

相志远, 张芬芬, 魏金娥, 等. 广西红树林表层沉积物中活性铁氧化物对有机碳的保存[J]. 海洋学报, 2024, 46(11): 13–33, doi:10.12284/hyxb2024114

Xiang Zhiyuan, Zhang Fenfen, Wei Jine, et al. The preservation of organic carbon by active iron oxides in surface sediments from Guangxi mangroves[J]. Haiyang Xuebao, 2024, 46(11): 13–33, doi:10.12284/hyxb2024114

# 广西红树林表层沉积物中活性铁氧化物 对有机碳的保存

相志远, 张芬芬\*, 魏金娥, 杜金洲

(华东师范大学 河口海岸学国家重点实验室, 上海 200241)

**摘要:** 铁氧化物在全球土壤(沉积物)有机碳(Organic Carbon, OC)存储中具有重要作用。红树林湿地同时具有陆源与海源输入,为活性铁氧化物( $Fe_R$ )对OC的保存提供了独特的生境。然而红树林表层沉积物中 $Fe_R$ 对OC保存过程中的影响因素以及 $Fe_R$ 对OC组分的选择性尚不明确。本研究选择广西大风江入海口和茅尾海周围受到潮汐与河流影响的天然红树林生境中的表层沉积物,研究沉积物中铁结合有机碳(Fe-OC)含量以及组分的变化。结果表明,大风江入海口与茅尾海表层沉积物中Fe-OC平均含量分别为 $0.16\% \pm 0.07\%$ 与 $0.17\% \pm 0.07\%$ ,在总有机碳(TOC)中所占比例( $f_{Fe-OC}$ )分别为 $16.2\% \pm 5.04\%$ 与 $10.9\% \pm 5.63\%$ ,主要保存方式为吸附。 $Fe_R$ 对OC的保存受到沉积物粒度、 $Fe_R$ 含量与形态以及TOC来源与组分的影响。TOC、 $Fe_R$ 与Fe-OC主要分布在粒度较小的沉积物组分中。表层沉积物中铁的存在形式以 $Fe^{3+}$ 为主,占总铁的87.42%,在高盐度沉积物中相对更高。 $Fe_R$ 会选择性保存结合 $\delta^{13}C$ 值(稳定性碳同位素自然丰度)偏正的OC与芳香族OC。与茅尾海相比较,大风江入海口表层沉积物Fe-OC中类蛋白荧光组分占总荧光组分的比例更高。类蛋白荧光组分占比随Fe-OC:Fe摩尔比升高而升高。本研究有助于明确广西红树林表层沉积物中 $Fe_R$ 对OC的选择性保存机制,加深对陆海界面沉积物中OC的保存过程的了解。

**关键词:** 红树林; 沉积物; 铁结合有机碳; 稳定性碳同位素

中图分类号: P736.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2024)11-0013-21

## 1 引言

土壤有机碳(Organic Carbon, OC)在地表碳的生物地球化学循环过程中具有重要作用。潮间带生态系统具有巨大储量的“蓝碳”,其中红树林等生态系统单位面积碳储量远高于陆地森林生态系统<sup>[1]</sup>,固碳能力大约是热带森林的50倍<sup>[2]</sup>。红树林处于陆海交汇带,常年受潮汐与河流径流影响,生态环境复杂、物

源丰富<sup>[3]</sup>。同时红树林属于有机碳封存量最高的湿地类型,大约有49%~98%的碳储存在其沉积物中,占全球海洋储量的14%<sup>[4]</sup>。全球OC循环中,红树林在调节气候与平衡二氧化碳方面发挥重要作用,是富碳生态系统之一<sup>[5-6]</sup>,然而其沉积物中OC的具体保存机制尚不明确,有待进一步研究<sup>[5]</sup>。

沉积物中的活性铁氧化物( $Fe_R$ ,即能够被连二亚硫酸钠还原溶解的铁氧化物)与OC的固存与稳定性

收稿日期: 2024-02-27; 修订日期: 2024-06-06。

**基金项目:** 国家重点研发计划项目“气候变化和人类活动对海上丝路沿线国家滨海蓝碳生态系统的耦合影响机制与合作研究”(2022YFE0209300); 国家自然科学基金面上项目“北部湾典型砂质海岸海底地下水溶解有机碳结构组成及其入海通量研究”(No. 41373119)。

**作者简介:** 相志远(1999—),男,安徽省滁州市人,研究方向为铁-碳耦合生物地球化学循环。E-mail: xzy19990722@sina.com

\* **通信作者:** 张芬芬,研究员,博士生导师,研究方向为碳的生物地球化学循环、环境记录与全球变化。E-mail: ffzhang@sklec.ecnu.edu.cn

紧密相关<sup>[7]</sup>。同时,铁结合有机碳(Fe-OC)所形成的强化学键与物理保护可以改变土壤结构条件并隔绝具有分解能力的生物,进而限制OC的降解<sup>[8]</sup>,有效维持沉积物中OC的长期稳定性<sup>[7]</sup>。全球海洋沉积物中大约有 $21.5\% \pm 8.6\%$ 的OC与 $Fe_R$ 结合形成复合物<sup>[7]</sup>。红树林生境沉积物中 $Fe_R$ 对OC保护存在两种机制:吸附与共沉淀<sup>[9]</sup>。在菲律宾多地红树林柱样沉积物的研究表明<sup>[4]</sup>,在碎屑堆积率较高的表层沉积物中, $Fe_R$ 对OC的保护方式以吸附机制为主,在较深的沉积层则以共沉淀机制为主。对于红树林沉积物中的OC而言,无论是通过吸附还是共沉淀, $Fe_R$ 的保存作用都不容忽视。最近 $Fe_R$ 对OC中不同碳组分的选择性保存研究表明, $Fe_R$ 在吸附过程中更倾向于结合芳香族OC<sup>[10]</sup>,而共沉淀过程则缺乏对OC组分的选择性<sup>[11]</sup>。在沉积物吸附与共沉淀保存过程中OC也会产生分馏效应, $Fe-OC$ 在不同环境中的 $^{13}C$ (稳定性碳同位素)相较于总有机碳(TOC)或富集或贫化<sup>[7,12-13]</sup>。目前红树林环境中 $Fe_R$ 对OC的选择性保存研究,特别是保存过程中的影响因素仍不明确<sup>[10]</sup>。

本研究选取我国广西壮族自治区钦州市钦南区的大风江入海口和茅尾海周围天然红树林表层沉积物作为研究对象,由于所处位置为陆海分界处的河口海湾,沉积物中OC会受到陆源与海源物质输送影响。本研究目标主要包括:(1)量化广西红树林表层沉积物中Fe-OC的含量并分析其分布特征,明确 $Fe_R$ 含量、TOC含量、黏土与粉砂比例等因素对保存过程的影响;(2)利用沉积物中OC的 $\delta^{13}C$ 值与C/N摩尔比差异,评估 $Fe_R$ 对不同来源OC的选择性保存;(3)利用多种手段对OC结构基团进行表征,评估 $Fe_R$ 对OC中不同组分的选择性保存。研究结果期望有助于理解不同因素对红树林表层沉积物中 $Fe_R$ 对OC选择性保存机制及其影响因素。

## 2 研究区域与研究方法

### 2.1 研究区域与样品采集

本研究地点位于中国广西壮族自治区钦州市南部,属于亚热带季风气候:采样站位具有不同的盐度特征,茅尾海站位为MW-1至MW-5(图1b),大风江入海口站位为DF-1至DF-6(图1c)。样品编号后字母(A、B、C)代表同一采样站位相近的表层沉积物样品(表A1与A2)。大风江注入北部湾,具有沙质河床,两岸较为稳定,延生段滩涂较长;茅尾海位于钦州市钦南区,属于半封闭内海,滩涂较短。研究区域为受潮汐影响且被红树林植被覆盖的滩涂,红树林树种

为单一的秋茄(*Kandelia Obovate*)<sup>[14]</sup>。相比于陆地土壤系统,红树林表层沉积物会受到海水的影响,处于氧化还原条件不断变化的区域, $Fe_R$ 与OC之间的关联在这一环境中有可能被削弱<sup>[15]</sup>。在2022年9月13-15日,在退潮期采集0~10 cm的红树林表层沉积物,放入密封塑封袋中保存,使用便携式冰箱在0℃条件下2 h内带回实验室,用于化学分析的沉积物储存在4℃冰箱中。现场通过手持式盐度计(希玛AR8012)测量上覆水或孔隙水的盐度与水温。

### 2.2 沉积物理化性质测定

沉积物样品经风干处理、研磨后过2 mm筛。使用中国国家环境保护标准电极法(HJ 802-2016)测定沉积物电导率与pH值,混合水土比为5:1。在振荡器中于 $(20 \pm 1)^\circ C$ 下振荡30 min并静置30 min,使用定性滤纸对上清液进行过滤,收集滤液进行电导率与pH值测量(FLXA402, YOKOGAWA),电导率与pH值测量精度分别为 $\pm 0.5\%$ 与 $\pm 0.01$  pH。沉积物经氧化、酸化及分散预处理后使用激光粒度仪(LS13320, Coulter)测定其粒径<sup>[12]</sup>。本文根据福克(Folk)沉积物分类方法,粒径在0~0.0625 mm的沉积物为黏土,0.0625~0.039 mm的为粉砂,0.039~2 mm的为砂。冷冻干燥后的样品使用1M的HCl溶液去除无机碳并洗涤,使用元素分析仪(Vario Macro CNS)进行总碳氮含量测定<sup>[13]</sup>,精度为 $\pm 0.1\%$ 。 $\delta^{13}C$ 值的测定则通过稳定同位素质谱仪(Delta Plus XP)进行,并以VPDB为标准,测定精度为 $\pm 0.2\%$ 。

本实验采用连二亚硫酸钠-柠檬酸钠-碳酸氢钠(DCB)还原法测定沉积物中与 $Fe_R$ 结合的OC含量<sup>[7]</sup>,此提取过程将释放 $Fe_R$ 及Fe-OC,收集上清液与后续洗涤溶液并加少量盐酸合并,保存在4℃冰箱中备用。使用相同离子强度的氯化钠代替柠檬酸钠与连二亚硫酸钠作为空白对照组。样品Fe-OC含量即为空白对照组与实验组DCB处理后剩余固体样品中OC含量之差。使用邻菲罗啉比色法进行DCB法还原过程中所释放的 $Fe_R$ 含量测定,通过吸光度进行 $Fe_R$ 含量计算,使用仪器为分光光度计(UV-2600),测量精度为 $\pm 0.3\%$ 。在DCB还原法处理后,Fe-OC在样品中被选择性去除,将剩余样品中 $^{13}C$ 记作 $\delta^{13}C_{non-Fe-OC}$ ,计算后得到去除的Fe-OC中 $^{13}C$ 记作 $\delta^{13}C_{Fe-OC}$ ,原始样品中 $^{13}C$ 记作 $\delta^{13}C_{bulk}$ <sup>[16]</sup>。

### 2.3 铁氧化物的分析方法

穆斯堡尔谱(Mössbauer spectrum)测试<sup>[17]</sup>可以获得沉积物中铁的化学形态。进行 $^{57}Fe$ 穆斯堡尔谱测试之前,将所测试的沉积物样品研磨成100目的粉末

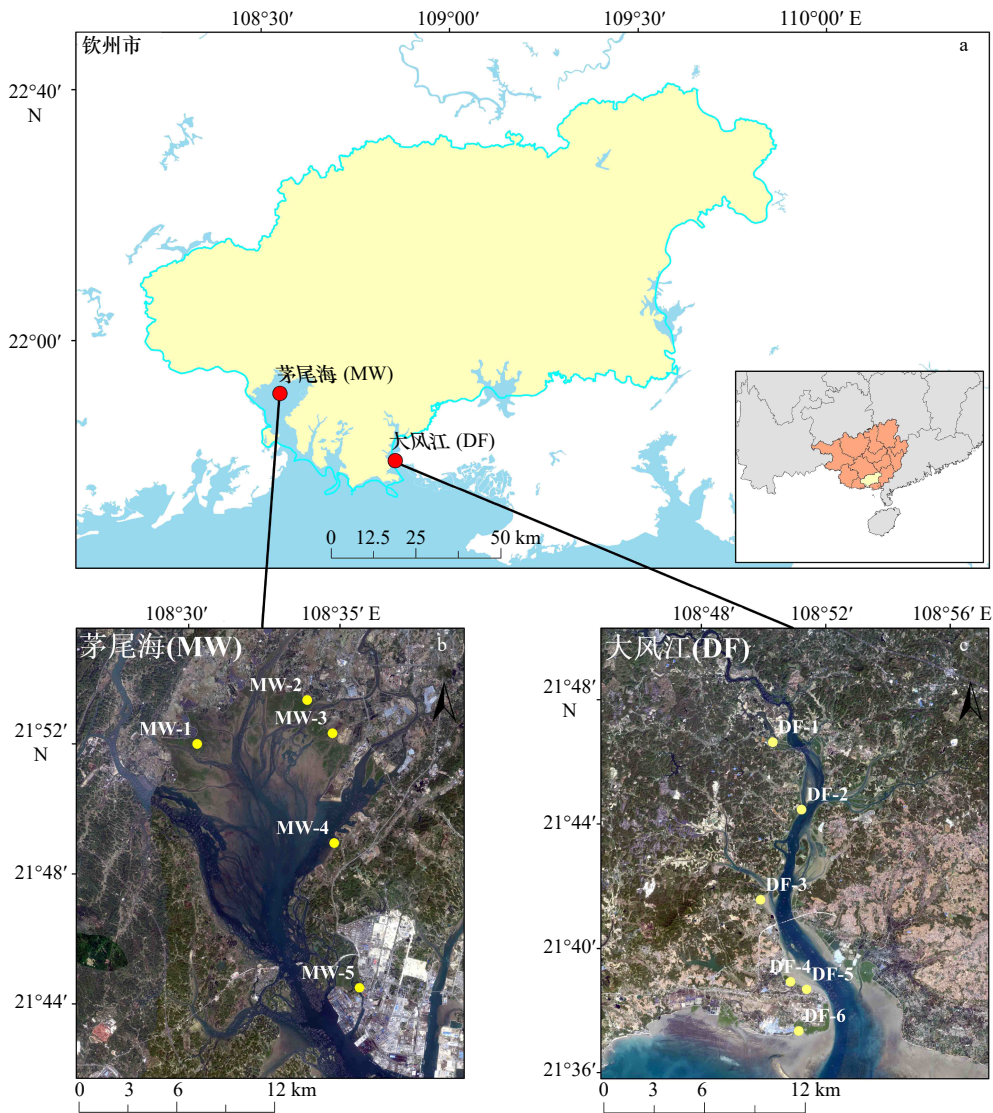


图1 采样站点

Fig. 1 Sampling site

a. 广西壮族自治区钦州市钦南区海域, b. 茅尾海(MW), c. 大风江入海口(DF)  
a. Marine area of Qinnan District, Qinzhou in Guangxi; b. Maowei Sea (MW); c. the estuary of Dafeng River (DF)

并装入黄铜胶囊(半径 16 mm, 厚 1 mm)。穆斯堡尔谱使用 1.11 GBq  $^{57}\text{Co}/\text{Rh}$  的  $\gamma$  射线源在室温 (293 K) 下采集。同质异能移根据光谱中心的位移来表示的。使用标准线形拟合程序将穆斯堡尔谱拟合为洛伦兹线形, 随后调整四重峰的强度和半宽度<sup>[18]</sup>。

## 2.4 有机碳的分析方法

### 2.4.1 红外光谱分析

选择 8 个 TOC 含量较高的红树林表层沉积物, 使用傅立叶变换红外光谱仪(Nicolet iS50)测量了 DCB 处理前后的全反射-傅立叶变换红外光谱(ATR-FTIR)<sup>[13]</sup>, 以表征 TOC 及 Fe-OC 中 OC 组分的分子信息。测量参数设置: 波数范围为 4 000~525  $\text{cm}^{-1}$ ; 扫描次数为 64 次; 空气背景。使用 OMNIC(版本 8.0)软件收集数据、校正基

线和转换光谱。使用 Origin 2018 软件绘制红外光谱。

### 2.4.2 热裂解-气相色谱/质谱法分析

选择 10 个 TOC 含量较高的红树林表层沉积物进行原始样品与提取 Fe-OC 后的样品测定。使用微型炉热解器(EGA/PY-3030D, Frontier)进行热裂解-气相色谱/质谱法(PY-GC/MS)<sup>[19]</sup>测试。将约 1 mg 样品装入热解器的样品架中, 并在 500℃ 的温度下进行热解, 加热速率为 20℃/ms, 热解时间为 0.2 min。使用 DB-5MS 毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25  $\mu\text{m}$ )进行 GC/MS(5975c, Agilent)测试。喷射器温度保持在 300℃, 使用 1:30 的分流比。烘箱温度设定为从 40℃ 开始持续 2 min, 然后以 5℃/min 加热到 100℃, 并保持 2 min。以同样的升温速率加热到 280℃, 并保持 5 min。根据

美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库和之前的文献鉴定热解产物<sup>[20]</sup>,为便于后续分析,将OM归纳为3个结构组分:含氮化合物(N-化合物,主要为吡咯、吡啶、酰胺类化合物、吡啶、氰化物为主)、脂肪族(烷烃、烯烃、脂肪酸、碳水化合物为主)与芳香族(苯同系物、多环芳烃、苯酚为主),这些结构基团的相对比例用总峰面积的百分比表示<sup>[19]</sup>。

### 2.4.3 三维荧光光谱测量及组分分析

将实验组与空白对照组提取的所有上清液稀释50倍后用荧光分光光度计(Hitachi F-4700)测量三维荧光光谱<sup>[21]</sup>,以观察Fe-OC荧光组分的改变。取一定量的上清液于石英比色皿中,激发波长设为220~450 nm,间隔5 nm;发射波长设为230~600 nm,间隔2 nm。激发和发射带宽均设置为5 nm,扫描速度12 000 nm/min。在370 nm的吸光度大于0.02或者254 nm的吸光度大于0.3的上清液样品需要进一步稀释,以消除再吸收和内滤效应<sup>[22]</sup>。测定时以Milli-Q水为空白校准拉曼效应。测量的荧光强度通过除以Milli-Q水在激发波长为350 nm,发射波长为380~420 nm下的峰面积

进行归一化<sup>[23]</sup>。使用Matlab R2021a中的DOMFluor工具包<sup>[24]</sup>进行平行因子分析,在OpenFluor数据库中匹配建模组分<sup>[25]</sup>。将提取溶液(等浓度的连二亚硫酸钠、碳酸氢钠溶液)进行检测,谱图中并未出现任何有效峰。空白对照组中,使用NaCl处理后的样品上清液稀释后进行检测,仅发现少量类蛋白C3荧光组分,可视为实验组背景值。

### 2.5 数据统计与主成分分析

本研究采用SPSS 25软件进行分析。测量各参数之间的相关性通过皮尔逊相关系数分析和双尾检验确定,显著性差异通过*t*检验确定。

## 3 结果

### 3.1 水文与沉积物特征

大风江与茅尾海表层沉积物的粒径分布见图2c,完整的相关参数包括盐度、pH等见表A1与表A2。大风江入海口沿岸的红树林受海水以及河流径流影响,盐度分布不均,从最低值3.08至最高值23.40,随着盐度上升,沉积物pH值由5.73上升至8.18。沉积

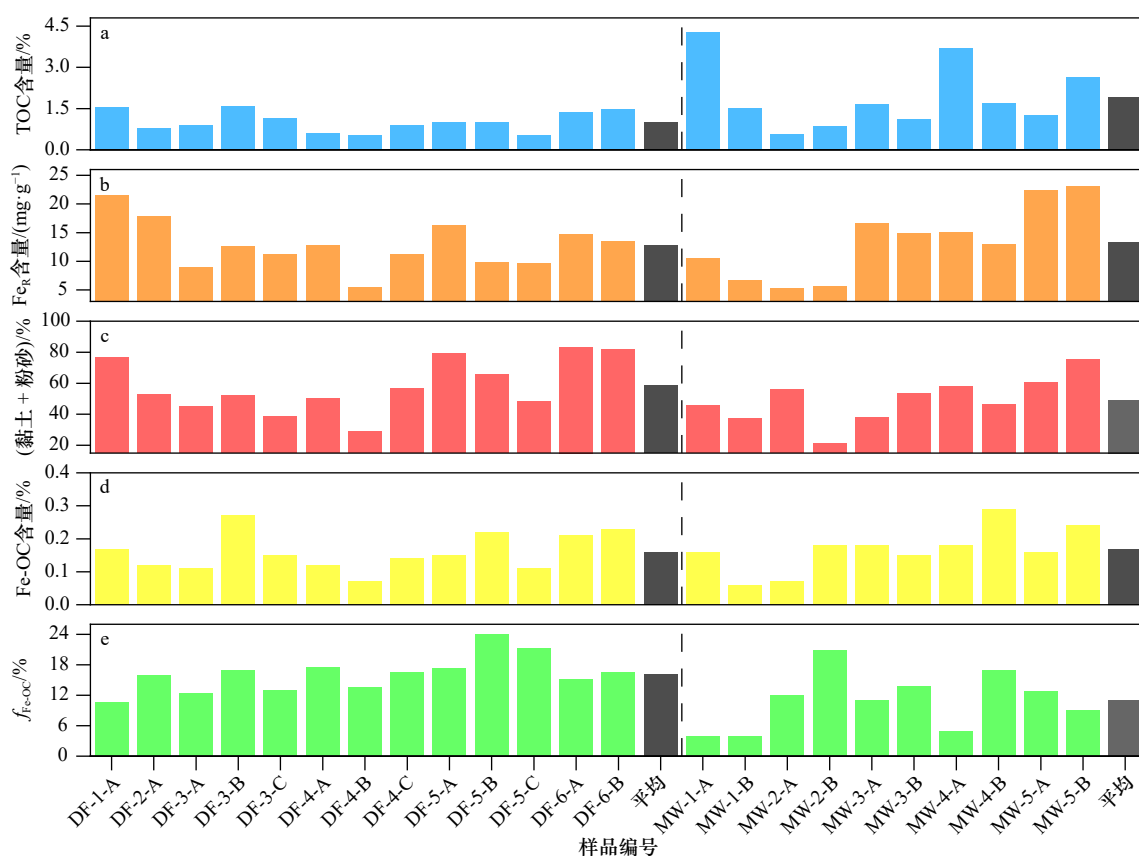


图2 广西大风江(DF)与茅尾海(MW)红树林表层沉积物中TOC含量(a)、Fe<sub>R</sub>含量(b)、黏土与粉砂比例(c)、Fe-OC含量(d)与f<sub>Fe-OC</sub>(e)

Fig. 2 The contents of total OC (a), Fe<sub>R</sub> (b), the proportion of clay + silt (c), Fe-OC (d) and f<sub>Fe-OC</sub> (e) in surface sediments in the estuary of Dafeng River (DF) and Maowei Sea (MW) from Guangxi mangroves

物主要以粉砂与砂为主,黏土在所有组分中所占比例最低。黏土占比从 10.11% 至 28.64%, 平均值为  $21.39\% \pm 7.49\%$ ; 粉砂占比从 18.52% 至 54.85%, 平均值为  $36.26\% \pm 12.06\%$ 。茅尾海样品处于湾内, 其盐度从最低值 3.01‰ 至最高值 20.60‰, 沉积物 pH 值由 2.88 上升至 6.31。沉积物同样以粉砂与砂为主, 黏土占比从 8.11% 至 24.55%, 平均值为  $17.36\% \pm 4.56\%$ ; 粉砂占比从 13.05% 至 50.85%, 平均值为  $31.83\% \pm 10.63\%$ 。相较于大风江入海口的 pH 值 ( $6.67 \pm 0.85$ ), 茅尾海红树林样品的 pH 值 ( $4.84 \pm 0.94$ ) 较低 ( $p < 0.05$ )。两地沉积物中黏土+粉砂平均占比之和为  $54.37\% \pm 16.77\%$ 。

### 3.2 TOC、 $Fe_R$ 、Fe-OC、 $\delta^{13}C$ 值与 C/N 摩尔比变化

大风江与茅尾海表层沉积物的 TOC、 $Fe_R$ 、Fe-OC、 $f_{Fe-OC}$  分布情况见图 2,  $\delta^{13}C_{bulk}$  值与  $\delta^{13}C_{Fe-OC}$  值分布情况见图 3, 完整的相关参数见表 A3 与表 A4。

大风江入海口表层沉积物中 TOC 含量从 0.52% 至 1.59%, 平均值为  $1.02\% \pm 0.46\%$ ;  $\delta^{13}C_{bulk}$  值变化范围从  $-27.25\%$  至  $-23.41\%$ , 平均值为  $-25.30\% \pm 0.93\%$ , 近海区域相较内陆部分偏正。茅尾海沉积物的 TOC 含量从 0.56% 至 4.26%, 平均值为  $1.92\% \pm 1.23\%$ , 比大风江平均值高出约 90.2%。 $\delta^{13}C_{bulk}$  值变化范围从  $-26.99\%$  至  $-25.89\%$ , 平均值为  $-26.42\% \pm 0.37\%$ , 相较于大风江入海口偏负 ( $p < 0.05$ ), 差值约为  $-1.13\%$ 。

在 C/N 摩尔比的分布方面, 大风江入海口沉积物从 9.72 至 16.6, 平均值为  $12.0 \pm 2.20$ 。茅尾海则从 16.3 至 29.8, 平均值为  $21.7 \pm 4.30$ , 高于大风江入海口。

大风江入海口表层沉积物中,  $Fe_R$  含量从 5.47 mg/g 至 21.6 mg/g, 平均值为  $(12.8 \pm 4.19)$  mg/g; Fe-OC 含量变化范围从 0.07% 至 0.27%, 平均值为  $0.16\% \pm 0.07\%$ ;  $f_{Fe-OC}$  变化范围从 10.7% 至 24.0%, 平均值为  $16.2\% \pm 3.58\%$ ;  $\delta^{13}C_{Fe-OC}$  值范围从  $-27.46\%$  至  $-16.36\%$ , 平均值为  $-22.56\% \pm 3.05\%$ ; Fe-OC : Fe 摩尔比平均值为  $0.61 \pm 0.27$ 。茅尾海表层沉积物中,  $Fe_R$  含量范围从 5.35 mg/g 至 23.1 mg/g, 平均值为  $(13.4 \pm 6.39)$  mg/g; Fe-OC 含量变化范围从 0.07% 至 0.29%, 平均值为  $0.17\% \pm 0.07\%$ ;  $f_{Fe-OC}$  变化范围从 3.87% 至 20.8%, 平均值为  $10.9\% \pm 5.62\%$ ;  $\delta^{13}C_{Fe-OC}$  值范围从  $-27.04\%$  至  $-23.23\%$ , 平均值为  $-24.93\% \pm 1.39\%$ ; Fe-OC : Fe 摩尔比平均值为  $0.65 \pm 0.33$ 。大风江入海口表层沉积物中盐度与  $Fe_R$ 、Fe-OC 含量相关性较弱, 而在茅尾海中盐度与  $Fe_R$  之间正相关性较强 ( $p < 0.05$ ), 与 Fe-OC 含量也存在一定的正相关性。

### 3.3 沉积物中铁氧化物与 Fe-OC 的表征

#### 3.3.1 穆斯堡尔谱对铁氧化物价态与物相分析

通过穆斯堡尔谱测量可以判断红树林沉积物中  $Fe^{2+}$  与  $Fe^{3+}$  的比例, 分析存在盐度差异的区域中铁组

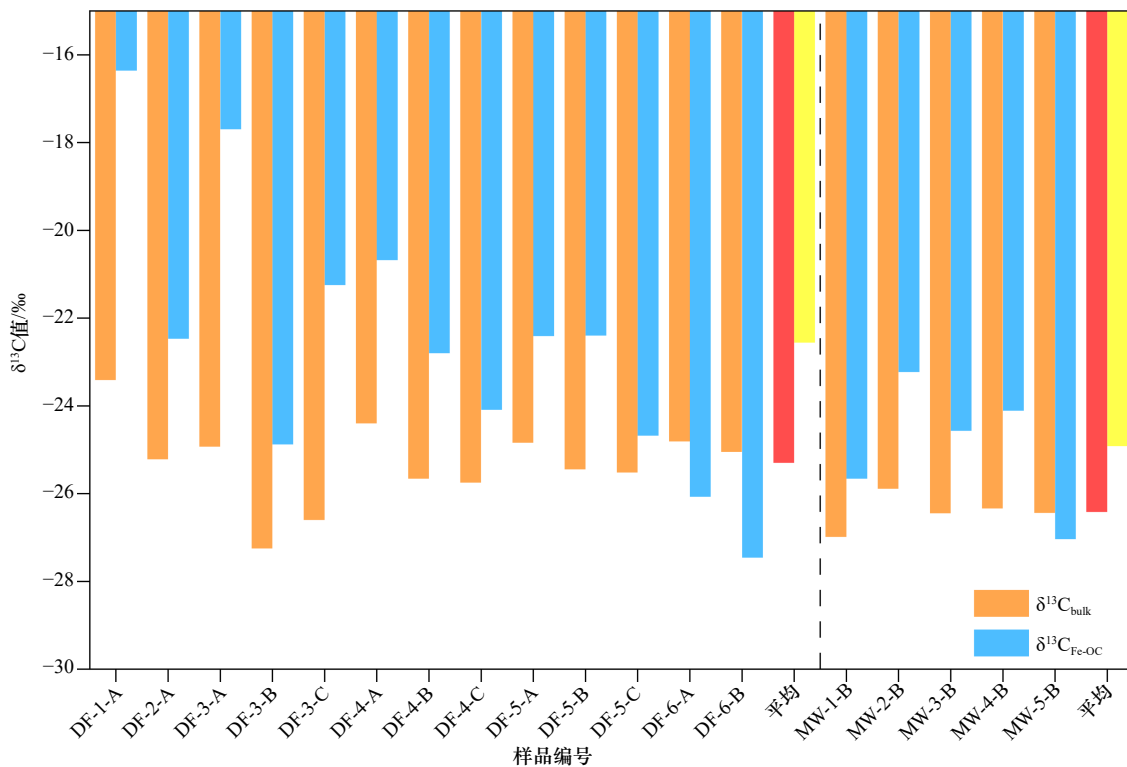


图 3 广西大风江(DF)与茅尾海(MW)红树林表层沉积物中原始样品与 DCB 处理后样品的  $\delta^{13}C$  值分布

Fig. 3 Distribution of  $\delta^{13}C$  in surface sediments of original samples and after DCB treatment samples in the estuary of Dafeng River (DF) and Maowei Sea (MW) from Guangxi mangroves

分的分布与变化情况。同质异能移 (IS) 和四极分裂 (QS) 差异较大的 3 个样品 (DF-1-A、DF-6-A、MW-3-A) 的穆斯堡尔谱图见图 4, 其他相关谱图与穆斯堡尔谱参数见图 A1 与表 A5。所有样品中除 MW-3-A 只有一个双峰外, 其他表层沉积物均有两个双峰 (图 A1)。较高的同质异能移和四极分裂双峰 (D1) 被归为八面体配位的顺磁性高自旋  $\text{Fe}^{2+}$  双峰 (para- $\text{Fe}^{2+}$ ), 较低的同质异能移和四极分裂双峰 (D2) 被归为低自旋  $\text{Fe}^{3+}$  双峰 (para- $\text{Fe}^{3+}$ )<sup>[26]</sup>。通过同质异能移、四极分裂、吸收峰面积等参数计算得出 DF-1-A 中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} = 0.193$ , 高于 DF-6-A (0.148)。MW-3-A 样品未能检出 D1 峰, 表明样品中没有  $\text{Fe}^{2+}$  存在。

$\text{Fe}^{2+}$  的同质异能移和四级分裂值表示其主要以黏土矿物或其他硅酸盐相为主, 如绿泥石 ( $\text{IS} = 1.09 \sim 1.14 \text{ mm/s}$ ,  $\text{QS} = 2.59 \sim 2.66 \text{ mm/s}$ ) 或伊利石 ( $\text{IS} = 1.12 \text{ mm/s}$ ,  $\text{QS} = 2.61 \text{ mm/s}$ )<sup>[26-27]</sup>。大多数采样点的  $\text{Fe}^{3+}$  相主要以水铁矿 ( $\text{IS} = 0.35 \sim 0.36 \text{ mm/s}$ ,  $\text{QS} = 0.52 \sim 0.90 \text{ mm/s}$ )、纤铁矿或四方纤铁矿 ( $\text{IS} = 0.37 \text{ mm/s}$ ,  $\text{QS} = 0.53 \text{ mm/s}$ ;  $\text{IS} = 0.37 \sim 0.38 \text{ mm/s}$ ,  $\text{QS} = 0.55 \sim 0.95 \text{ mm/s}$ ) 的形态存在。拟合后的结果显示 (表 A5), 大风江入海口表层沉积物中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值 ( $0.17 \pm 0.04$ ) 高于茅尾海 ( $0.07 \pm 0.05$ )。两地表层沉积物中  $\text{Fe}^{3+}$  在总铁中所占比例平均为 87.42%,  $\text{Fe}^{3+}$  占比与  $\text{Fe}_R$  含量不存在明显相关性 ( $p > 0.05$ )。

### 3.3.2 全反射-傅里叶变换红外光谱分析有机碳结构

用 ATR-FTIR 对 DCB 提取前后的 8 个样品 (DF-1-A、DF-3-B、DF-5-A、DF-5-B、DF-6-A、DF-6-B、MW-1-A、MW-5-A) 进行 Fe-OC 与 non-Fe-OC 化学成分的差异表征 (图 5、图 6 与图 A2)。波数为  $1750 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  与  $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$  范围内的红外光谱可用于 OC 的表征<sup>[28]</sup>, 在  $1750 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  范围主要包含酰胺、羧酸酯和芳香化合物官能团指纹峰, 在  $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$  范围则主要是脂肪族指纹峰<sup>[29]</sup>。从图 5、图 6 可见, 未经 DCB 处理的样品在  $1636 \text{ cm}^{-1}$  处有显著吸收峰, 归属为芳香族 OC 的存在, 经过 DCB 处理后, 所有样品此处的峰高明显下降; 与此同时, 在原始样品中  $3000 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$  范围内的  $2940 \text{ cm}^{-1}$  与  $2860 \text{ cm}^{-1}$  左右无明显的吸收峰存在, 经过 DCB 处理后则清晰地显示出来, 说明脂肪族 OC 的存在<sup>[29]</sup>。DCB 处理前后的光谱结果表明, 芳香族 OC 在提取过程中被选择性清除, 使得脂肪族 OC 反应后在剩余样品中存在更为明显<sup>[21]</sup>。

### 3.3.3 热裂解-气相色谱/质谱分析有机碳组成

PY-GC/MS 结果显示 (图 7), 在大风江的 6 个表层沉积物样品中, 含氮化合物、脂肪族、芳香族在总结

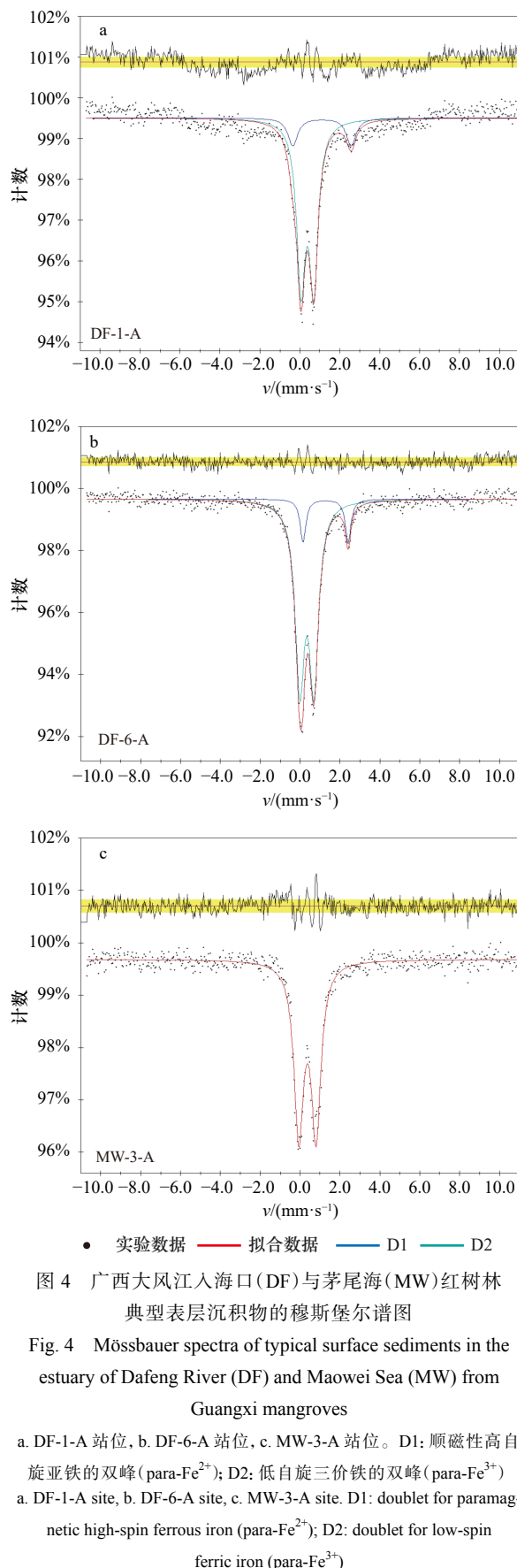


图 4 广西大风江入海口 (DF) 与茅尾海 (MW) 红树林典型表层沉积物的穆斯堡尔谱图

Fig. 4 Mössbauer spectra of typical surface sediments in the estuary of Dafeng River (DF) and Maowei Sea (MW) from Guangxi mangroves

a. DF-1-A 站位, b. DF-6-A 站位, c. MW-3-A 站位。D1: 顺磁性高自旋亚铁的双峰 (para- $\text{Fe}^{2+}$ ); D2: 低自旋三价铁的双峰 (para- $\text{Fe}^{3+}$ )  
a. DF-1-A site, b. DF-6-A site, c. MW-3-A site. D1: doublet for paramagnetic high-spin ferrous iron (para- $\text{Fe}^{2+}$ ); D2: doublet for low-spin ferric iron (para- $\text{Fe}^{3+}$ )

构基团中所占比例分别为  $19.86\% \pm 5.80\%$ 、 $23.53\% \pm 3.58\%$ 、 $53.56\% \pm 2.76\%$ 。茅尾海的 4 个表层沉积物样

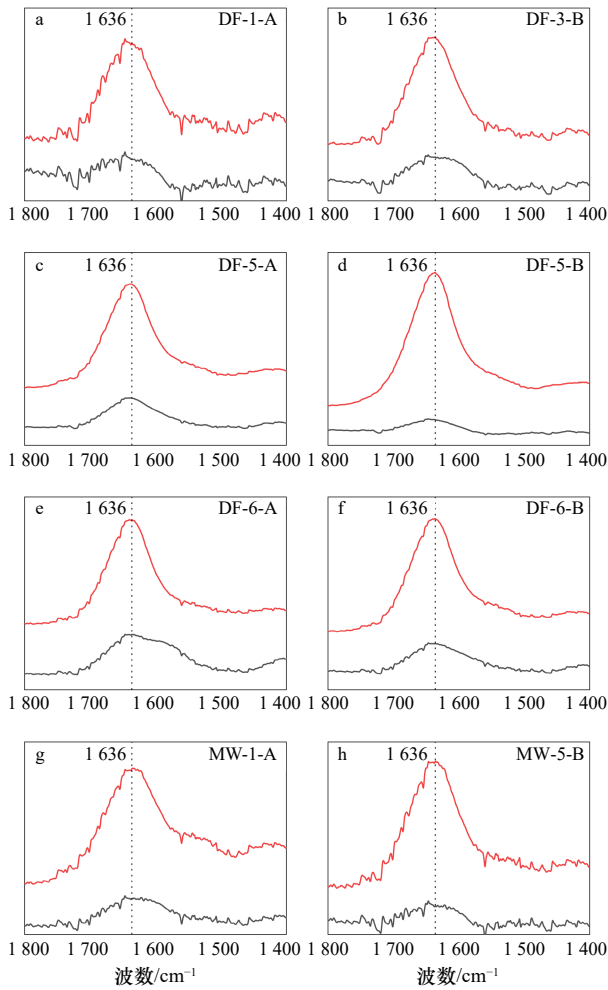


图5 广西大风江入海口(DF)与茅尾海(MW)红树林表层沉积物在DCB处理前后1800~1400 $\text{cm}^{-1}$ 范围内衰减全反射-傅里叶变换红外光谱差异(ATR-FTIR)

Fig. 5 Variations in attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectra in the 1800–1400  $\text{cm}^{-1}$  range for surface sediments in the estuary of Dafeng River (DF) and Maowei Sea (MW) from Guangxi mangroves before and after DCB treatment

红线为原始样品, 黑线为DCB处理后样品。

所有光谱均经过背景校准

The red line represents the original sample, while the black line represents the sample after DCB treatment. All spectra are background-corrected

品中各自相应基团的占比分别为  $16.10\% \pm 2.98\%$ 、 $37.89\% \pm 4.19\%$ 、 $43.48\% \pm 4.87\%$ 。两地的表层沉积物中芳香族OC都属于最丰富的成分, 脂肪族其次而含氮化合物最少。在受陆地影响更强的茅尾海沉积物中脂肪族OC占比更高, 比大风江高出14.36%。在DCB处理后, 大风江表层沉积物中含氮化合物、脂肪族、芳香族的占比变为  $24.37\% \pm 5.82\%$ 、 $26.41\% \pm 9.34\%$ 、 $47.10\% \pm 5.39\%$ , 比未经DCB处理样品的芳香

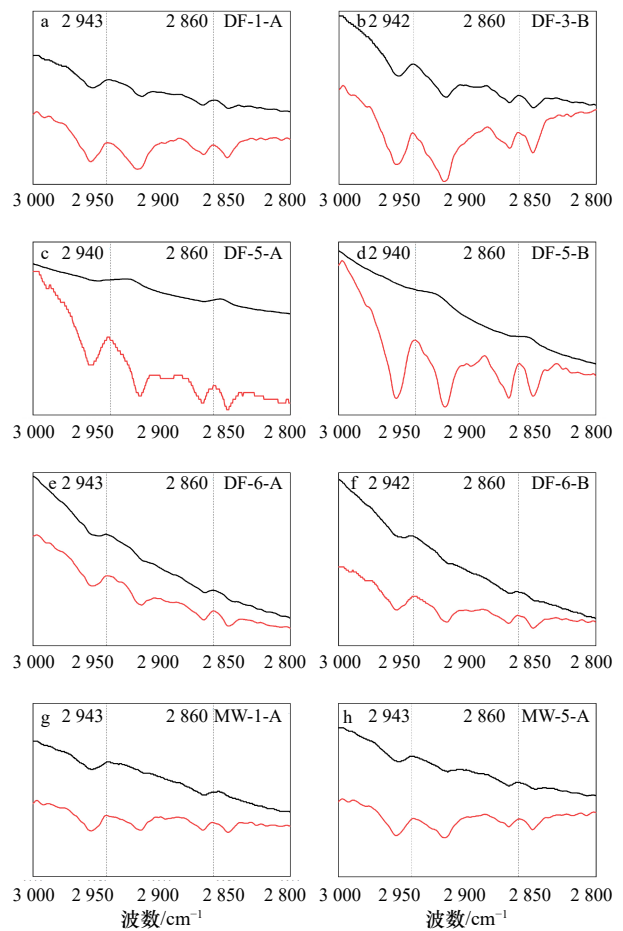


图6 广西大风江入海口(DF)与茅尾海(MW)红树林表层沉积物在DCB处理前后3000~2800 $\text{cm}^{-1}$ 范围内衰减全反射-傅里叶变换红外光谱差异(ATR-FTIR)

Fig. 6 Variations in attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectra in the 3000–2800  $\text{cm}^{-1}$  range for surface sediments in the estuary of Dafeng River (DF) and Maowei Sea (MW) from Guangxi mangroves before and after DCB treatment

红线为原始样品, 黑线为DCB处理后样品。

所有光谱均经过背景校准

The red line represents the original sample, while the black line represents the sample after DCB treatment. All spectra are background-corrected

族占比减少6.46%。茅尾海表层沉积物在DCB处理后含氮化合物、脂肪族、芳香族的占比为  $16.48\% \pm 2.04\%$ 、 $43.78\% \pm 6.07\%$ 、 $38.88\% \pm 7.25\%$ , 芳香族占比减少了4.60%。原始样品的芳香族OC中苯酚衍生物占比为  $34.17\% \pm 5.82\%$ , DCB处理后占比为  $35.52\% \pm 7.41\%$ , 并无显著差异( $p > 0.05$ )。

### 3.3.4 三维荧光分析有机碳荧光组分

将DCB提取后含Fe-OC的上清液稀释并检测, 得到以下4种主要组分(表1): C1、C2、C4被认为是

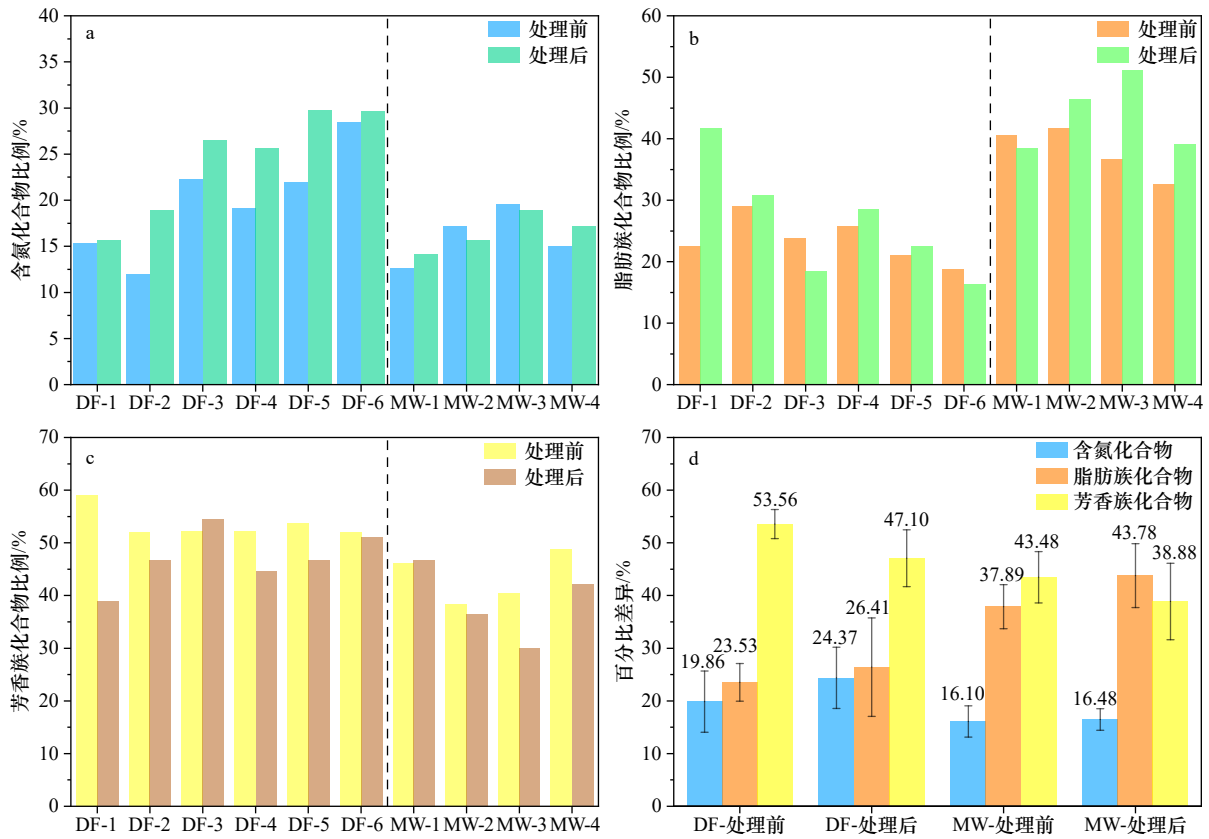


图 7 广西大风江入海口 (DF) 与茅尾海 (MW) 红树林表层沉积物原始样品与 DCB 处理后含氮化合物 (a)、脂肪族 (b)、芳香族 (c) 在总结构基团中相对比例与平均值百分比差异 (d)

Fig. 7 Relative proportions of nitrogenous compounds (a), aliphatics (b), aromatics (c) in the total structural groups, and the average percentage difference (d) in surface sediment original samples and after DCB treatment in the estuary of Dafeng River (DF) and Maowei Sea (MW) from Guangxi mangroves

3 种陆源类腐殖质荧光组分, C3 被认为是一种海源类蛋白荧光组分。其中 C1 被认为是一种陆源微生物类腐殖质荧光组分<sup>[30]</sup>, C2 被认为是陆源农业水区和淡水环境的类腐殖质荧光组分<sup>[31-32]</sup>。C3 类似于海源色氨酸或者蛋白质荧光组分<sup>[33]</sup>, 可能来自湿地中自生物质或微生物加工。C4 同样被认为是一种陆源类腐殖质荧光组分<sup>[34]</sup>。

大风江入海口荧光组分 (C1-C4) 在总荧光组分

表 1 广西大风江入海口与茅尾海红树林表层沉积物中 Fe-OC 荧光组分的鉴定

Table 1 Identification of fluorescent components of Fe-OC in surface sediments in the estuary of Dafeng River and Maowei Sea from Guangxi mangroves

组分	Ex. Max./nm	Em. Max./nm	荧光组分
C1	240	426	类似于陆源微生物类腐殖质 <sup>[30]</sup>
C2	295	498	类似于陆源腐殖质 <sup>[31-32]</sup>
C3	220和280	302	类似于海源酪氨酸样和蛋白质样 <sup>[33]</sup>
C4	270	486	类似于陆源类腐殖质 <sup>[34]</sup>

中所占比例分别为  $22.49\% \pm 4.68\%$ 、 $16.24\% \pm 3.39\%$ 、 $40.45\% \pm 11.03\%$ 、 $20.81\% \pm 4.25\%$ 。茅尾海占比分别为  $37.09\% \pm 3.99\%$ 、 $19.30\% \pm 2.89\%$ 、 $14.37\% \pm 8.08\%$ 、 $29.24\% \pm 2.13\%$ , 两地各荧光组分占比差异较大 ( $p < 0.05$ ) (图 A3)。

## 4 讨论

### 4.1 TOC、Fe<sub>R</sub>、粒度对 Fe-OC 含量的影响

大风江入海口 ( $1.02\% \pm 0.46\%$ ) 与茅尾海 ( $1.92\% \pm 1.23\%$ ) 红树林表层沉积物中的 TOC 含量高于黄河口 ( $0.62\% \pm 0.20\%$ )<sup>[35]</sup>、南黄海边缘 ( $0.75\% \pm 0.35\%$ )<sup>[36]</sup> 与长江口 ( $0.34\% \pm 0.19\%$ )<sup>[12]</sup> 的表层沉积物。相较于其他类型滨海湿地, 红树林地区因低氧条件和发达的根系而对 OC 有更强的固存能力<sup>[9]</sup>, 但表层沉积物受到水流频繁的物理加工, TOC 被部分分解<sup>[10]</sup>。

Fe<sub>R</sub> 大部分表现为 Fe<sup>3+</sup> 的矿物形式, 其含量往往与 Fe<sup>3+</sup> 的占比存在明显正相关关系<sup>[10, 12]</sup>, 由 Fe<sup>3+</sup> 的占比及铁氧化物的含量共同决定。Fe<sup>3+</sup> 存在于水铁矿、赤铁矿、纤铁矿中, 这些铁的 (氢) 氧化物具有高比表面

积、高孔隙率以及良好的吸附性<sup>[37]</sup>。本研究中,  $\text{Fe}^{3+}$ 在总铁中所占比例平均高达 87.42%, 在茅尾海的 MW-3-A 样品中占比高达 100.00%, 远高于我国长江口滨海湿地铁氧化物中  $\text{Fe}^{3+}$  的占比 (40%~60%)<sup>[12]</sup>。高  $\text{Fe}^{3+}$  与低  $\text{Fe}^{2+}$  占比可能对本研究中  $\text{Fe}_R$  与 OC 的结合存在一定影响, 共沉淀形成的复合物分布情况往往取决于  $\text{Fe}^{2+}$  浓度<sup>[38]</sup>, Sodano 等<sup>[39]</sup> 描述了  $\text{Fe}^{2+}$  氧化与水解伴随的共沉淀过程并证明含水土壤中  $\text{Fe}^{2+}$  对于共沉淀过程的重要性。红树林表层沉积物中  $\text{Fe}^{2+}$  占比相对较低, 发生的共沉淀过程可能较少, 导致大部分沉积物样品中  $\text{Fe}_R$  与 OC 结合的主要方式为吸附。 $\text{Fe}^{2+}$  占比在大风江入海口流域中与盐度、pH 值呈负相关性, 可能是由于盐度较高区域的沉积物中硫化物造成的缺氧环境影响较小而不能提供足够的还原条件。此外, 我们观察到  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值在大风江入海口与茅尾海表层沉积物中存在差异: 大风江中  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  比值平均为  $0.17 \pm 0.04$ , 显著高于茅尾海的  $0.07 \pm 0.05$  ( $p < 0.05$ ), 这可能与陆源物质的输入有关。河口地区是溶解性陆源铁输入的重要汇, 大量铁通过河流输送到海洋中, 被有效捕获在近岸地区并与沉积物一起沉淀<sup>[40]</sup>。茅尾海相较于大风江入海口陆源 OC 输入更强 (4.2 节, 图 11b), 在影响 OC 来源的同时也使河流直接输入的  $\text{Fe}^{3+}$  在表层沉积物中具有更高的占比, 进而导致茅尾海表层沉积物中的  $\text{Fe}_R$  含量 [ $(13.4 \pm 6.39) \text{ mg/g}$ ] 略高于大风江 [ $(12.8 \pm 4.19) \text{ mg/g}$ ], 更加有利于吸附过程的发生。吸附机制可以部分解释 TOC 与  $\text{Fe}_R$  含量的正相关关系<sup>[41]</sup>。

金属矿物往往与黏土-粉砂表面结合, 再与有机物结合形成黏土粉砂-金属-有机物复合物<sup>[11, 40-41]</sup>。本研究中表层沉积物主要为泥砂混合物 (图 8),  $\text{Fe}_R$ 、TOC、 $\text{Fe-OC}$  三者含量与黏土、粉砂所占比例具有良好的正相关关系 (图 9、图 10), 与文献结果一致<sup>[12, 36]</sup>。这种良好的正相关关系表明 TOC、 $\text{Fe}_R$ 、 $\text{Fe-OC}$  主要分布在细粒组分中, 可能与水动力的分选效果以及黏土、粉砂对 OC 的吸附有关。茅尾海表层沉积物中  $\text{Fe}_R$  与  $\text{Fe-OC}$  的含量与盐度存在的一定正相关关系, 归因于茅尾海的高盐度区域中粒径较小的沉积物占比相对较高 ( $p < 0.05$ )。大风江入海口表层沉积物粒径分布则未与盐度表现出明显的耦合性, 可能是高度动态变化的水文沉积环境以及沉积物的迁移或物理改造导致, 沉积物空间分布较为复杂<sup>[35]</sup>。虽然存在较强的关联性, 但细粒组分对于 OC 的稳定作用存在争议, 不同地区中使用单一的粒度因素并不能完全解释沉积物中 TOC 的变化<sup>[13]</sup>。

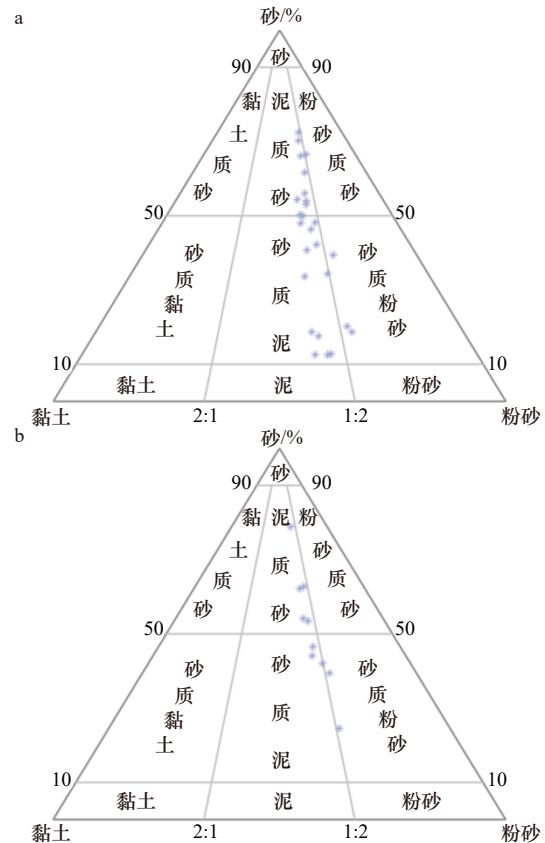


图 8 广西红树林表层沉积物的三角图分布  
Fig. 8 Triangular distribution of surface sediments from Guangxi mangroves  
a. 大风江入海口, b. 茅尾海  
a. The estuary of Dafeng River, b. Maowei Sea

大风江入海口 ( $0.16\% \pm 0.07\%$ ) 与茅尾海 ( $0.17\% \pm 0.07\%$ ) 的天然红树林表层沉积物中  $\text{Fe-OC}$  含量相近, 与 Dicen 等<sup>[4]</sup> 在苏比克 (Subic) ( $0.11\% \pm 0.04\%$ ) 与奥布布 (Oboob) ( $0.12\% \pm 0.02\%$ ) 地区的天然红树林表层沉积物中  $\text{Fe-OC}$  含量接近, 但明显低于全球其他典型湿地较为稳定或深层次沉积物中的  $\text{Fe-OC}$  含量 (表 2)。 $\text{Fe-OC} : \text{Fe}$  摩尔比可以用来粗略判断  $\text{Fe}_R$  与 OC 的结合方式, 若小于 1 则表示主要结合方式为吸附, 在 6~10 之间则为共沉淀<sup>[11]</sup>。大风江入海口表层沉积物  $\text{Fe-OC} : \text{Fe}$  摩尔比平均为  $0.61 \pm 0.27$ , 茅尾海为  $0.65 \pm 0.33$ , 说明本研究中  $\text{Fe}_R$  与 OC 的主要结合方式为吸附, 共沉淀的贡献有限。美国密西西比河三角洲 (Wax Lake Delta) 的新生位点 (碎屑沉积率较高的区域)  $\text{Fe-OC} : \text{Fe}$  摩尔比约为 0.55 (与本研究中两地的平均值接近), Shields 等<sup>[11]</sup> 对  $\text{Fe-OC}$  含量与  $\text{Fe-OC} : \text{Fe}$  摩尔比较低情况的解释为: 该区域受  $\text{Fe}_R$  保护的 OC 主要是水体中的矿物颗粒与 OC 预沉积形成的; 相较于稳定区域的沉积物, 新生区域中  $\text{Fe}_R$  与 OC 的结合潜力并未完全释放, 吸附过程可能也是其他碎屑沉积率较

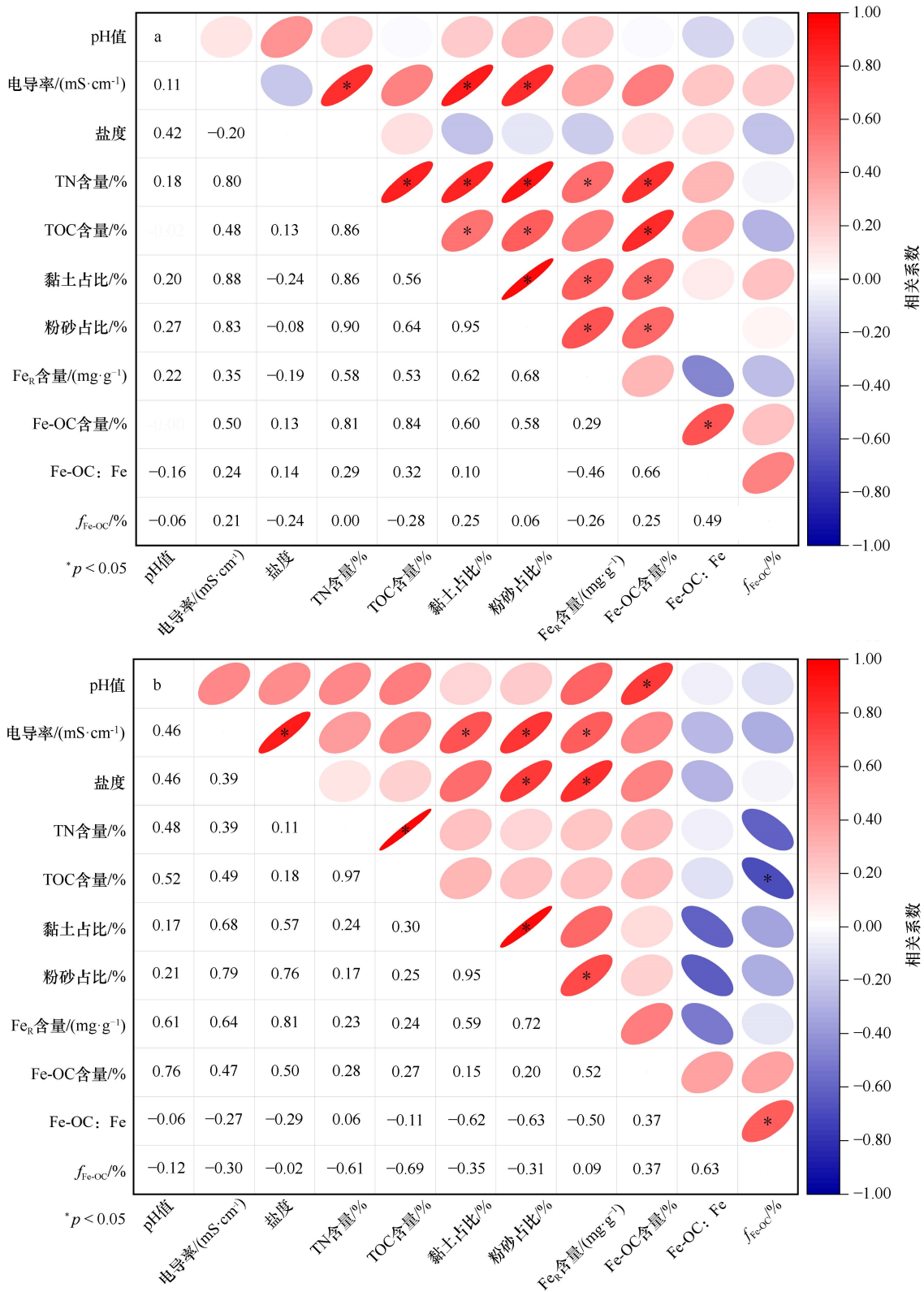


图 9 广西红树林表层沉积物各参数相关性

Fig. 9 Correlation analysis of various parameters in surface sediments from Guangxi mangroves

a. 大风江入海口, b. 茅尾海。椭圆形部分为皮尔逊相关性表示图, 红色为正相关, 蓝色为负相关, 星号表示相关性显著 ( $p < 0.05$ ); 数字部分为具体的皮尔逊相关性系数大小

a. The estuary of Dafeng River, b. Maowei Sea. The elliptical part represents Pearson correlation representation, where red indicates positive correlation, blue indicates negative correlation, and asterisks denote significant correlations ( $p < 0.05$ ); the number part represents specific Pearson correlation coefficients

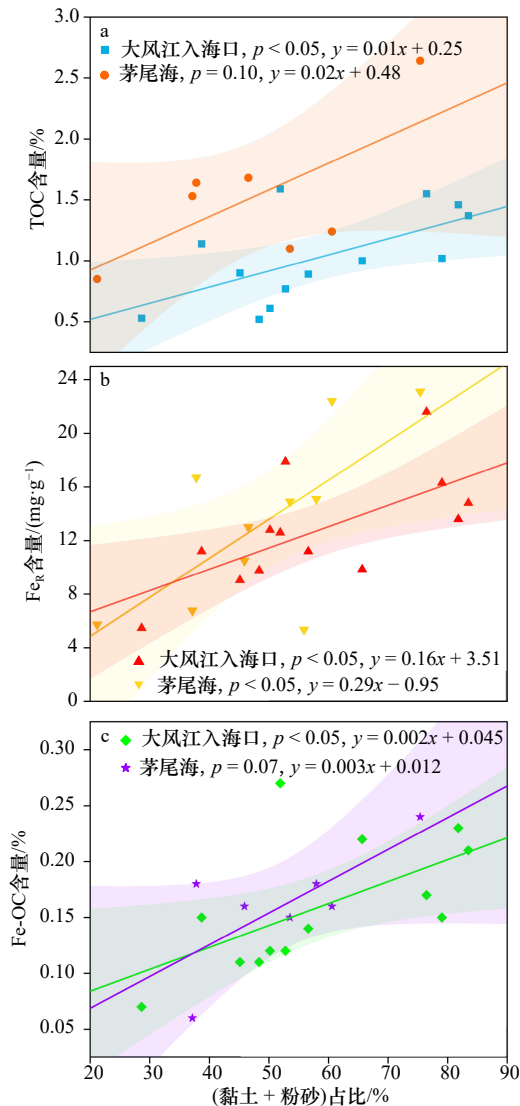


图 10 广西大风江入海口与茅尾海红树林表层沉积物中黏土、粉砂占比与 TOC(a)、 $Fe_R$ (b)、Fe-OC(c) 含量的相关关系

Fig. 10 The correlation between the proportions of clay and silt and the contents of TOC (a),  $Fe_R$  (b) and Fe-OC (c) in surface sediments in the estuary of Dafeng River and Maowei Sea from Guangxi mangroves  
阴影部分为 95% 置信带  
The shaded part is 95% confidence band

高区域的主要作用机制<sup>[11]</sup>。广西红树林表层沉积物中 Fe-OC 含量与 Fe-OC : Fe 摩尔比低于其他深层次(成熟)的红树林沉积物<sup>[4]</sup>, 在较高的碎屑沉积率与水动力的物理扰动影响下,  $Fe_R$  可能需要通过埋藏与稳定来结合更多的 OC。

本研究中红树林表层沉积物中  $Fe_R$  含量与 Fe-OC 含量存在一定的正相关性, 穆斯堡尔谱分析结果同样证明了沉积物中主要的铁矿物相(水铁矿与纤铁矿)属于吸附能力较强的  $Fe_R$ , 具有足够的表面积和吸

附强度来结合 OC。Faust 等<sup>[42]</sup> 指出在北极巴伦支海陆架的柱样中铁氧化物含量增加并未导致 Fe-OC 含量升高, 不存在良好的正相关性, 虽然在深层沉积物中有丰富的铁相, 但随深度增加, 新生相(如水铁矿)可能逐渐老化成为结晶度更高的针铁矿/赤铁矿, 不能与 OC 进行很好的关联。TOC 含量变化对  $f_{Fe-OC}$  影响也是如此, 虽然存在足够的 TOC 却受到  $Fe_R$  含量限制, 不能完全转化为 Fe-OC 得以保存。Dicen 等<sup>[4]</sup> 在菲律宾多地红树林沉积物研究中发现, 深达 1 m 的样品中  $Fe_R$  与 OC 的相互作用仍然活跃, 具有较高的 Fe-OC : Fe 摩尔比, 结合方式由共沉淀机制为主。这种现象与腊湖三角洲中<sup>[11]</sup> 情况相反, 其稳定地区的表层沉积物中 Fe-OC : Fe 摩尔比高达 22.9, 而在 40 cm 以下的深层次则逐渐降至 1 以下, 表明深层次 Fe-OC 的结合方式为吸附过程。这些研究结果可以看出铁氧化物的反应活性对于 OC 的保存情况也存在一定影响, 结晶度高或老化的铁氧化物可能并不能对 OC 起到较好的保存作用。

本研究中两地红树林沉积物中大约有 14.7% 的 TOC 与  $Fe_R$  结合被保存, 与我国长江口悬浮颗粒物及表层沉积物、美国腊湖三角洲新生区域的沉积物接近(表 2)。两地 Fe-OC 含量与  $Fe_R$  含量无明显差异, 但茅尾海沉积物 TOC 含量更高, 大风江入海口表层沉积物中  $f_{Fe-OC}$  值显著高于茅尾海( $p < 0.05$ )。虽然黏土与粉砂比例、Fe-OC 含量与  $Fe_R$  含量具有较强的正相关性, 但  $f_{Fe-OC}$  变化并不完全受这三者控制, 河口的氧化还原条件、水流的物理改造、颗粒有机质的沉降速率差异等对于保存过程也存在影响<sup>[15, 43-44]</sup>。

#### 4.2 $Fe_R$ 对不同来源有机碳的选择性保存

沉积物的 C/N 摩尔比与  $\delta^{13}C$  值可以反映沉积物中 OC 的来源。大风江入海口与茅尾海表层沉积物中 OC 来源存在差异, C/N 摩尔比与  $\delta^{13}C_{bulk}$  值具有良好的负相关关系( $p < 0.05$ )(图 11a), 茅尾海中的 C/N 摩尔比高于大风江入海口的表层沉积物 [(21.7 ± 4.28) 比 (12.0 ± 2.20)], 同时茅尾海  $\delta^{13}C_{bulk}$  值相较于大风江流域偏负 (-26.42‰ ± 0.39‰ 比 -25.30‰ ± 0.93‰), 表现出更多的陆源 OC 特征<sup>[16]</sup>(图 11b)。

Kristensen 等<sup>[49]</sup> 在研究中报道全球红树林沉积物中  $\delta^{13}C_{bulk}$  值一般低于 -25‰, 红树林凋落物 ( $\delta^{13}C \approx -27‰$  至 -29.4‰) 的输入对沉积物 OC 具有重要贡献, 高  $\delta^{13}C$  值部分则可能来自于浮游植物与底栖生物 ( $\delta^{13}C \approx -23‰$  至 -17‰) 的贡献。与  $\delta^{13}C_{bulk}$  值类似,  $\delta^{13}C_{non-Fe-OC}$  值与  $\delta^{13}C_{Fe-OC}$  值同样与盐度呈正相关关系 ( $p < 0.05$ ), 在大风江入海口表层沉积物中相较于茅

表 2 全球典型湿地类型铁氧化物与有机碳结合情况 ( 改自文献 [44] )  
Table 2 The combination of iron oxides with organic carbon in global typical wetland types [44]

站位	站位类型	pH值	占比/%	Fe <sup>3+</sup> /( $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ )	SOC/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	Fe-bound C/( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ )	f <sub>OC-Fe</sub> /%	Fe-OC : Fe摩尔比	参考文献
全球海洋	河口/海洋沉积物	-	-	-	-	-	21.5 ± 8.6	4.0 ± 2.8	Lalonde等 <sup>[7]</sup>
沃斯托克湖, 美国	河流沉积物(新生)	-	-	47.0 ± 23.1	6.2 ± 1.1	0.7 ± 0.6	8.1 ± 3.2	0.5 ± 0.2	Shields等 <sup>[11]</sup>
沃斯托克湖, 美国	河流沉积物(成熟)	-	-	83.5 ± 15.9	31.5 ± 5.2	7.1 ± 5.2	20.2 ± 3.8	5.0 ± 1.7	Shields等 <sup>[11]</sup>
沃斯托克湖, 美国	河流沉积物(老化)	-	-	97.6 ± 12.4	42.2 ± 18.5	8.5 ± 1.3	15.0 ± 4.3	4.9 ± 2.7	Shields等 <sup>[11]</sup>
东英吉利亚, 英国	泥碳地	6.2 ± 0.1	-	-	-	-	10.3 ± 2.2	-	Wen等 <sup>[45]</sup>
苏比克, 菲律宾	红树林湿地	-	-	-	11.0 ± 4.0	1.7 ± 0.6	15.0 ± 9.0	0.8 ± 0.5	Dicen等 <sup>[4]</sup>
奥布布, 菲律宾	红树林湿地	-	-	-	12.0 ± 2.0	1.4 ± 0.2	12.0 ± 2.0	14.6 ± 3.5	Dicen等 <sup>[4]</sup>
渤海, 中国	海岸沉积物	-	17.9 ± 5.4	44.5 ± 10.4	6.2 ± 2.0	0.8 ± 0.7	11.5 ± 8.3	1.6 ± 1.4	Wang等 <sup>[35]</sup>
南黄海, 中国	海岸沉积物	-	15.7 ± 7.2	38.0 ± 4.6	7.5 ± 3.5	0.8 ± 0.8	8.8 ± 7.7	1.7 ± 1.8	Ma等 <sup>[36]</sup>
东海, 中国	海岸沉积物	-	18.6 ± 7.1	41.9 ± 14.9	5.5 ± 2.0	0.7 ± 0.5	13.2 ± 8.9	1.5 ± 1.3	Ma等 <sup>[36]</sup>
长江口, 中国	海岸沉积物	-	24.3 ± 7.4	157.3 ± 39.3	5.4 ± 2.3	-	6.1 ± 2.1	0.2 ± 0.1	Zhao等 <sup>[10]</sup>
长江口, 中国	海洋沉积物	-	25.7 ± 17.1	54.6 ± 9.0	3.2 ± 1.6	-	9.4 ± 5.1	0.4 ± 0.3	Zhao等 <sup>[10]</sup>
长江口, 中国	河口沉积物	-	7.8 ± 7.2	102.9 ± 14.3	3.2 ± 2.2	-	11.3 ± 3.6	0.3 ± 0.2	Zhao等 <sup>[10]</sup>
神农架, 中国	泥碳地	5.1 ± 0.2	-	100.0 ± 96.4	161.1 ± 73.3	-	12.8 ± 4.6	-	Zhao等 <sup>[46]</sup>
三江平原, 中国	平原湿地(植被区)	6.5 ± 0.3	-	80.4 ± 1.8	44.2 ± 5.5	7.8 ± 0.3	17.8 ± 1.3	-	Duan等 <sup>[47]</sup>
三江平原, 中国	平原湿地(光滩)	6.8 ± 0.2	-	53.6 ± 21.4	41.6 ± 2.9	2.1 ± 1.1	5.7 ± 2.7	-	Duan等 <sup>[47]</sup>
青藏高原, 中国	高寒湿地	7.4 ± 0.4	-	30.4 ± 14.3	140.0 ± 15.0	-	8.6 ± 3.2	-	Wang等 <sup>[35]</sup>
闽江口, 中国	潮间湿地	7.1 ± 0.2	13.5 ± 5.5	105.4 ± 21.4	12.8 ± 2.7	3.0 ± 0.6	24.5 ± 6.0	11.0 ± 4.5	Bai等 <sup>[44]</sup>
茅尾海, 中国	红树林湿地	4.8 ± 0.9	17.4 ± 4.6	-	19.2 ± 1.2	1.7 ± 0.7	10.9 ± 5.6	0.7 ± 0.3	本研究
大风江入海口, 中国	红树林湿地	6.7 ± 0.9	21.4 ± 7.5	-	10.2 ± 0.5	1.6 ± 0.7	16.2 ± 5.0	0.6 ± 0.3	本研究

注:“-”表示无数据。

尾海偏正, 表明 OC 无论是否被 Fe<sub>R</sub> 保存, 都会因来源不同而改变  $\delta^{13}\text{C}$  值<sup>[11-12, 16, 50]</sup>。相较于  $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$  值, 沉积物在 DCB 处理后  $\delta^{13}\text{C}_{\text{non-Fe-OC}}$  值更低, 即 Fe-OC 拥有更正的  $\delta^{13}\text{C}$  值, 表明在本研究区域的 Fe<sub>R</sub> 更倾向于保存富 <sup>13</sup>C 的 OC 而形成分馏效应。DCB 处理前后样品的  $\delta^{13}\text{C}$  值差异 ( $\Delta\delta^{13}\text{C}$ ) 在不同环境的土壤(沉积物)中并不完全一致: 全球海洋沉积物<sup>[7]</sup>、南黄海<sup>[13-14]</sup>、森林土壤<sup>[13]</sup> 的样品在 DCB 处理后 <sup>13</sup>C 含量更低,  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正的 OC 被 Fe<sub>R</sub> 选择性保存; 红树林沉积物(深层次)<sup>[4]</sup>、三角洲沉积物<sup>[11]</sup>、长江口沉积物<sup>[12]</sup>、渤海沉积物<sup>[35]</sup> 中 Fe<sub>R</sub> 则更倾向于保存 <sup>13</sup>C 贫化的 OC。这一现象可解释为<sup>[51]</sup>: Fe<sub>R</sub> 在吸附过程中选择性保存富含芳香族的类木质素陆源 OC, 使得 Fe-OC 中 <sup>13</sup>C 贫化; Fe<sub>R</sub> 还原溶解则会稳定脂肪较多的 <sup>13</sup>C 富集的海源 OC, 选择性释放 <sup>13</sup>C 贫化的陆源 OC。不同环境中这两种机制往往同时发生且结果相反, 最终的保存情况反映在沉积

物 OC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值变化则是共同作用的结果<sup>[35-36]</sup>。菲律宾地区的红树林中绝大部分区域中陆源 OC 是主要的贡献者, 但在这些区域中 Fe<sub>R</sub> 对存在 <sup>13</sup>C 差异的 OC 选择性也存在差异<sup>[4]</sup>, 陆源输入较强的环境中 Fe<sub>R</sub> 也可能优先结合  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正的 OC。Salvadó等<sup>[16]</sup> 在欧亚北极大陆架的东西伯利亚海西部发现, 在这个海洋输入频繁的区域中 Fe<sub>R</sub> 选择性保存来自海洋浮游植物的新生的海源 OC, 结合方式同样为吸附。因此 OC 的输入类型也会影响具有 <sup>13</sup>C 差异的 OC 中各组分分馏情况, 本研究中表现为  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正的 OC 在 Fe-OC 中富集。

本研究中有机碳的表征结果体现了 Fe<sub>R</sub> 对芳香族 OC 的选择性保存, 但这部分芳香族 OC 可能并不来源于低  $\delta^{13}\text{C}$  值水平的陆源木质素及其衍生物, 也可能来自海源。热裂解结果中(图 7)发现具有更多陆源特征的茅尾海表层沉积物中芳香族 OC 占比反而

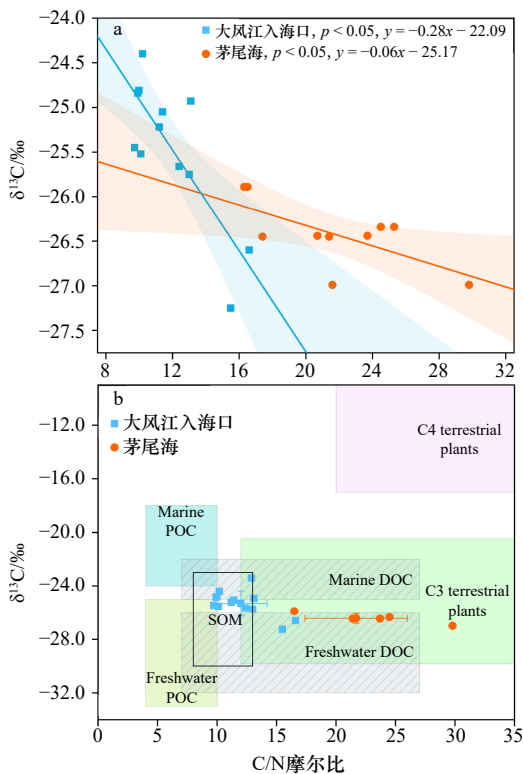


图 11 广西大风江与茅尾海红树林表层沉积物 C/N 摩尔比与  $\delta^{13}\text{C}$  值相关关系(a)与 C/N 摩尔比与  $\delta^{13}\text{C}$  值分布(b)(改自文献 [48])

Fig. 11 The correlation between C/N molar ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  values(a), and the distribution of C/N molar ratio and  $\delta^{13}\text{C}$  values(b) in surface sediments in the estuary of Dafeng River and Maowei Sea from Guangxi mangroves [48]

低于大风江入海口,且两地样品在 DCB 处理后剩余沉积物表现出更负的  $\delta^{13}\text{C}$  值水平。这部分芳香族 OC 在 Fe-OC 中占比较高,同时具有  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正的特征。Sun 等<sup>[51]</sup>发现受陆地影响更大的黄河口以及南黄海表层沉积物,其芳香族 OC 占比反而低于远岸的冲绳海槽。他们将这种现象归因为冲绳海槽地区拥有较强的海源 OC 输入 ( $70\% \pm 3.8\%$ ),芳香族 OC 的主要来源为海洋的芳香族氨基酸的降解。芳香族 OC 来源广泛,主要来源于植物、真菌与细菌,其中植物来源主要为木质素<sup>[52]</sup>。木质素在  $500^\circ\text{C}$  条件下,热裂解后的主要产物为苯酚类衍生物<sup>[23]</sup>,本研究热裂解结果中苯酚类衍生物在 10 个原始样品中平均占比为  $34.2\% \pm 5.82\%$ ,而在 DCB 处理后的样品中为  $35.5\% \pm 7.41\%$ ,两者并无明显差异 ( $p > 0.05$ )。因此,虽然本研究表层沉积物中的  $\text{Fe}_\text{R}$  对于芳香族 OC 具有选择性,但可能并不偏好与陆地植物来源的木质素与其衍生物进行结合,Fe-OC 的  $\delta^{13}\text{C}$  值相较于 TOC 是否更负由多种因素共同决定,而不仅仅依赖于对陆地植物来源的木质素的选择性保存。综上所述, $\text{Fe}_\text{R}$  对芳香

族 OC 的选择性保存与前文中  $^{13}\text{C}$  在 Fe-OC 中更加富集、 $\text{Fe}_\text{R}$  选择性保存  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正的 OC 并不矛盾。 $\text{Fe}_\text{R}$  对 OC 的选择性保存会因为 OC 的来源不同变得更为复杂<sup>[16]</sup>,经历不同氧化还原过程的陆源与海源 OC 最终都有可能被  $\text{Fe}_\text{R}$  保存<sup>[51]</sup>。

#### 4.3 $\text{Fe}_\text{R}$ 对不同组分有机碳的选择性保存

沉积物中 Fe-OC 形成过程中 OC 的分馏不止表现在  $\delta^{13}\text{C}$  值差异,也体现在组分差异。ATR-FTIR 结果表明(图 5、图 6 与图 A2),DCB 处理后沉积物中芳香族 OC 被选择性去除而脂肪族则得以保留。未经过 DCB 处理的样品在  $1636\text{ cm}^{-1}$  处存在芳香族 OC 的显著峰,DCB 处理后峰被明显削弱,证明了芳香族 OC 被部分清除。此外,未经过 DCB 处理的样品在  $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$  波数范围内的峰并不明显,处理后,被  $\text{Fe}_\text{R}$  选择性保存的芳香族 OC 释放,使脂肪族 OC 在剩余样品中存在更为明显<sup>[13]</sup>。同时, PY-GC/MS 结果显示表层沉积物中芳香族 OC 为主要成分,DCB 处理后芳香族 OC 占比普遍下降,同样表明  $\text{Fe}_\text{R}$  对于芳香族 OC 的选择性保存情况。这与 Shields 等<sup>[11]</sup>在腊湖三角洲的新生位点的沉积物中情况一致, $\text{Fe}_\text{R}$  在吸附过程中会选择性地与芳香族化合物结合。Adhikari 等<sup>[53]</sup>也在腐殖酸模拟实验中发现矿物在结合 OC 时更加倾向于与芳香碳进行结合。水铁矿与 OM 结合的模拟实验中同样发现,在低碳铁比下的吸附与共沉淀过程中,芳香族基团富集在形成的 Fe-OC 复合体上<sup>[54]</sup>。Riedel 等<sup>[55-56]</sup>在研究中发现陆地水进入地表和地下河口的海洋系统时,孔隙水中的芳香族 OC 在氧化还原界面被  $\text{Fe}_\text{R}$  选择性结合,产生稳定的固态 Fe-OC 复合物。因此,吸附过程中水体(包括间隙水)中的芳香族 OC 在含  $\text{Fe}_\text{R}$  沉积物上的富集可能是一种较为普遍的现象。

河口的复杂环境中存在不同来源与类别的 OC,在被  $\text{Fe}_\text{R}$  结合保存的过程中表现出空间异质性。Fe-OC 中陆源类腐殖质荧光组分与海源类蛋白荧光组分分别来源于 OM 降解的芳香族与脂肪族化合物和微生物代谢的氨基成分<sup>[21,57]</sup>。大风江入海口与茅尾海表层沉积物中 4 种荧光组分占比与 Fe-OC : Fe 摩尔比具有较强的相关性(图 12),Fe-OC : Fe 摩尔比越高则 C3 海源类蛋白荧光组分占比越高,而 C1、C2、C4 这 3 种陆源类腐殖质荧光组分占比越低。在水铁矿与红树林和盐沼的腐殖质模拟实验中也有类似的结果报道<sup>[19]</sup>,Fe-OC : Fe 摩尔比的增加使得与水铁矿结合的 OC 中海源类蛋白荧光组分占比增加。虽然大风江入海口的 Fe-OC : Fe 摩尔比 ( $0.61 \pm 0.27$ ) 与茅尾海

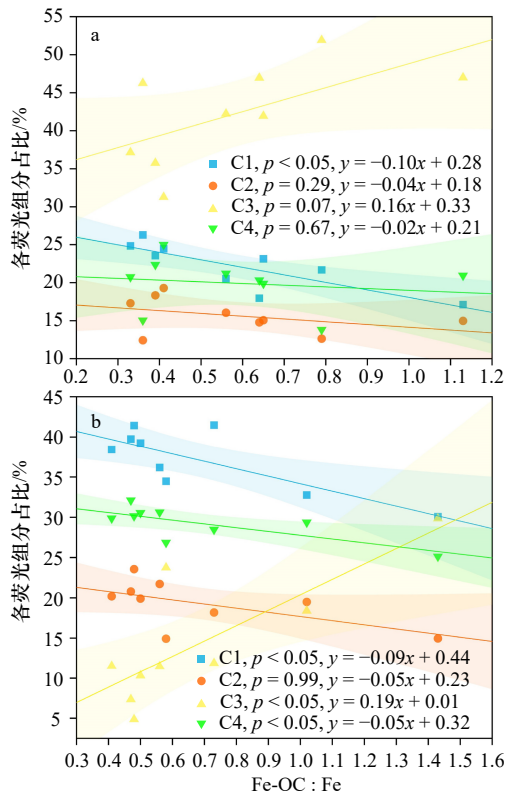


图 12 广西红树林表层沉积物中 Fe-OC 的荧光组分与 Fe-OC : Fe 摩尔比的相关关系

Fig. 12 The correlation between the fluorescent components of Fe-OC and the Fe-OC : Fe molar ratio in surface sediments from Guangxi mangroves

a. 大风江入海口, b. 茅尾海。阴影部分为 95% 置信带  
a. The estuary of Dafeng River, b. Maowei Sea. The shaded part is 95% confidence band

( $0.65 \pm 0.33$ ) 中近似 (图 2, 附表 A3、A4), 但是两地表层沉积物中 Fe-OC 的荧光组分占比差异十分明显 (附图 A3), 特别是 C3 海源类蛋白荧光组分, 在两地占比差异达到 26.1% (大风江入海口为  $40.5\% \pm 11.03\%$ , 茅尾海为  $14.4\% \pm 8.08\%$ ), C1、C2、C4 这 3 种陆源类腐殖质组分占比在大风江入海口表层沉积物中均低于茅尾海。因此 Fe-OC : Fe 摩尔比可能并不是唯一影响两地荧光占比的因素。

#### 参考文献:

- [1] Phang V X H, Chou L M, Friess D A. Ecosystem carbon stocks across a tropical intertidal habitat mosaic of mangrove forest, seagrass meadow, mudflat and sandbar[J]. *Earth Surface Processes and Landforms*, 2015, 40(10): 1387–1400.
- [2] Donato D C, Kauffman J B, Murdiyarso D, et al. Mangroves among the most carbon-rich forests in the tropics[J]. *Nature Geoscience*, 2011, 4(5): 293–297.
- [3] Sandilyan S, Kathiresan K. Mangrove conservation: a global perspective[J]. *Biodiversity and Conservation*, 2012, 21(14): 3523–3542.
- [4] 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.
- [5] Alongi D M. Carbon cycling and storage in mangrove forests[J]. *Annual Review of Marine Science*, 2014, 6(1): 195–219.
- [6] McLeod E, Chmura G L, Bouillon S, et al. A blueprint for blue carbon: toward an improved understanding of the role of vegetated coastal

C1–C4 的荧光组分占比与沉积物 C/N 摩尔比、 $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$  值也存在较强相关性 ( $p < 0.05$ )。模拟实验中<sup>[19]</sup>发现盐度 (离子强度) 对吸附过程中结合的 OC 荧光组分占比无显著影响, 同时前文提到大风江入海口 C/N 摩尔比远低于茅尾海 [ $(12.22 \pm 2.74)$  比  $(21.74 \pm 3.71)$ ],  $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$  值相较茅尾海更正 [ $(-25.30\% \pm 0.93\% \text{‰})$  比  $(-26.42\% \pm 0.39\% \text{‰})$ ], 因此 OC 的来源可能会影响 Fe-OC 的荧光组分占比。大风江入海口表层沉积物中 C/N 摩尔比较低与  $\delta^{13}\text{C}_{\text{bulk}}$  值偏正表示陆源 OC 输入程度较低而海源 OC 输入较高<sup>[7]</sup>, 使 C3 类蛋白荧光组分占比明显高于茅尾海。Yamashita 和 Tanoue<sup>[57]</sup> 认为类蛋白荧光组分在海水中无处不在, 在陆源腐殖质输入减弱的情况下, OC 中类蛋白荧光组分占比上升。相较于类蛋白荧光组分, 类腐殖质荧光组分更容易被光降解<sup>[30]</sup>, 陆源腐殖质汇入海洋的过程中也可能发生类似的机制, 也部分解释了前文中提到的  $\text{Fe}_R$  对于  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正的 OC 组分具有选择性, 这是因为类蛋白荧光组分占比更高, 导致沉积物 OC 中的 O 与 N 相对含量更高且更容易被保存<sup>[7, 13]</sup>。

## 5 结论

广西红树林表层沉积物中  $\text{Fe}_R$  主要通过吸附机制对 OC 进行保存, TOC、 $\text{Fe}_R$  与 Fe-OC 一般集中分布在粒度较小的沉积物组分中。大风江入海口与茅尾海红树林表层沉积物的 TOC、Fe-OC 含量水平低于多种滨海湿地中较为稳定或深层次的沉积物, 而与碎屑堆积率较高的红树林表层沉积物接近。铁氧化物主要以  $\text{Fe}^{3+}$  形式存在, 占比为 87.42%。 $\text{Fe}_R$  会选择性保存  $\delta^{13}\text{C}$  值偏正的 OC 和芳香族 OC, 在吸附条件下  $\text{Fe}_R$  含量与 Fe-OC 含量高度正相关。表层沉积物中 Fe-OC : Fe 摩尔比上升时, 类蛋白荧光组分占比增加。本研究有助于进一步提升红树林表层沉积物中  $\text{Fe}_R$  对 OC 保存机制的认识, 同时为红树林系统中 OC 的保存提供了更多视角。

- habitats in sequestering CO<sub>2</sub>[J]. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 2011, 9(10): 552–560.
- [7] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483(7388): 198–200.
- [8] Chen Chunmei C, Hall S J, Coward E, et al. Iron-mediated organic matter decomposition in humid soils can counteract protection[J]. *Nature Communications*, 2020, 11(1): 2255.
- [9] Kida M, Fujitake N. Organic carbon stabilization mechanisms in mangrove soils: a review[J]. *Forests*, 2020, 11(9): 981.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] Zhao Bin, Yao Peng, 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.
- [13] Zhao Qian, Poulson S R, Obrist D, et al. Iron-bound organic carbon in forest soils: quantification and characterization[J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(16): 4777–4788.
- [14] 但新球, 廖宝文, 吴照柏, 等. 中国红树林湿地资源、保护现状和主要威胁 [J]. 生态环境学报, 2016, 25(7): 1237–1243  
Dan Xinqiu, Liao Baowen, Wu Zhaobai, et al. Resources, conservation status and main threats of mangrove wetlands in China[J]. *Ecology and Environment Sciences*, 2016, 25(7): 1237–1243
- [15] Zhao Bo, Jia Yunlong, Wu Shengjie, et al. Preservation of soil organic carbon in coastal wetlands promoted by glomalin–iron–organic carbon ternary system[J]. *Limnology and Oceanography*, 2022, 67(S2): S180–S192.
- [16] Salvadó J A, Tesi T, Andersson A, et al. Organic carbon remobilized from thawing permafrost is resequenced by reactive iron on the Eurasian Arctic Shelf[J]. *Geophysical Research Letters*, 2015, 42(19): 8122–8130.
- [17] Jing Xia, Zhang Fenfen, Wu Ying. Iron speciation in sediment cores near the Jiulong Methane Reef and its implication[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2019, 224: 253–259.
- [18] Hu Yu, Feng Dong, Chen Linying, et al. Using iron speciation in authigenic carbonates from hydrocarbon seeps to trace variable redox conditions[J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2015, 67: 111–119.
- [19] Wei Jine, Zhang Fenfen, He Tangrong, et al. Selective associations of organic matter components with ferrihydrite: implications for Fe-organic matter preservation in tidal flat wetlands[J]. *Geoderma*, 2023, 437: 116574.
- [20] De Junet A, Basile-Doelsch I, Borschneck D, et al. Characterisation of organic matter from organo-mineral complexes in an Andosol from Reunion Island[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 99: 92–100.
- [21] Singh S, D'Sa E J, Swenson E M. Chromophoric dissolved organic matter (CDOM) variability in Barataria Basin using excitation–emission matrix (EEM) fluorescence and parallel factor analysis (PARAFAC)[J]. *Science of the Total Environment*, 2010, 408(16): 3211–3222.
- [22] McKnight D M, Boyer E W, Westerhoff P K, et al. Spectrofluorometric characterization of dissolved organic matter for indication of precursor organic material and aromaticity[J]. *Limnology and Oceanography*, 2001, 46(1): 38–48.
- [23] Huguet A, Vacher L, Relexans S, et al. Properties of fluorescent dissolved organic matter in the Gironde Estuary[J]. *Organic Geochemistry*, 2009, 40(6): 706–719.
- [24] Stedmon C A, Bro R. Characterizing dissolved organic matter fluorescence with parallel factor analysis: a tutorial: fluorescence-PARAFAC analysis of DOM[J]. *Limnology and Oceanography: Methods*, 2008, 6(11): 572–579.
- [25] Murphy K R, Stedmon C A, Wenig P, et al. OpenFluor— an online spectral library of auto-fluorescence by organic compounds in the environment[J]. *Analytical Anal. Methods*, 2014, 6(3): 658–661.
- [26] Zheng Guodong, Fu Bihong, Takahashi Y, et al. Chemical speciation of redox sensitive elements during hydrocarbon leaching in the Junggar Basin, Northwest China[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2010, 39(6): 713–723.
- [27] Dyar M D, Agresti D G, Schaefer M W, et al. Mössbauer spectroscopy of earth and planetary materials[J]. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 2006, 34(1): 83–125.
- [28] Reeves J B. Mid-infrared spectral interpretation of soils: is it practical or accurate?[J]. *Geoderma*, 2012, 189–190: 508–513.
- [29] Parikh S J, Goyne K W, Margenot A J, et al. Soil chemical insights provided through vibrational spectroscopy[GJ]// *Advances in Agronomy*. Elsevier, 2014, 126: 1–148.
- [30] Zhuang Wan-E, Chen Wei, Yang Liyang. Effects of photodegradation on the optical indices of chromophoric dissolved organic matter from typical sources[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(21): 14268.
- [31] Søndergaard M, Stedmon C A, Borch N H. Fate of terrigenous dissolved organic matter (DOM) in estuaries: aggregation and bioavailability[J]. *Ophelia*, 2003, 57(3): 161–176.
- [32] Yao Yuan, Li Yunzhen, Guo Xujing, et al. Changes and characteristics of dissolved organic matter in a constructed wetland system using fluorescence spectroscopy[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2016, 23(12): 12237–12245.
- [33] Catalá T S, Reche I, Fuentes-Lema A, et al. Turnover time of fluorescent dissolved organic matter in the dark global ocean[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 5986.

- [34] Yamashita Y, Scinto L J, Maie N, et al. Dissolved organic matter characteristics across a subtropical wetland's landscape: application of optical properties in the assessment of environmental dynamics[J]. *Ecosystems*, 2010, 13(7): 1006–1019.
- [35] Wang Di, Zhu Maoxu, Yang Guipeng, 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.
- [36] Ma Weiwei, Zhu Maoxu, Yang Guipeng, 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.
- [37] 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.
- [38] Chen Chunmei, Kukkadapu R, Sparks D L. Influence of coprecipitated organic matter on  $\text{Fe}^{2+}_{(\text{aq})}$ -catalyzed transformation of ferrihydrite: implications for carbon dynamics[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(18): 10927–10936.
- [39] Sodano M, Lerda C, Nisticò R, et al. Dissolved organic carbon retention by coprecipitation during the oxidation of ferrous iron[J]. *Geoderma*, 2017, 307: 19–29.
- [40] Li Chao, Yang Shouye, Lian Ergang, 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.
- [41] 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.
- [42] 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.
- [43] Longman J, Gernon T M, Palmer M R, et al. Tephra deposition and bonding with reactive oxides enhances burial of organic carbon in the Bering Sea[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2021, 35(11): e2021GB007140.
- [44] Bai Jing, Luo Min, Yang Yang, et al. Iron-bound carbon increases along a freshwater–oligohaline gradient in a subtropical tidal wetland[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2021, 154: 108128.
- [45] Wen Yuan, Zang Huadong, Ma Qingxu, et al. Is the ‘enzyme latch’ or ‘iron gate’ the key to protecting soil organic carbon in peatlands?[J]. *Geoderma*, 2019, 349: 107–113.
- [46] Zhao Yunpeng, Xiang Wu, Ma Ming, et al. The role of laccase in stabilization of soil organic matter by iron in various plant-dominated peatlands: degradation or sequestration?[J]. *Plant and Soil*, 2019, 443: 575–590.
- [47] Duan Xun, Yu Xiaofei, Li Zhe, et al. Iron-bound organic carbon is conserved in the rhizosphere soil of freshwater wetlands[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2020, 149: 107949.
- [48] Schwestermann T, Eglinton T I, Haghypour N, et al. Event-dominated transport, provenance, and burial of organic carbon in the Japan Trench[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2021, 563: 116870.
- [49] Kristensen E, Bouillon S, Dittmar T, et al. Organic carbon dynamics in mangrove ecosystems: a review[J]. *Aquatic Botany*, 2008, 89(2): 201–219.
- [50] Zhao Bin, Yao Peng, Bianchi T S, et al. The remineralization of sedimentary organic carbon in different sedimentary regimes of the Yellow and East China Seas[J]. *Chemical Geology*, 2018, 495: 104–117.
- [51] Sun Changhong, Zhu Maoxu, Ma Weiwei, 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.
- [52] 刘良叙, 李朝风, 王嘉伟, 等. 芳香类天然产物的合成生物学研究进展 [J]. *生物工程学报*, 2021, 37(6): 2010–2025.  
Liu Liangxu, Li Chaofeng, Wang Jiawei, et al. Synthetic biology for the synthesis of aromatic natural products: a review[J]. *Chinese Journal of Biotechnology*, 2021, 37(6): 2010–2025.
- [53] Adhikari D, Yang Yu. Selective stabilization of aliphatic organic carbon by iron oxide[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 11214.
- [54] Chen Chunmei, Dynes J J, Wang Jian, et al. Properties of Fe–organic matter associations via coprecipitation versus adsorption[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(23): 13751–13759.
- [55] 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.
- [56] Riedel T, Biester H, Dittmar T. Molecular fractionation of dissolved organic matter with metal salts[J]. *Environmental Science & Technology*, 2012, 46(8): 4419–4426.
- [57] Yamashita Y, Tanoue E. Chemical characterization of protein-like fluorophores in DOM in relation to aromatic amino acids[J]. *Marine Chemistry*, 2003, 82(3–4): 255–271.

## 附录

表 A1 大风江入海口红树林表层沉积物主要理化参数

Table A1 Main physicochemical parameters of the surface sediments in the mangrove in the estuary of Dafeng River

样品编号	pH值	电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )	盐度	TN含量/%	TOC含量/%	黏土占比/%	粉砂占比/%	砂占比/%	C/N摩尔比
DF-1-A	6.18	8.44	6.90	0.14	1.55	27.68	48.79	23.55	12.9
DF-2-A	8.18	2.95	14.3	0.08	0.77	18.98	33.80	47.23	11.2
DF-3-A	6.64	4.47	4.37	0.08	0.90	17.49	27.63	54.89	13.1
DF-3-B	5.73	3.55	17.1	0.12	1.59	18.93	32.97	48.11	15.5
DF-3-C	6.37	3.57	19.3	0.08	1.14	13.62	25.08	61.31	16.6
DF-4-A	6.59	4.51	14.7	0.07	0.61	19.92	30.25	49.85	10.2
DF-4-B	6.38	3.60	21.3	0.05	0.53	10.11	18.52	71.37	12.4
DF-4-C	6.97	4.41	23.4	0.08	0.89	20.94	35.67	40.84	13.0
DF-5-A	5.92	7.02	3.08	0.12	1.02	27.48	51.57	12.52	9.92
DF-5-B	6.53	8.72	5.55	0.12	1.00	26.68	38.98	34.35	9.72
DF-5-C	6.11	5.56	6.70	0.06	0.52	19.04	29.31	51.65	10.1
DF-6-A	7.55	9.28	22.3	0.16	1.37	28.64	54.85	16.52	9.99
DF-6-B	7.64	8.80	20.7	0.15	1.46	28.59	53.20	18.21	11.4
平均±SD	6.67±0.85	5.76±3.18	13.8±7.38	0.10±0.04	1.02±0.46	21.39±7.49	36.26±12.06	42.35±18.98	12.0±2.20

表 A2 茅尾海红树林表层沉积物主要理化参数

Table A2 Main physicochemical parameters of the surface sediments in the mangrove of Maowei Sea

样品编号	pH值	电导率/(mS·cm <sup>-1</sup> )	盐度	TN含量/%	TOC含量/%	黏土占比/%	粉砂占比/%	砂占比/%	C/N摩尔比
MW-1-A	5.31	2.95	3.65	0.23	4.26	17.76	28.14	54.11	21.6
MW-1-B	4.40	2.14	3.65	0.06	1.53	13.19	23.95	62.87	29.8
MW-2-A	2.88	2.23	3.01	0.04	0.56	20.65	35.24	44.12	16.3
MW-2-B	3.90	1.31	3.01	0.06	0.85	8.11	13.05	78.84	16.5
MW-3-A	5.26	1.43	3.07	0.11	1.64	14.34	23.46	62.20	17.4
MW-3-B	4.74	1.22	3.07	0.06	1.10	19.37	34.16	46.48	21.4
MW-4-A	5.24	3.93	11.4	0.17	3.68	19.49	38.47	42.04	25.3
MW-4-B	6.31	3.53	11.4	0.08	1.68	16.92	29.62	53.45	24.5
MW-5-A	5.16	4.00	20.6	0.07	1.24	19.21	41.37	39.42	20.7
MW-5-B	5.24	5.34	20.6	0.13	2.64	24.55	50.85	24.61	23.7
平均±SD	4.84±0.94	2.81±1.38	8.35±7.27	0.10±0.06	1.92±1.23	17.36±4.56	31.83±10.63	50.81±15.04	21.7±4.30

表 A3 大风江入海口红树林表层沉积物的 Fe<sub>R</sub>、Fe-OC、δ<sup>13</sup>C 等参数Table A3 Parameters such as Fe<sub>R</sub>, Fe-OC, δ<sup>13</sup>C of the surface sediments of mangrove in the estuary of Dafeng River

样品编号	Fe <sub>R</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	Fe-OC含量/%	Fe-OC : Fe摩尔比	f <sub>Fe-OC</sub> /%	δ <sup>13</sup> C <sub>bulk</sub> /‰	δ <sup>13</sup> C <sub>non-FeOC</sub> /‰	δ <sup>13</sup> C <sub>Fe-OC</sub> /‰	Δδ <sup>13</sup> C/‰
DF-1-A	21.6	0.17	0.36	10.7	-23.41	-24.10	-16.36	7.74
DF-2-A	17.9	0.12	0.33	15.9	-25.22	-25.68	-22.47	3.21

续表 A3

样品编号	Fe <sub>R</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	Fe-OC含量/%	Fe-OC : Fe摩尔比	f <sub>Fe-OC</sub> /%	δ <sup>13</sup> C <sub>bulk</sub> /‰	δ <sup>13</sup> C <sub>non-FeOC</sub> /‰	δ <sup>13</sup> C <sub>Fe-OC</sub> /‰	Δδ <sup>13</sup> C/‰
DF-3-A	9.05	0.11	0.56	12.4	-24.93	-25.30	-17.70	7.60
DF-3-B	12.6	0.27	0.98	16.9	-27.25	-27.73	-24.88	2.85
DF-3-C	11.2	0.15	0.61	12.9	-26.60	-27.13	-21.25	5.88
DF-4-A	12.8	0.12	0.39	17.6	-24.40	-24.91	-20.68	4.24
DF-4-B	5.47	0.07	0.64	13.6	-25.66	-26.26	-22.80	3.45
DF-4-C	11.2	0.14	0.59	16.6	-25.75	-26.13	-24.09	2.05
DF-5-A	16.3	0.15	0.41	17.4	-24.84	-25.16	-22.41	2.75
DF-5-B	9.86	0.22	1.13	24.0	-25.45	-25.97	-22.40	3.57
DF-5-C	9.77	0.11	0.55	21.2	-25.52	-25.76	-24.68	1.08
DF-6-A	14.8	0.21	0.65	15.1	-24.81	-24.48	-26.07	-1.59
DF-6-B	13.6	0.23	0.79	16.6	-25.05	-24.52	-27.46	-2.94
平均 ± SD	12.8 ± 4.19	0.16 ± 0.07	0.61 ± 0.27	16.2 ± 3.58	-25.30 ± 0.93	-25.63 ± 1.03	-22.56 ± 3.05	3.07 ± 3.03

表 A4 茅尾海红树林表层沉积物的 Fe<sub>R</sub>、Fe-OC、δ<sup>13</sup>C 等参数Table A4 Parameters such as Fe<sub>R</sub>, Fe-OC, δ<sup>13</sup>C of the surface sediments of mangrove in Maowei Sea

样品编号	Fe <sub>R</sub> /(mg·g <sup>-1</sup> )	Fe-OC含量/%	Fe-OC : Fe摩尔比	f <sub>Fe-OC</sub> /%	δ <sup>13</sup> C <sub>bulk</sub> /‰	δ <sup>13</sup> C <sub>non-FeOC</sub> /‰	δ <sup>13</sup> C <sub>Fe-OC</sub> /‰	Δδ <sup>13</sup> C/‰
MW-1-A	10.5	0.16	0.73	3.87	-	-	-	-
MW-1-B	6.77	0.06	0.41	3.92	-26.99	-27.41	-25.66	1.75
MW-2-A	5.35	0.07	0.58	12.0	-	-	-	-
MW-2-B	5.73	0.18	1.43	20.8	-25.89	-26.60	-23.23	3.37
MW-3-A	16.7	0.18	0.50	11.0	-	-	-	-
MW-3-B	14.9	0.15	0.47	13.7	-26.45	-26.75	-24.57	2.18
MW-4-A	15.1	0.18	0.56	4.95	-	-	-	-
MW-4-B	13.0	0.29	1.02	16.9	-26.34	-26.79	-24.11	2.68
MW-5-A	22.4	0.16	0.33	12.8	-	-	-	-
MW-5-B	23.1	0.24	0.48	9.01	-26.44	-26.38	-27.04	-0.65
平均 ± SD	13.4 ± 6.39	0.17 ± 0.07	0.65 ± 0.33	10.9 ± 5.62	-26.42 ± 0.37	-26.78 ± 0.36	-24.92 ± 1.39	1.87 ± 1.44

注：“-”表示无数据。

表 A5 大风江入海口与茅尾海表层沉积物中铁化合物的穆斯堡尔谱参数

Table A5 Mössbauer spectral parameters of iron compounds in surface sediments in the estuary of Dafeng River and Mawei Sea

样品编号	铁的化学态	相对占比/%	IS/(mm·s <sup>-1</sup> )	QS/(mm·s <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
DF-1-A	para-Fe <sup>2+</sup>	16.20	1.099 ± 0.018	2.922 ± 0.034	0.193
	para-Fe <sup>3+</sup>	83.80	0.368 ± 0.003	0.642 ± 0.005	
DF-2-A	para-Fe <sup>2+</sup>	13.85	1.085 ± 0.020	2.809 ± 0.040	0.161
	para-Fe <sup>3+</sup>	86.15	0.368 ± 0.003	0.621 ± 0.004	
DF-3-A	para-Fe <sup>2+</sup>	13.53	1.109 ± 0.020	2.625 ± 0.039	0.156
	para-Fe <sup>3+</sup>	86.47	0.350 ± 0.002	0.627 ± 0.003	
DF-3-B	para-Fe <sup>2+</sup>	13.19	1.062 ± 0.022	2.534 ± 0.044	0.152
	para-Fe <sup>3+</sup>	86.81	0.358 ± 0.003	0.625 ± 0.005	

续表 A5

样品编号	铁的化学态	相对占比/%	IS/(mm·s <sup>-1</sup> )	QS/(mm·s <sup>-1</sup> )	Fe <sup>2+</sup> /Fe <sup>3+</sup>
DF-3-C	para-Fe <sup>2+</sup>	16.98	1.045 ± 0.036	2.498 ± 0.071	0.205
	para-Fe <sup>3+</sup>	83.02	0.354 ± 0.005	0.591 ± 0.009	
DF-4-A	para-Fe <sup>2+</sup>	12.73	1.270 ± 0.015	2.242 ± 0.031	0.146
	para-Fe <sup>3+</sup>	87.27	0.337 ± 0.003	0.682 ± 0.006	
DF-4-B	para-Fe <sup>2+</sup>	14.67	1.066 ± 0.034	2.634 ± 0.068	0.172
	para-Fe <sup>3+</sup>	85.33	0.354 ± 0.004	0.628 ± 0.007	
DF-4-C	para-Fe <sup>2+</sup>	14.93	1.081 ± 0.007	2.632 ± 0.013	0.176
	para-Fe <sup>3+</sup>	85.07	0.356 ± 0.001	0.633 ± 0.002	
DF-5-A	para-Fe <sup>2+</sup>	17.08	1.066 ± 0.027	2.695 ± 0.054	0.206
	para-Fe <sup>3+</sup>	82.92	0.363 ± 0.004	0.606 ± 0.007	
DF-5-B	para-Fe <sup>2+</sup>	10.39	1.253 ± 0.016	2.228 ± 0.032	0.116
	para-Fe <sup>3+</sup>	89.61	0.332 ± 0.003	0.677 ± 0.006	
DF-5-C	para-Fe <sup>2+</sup>	20.62	1.241 ± 0.030	2.218 ± 0.060	0.260
	para-Fe <sup>3+</sup>	79.38	0.336 ± 0.005	0.653 ± 0.011	
DF-6-A	para-Fe <sup>2+</sup>	12.86	1.264 ± 0.008	2.259 ± 0.016	0.148
	para-Fe <sup>3+</sup>	87.14	0.326 ± 0.003	0.704 ± 0.005	
DF-6-B	para-Fe <sup>2+</sup>	10.28	1.291 ± 0.009	2.291 ± 0.018	0.115
	para-Fe <sup>3+</sup>	89.72	0.334 ± 0.003	0.690 ± 0.005	
MW-1-A	para-Fe <sup>2+</sup>	8.44	1.293 ± 0.022	2.282 ± 0.045	0.092
	para-Fe <sup>3+</sup>	91.56	0.348 ± 0.004	0.671 ± 0.007	
MW-3-A	para-Fe <sup>2+</sup>	0.00	未检测到	未检测到	0.000
	para-Fe <sup>3+</sup>	100.00	0.356 ± 0.004	0.869 ± 0.006	
MW-4-A	para-Fe <sup>2+</sup>	9.17	1.055 ± 0.016	2.647 ± 0.033	0.101
	para-Fe <sup>3+</sup>	90.83	0.368 ± 0.002	0.642 ± 0.003	
MW-5-A	para-Fe <sup>2+</sup>	9.02	1.093 ± 0.038	2.792 ± 0.075	0.099
	para-Fe <sup>3+</sup>	90.98	0.350 ± 0.003	0.645 ± 0.005	

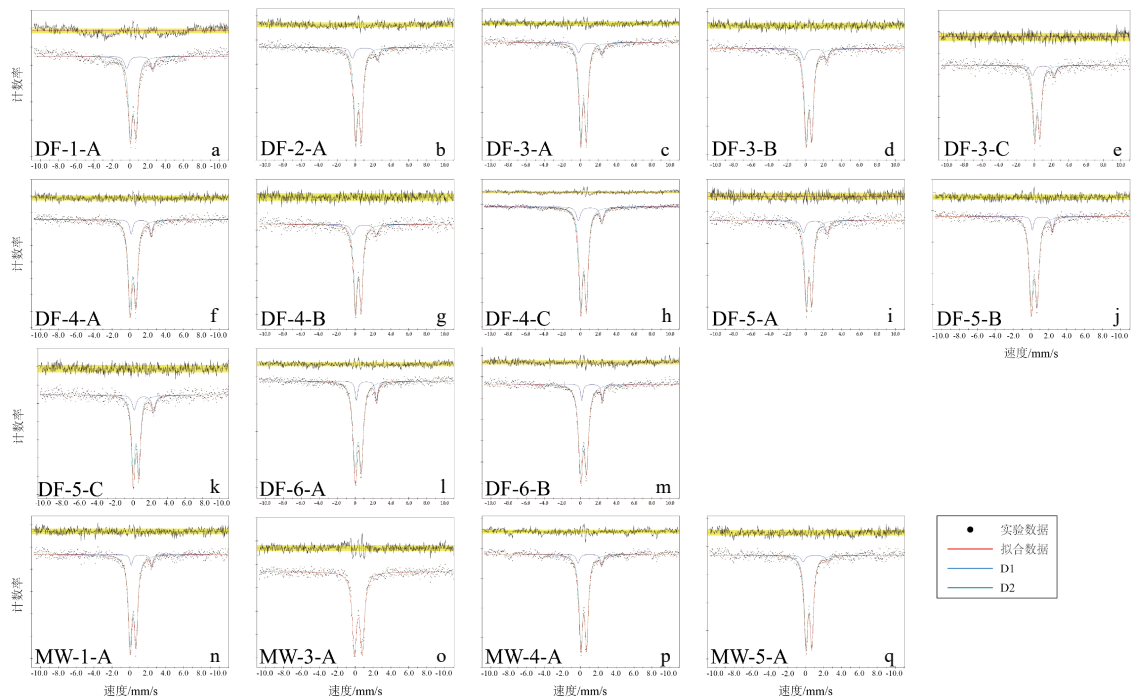


图 A1 茅尾海与大凤江入海口表层沉积物穆斯堡尔谱

Fig. A1 Mössbauer spectra of surface sediments in the Maowei Sea and the Dafeng River estuary

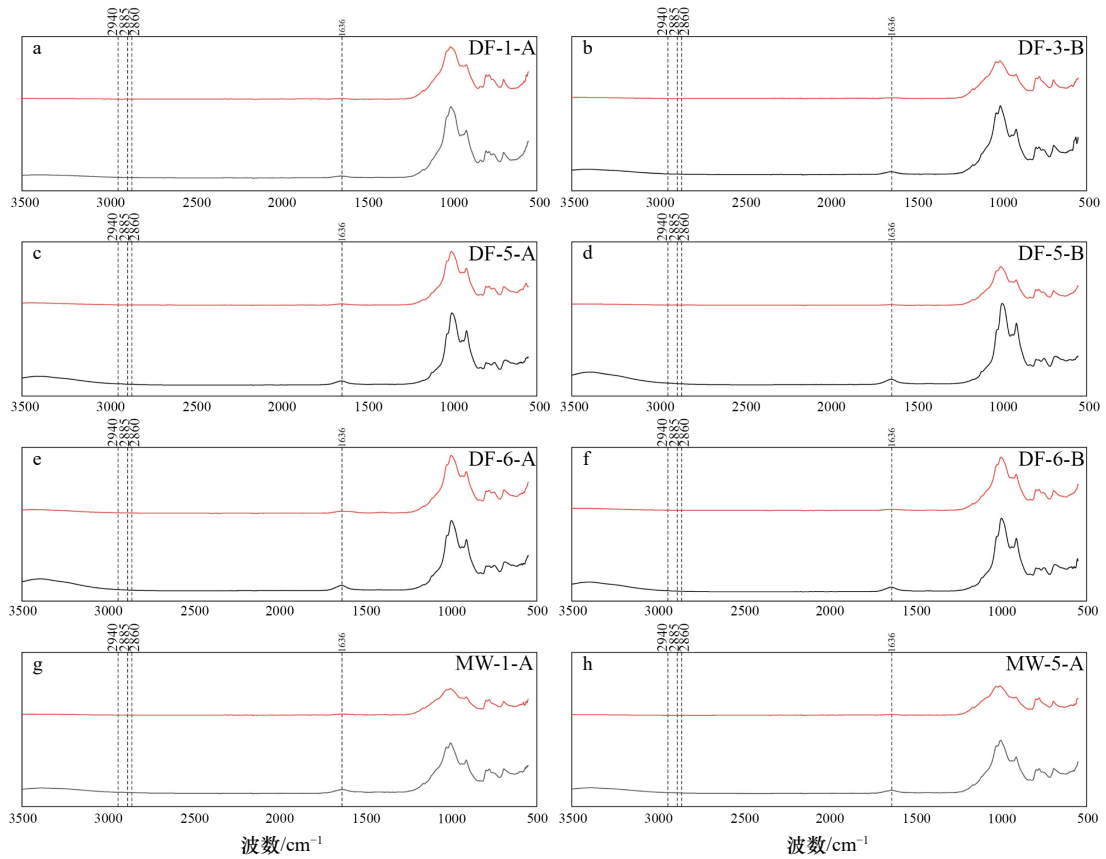


图 A2 广西红树林表层沉积物在 DCB 处理前后 3 500~500 cm<sup>-1</sup> 范围内衰减全反射-傅里叶变换红外光谱差异 (ATR-FTIR)

Fig. A2 Variations in attenuated total reflectance-Fourier transform infrared (ATR-FTIR) spectra in the 3 500~500 cm<sup>-1</sup> range for surface sediments from Guangxi mangroves, before and after DCB treatment.

红线为原始样品, 黑线为 DCB 处理后样品。所有光谱均经过背景校正

The red line represents the original sample, while the black line represents the sample after DCB treatment. All spectra are background-corrected

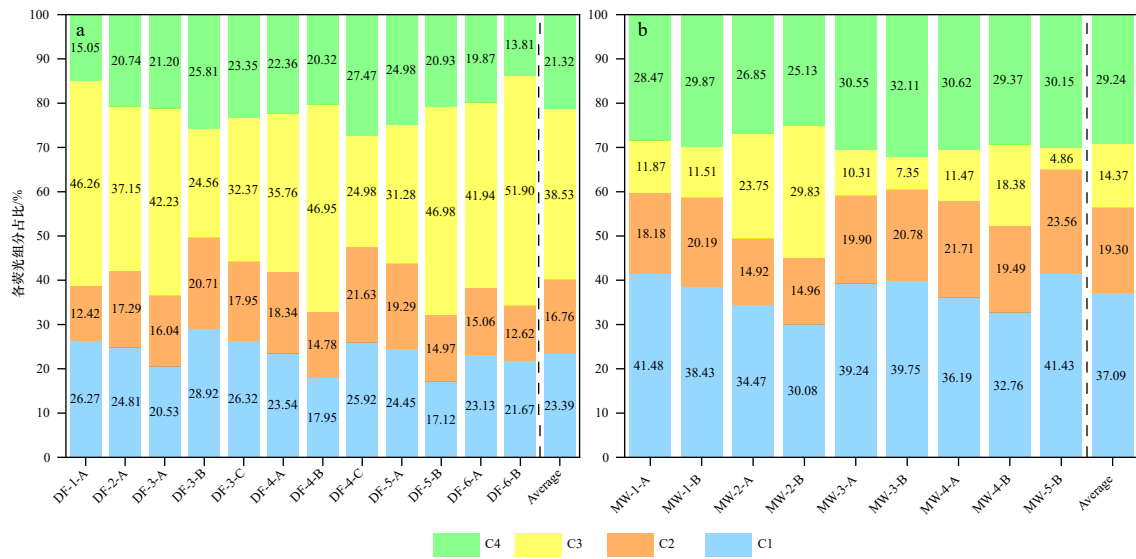


图 A3 大风江入海口 (a) 与茅尾海 (b) 表层沉积物中 Fe-OC 的荧光组分差异

Fig. A3 Differences in the fluorescence composition of Fe-OC in the surface sediments in the estuary of Dafeng River (a) and Maowei Sea (b)

## The preservation of organic carbon by active iron oxides in surface sediments from Guangxi mangroves

Xiang Zhiyuan, Zhang Fenfen, Wei Jine, Du Jinzhou

(State Key Laboratory of Estuarine and Coastal Research, East China Normal University, Shanghai 200241, China)

**Abstract:** Iron oxides play a significant role in the global soil (sediment) organic carbon (OC) storage. Mangrove wetlands, receiving both terrestrial and marine inputs, provide a unique habitat for the preservation of organic carbon by reactive iron oxides ( $\text{Fe}_r$ ). However, the impact of  $\text{Fe}_r$  in the surface sediments of mangroves on the preservation process of OC, as well as the selectivity of  $\text{Fe}_r$  towards different OC components, is still unclear. The surface sediments in the present work was collected in the natural mangrove areas around the estuaries of the Dafeng River and Maowei Sea in Guangxi, which are highly influenced by tides and rivers. The research was focused on the changes in the content and composition of iron-bound organic carbon (Fe-OC) in sediments. The results indicated that the average content of Fe-OC in surface sediments in the estuaries of Dafeng River and Maowei Sea was  $0.16\% \pm 0.07\%$  and  $0.17\% \pm 0.07\%$ , respectively. These values represented  $16.2 \pm 5.04\%$  and  $10.9 \pm 5.63\%$  of the total organic carbon (TOC) content in the respective sediments, which were primarily preserved through adsorption. Furthermore, the preservation of OC by  $\text{Fe}_r$  was influenced by the sediment particle size, the content and form of  $\text{Fe}_r$ , and the source and composition of TOC. TOC,  $\text{Fe}_r$  and Fe-OC were mainly distributed in the smaller grain size sediment fractions. The predominant form of iron in surface sediments was  $\text{Fe}^{3+}$ , accounting for 87.42% of the total iron, and was relatively higher in high salinity sediments.  $\text{Fe}_r$  selectively preserved OC with higher  $\delta^{13}\text{C}$  (stable carbon isotope natural abundance) and aromatic OC. Compared with the Maowei Sea, the proportion of protein-like fluorescent components in Fe-OC of surface sediments from the Dafeng River estuary was higher and the proportion of protein-like fluorescent components increased as the molar ratio of Fe-OC : Fe increased. This study helps to clarify the selective preservation mechanism of OC by  $\text{Fe}_r$  in mangrove surface sediments in Guangxi, and deepen our understanding of the preservation process of OC in land-sea interface sediments.

**Key words:** mangroves; sediments; iron-bound organic carbon; stable carbon isotope