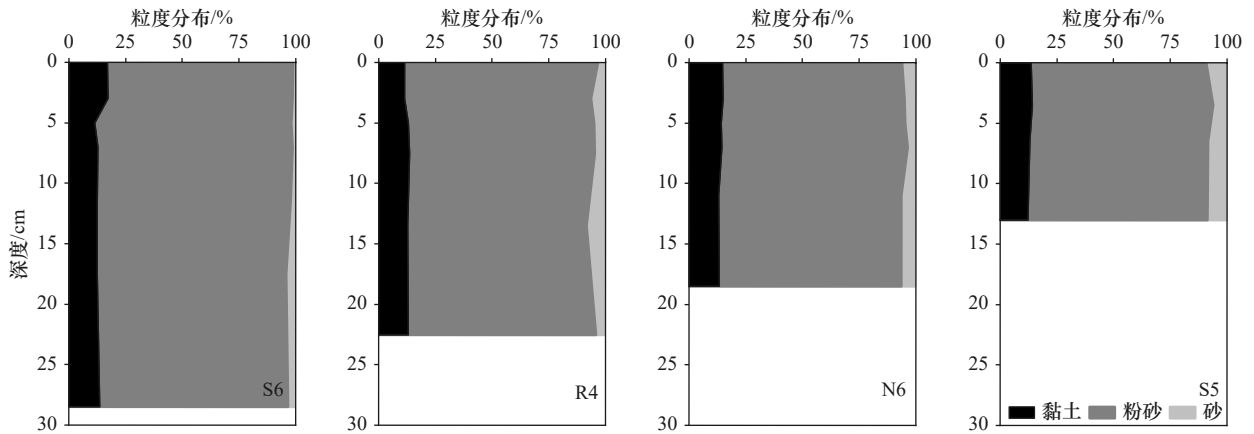
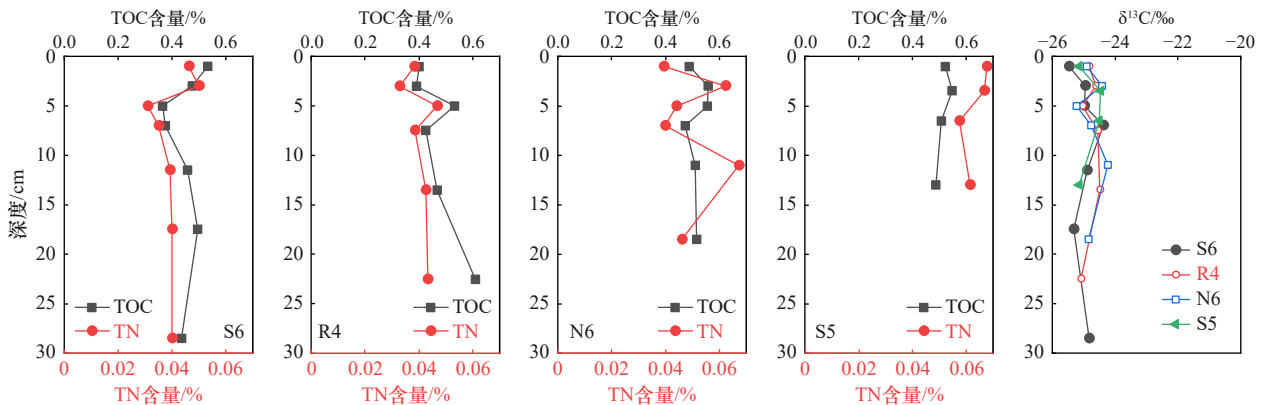


图2 4个沉积物柱样中粒度的垂直分布

Fig. 2 Vertical profiles of grain-size distributions in four sediment cores

图3 4个沉积物柱样中TOC、TN和 $\delta^{13}\text{C}$ 的垂直分布Fig. 3 Vertical profiles of TOC, TN, and $\delta^{13}\text{C}$ in four sediment cores

R4 站点 ($0.47\% \pm 0.09\%$) 站点的均值。TN 含量为 $0.03\% \sim 0.07\%$, 其垂直变化与 TOC 基本一致。总体而言, N6 和 S5 站点的 TN 含量高于 S6 和 R4 站点。 $\delta^{13}\text{C}$ 变化幅度小 ($-25.46\text{‰} \sim -24.24\text{‰}$), 无明显深度趋势。

3.2 固相 Mn、Fe 和 S 垂直分布

4 个站点不同形态锰含量的深度分布如图 4。Mn-Asc 含量除 N6 站点随深度无明显变化外, 其他站点均呈现随深度减小的趋势。在 S6、R4 和 N6 站点, 从表层或一定深度以下, Mn-HCl 含量随深度增加而增加, 但 S5 站点无增加的趋势。S6 站点的 Mn-(CDB + Oxal) 含量从表层的 $1.38 \mu\text{mol/g}$ 减小到底部的 $0.87 \mu\text{mol/g}$, 但其他站点无明显随深度变化趋势。所有站点的 Mn-HNO₃ 含量随深度基本恒定, 在 $0.21 \sim 0.25 \mu\text{mol/g}$ 之间。Mn-Asc、Mn-HCl、Mn-(CDB + Oxal) 和 Mn-HNO₃ 含量分别占可提取锰的 32.8%、52.3%、12.0% 和 2.8%。

4 个站点的 LFe(III) 和 LFe(II) 含量垂直分布如图 5。4 个站点间表层沉积物 LFe(III) 含量差异明显, R4 和 N6 站点的含量明显高于其他两个站点, 且

LFe(III) 含量从表层的 51.6 和 $86.7 \mu\text{mol/g}$ 快速减小到 5 cm 深度处的 22.0 和 $6.4 \mu\text{mol/g}$, 表明发生了铁还原溶解, 5 cm 以下缓慢降低至含量接近 0。S5 和 S6 站点的 LFe(III) 含量低, 且随深度变化不明显。4 个站点的 LFe(II) 含量随深度呈现不同程度增加的趋势。

4 个站点 AVS、S⁰、S_{py} 和 TRIS 垂直分布如图 6。4 个站点表层 $1 \sim 3 \text{ cm}$ 范围内 AVS 含量都很低。R4、N6 和 S5 站点的 AVS 含量随深度快速增加, 其中 R4 站点的 AVS 分布为典型的最大值分布模式^[39]。S6 站点 AVS 含量 ($0.01 \sim 4.8 \mu\text{mol/g}$) 远低于其他站点, 且无明显深度变化。R4、N6 和 S5 站点的 S⁰ 含量整体上体现随深度增加的趋势, 但波动较大; S6 站点的 S⁰ 含量极低, 且无明显变化。R4、N6 和 S5 站点的 S_{py} 含量随深度增加, 其中 R4 和 N6 站点的含量达到一定深度后基本稳定, 但 S6 站点的 S_{py} 含量低且无明显增加。4 个站点的 TRIS 含量范围为 $0.3 \sim 88 \mu\text{mol/g}$, 均值为 $(27.2 \pm 27.2) \mu\text{mol/g}$, 处于陆架海沉积物的下限 ($0 \sim 734 \mu\text{mol/g}$, 平均值 $188 \mu\text{mol/g}$)^[40]。其中, S6 站点的 TRIS 均值仅为 $(4.6 \pm 2.2) \mu\text{mol/g}$, 明显低于其他

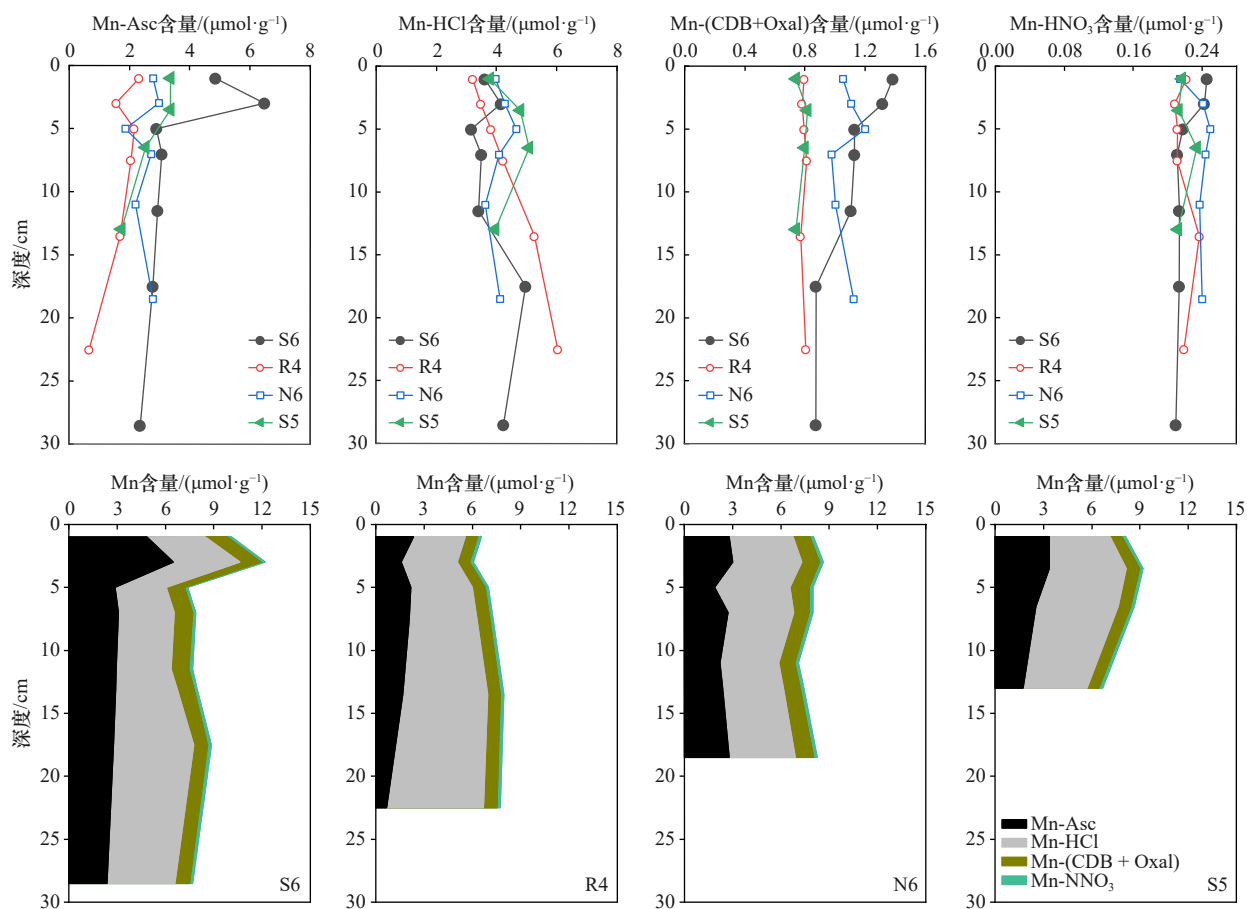


图4 4个沉积物柱样中固相锰形态垂直分布

Fig. 4 Vertical profiles of solid-phase mn forms in four sediment cores

3个站点的均值 $[(37.4 \pm 27.5) \mu\text{mol/g}]$ 。

3.3 孔隙水中 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的垂直分布

莱州湾4个站点孔隙水 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度剖面如图7, PROFILE拟合结果与测定结果吻合较好。需指出的是,由于确定灌溉系数(η)困难,我们的模拟未考虑生物灌溉。在忽略生物灌溉的情况下,拟合结果与实测结果仍具有较好的吻合度,表明生物灌溉不是孔隙水剖面十分重要的影响因素。在沉积物-水界面 Mn^{2+} 浓度在 $0.2 \sim 56.3 \mu\text{mol/L}$ 之间,其浓度均随深度增加而增加,当达到各自的最大值($56.0 \sim 210.7 \mu\text{mol/L}$)后开始下降,S6站点的峰值浓度明显高于其他3个站点,但峰值的深度(12 cm)明显大于其他3个站点(4~6 cm)。需指出的是,S6站点14 cm深度处 Mn^{2+} 浓度的明显离群值可能是样品在保存或处理过程中损失,导致浓度偏低。因此,该数据未包括在PROFILE拟合中。

4个站点沉积物-水界面处 Fe^{2+} 浓度均接近0。随深度增加,S5、N6和R4站点孔隙水 Fe^{2+} 浓度以不同速率增加,但S6站点在约12 cm深度处其浓度才开始快速增加。各站点在不同深度出现 Fe^{2+} 浓度峰

值,N6站点峰值最高($57.4 \mu\text{mol/L}$),R4站点的最低($16.7 \mu\text{mol/L}$)。S6站点峰值所在深度约为20 cm,其余站点峰值所在深度均在上部10 cm。在峰值深度以下, Fe^{2+} 浓度以不同速率下降。

拟合得到4个站点的扩散通量以及在上部12 cm深度范围内的深度积分积累/消耗速率如表1。扩散通量为正值表示向沉积物扩散,负值则表示向上扩散。

4 讨论

4.1 有机碳来源及活性

莱州湾4个站点沉积物TOC含量均值($0.48\% \pm 0.06\%$)低于渤海海域TOC均值($0.65\% \pm 0.17\%$)^[34],且明显低于典型受富营养化影响的沉积物TOC含量。例如,在富营养化的Peel-Harvey河口(澳大利亚)沉积物中,TOC含量在1.4%~5.2%之间^[12],在富营养化的Chesapeake海湾(美国)沉积物中TOC含量在1.5%~3.7%之间^[41]。这表明,尽管莱州湾水体富营养化,但其沉积物有机碳并未表现出富集的现象。

陆源有机碳的活性通常低于海源有机碳,尤其是在黄河输入的有机质中,67%~84%的有机碳为化石

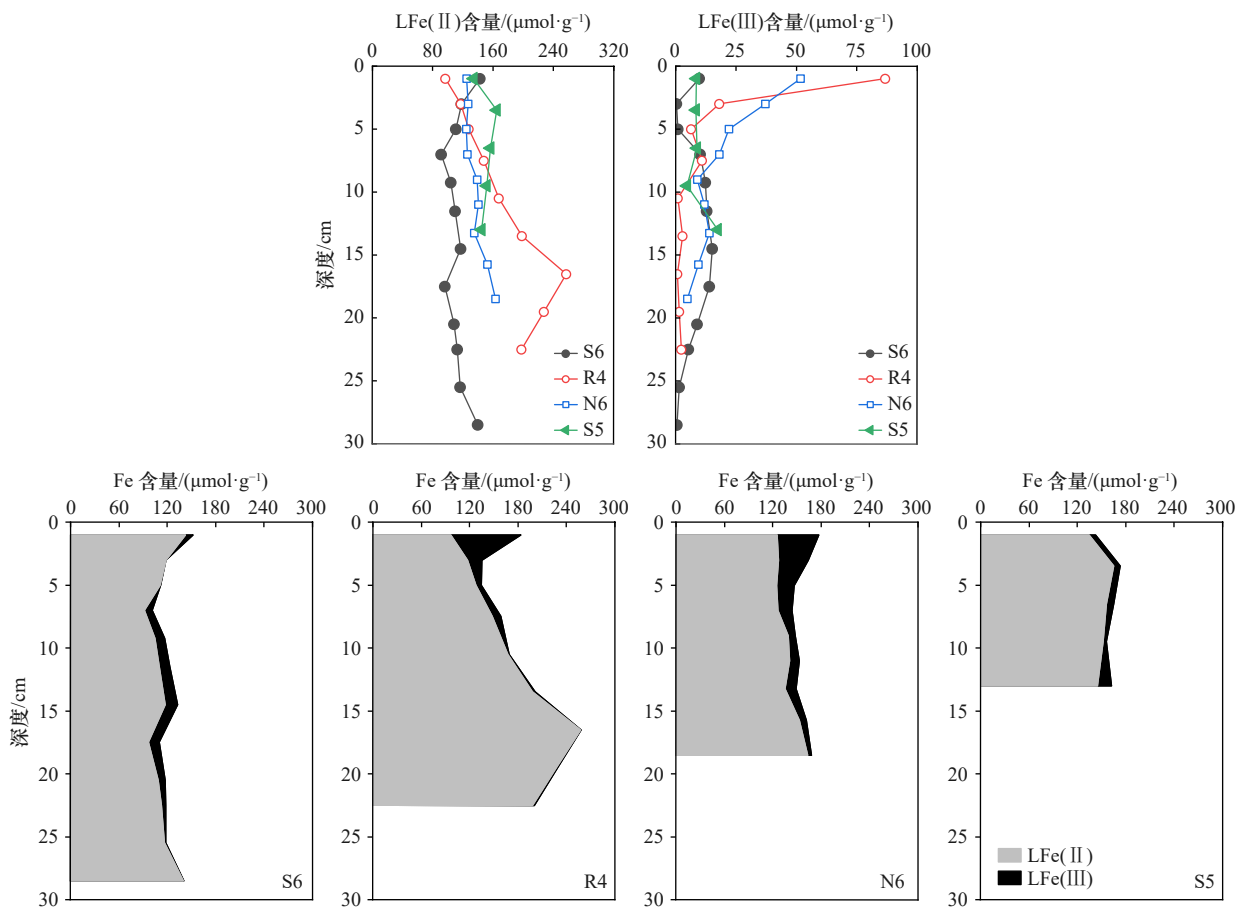


图5 4个沉积物柱样中铁形态的垂直分布

Fig. 5 Vertical profiles of fe forms in four sediment cores

有机碳和陈化土壤有机碳等惰性组分^[42]。陆源和海源有机碳的相对分数可表征有机碳的活性(即可降解性),有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 值和TN/TOC摩尔比联用是解析有机碳来源的有效手段,但仅在TN主要以有机氮形式存在时才适用,此时TN与TOC呈现高度线性相关。例如,在渤海、黄海和东海沉积物中,TN与TOC的线性相关系数 R^2 在0.82~0.98之间^[34, 43-45]。然而,莱州湾沉积物中TN与TOC之间的 R^2 仅为0.34(图8),这表明部分样品可能含有可观的陆源无机氮,或表明TN/TOC比值差异较大的多源有机质存在空间分布差异。鉴于此,本研究仅用有机碳 $\delta^{13}\text{C}$ 二端元混合模型[式(2),式(3)]简单估算莱州湾沉积物中陆源和海源有机碳相对分数。

$$\delta^{13}\text{C} = f_{\text{M}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{M}} + f_{\text{T}} \times \delta^{13}\text{C}_{\text{T}}, \quad (2)$$

$$f_{\text{M}} + f_{\text{T}} = 1, \quad (3)$$

式中: f_{T} 和 f_{M} 分别为陆源和海源有机碳分数, $\delta^{13}\text{C}$ 为沉积物有机碳同位素组成, $\delta^{13}\text{C}_{\text{M}}$ 和 $\delta^{13}\text{C}_{\text{T}}$ 分别为海源和陆源有机碳端元碳同位素组成。 $\delta^{13}\text{C}_{\text{M}}$ 取其通用均值(-21.42‰)^[46];陆源有机碳通常分为土壤有机碳和

维管植物有机碳,两者的 $\delta^{13}\text{C}$ 均值分别为-26.46‰和-26.25‰^[46],差异较小, $\delta^{13}\text{C}_{\text{T}}$ 取两者的均值(-26.35‰)。计算结果表明,S6、R4、N6和S5站点 f_{T} 均值分别为0.72、0.68、0.67和0.69,表明沉积物有机碳以陆源组分为主。尽管S6站点受黄河输入的影响最大,但该站点陆源有机碳分数仅稍高于其他站点,这可能表明所有采样站点的陆源有机碳都主要受黄河输入控制。

在稳定的沉积条件下,沉积物中活性有机质的矿化通常导致TOC含量随深度下降。然而,莱州湾四个站点TOC含量并非如此,且表现出明显的波动,反映有机碳活性较低以及非稳定的沉积条件。这可归因于:(1)河流输入(尤其是黄河调水调沙)和人为活动(如养殖、拖网捕捞)引起的强烈再悬浮可导致非稳定的沉积环境^[26];(2)较高的陆源有机质以及悬浮颗粒有机碳好氧化程度的提高可导致沉积物有机碳活性较低,从而掩盖了活性有机碳降解的深度趋势。

4.2 Mn和Fe成岩循环

4.2.1 Mn成岩循环

4个站点孔隙水 Mn^{2+} 浓度(图7)随深度的增加与

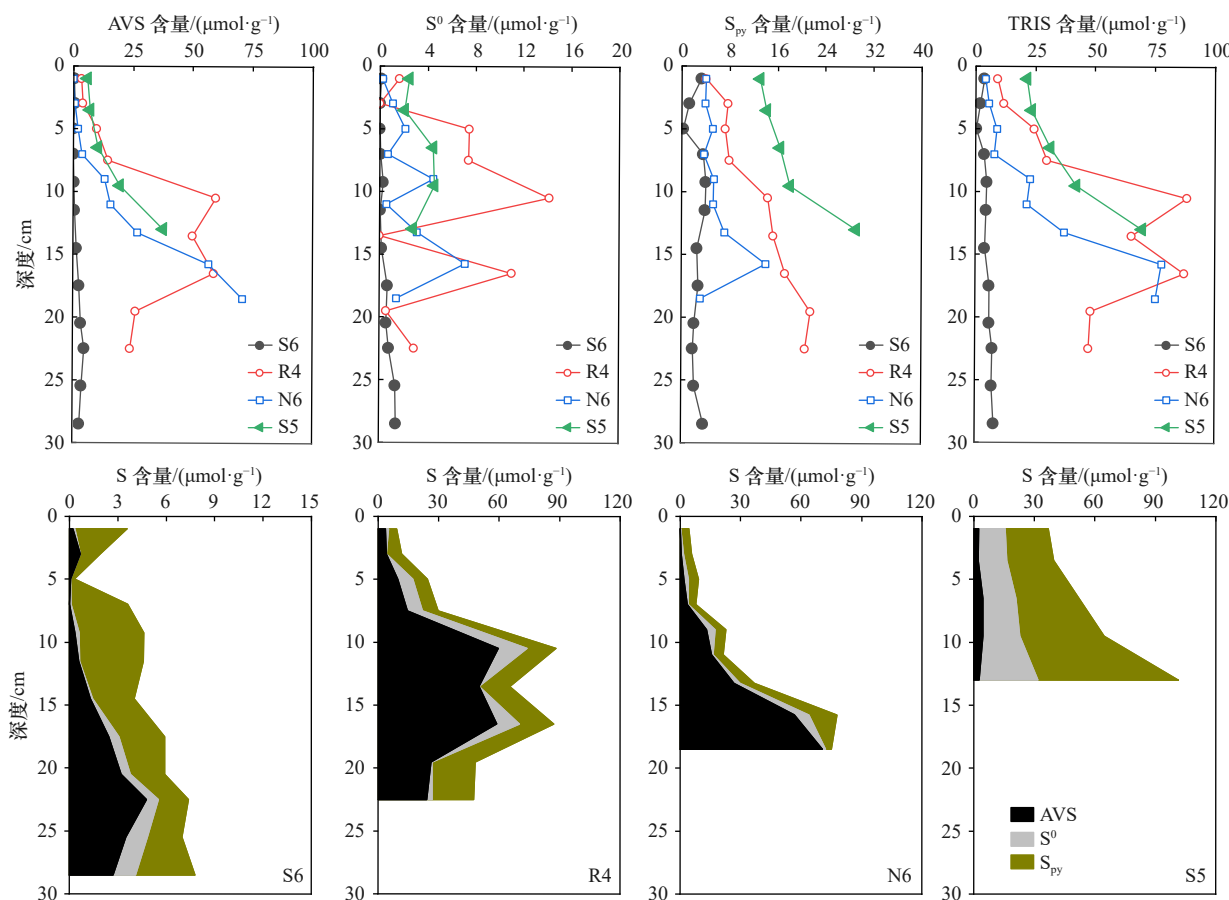


图 6 4 个沉积物柱样中固相还原硫形态垂直分布

Fig. 6 Vertical profiles of solid-phase reduced sulfur forms in four sediment cores

Mn-Asc 含量(图 4)的减小相对应,这表明无定形或弱晶型锰氧化物的还原溶解是孔隙水 Mn^{2+} 的主要来源。在 R4、N6 和 S5 站点,在整个深度范围内 Mn-(CDB + Oxal) 含量基本无变化,表明活性较低的晶型锰氧化物未参与还原溶解,但 S6 站点的 Mn-(CDB + Oxal) 含量随深度增加明显减小,表明该站点活性较低的晶型锰氧化物也参与了还原溶解,使得孔隙水 Mn^{2+} 含量及深度积分速率最高。

在 S6、R4 和 N6 站点,10 cm 深度以下 Mn-HCl 随深度的增加与孔隙水 Mn^{2+} 浓度降低相对应,表明 $MnCO_3$ 沉淀是孔隙水 Mn^{2+} 消耗的主要过程。尽管 S5 站点也呈现孔隙水 Mn^{2+} 浓度随深度减小的趋势,但 Mn-HCl 并无增加趋势,可能是该柱样采样深度较浅(12 cm), $MnCO_3$ 沉淀还未充分表现出来。4 个站点的 Mn-HNO₃ 含量低,且随深度无明显变化,表明黄铁矿结合态锰不是固相锰的重要形态,这与 Lenstra 等^[29]的结果一致。

4.2.2 Fe 成岩循环

孔隙水 Fe^{2+} 浓度峰值的深度比 Mn^{2+} 的更深(图 7),这与锰氧化物优先于铁氧化物还原的热力学推断一

致^[2]。在 S6 站点,孔隙水 Fe^{2+} 在 12 cm 深度才开始有积累,这表明在受黄河输入影响较大的海域,沉积物强烈再悬浮导致沉积物更大深度范围内有利于锰氧化物还原,从而可将铁氧化物还原限制在更大的深度^[8]。此外,该站点高含量的活性锰氧化物(图 4)可有效氧化向上扩散的 Fe^{2+} ,从而抑制 Fe^{2+} 在上部孔隙水中积累^[2]。

在海洋沉积物中,铁还原分为以有机质为电子供体的异化还原和以溶解硫化物为还原剂的化学还原两种相互竞争机制。只有当活性 Fe(III) 氧化物含量较高且活性有机质含量较低时,异化还原才是铁还原的主要路径,从而抑制硫酸盐还原。这是因为沉积物中较高的活性有机质会促进硫酸盐还原,产生大量硫化物,更有利于 Fe(III) 氧化物发生化学还原^[8]。在此情况下,铁异化还原产生的 Fe(II) 主要以非硫化的 Fe(II) 形态存在。在富含硫化物的沉积物中,铁的化学还原通常占主导地位,生成的 Fe(II) 多以铁硫化物形式存在。在本研究中, LFe(II) 为除黄铁矿外的所有 Fe(II)^[47],其中铁硫化物 ($Fe(II)_{AVS}$) 含量可通过 AVS 含量来估算,因为 AVS 主要由 FeS 组成^[39,48]。估算结

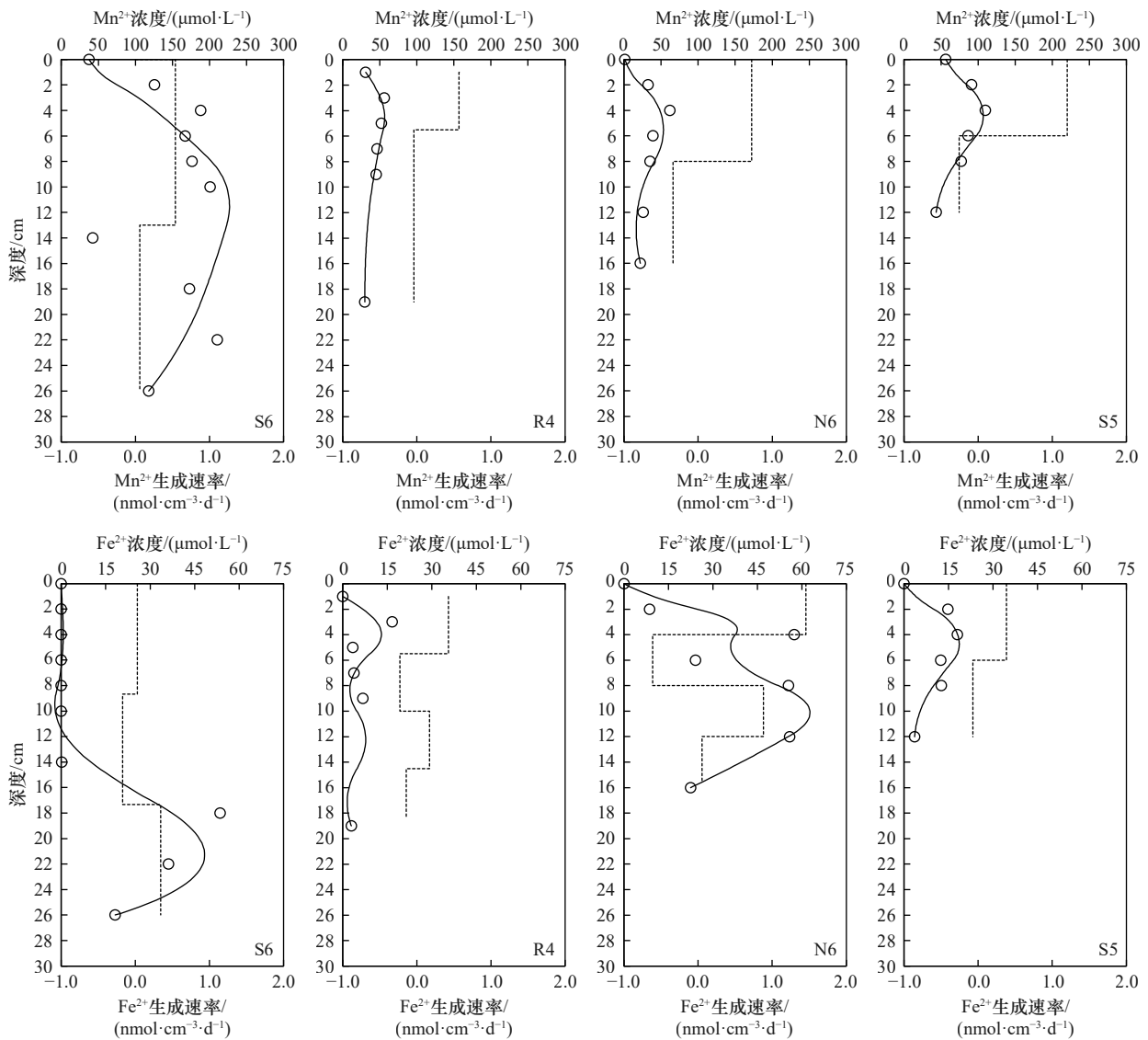


图7 沉积物柱样中孔隙水 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 浓度剖面(圆圈)、拟合浓度剖面(实线)以及拟合生成速率(虚线)

Fig. 7 Vertical profiles of porewater Mn^{2+} and Fe^{2+} (circle), model-fitted concentration (solid line), and production rate (dashed line)

表1 PROFILE 拟合得到的孔隙水 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 深度积分生成速率和扩散通量

Table 1 Depth-integrated rates of porewater Mn^{2+} and Fe^{2+} production, and diffusive fluxes fitted by PROFILE

站点	12 cm深度的深度积分速率/ ($nmol \cdot cm^{-2} \cdot d^{-1}$)		扩散通量/ ($\mu mol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1}$)	
	Fe^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Mn^{2+}
S6	0.5	6.0	-1.0	-62.1
R4	1.3	2.6	-12.6	-14.2
N6	6.9	4.4	-38.9	-39.8
S5	1.9	5.7	-17.8	-53.7

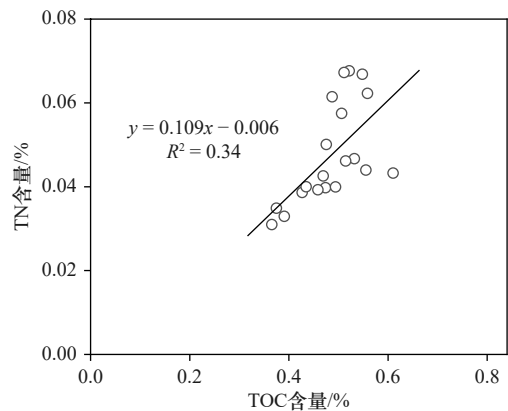


图8 沉积物柱样中TN与TOC相关性

Fig. 8 Correlation between TN and TOC in sediment cores

果表明, 莱州湾4个站点 $Fe(II)_{AVS}$ 含量仅占 $LFe(II)$ 的 $9.4\% \pm 11.7\%$, 这意味着 $LFe(II)$ 主要由非硫化的 $Fe(II)$

构成。由此推断, 铁异化还原是铁还原的主要机制。利用 Jensen 等^[49] 提出的经验公式 [式(4)] 可估算铁

异化还原对有机质厌氧矿化的相对贡献(%FeR):

$$\%FeR = 1 - e^{-a[Fe(III)]}, \quad (4)$$

式中, a 为经验常数, 在陆架海沉积物中 $a = 0.054^{[50]}$, $[Fe(III)](\mu\text{mol}/\text{cm}^3)$ 为活性铁(III)氧化物含量, 可根据海洋干沉积物平均密度($2.6 \text{ g}/\text{cm}^3$)和孔隙度由 $LFe(III)$ 含量($\mu\text{mol}/\text{g}$)换算得到。估算结果表明, S6、R4、N6 和 S5 站点 %FeR 分别为 $43.6\% \pm 28.4\%$ 、 $40.1\% \pm 34.7\%$ 、 $71.6\% \pm 21.3\%$ 和 $54.1\% \pm 15.3\%$, 4 个站点的均值($51\% \pm 29\%$)远高于全球大陆边缘海沉积物的均值(约 22%)^[8]。莱州湾较高的 %FeR 并非个例, 东海沉积物中 %FeR 的范围在 38%~87%^[50], 世界其他多个海域也有较高的 %FeR^[7-8, 49]。这说明莱州湾沉积物中铁异化还原在有机质厌氧矿化中占重要地位, 这是沉积物强烈再悬浮以及较低的有机质活性有利于铁异化还原的结果。

4.3 孔隙水 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 在沉积物中扩散通量及影响因素

4 个站点孔隙水 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 扩散通量分别在 $1 \sim 38.9 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 和 $14.2 \sim 62.1 \mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 之间(表 1), 均在其他受河流输入影响的河口及邻近海域通量范围的低端 [Fe^{2+} 扩散通量高达 $4.0 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, Mn^{2+} 扩散通量高达 $2.3 \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]^[51-54]。莱州湾较低的 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 扩散通量应是沉积物有机质活性较低所致, 这是因为有机质氧化(电子供体)是早期成岩作用的驱动力, 其低活性必将导致铁锰还原溶解受到限制^[2]。4 个站点 Mn^{2+} 扩散通量与表层沉积物(0~2 cm)中活性锰含量呈显著正相关($R^2 = 0.75$)(图 9), 这一现象在波罗的海的芬兰湾也有报道^[55]。这主要由两方面因素导致:(1)扩散到水体中的 Mn^{2+} 被氧化为锰氧化物后返回到沉积物表层^[29];(2)孔隙水 Mn^{2+} 向上扩散至沉积物表层时一部分被氧化为锰氧化物, 但该过程的贡献应有限, 因为 Mn^{2+} 被氧气氧化的速率较慢^[56]。

4 个站点中, S6 站点孔隙水 Mn^{2+} 扩散通量最高(表 1), 可归因于以下两方面原因:(1)该站点可提取的锰氧化物(即 $Mn\text{-Asc} + Mn\text{-CDB} + \text{Oxal}$)含量最高, 可为锰还原提供充足的物质条件, 其高含量应是黄河直接输入的结果。(2)该站点受黄河输入影响最显著, 沉积物强烈再悬浮可促进孔隙水 Mn^{2+} 释放。该站点 12 cm 深度范围内 Mn^{2+} 的深度积分速率也最高 [$6.0 \text{ nmol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{d})$], 应是高含量的无定形或弱晶型锰氧化物(即 $Mn\text{-Asc}$)提高了 Mn^{2+} 的净生成速率。虽然 S6 站点 Mn^{2+} 扩散通量最高, 但 Fe^{2+} 扩散通量却最低, 这是因为该站点锰氧化物还原速率高, 抑制了铁氧化物还原, 孔隙水 Fe^{2+} 积累深度较深(图 7)。此外, 向上扩散的 Fe^{2+} 可被高含量的活性锰氧化物有效氧化, 导致 Fe^{2+} 向上扩散通量大大减小。

孔隙水 Mn^{2+} 的氧化速率慢, 在表层沉积物中的氧化程度有限, Mn^{2+} 可有效地扩散进入上覆水中, 因此计算的扩散通量可近似看成是释放到上覆水体中的通量, 这已被原位通量测定和通量计算结果所证实^[57-59]。与孔隙水 Mn^{2+} 不同, 向上扩散的 Fe^{2+} 在不同深度被锰氧化物、硝酸盐和氧气氧化, 因此, 大部分 Fe^{2+} 无法进入上覆水体。因此, 计算的 Fe^{2+} 扩散通量仅代表最大的潜在底栖通量。正因为此, Fe^{2+} 扩散通量与表层沉积物中 LFe 含量无相关性(图 9)。

4.4 硫化物积累及影响因素

4 个站点沉积物 2 cm 深度范围内 AVS 含量都很低($< 10 \mu\text{mol}/\text{g}$)(图 6), 这表明表层沉积物为较氧化的环境, 不利于硫酸盐还原和硫化物积累, 表层沉积物中 S^0 的普遍存在也进一步表明硫化物氧化过程的存在, 因为 S^0 是 AVS 氧化的产物。在深部厌氧环境, 硫酸盐还原速率增加以及硫化物氧化程度降低, 有利于 AVS 积累。由于 AVS 可被铁锰氧化物氧化, 因此, S^0 含量也随 AVS 含量的增加而增加。通常, AVS 含量在一定深度达到峰值, 然后随深度的增加而下

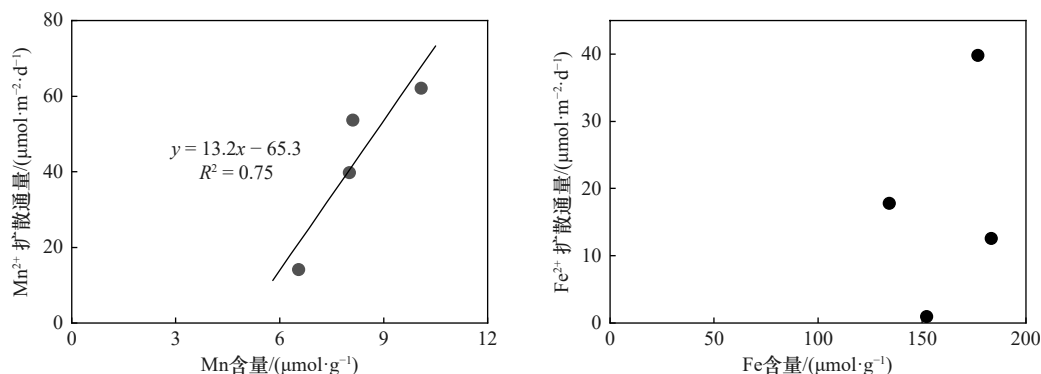


图 9 孔隙水 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 扩散通量与表层沉积物活性锰和活性铁含量的相关性

Fig. 9 Correlations of diffusive fluxes of porewater Mn^{2+} and Fe^{2+} with extractable Mn and Fe contents in surface sediments

降^[39], R4 站点即如此。AVS 峰值深度指示硫酸盐还原速率最大值的深度,在该深度以下,因活性有机碳含量下降导致硫酸盐还原速率下降,硫化物生成速率也随之降低。此外,AVS 转化为黄铁矿也导致 AVS 含量减小, S_{py} 含量随深度的持续增加也证明这一点。在 N6 和 S5 站点, AVS 含量未出现峰值,可能表明采样深度尚未达到硫酸盐还原最大速率的深度。在同一站点(S6 站点除外), S^0 含量明显低于 AVS 含量,且波动更大,反映了 S^0 动态周转特征,这是因为由硫化物氧化形成的 S^0 是黄铁矿形成重要底物^[60]。

相较于其他站点, S5 站点表层沉积物中 S_{py} 含量较高(13.1 $\mu\text{mol/g}$)。该站点 TOC 含量及海源有机碳含量与其他站点相差无几,活性有机碳含量不应是 S_{py} 含量较高的原因。其可能原因是该站点远离河流输入,较低的沉积物再悬浮强度有利于硫酸盐还原及黄铁矿积累。与此相反,在受黄河输入影响最显著的 S6 站点,极低的 AVS 和 S_{py} 含量应是沉积物强烈再悬浮所致。沉积物强烈再悬浮不仅提高悬浮颗粒有机碳的好氧化,还有利于在沉积物更大深度范围内形成易于铁锰还原的条件,从而抑制硫酸盐还原和硫化物积累^[14-15]。

4 个站点多数样品的 TRIS 含量位于正常海洋沉积物 TRIS-TOC 趋势线以下(图 10),表明 TRIS 积累受活性有机碳含量限制,这与受强烈物理扰动影响的长江口及其邻近海域以及亚马孙河口及其邻近海域的特征相似^[48,61]。该含量远低于典型受富营养化影响的近海沉积物中 TRIS 含量(110~479 $\mu\text{mol/g}$)^[12,41]。尽管莱州湾水体受到富营养化影响,但其沉积物未表现出有机碳和 TRIS 富集。这一“反常”现象不应是沉积物粒度较粗所致,因为 4 个站点的沉积物均以粉砂质细粒组分为主(图 2),可归因于如下两方面因素:(1)黄河输入的颗粒有机碳(含量:0.37%~0.79%)主要为惰性组分^[42],此外,黄河巨量泥沙输入可导致海源活性有机碳被稀释;(2)河流输入以及人为活动(如拖网捕捞、调水调沙)引起的沉积物强烈再悬浮可提高悬浮颗粒有机碳的好氧化,最终导致沉积物中有机碳活性较低^[6,34]。上述两因素都会使有机碳的厌氧矿化无法有效驱动硫酸盐还原和 TRIS 积累。由此可见,虽然水体富营养化驱动的初级生产可大幅度提高

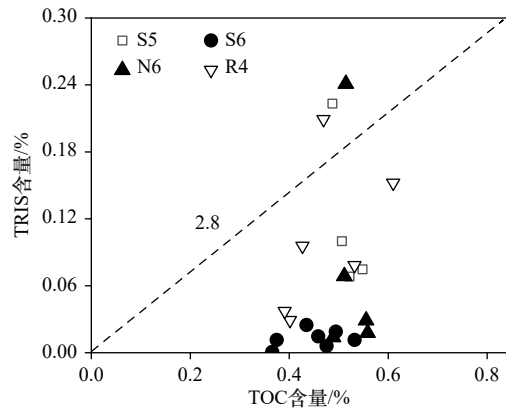


图 10 沉积物中 TRIS 与 TOC 的含量关系(虚线为正常海洋沉积物 TOC/TRIS 质量比平均值 2.8^[61])

Fig. 10 Relationship between TRIS and TOC in sediment cores (the dashed line shows the mean TOC/TRIS mass ratio of 2.8 for normal marine sediments)

沉积物中活性有机质积累和硫酸盐还原速率,但自然过程和人为扰动可减弱甚至消除上述影响,使底栖生物地球化学过程(特别是厌氧成岩作用)对水体富营养化无明显响应。莱州湾这一“反常”现象并非个例,在胶州湾,高强度底栖养殖引起的生物扰动以及拖网捕捞引起的物理扰动使该沉积物的厌氧成岩作用对水体富营养化也无明显响应^[62]。

5 结论

结果表明,尽管莱州湾存在水体富营养化,但沉积物 TOC 含量并未富集。陆源低活性有机碳的输入以及自然过程和人为扰动引起的沉积物强烈再悬浮可能是导致沉积物中有机碳活性低的原因,进而对成岩循环产生显著影响,尤其是抑制了硫酸盐还原和硫化物积累。孔隙水 Mn^{2+} 积累主要来源于无定形或弱晶型锰氧化物的还原溶解,而其消耗则主要通过 MnCO_3 沉淀,特别是在受黄河输入影响显著的 S6 站点,强烈的沉积物再悬浮使锰还原更活跃。铁异化还原是铁还原的主要机制,其对有机质厌氧矿化的相对贡献为 $51\% \pm 29\%$ 。有机质低活性致使孔隙水 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 扩散通量较低,位于其他受河流输入影响的河口及邻近海域通量范围的低端。水体中 Mn^{2+} 再氧化沉淀导致表层沉积物中活性锰富集,为锰的持续还原和释放提供物质基础。

参考文献:

- [1] Konhauser K. Introduction to Geomicrobiology[M]. Malden: Blackwell Publishing, 2007.
- [2] Burdige D J. Geochemistry of Marine Sediments[M]. Princeton: Princeton University Press, 2006.
- [3] Raiswell R, Canfield D E. The iron biogeochemical cycle past and present[J]. *Geochemical Perspectives*, 2012, 1(1): 1-220.

- [4] Estes E R, Andeer P F, Nordlund D, et al. Biogenic manganese oxides as reservoirs of organic carbon and proteins in terrestrial and marine environments[J]. *Geobiology*, 2017, 15(1): 158–172.
- [5] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483(7388): 198–200.
- [6] 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.
- [7] Canfield D E, Thamdrup B, Hansen J W. The anaerobic degradation of organic matter in Danish coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(16): 3867–3883.
- [8] Thamdrup B. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments[M]//Schink B. *Advances in Microbial Ecology*. Boston: Springer, 2000: 41–84.
- [9] Berner R A. Sulphate reduction, organic matter decomposition and pyrite formation[J]. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1985, 315(1531): 25–38.
- [10] Reithmaier G M S, Johnston S G, Junginger T, et al. Alkalinity production coupled to pyrite formation represents an unaccounted blue carbon sink[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2021, 35(4): e2020GB006785.
- [11] Burdige D J. Estuarine and coastal sediments—Coupled Biogeochemical Cycling[M]//Wolanski E, McLusky D. *Treatise on Estuarine and Coastal Science*. New York: Academic Press, 2011, 5: 279–316.
- [12] Kraal P, Burton E D, Rose A L, et al. Decoupling between water column oxygenation and benthic phosphate dynamics in a shallow eutrophic estuary[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(7): 3114–3121.
- [13] Middelburg J J, Levin L A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry[J]. *Biogeosciences*, 2009, 6(7): 1273–1293.
- [14] Aller R C. Conceptual models of early diagenetic processes: the muddy seafloor as an unsteady, batch reactor[J]. *Journal of Marine Research*, 2004, 62(6): 815–835.
- [15] van de Velde S, Van Lancker V, Hidalgo-Martinez S, et al. Anthropogenic disturbance keeps the coastal seafloor biogeochemistry in a transient state[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8(1): 5582.
- [16] Wei Y Q, Cui H W, Hu Q J, et al. Eutrophication status assessment in the Laizhou Bay, Bohai Sea: further evidence for the ecosystem degradation[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2022, 181: 113867.
- [17] Zhang F F, Fu H R, Lou H W, et al. Assessment of eutrophication from Xiaoqing River estuary to Laizhou Bay: further warning of ecosystem degradation in typically polluted estuary[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2023, 193: 115209.
- [18] Shen C C, Zheng W, Shi H H, et al. Assessment and regulation of ocean health based on ecosystem services: case study in the Laizhou Bay, China[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2015, 34(12): 61–66.
- [19] Zhuang W, Gao X L. Distributions, sources and ecological risk assessment of arsenic and mercury in the surface sediments of the southwestern coastal Laizhou Bay, Bohai Sea[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2015, 99(1–2): 320–327.
- [20] Xing L M, Liu H F, Bolster D. Statistical-physical method for simulating the transport of microplastic-antibiotic compound pollutants in typical bay area[J]. *Environmental Pollution*, 2024, 344: 123339.
- [21] Gao X L, Li P M, Chen C T A. Assessment of sediment quality in two important areas of mariculture in the Bohai Sea and the northern Yellow Sea based on acid-volatile sulfide and simultaneously extracted metal results[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2013, 72(1): 281–288.
- [22] Sheng Y Q, Sun Q Y, Shi W J, et al. Geochemistry of reduced inorganic sulfur, reactive iron, and organic carbon in fluvial and marine surface sediment in the Laizhou Bay region, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(2): 1151–1160.
- [23] 中国海湾志编纂委员会. 中国海湾志·第三分册 (山东半岛北部和东部海湾)[M]. 北京: 海洋出版社, 1991: 50–51. Compilation Committee of Gulf Records of China. *Bays of China. Volume 3 (Bays of Northern and Eastern Shandong Peninsula)*[M]. Beijing: Ocean Press, 1991: 50–51.
- [24] 梁生康, 李姗姗, 马浩阳, 等. 基于陆海同步调查的莱州湾营养盐时空分布及限制因子分析 [J]. 中国海洋大学学报, 2022, 52(8): 97–110. Liang Shengkang, Li Shanshan, Ma Haoyang, et al. Spatial-temporal distributions and limiting factors of nutrients in Laizhou Bay based on land-sea synchronous survey[J]. *Periodical of Ocean University of China*, 2022, 52(8): 97–110.
- [25] Zhang L J, Wang L, Cai W J, et al. Impact of human activities on organic carbon transport in the Yellow River[J]. *Biogeosciences*, 2013, 10(4): 2513–2524.
- [26] Wu X, Bi N S, Kanai Y, et al. Sedimentary records off the modern Huanghe (Yellow River) delta and their response to deltaic river channel shifts over the last 200 years[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2015, 108: 68–80.
- [27] Zhou L Y, Liu J, Saito Y, et al. Sediment budget of the Yellow River delta during 1959–2012, estimated from morphological changes and accumulation rates[J]. *Marine Geology*, 2020, 430: 106363.
- [28] Zhou L Y, Liu J, Saito Y, et al. Modern sediment characteristics and accumulation rates from the delta front to prodelta of the Yellow River (Huanghe)[J]. *Geo-Marine Letters*, 2016, 36(4): 247–258.
- [29] Lenstra W K, Klomp R, Molema F, et al. A sequential extraction procedure for particulate manganese and its application to coastal marine sediments[J]. *Chemical Geology*, 2021, 584: 120538.
- [30] Burdige D J, Christensen J P. Iron biogeochemistry in sediments on the western continental shelf of the Antarctic Peninsula[J]. *Geochim-*

- ica et *Cosmochimica Acta*, 2022, 326: 288–312.
- [31] Cornell R M, Giovanoli R. Acid dissolution of akaganeite and lepidocrocite: the effect on crystal morphology[J]. *Clays and Clay Minerals*, 1988, 36(5): 385–390.
- [32] Stookey L L. Ferrozine—a new spectrophotometric reagent for iron[J]. *Analytical Chemistry*, 1970, 42(7): 779–781.
- [33] Burton E D, Sullivan L A, Bush R T, et al. A simple and inexpensive chromium-reducible sulfur method for acid-sulfate soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(9): 2759–2766.
- [34] Qin S S, Zhu M X, Yang G P, et al. Atypical diagenesis of sulfur and iron in sediments of the river-dominated Bohai Sea (China)[J]. *Journal of Marine Systems*, 2019, 189: 116–126.
- [35] Cline J D. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 1969, 14(3): 454–458.
- [36] Berg P, Risgaard-Petersen N, Rysgaard S. Interpretation of measured concentration profiles in sediment pore water[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(7): 1500–1510.
- [37] Boudreau B P. Diagenetic models and their implementation: modelling transport and reactions in aquatic sediments[M]. Berlin: Springer, 1997.
- [38] Boudreau B P. Is burial velocity a master parameter for bioturbation?[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(4): 1243–1249.
- [39] Rickard D, Morse J W. Acid volatile sulfide (AVS)[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(3/4): 141–197.
- [40] Goldhaber M B. Sulfur-rich sediments[J]. *Treatise on Geochemistry*, 2003, 7: 257–288.
- [41] Zimmerman A R, Canuel E A. A geochemical record of eutrophication and anoxia in Chesapeake Bay sediments: anthropogenic influence on organic matter composition[J]. *Marine Chemistry*, 2000, 69(1/2): 117–137.
- [42] Wang X C, Ma H Q, Li R H, et al. Seasonal fluxes and source variation of organic carbon transported by two major Chinese Rivers: the Yellow River and Changjiang (Yangtze) River[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2012, 26(2): GB2025.
- [43] Hu L M, Guo Z G, Feng J L, et al. Distributions and sources of bulk organic matter and aliphatic hydrocarbons in surface sediments of the Bohai Sea, China[J]. *Marine Chemistry*, 2009, 113(3/4): 197–211.
- [44] Kao S J, Lin F J, Liu K K. Organic carbon and nitrogen contents and their isotopic compositions in surficial sediments from the East China Sea shelf and the southern Okinawa Trough[J]. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2003, 50(6/7): 1203–1217.
- [45] Liu X, Huang B Q, Huang Q, et al. Seasonal phytoplankton response to physical processes in the southern Yellow Sea[J]. *Journal of Sea Research*, 2015, 95: 45–55.
- [46] Keil R G, Tsamakis E, Fuh C B, et al. Mineralogical and textural controls on the organic composition of coastal marine sediments: hydrodynamic separation using SPLITT-fractionation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(2): 879–893.
- [47] Jilbert T, Asmala E, Schröder C, et al. Impacts of flocculation on the distribution and diagenesis of iron in boreal estuarine sediments[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(4): 1243–1271.
- [48] Zhu M X, Chen K K, Yang G P, et al. Sulfur and iron diagenesis in temperate unsteady sediments of the East China Sea inner shelf and a comparison with tropical mobile mud belts (MMBs)[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2016, 121(11): 2811–2828.
- [49] Jensen M M, Thamdrup B, Rysgaard S, et al. Rates and regulation of microbial iron reduction in sediments of the Baltic-North Sea transition[J]. *Biogeochemistry*, 2003, 65(3): 295–317.
- [50] 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.
- [51] McManus J, Berelson W M, Severmann S, et al. Benthic manganese fluxes along the Oregon–California continental shelf and slope[J]. *Continental Shelf Research*, 2012, 43: 71–85.
- [52] Severmann S, McManus J, Berelson W M, et al. The continental shelf benthic iron flux and its isotope composition[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(14): 3984–4004.
- [53] Shi X M, Wei L, Hong Q Q, et al. Large benthic fluxes of dissolved iron in China coastal seas revealed by $^{224}\text{Ra}/^{228}\text{Th}$ disequilibria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 260: 49–61.
- [54] Warnken K W, Gill G A, Griffin L L, et al. Sediment-water exchange of Mn, Fe, Ni and Zn in Galveston Bay, Texas[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 73(3/4): 215–231.
- [55] Lenstra W K, Hermans M, Séguret M J M, et al. The shelf-to-basin iron shuttle in the Black Sea revisited[J]. *Chemical Geology*, 2019, 511: 314–341.
- [56] Richard D, Sundby B, Mucci A. Kinetics of manganese adsorption, desorption, and oxidation in coastal marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 2013, 58(3): 987–996.
- [57] Lenstra W K, Séguret M J M, Behrends T, et al. Controls on the shuttling of manganese over the northwestern Black Sea shelf and its fate in the euxinic deep basin[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2020, 273: 177–204.
- [58] Lenstra W K, van Helmond N A G M, Żygadłowska O M, et al. Sediments as a source of iron, manganese, cobalt and nickel to continental shelf waters (Louisiana, Gulf of Mexico)[J]. *Frontiers in Marine Science*, 2022, 9: 811953.

- [59] Wehrmann L M, Formolo M J, Owens J D, et al. Iron and manganese speciation and cycling in glacially influenced high-latitude fjord sediments (West Spitsbergen, Svalbard): evidence for a benthic recycling-transport mechanism[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 141: 628–655.
- [60] Luther III G W. Pyrite synthesis via polysulfide compounds[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1991, 55(10): 2839–2849.
- [61] Aller R C, Madrid V, Chistoserdov A, et al. Unsteady diagenetic processes and sulfur biogeochemistry in tropical deltaic muds: implications for oceanic isotope cycles and the sedimentary record[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(16): 4671–4692.
- [62] Ma W W, Zhu M X, Yang G P, et al. Diagenesis of sulfur, iron and phosphorus in sediments of an urban bay impacted by multiple anthropogenic perturbations[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2019, 146: 366–376.
- [63] Berner R A, Raiswell R. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks[J]. *Geology*, 1984, 12(6): 365–368.

Manganese, iron and sulfur diagenesis and diffusive fluxes of porewater iron and manganese in sediments of Laizhou Bay, Bohai Sea

Sun Beibei¹, Ren Jianhua¹, Zhang Jiawei¹, Sun Wenxuan¹, Li Tie¹, Zhu Maoxu¹

(1. Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Based on analyses of solid-phase and porewater chemistry of sediment cores at four sites collected from Laizhou Bay of the Bohai Sea, we revealed diagenetic cycles of iron, manganese and sulfur and their responses to terrestrial inputs and anthropogenic perturbations. Results suggest that water eutrophication of the bay has not given rise to organic carbon (OC) enrichment in the sediments. Actually, contents and lability of sediment OC are generally low, largely due to the inputs of terrestrial refractory OC and intense sediment resuspension induced by natural processes and anthropogenic perturbations in the river-dominated area. This feature greatly dampens sulfate reduction, resulting in low accumulation of total reduced inorganic sulfide (0.28–88 $\mu\text{mol/g}$). Porewater Mn^{2+} is mainly from reductive dissolution of amorphous and poorly crystalline Mn oxides, while precipitation of MnCO_3 is mainly responsible for Mn^{2+} consumption in sediment below 10 cm depth. Intense sediment resuspension and refractory nature of sediment OC encourage dissimilatory iron reduction, with relative contribution of this pathway to total anaerobic OC mineralization of about 51%, on average. At the site (S6) heavily influenced by the Huanghe River input, dynamic depositional regime facilitates reductive dissolution of manganese oxides, but dampens reduction of iron oxides and sulfate to some extent. Upward diffusive fluxes of porewater Mn^{2+} and Fe^{2+} in the sediments are at the lower end for sediments of other areas dominated by major river inputs, which is attributable to overall low lability of sediment OC.

Key words: Diagenesis; porewater; sulfide; diffusive flux; marine sediment; iron; manganese; Laizhou Bay