

肖丽, 王迪, 马伟伟, 等. 长江河口及邻近海域表层沉积物中铁溶解和磷释放活性的动力学表征[J]. 海洋学报, 2019, 41(12): 1–13, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2019.12.001

Xiao Li, Wang Di, Ma Weiwei, et al. Kinetic characterization of reactivity of iron dissolution and phosphorus release in surface sediments of the Changjiang (Yangtze) River Estuary and the adjacent East China Sea[J]. Haiyang Xuebao, 2019, 41(12): 1–13, doi:10.3969/j.issn.0253-4193.2019.12.001

长江河口及邻近海域表层沉积物中铁溶解和磷释放活性的动力学表征

肖丽¹, 王迪¹, 马伟伟¹, 李文君¹, 李铁¹, 朱茂旭^{*}

(1. 中国海洋大学 化学化工学院, 山东 青岛 266100)

摘要: 运用溶解动力学实验及活性连续体模型表征了长江河口至东海邻近海域表层沉积物中铁(Fe)和磷(P)的活性。通过动力学数据拟合得到了活性组分的理论含量 m_0 和表观速率常数 k 。结果表明, Fe(II) 普遍存在于表层沉积物中, 这应是高活性有机络合态 Fe(III) 絮凝/沉淀到沉积物中后快速还原的结果。沉积物中黏土及总有机碳(TOC)含量对 Fe(II) 的 m_0 及其 k 值起重要控制作用。从长江河口至邻近海域沉积物中 Fe(II) 均以 FeCO₃ 形态为主, FeCO₃ 的溶解及与之相结合磷(主要为交换态 P 和自生 P)的释放导致 Fe(II) 和 P 具有相似的溶解动力学特征。与吸附于 Fe(II) 矿物相的 P 相比, 与 Fe(II) 矿物相共沉淀的 P 的 m_0 较高, 但 k 较低。与 TOC 含量较低的粗粒沉积物中的 Fe(III) 相比, TOC 含量较高的细粒沉积物中 Fe(III) 的 m_0 值较小, 但 k 值较大。以上特征是 Fe 不同的氧化还原过程导致的。Fe(III) 氧化物的含量 (m_0) 和活性 (k) 总体上控制着与之相结合 P 的含量 (m_0) 及溶解活性 (k)。虽然传统活性 Fe 形态分析未能揭示出长江河口沉积物中活性 Fe 的富集作用, 但溶解动力学表征结果表明, Fe 的絮凝/沉淀导致河口沉积物中活性 Fe 的明显富集, 且该过程主要发生在盐度明显增加的低盐度河口区。

关键词: 铁; 磷; 活性; 溶解动力学; 絮凝; 沉淀; 长江河口; 东海

中图分类号: P714^{+.4}

文献标志码: A

文章编号: 0253-4193(2019)12-0001-13

1 引言

河口区是陆地到海洋物质传输的重要过渡带, 在该过渡带发生一系列物理化学过程^[1]。其中, 絮凝是重要的河口过程, 导致许多溶解态和颗粒态物质从河口水体进入沉积物^[2]。这些过程不仅控制从河流到海洋的物质通量, 还影响邻近海域的生态及生物地球化学过程。溶解态和颗粒态铁(Fe)和磷(P)在大型河口区及其沉积物中的地球化学行为已有广泛研究^[3-5]。

研究表明, 85%~90% 的河流“溶解”Fe 通过絮凝/沉淀埋藏到河口沉积物中, 只有单核有机结合态 Fe 可在不同盐度梯度的水体中稳定存在^[6-7]。溶解态 P 在低盐度河口区快速絮凝为颗粒态 P, 且与 Fe 的絮凝/沉淀具有密切的耦合关系^[4,8]。

在沉积物中, 不同形态的 Fe 氧化物具有明显不同的化学活性和吸附亲合性, 这不仅影响 Fe 本身的成岩循环, 也影响 P 的形态和活性, 还对有机质的吸附性保存、污染物的生物有效性产生深远影响^[9-10]。

收稿日期: 2018-10-20; 修订日期: 2019-12-17。

基金项目: 国家自然科学基金(41576078, 41776085); 国家重点研发计划项目(2016YFA0601301)。

作者简介: 肖丽(1991—), 女, 山西省岚县人, 主要从事海洋化学研究。E-mail: 464690782@qq.com

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

因此,沉积物中 Fe 和 P 的形态和活性分析是沉积物地球化学研究的重要内容,传统的化学提取是固相 Fe 和 P 形态分析的重要方法。Poulton 和 Canfield^[11] 等提出了精细的 Fe 形态分析方法,可定量区分 Fe(II) 硫化物(如 FeS)、非硫化的 Fe(II)(如 FeCO₃)、易还原的 Fe 氧化物(Fe_{ox1})、可还原的 Fe 氧化物(Fe_{ox2})、磁铁矿(Fe_{mag})、弱活性 Fe(Fe_{PR}, 主要为黏土中部分晶格 Fe)和非活性 Fe(Fe_{UR})等形态。因此,该方法得到了广泛应用^[12]。尽管如此,一般认为化学提取不具有高度的选择性和明确的矿物学含义,提取的 Fe(III) 仍为一系列不同活性的 Fe 氧化物组合,仍表现出明显不同的还原活性^[13]。可见,传统的化学提取并非真正意义上的化学活性“定量”表征方法。

活性连续体动力学模型可用于研究不同溶解机制的动力学特征^[14-15],该方法可从多个角度定量表征固相溶解动力学行为及活性。利用该方法定量研究河口至海洋沉积物中 Fe 和 P 的溶解活性可更好地了解河口化学过程对这两个元素形态和活性的影响,从而更好地揭示其早期成岩作用行为。

长江为世界大型河流,大量陆源物质从长江河口输入东海,同时也有大量溶解态和颗粒态物质在长江河口被去除^[4]。因此,长江河口是研究河口过程对沉积物中 Fe 和 P 形态和活性影响的天然实验室。利用传统方法研究长江河口及其近海沉积物中 Fe 和 P 形态已有大量报道^[3,16]。我们利用活性连续体动力学模型定量研究了东海表层和不同深度沉积物中 Fe 的活性^[17-18],但从长江河口到东海近海沉积物中 Fe 和 P 活性定量表征和系统比较还未见报道。本文利用该方法研究了该体系中 Fe 和 P 的活性,并探讨了河口絮凝/沉淀对河口沉积物中 Fe 和 P 地球化学特征的影响。

2 材料与方法

2.1 活性连续体溶解动力学模型

天然沉积物固相的活性差异巨大,但都可认为其活性具有连续性变化的特征,即活性连续体^[14,19]。其活性可用 γ 分布函数来描述,其溶解动力学速率可表征为^[14]

$$\frac{J}{m_0} = k \left(\frac{m}{m_0} \right)^\gamma, \quad (1)$$

式中, J 为溶解速率,单位为 mol/s; k 为一级动力学速率常数,单位为 s⁻¹; m_0 为固相的初始质量,单位为 mol; m 为时间 t 时残余固相质量,单位为 mol。 γ 为表观反应级数。当 $\gamma \neq 1$ 时,将式(1)积分得到

$$\frac{m}{m_0} = [-k(1-\gamma)t + 1]^{\frac{1}{1-\gamma}}. \quad (2)$$

由于实验中只能测定时间 t 时溶解量 m_t , 残余质

量 m 需通过 $m_0 - m_t$ 得到。为方便起见,将式(2)变为

$$m_t = m_0 \left\{ 1 - [1 - k(1-\gamma)t]^{\frac{1}{1-\gamma}} \right\}. \quad (3)$$

通过非线性最小二乘法拟合可同时得到 m_0 、 k 和 γ 。以上方法可应用于不同固相体系、不同溶解机制的活性研究,如沉积物中活性颗粒有机质的矿化^[20]、磷酸钙的酸溶解^[21]、铁锰氧化物的还原性溶解^[13,22]、Fe 氧化物还原性溶解导致的 P 和砷释放动力学^[23-24]。

2.2 实验方法

2.2.1 样品采集及分析

长江口及东海表层沉积物采集于 2017 年 5 月 5-19 日,采集站位如图 1。用箱式采样器采集沉积物,然后小心收集表层(3 cm)沉积物于塑料封口袋中,密封并冷冻保存(-20℃)。在实验时,取一定量的冷冻湿样直接用于动力学溶解实验,同时取冷冻湿样测定干湿比用于干沉积物质量计算。冷冻干燥并研磨后的样品用于其他分析。一定量的干沉积物样品用 1 mol/L HCl 去除无机碳后,再次干燥、研磨至 100 目并称重,用 Elementar 公司 Vario MACRO cube 型元素分析仪测定酸处理后样品的有机碳含量,并计算初始沉积物的总有机碳(TOC)含量。沉积物样品用 H₂O₂ 去除有机质后,用 Malvern Panalytical 公司 Mastersizer 2000 型激光粒度测定仪测定沉积物粒度。沉积物经 HF-HClO₄-HNO₃ 混酸全消解后蒸至近干,然后用 1.0 mol/L 的 HNO₃ 溶解并定容,用 Thermo Fisher 公司 iCAP6300 型 ICP-AES 测定总 Fe(Fe_T)含量。用同样方法消解 4 个沉积物标准物质,测得 Fe_T 的回收率为 90%~101%,平均回收率为 95%。

2.2.2 活性 Fe 及 P 形态分析

采用简化的 Poulton 和 Canfield^[11] 连续提取法测

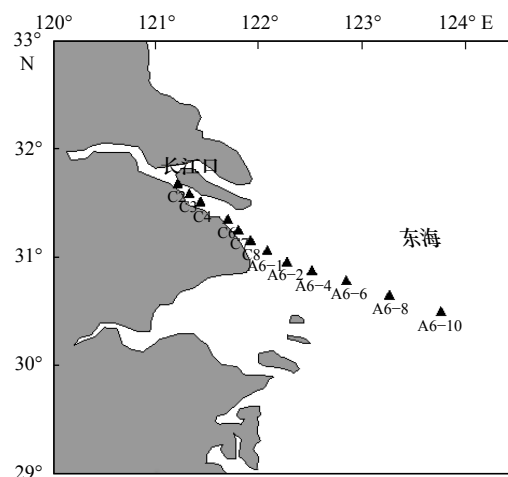


图 1 沉积物采样站位图

Fig. 1 Stations of sediment sampling

定总活性Fe(Fe_{HR})含量。(1)用0.35 mol/L HAc+0.2 mol/L 柠檬酸钠溶液缓冲(pH 4.8)的 $Na_2S_2O_4$ (50 g/L)溶液提取活性Fe(II)(如FeS、 $FeCO_3$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$ 等)和Fe(III)(记为 Fe_D);(2)用0.2 mol/L 草酸铵(含0.17 mol/L 草酸, pH 3.2)提取磁铁矿(Fe_{mag})。提取的Fe用邻二氮菲显色法进行测定。以上两步提取的Fe之和定义为 Fe_{HR} , 即 $Fe_{HR} = Fe_D + Fe_{mag}$ 。

采用Zhang等^[25]的连续提取法提取3种易溶解的活性P形态。(1)用1 mol/L $MgCl_2$ (pH 8.0)提取交换态或弱吸附态P(Ex-P);(2)用0.11 mol/L $NaHCO_3$ +0.11 mol/L $Na_2S_2O_4$ (pH 7.0)混合溶液提取Fe结合态P(Fe-P);(3)用1 mol/L NaAc-HAc(pH 4.0)混合溶液提取自生P(Au-P)。每步提取后,均用1 mol/L $MgCl_2$ 溶液洗涤沉积物,再进行下一步提取,提取的P用磷钼蓝法显色测定。需注意的是,Fe-P样品测定前需将样品敞开放置20 h以上,待剩余的 $Na_2S_2O_4$ 彻底分解后测定。

2.2.3 动力学实验

动力学溶解实验分别在pH 3.0和pH 7.5条件下进行。pH 3.0下的实验采用Postma^[14]建立的动力学方法,pH 7.5下的实验采用Hyacinthe等^[26]建立的动力学方法。pH 3.0条件下得到的动力学参数(m_0 、 k)并不代表天然沉积物中固相组分的活性特征,但该方法提供了活性的定量表征和定量比较的标准方法^[13]。Hyacinthe等^[26]的研究表明,pH 7.5下通过还原性溶解动力学模型得到的 m_0 值相当于可被微生物还原的高活性Fe(III)的最大值。因此,其 m_0 和 k 值可用来表

征高活性Fe(III)的含量和活性。

pH 3.0下的动力学溶解实验分两步进行。首先,在pH 3.0的HCl溶液中进行动力学溶解实验。pH 3.0的HCl溶液可溶解FeS、 $FeCO_3$ 、 $Fe_3(PO_4)_2$,但不溶解黄铁矿(FeS_2)和Fe(III)氧化物^[14],因此,该溶解实验测定Fe(II)的酸溶解及伴随的P释放动力学。然后取冷冻沉积物样品在pH 3.0(HCl调节)的抗坏血酸(还原剂)溶液中进行动力学溶解。在该条件下,释放的Fe来源于Fe(II)的酸溶解以及Fe(III)的还原性溶解。Fe(III)还原性溶解及伴随的P释放量可通过第一步扣除得到。具体步骤如下,在通入 N_2 及磁力搅拌条件下将一定量(~ 12 g)冷冻湿沉积物快速加入到含有HCl溶液或HCl+抗坏血酸(10 mmol/L)混合溶液(1.2 L)的反应器中,同时开始计时。实验过程中自动电位滴定仪监测并稳定pH,在预定时间(1 min \sim 12 h)用5 mL的注射器吸取混合悬液约4 mL并迅速通过针头过滤器过滤(0.22 μm)。快速取1 mL滤液用邻菲罗啉试剂显色,用分光光度法测定Fe含量;取2 mL滤液用磷钼蓝法显色,用分光光度法测定磷酸盐含量。pH 7.5的动力学溶解实验在柠檬酸钠50 g/L+碳酸氢钠50 g/L+抗坏血酸20 g/L的缓冲体系中进行,pH通过缓冲体系稳定,因此不需要自动电位滴定仪稳定pH^[26]。

3 结果

3.1 沉积物粒度、TOC、Fe和P

表层沉积物中砂、粉砂和黏土比例分别在0.09%~

表1 采样点及沉积物相关物理和化学参数

Tab. 1 Physical and chemical parameters of sampling sites and sediment samples

参数	C2	C3	C4	C6	C7	C8	A6-1	A6-2	A6-4	A6-6	A6-8	A6-10
底水盐度	0.15	0.14	0.14	0.14	0.15	0.25	4.76	14.41	21.28	31.21	32.17	32.36
TOC/%	0.39	0.12	0.17	0.12	0.15	0.63	0.43	0.73	0.57	0.64	0.39	0.33
黏土/%	19.6	6.07	8.73	5.32	4.41	28.2	19.6	30.1	20.3	23.0	11.6	9.41
粉砂/%	73.4	18.1	23.1	12.5	11.0	71.3	53.6	69.8	73.3	74.7	18.8	17.1
砂/%	7.05	75.8	68.2	82.2	84.6	0.47	26.7	0.09	6.38	2.36	69.6	73.5
Fe_T /%	3.28	2.43	2.48	2.67	3.11	4.31	3.24	4.64	3.74	4.06	2.97	2.60
$Fe_{HR}/\mu mol \cdot g^{-1}$	188	193	202	190	203	205	228	206	212	212	191	146
Ex-P/ $\mu mol \cdot g^{-1}$	1.13	0.85	0.87	0.87	0.95	1.67	1.21	1.28	1.39	1.66	1.24	1.27
Fe-P/ $\mu mol \cdot g^{-1}$	3.90	10.8	6.91	8.56	12.4	7.41	4.24	3.94	3.34	2.26	4.00	3.53
Au-P/ $\mu mol \cdot g^{-1}$	4.22	1.92	2.74	2.49	1.94	5.13	4.09	5.75	4.43	4.66	2.47	2.28

注: Fe_T 代表总Fe含量; Fe_{HR} 代表总活性Fe; Ex-P代表交换态或弱吸附态P; Fe-P代表Fe结合态P; Au-P代表自生P。

84.6%、11.0%~74.7% 和 4.41%~30.1% 之间(表 1)。根据图 2, C3、C4、C6 和 C7 为粉砂质砂, A6-8 和 A6-10 为泥质砂, A6-1 为砂质粉砂, 其余样品(C2、C8、A6-2、A6-4、A6-6)均为粉砂。TOC 含量在 0.12%~0.73% 之间, Fe_T 含量在 2.43%~4.64% 之间。 Fe_{HR} 含量在 146~228 $\mu\text{mol/g}$ 之间, Ex-P 含量在 0.85~1.67 $\mu\text{mol/g}$ 之间, Fe-P 在 2.26~12.4 $\mu\text{mol/g}$ 之间, Au-P 在 1.92~5.75 $\mu\text{mol/g}$ 之间。C3、C4、C6 和 C7 这 4 个站位的黏土含量、TOC 含量明显低于其他站点($p<0.05$)。

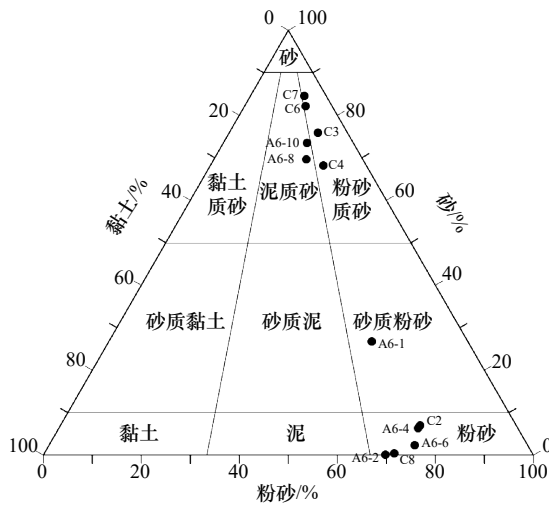


图 2 表层沉积物组成分类(根据碎屑沉积物分类方法^[27])

Fig. 2 Classification of surface sediments (according to classification of clastic sediments^[27])

3.2 Fe 和 P 的释放动力学

3.2.1 pH 3.0 条件下 Fe(II) 酸溶解及 P 释放动力学

pH 3.0 条件下 Fe(II) 和 P 溶解动力学的代表性拟合曲线如图 3a 和图 3b。酸可溶解的 Fe(II) 理论含量 $m_0(\text{Fe(II)}-m_0)$ 在 2.57~120 $\mu\text{mol/g}$ 之间(图 3c), Fe(II) 的溶解速率常数 $k(\text{Fe(II)}-k)$ 在 3.4×10^{-5} ~ $4.6\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 之间(图 3d)。与 Fe(II) 同时释放的 P 的理论含量 $m_0(\text{Fe(II)}-P-m_0)$ 在 1.61~11.5 $\mu\text{mol/g}$ 之间(图 3e), 其溶解速率常数 $k(\text{Fe(II)}-P-k)$ 在 1.3×10^{-4} ~ $7.7\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 之间(图 3f)。C3、C4、C6 和 C7 这 4 个站位的 Fe(II)- m_0 、Fe(II)- $P-m_0$ 以及 Fe(II)- k 明显小于其他站点, 但 Fe(II)- $P-k$ 则高于其他站点($p<0.05$)。

3.2.2 pH 3.0 条件下 Fe(III) 还原性溶解动力学

pH 3.0 条件下 Fe(III) 和 P 溶解动力学的代表性拟合曲线如图 4a 和图 4b。可还原的 Fe(III) 的理论含量 $m_0(\text{Fe(III)}-m_0)$ 在 7.39~76.0 $\mu\text{mol/g}$ 之间(图 4c), 其溶解速率常数 $k(\text{Fe(III)}-k)$ 在 4.1×10^{-5} ~ $2.3\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

之间(图 4d)。与 Fe(III) 同时释放的 P 的 $m_0(\text{Fe(III)}-P-m_0)$ 在 0.47~13.6 $\mu\text{mol/g}$ 之间(图 4e), 其溶解速率常数 $k(\text{Fe(III)}-P-k)$ 在 4.0×10^{-5} ~ $1.4\times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 之间(图 4f)。C3、C4、C6 和 C7 这 4 个站位的 Fe(III)- m_0 和 Fe(III)- $P-m_0$ 明显高于其他站点, 而 Fe(III)- $P-k$ 则低于其他站点($p<0.05$)。总体而言, C3、C4、C6 和 C7 这 4 个站位的 Fe(III)- k 高于其他站点, 但其差异不显著($p<0.1$)(见后文分析)。

3.2.3 pH 7.5 条件下 Fe(III) 还原性溶解动力学

pH 7.5 条件下 Fe(III) 溶解动力学的代表性拟合曲线如图 5a。该 pH 条件下, 可还原性溶解的 Fe(III) 理论含量 $m_0(7.5\text{-Fe(III)}-m_0)$ 在 10.3~35.4 $\mu\text{mol/g}$ 之间(图 5b), 溶解速率常数 $k(7.5\text{-Fe(III)}-k)$ 在 4.7×10^{-5} ~ $5.0\times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 之间(图 5c)。C8、A6-1 和 A6-2 这 3 个站位的 7.5-Fe(III)- m_0 明显高于其他站点, C3、C4、C6 和 C7 这 4 个站位的 7.5-Fe(III)- k 明显低于其他站点($p<0.05$)。

4 讨论

4.1 Fe(II) 及 P 的酸溶解动力学

4.1.1 Fe(II) 的溶解动力学

河流通常为氧化环境, 河流中溶解态和颗粒态活性 Fe 以 Fe(III) 形态存在^[11, 28]。然而, 在 pH 3.0 的 HCl 溶液中, 溶解动力学结果表明, 表层沉积物中 Fe(II) 普遍存在。这不可能是 Fe(II) 直接沉降导致, 而应是 Fe(III) 沉积后快速还原的结果。

Fe(II)- m_0 与盐度变化无相关性, 但与 TOC 和黏土组分呈显著正相关($p<0.01$)(图 6a, 图 6b)。Fe(II)- m_0 值较低的 C3~C7 这 4 个站点为黏土和 TOC 含量都低的站点(图 3c), 而在黏土和 TOC 含量较高的其他站点, Fe(II)- m_0 值则较高。这可归因于以下两方面因素:(1) 沉积物中有有机质分解是 Fe 氧化物还原的驱动力。沉积物中 Fe 氧化物的还原可通过微生物还原或以硫化物为还原剂的化学还原两种途径^[29]; 无论哪种路径, 沉积物中活性有机质的分解都是驱动 Fe 氧化物还原的关键因素^[30]。(2) 河口中存在高活性的有机络合态 Fe(III)(包括溶解态、胶体态和颗粒态), 絮凝沉淀到沉积物中后可发生快速还原^[31-32]。据此可推断, 细粒沉积物易于积累 TOC 以及有机络合态 Fe(III), 因此, 产生的 Fe(II) 较高。黏土比例与 Fe(II)- m_0 之间良好线性关系进一步表明, 细粒沉积物中 TOC 含量对 Fe(III) 还原起重要控制作用。

通常认为, 沉积物中的 Fe(II)(黄铁矿除外)均为高活性形态, 因此, 传统的化学形态分析均未对其活

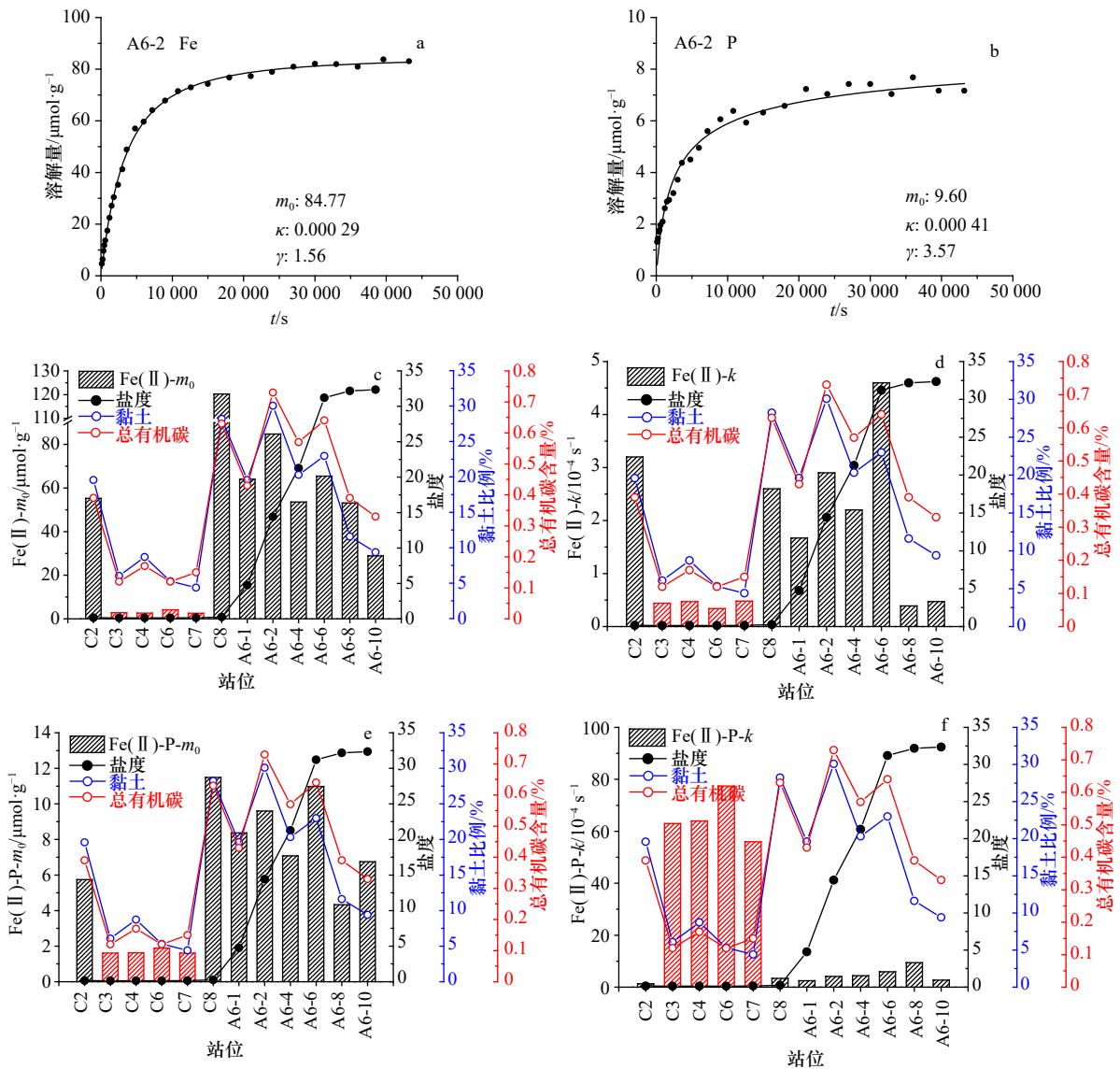


图3 pH 3.0 盐酸溶液中 Fe(II) 及 Fe(II) 结合态 P(Fe(II)-P) 的溶解动力学曲线, 圆点为实测数据, 曲线为模型拟合线(a, b); 各站动力学参数(m_0 为酸可溶释放的理论含量, k 为溶解速率常数)、底水盐度、黏土比例及总有机碳含量(c~f)。红色柱状图表示该站点(C3、C4、C6 和 C7)的动力学参数与其他站点具有明显差异

Fig. 3 Time dependent Fe(II) dissolution and simultaneous release of Fe(II)-associated phosphorus in HCl solution at pH 3.0, dots: measured results, curves: fitting to the reactive continuum model (a, b). Kinetic parameters (theoretical amounts m_0 and apparent rate constant k) together with bottom-water salinity, clay fraction, and total organic carbon content at each sampling site (c~f). Obvious differences of kinetic parameters at sites C3, C4, C6, and C7 in comparison with other sites are indicated by red color column

性进行更细致的区分^[33]。Fe(II)- k 与黏土比例以及 TOC 含量之间存在显著的正相关性($p < 0.01$) (图 6c, 图 6d), 这不仅表明 Fe(II) 固相的活性存在明显差异, 还表明 TOC 含量可能是 Fe(II)- k 的重要控制因素。有研究表明^[34], 沉积物中自生矿物的形成可吸附和共沉淀孔隙水溶解有机碳(DOC), 从而导致自生矿物的结晶度下降、活性增加。TOC 含量较高的细粒沉积物孔隙水中通常可积累较多的 DOC, 导致更多的 DOC 与 Fe(II) 共沉淀, 从而导致 Fe(II)- k 与黏土比

例以及 TOC 含量之间的正相关性。可见, 相对于砂质沉积物, 富含有机质的黏土沉积物中 Fe(II) 含量及溶解活性都更高。

4.1.2 Fe(II) 结合态 P 溶解动力学

在 pH 3.0 的 HCl 溶液中, Fe(II) 和 P 的动力学释放量具有良好耦合关系($p < 0.01$) (图 7a), 且 Fe(II)- m_0 与 Fe(II)-P- m_0 之间也具有良好的线性关系($p < 0.01$) (图 7b)。这表明 Fe(II) 和 P 具有相似的溶解动力学特征。此外, Fe(II)-P- m_0 与 Ex-P 以及 Au-P 也具有较

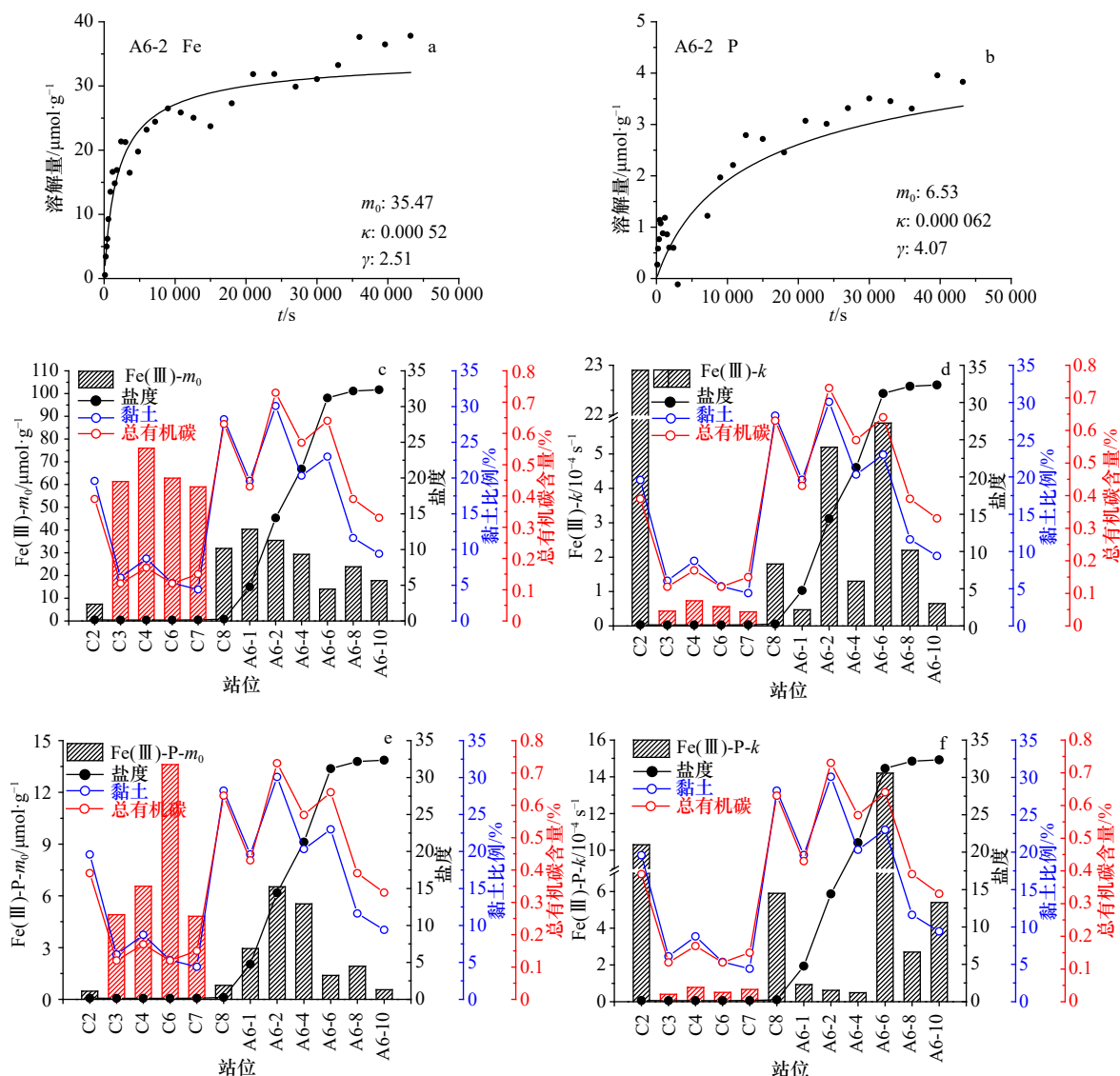


图4 pH 3.0的盐酸+抗坏血酸溶液中Fe(III)还原性溶解及Fe(III)结合态P(Fe(III)-P)溶解动力学曲线, 圆点为实测数据, 曲线为模型拟合线(a, b); 各站位动力学参数(酸可溶解释放的理论含量 m_0 , 溶解速率常数 k)、底水盐度、黏土比例及总有机碳含量(c~f)。红色柱状图表示该站位(C3、C4、C6和C7)的动力学参数与其他站位具有明显差异

Fig. 4 Time dependent Fe(III) reductive dissolution and simultaneous release of Fe(III)-associated phosphorus in HCl+ascorbic acid solution at pH 3.0, dots: measured results, curves: fitting to the reactive continuum model (a, b). Kinetic parameters (theoretical amounts m_0 and apparent rate constant k) together with bottom-water salinity, clay fraction and total organic carbon content at each sampling site (c-f). Obvious differences of kinetic parameters at sites C3, C4, C6, and C7 in comparison with other sites are indicated by red color column

好的线性关系($p < 0.01$)(图 7c, 图 7d), 这表明 P 的溶解与 Ex-P 和 Au-P 含量密切相关。pH 3.0 条件下, Fe(II) 固相的酸溶解可导致吸附于其表面的 Ex-P 释放, 该酸性条件也可导致 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 FeCO_3 等含 Fe(II) 和 P 的自生矿物的溶解。因此, Fe(II) 固相的溶解可导致 Ex-P 和 Au-P 的同步释放。

在 Ex-P 轴上的截距为 $0.71 \mu\text{mol}/\text{g}$, 表明一部分 Ex-P 与 Fe(II) 矿物相无关。同样, 在 Au-P 轴上的截距为 $1.0 \mu\text{mol}/\text{g}$, 表明一部分 Au-P 与 Fe(II) 矿物相(如 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 等)无关。不同时间点同时释放的

Fe(II) 和 P 的摩尔比为 10 ± 2.4 , 远大于 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 的 1.5, 这表明 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ 不可能是主要组分。

有研究表明^[35], 在河流沉积物中, 异化还原是 Fe 还原的主要路径, FeCO_3 通常是 Fe(II) 的重要自生矿物, 因此, C2~C8 站位的 Fe(II) 应为 FeCO_3 。但在近海海洋沉积物中, 硫酸盐还原通常是主要的早期成岩过程, 因此, Fe(II) 硫化物(如 FeS 、 FeS_2 等)为 Fe(II) 的主要形态^[36]。但此类矿物对 P 的吸附亲合性都很低^[37-38], 因此, 可推测 Fe(II) 硫化物的溶解与 Ex-P 和 Au-P 应无显著相关性。但 A6-6、A6-8、A6-10 等

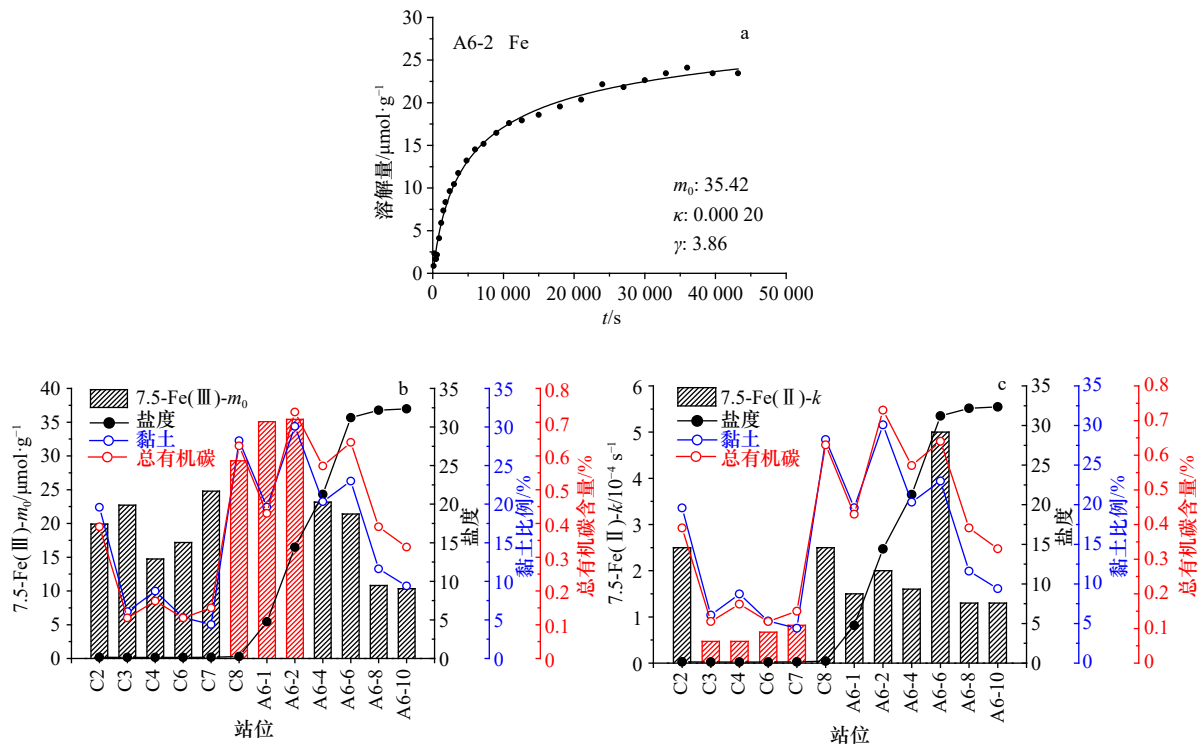


图5 pH 7.5 抗坏血酸缓冲溶液中 Fe(III) 的还原性溶解动力学曲线, 圆点为实测数据, 曲线为模型拟合线(a); 各站位动力学参数(酸可溶解释放的理论含量 m_0 , 溶解速率常数 k)、底水盐度、黏土比例及总有机碳含量(b, c)。红色柱状图表示该站位(C3、C4、C6 和 C7)的动力学参数与其他站位具有明显差异

Fig. 5 Time dependent Fe(III) reductive dissolution in ascorbic acid solution buffered at pH 7.5 (a), dots: measured results, curves: fitting to the reactive continuum model. Kinetic parameters (theoretical amounts m_0 and apparent rate constant k) together with bottom-water salinity, clay fraction, and total organic carbon content at each sampling site (b, c). Obvious differences of kinetic parameters at sites C3, C4, C6, and C7 in comparison with other sites are indicated by red color column

近海沉积物站位仍然表现出一致的相关性, 这表明这些站位沉积物中的 Fe(II) 并非以 Fe(II) 硫化物为主。这一推断与东海沉积物中早期成岩作用研究结果一致^[39-40]。由于受到长江输入以及东海沿岸流的强烈影响, 东海内陆架沉积物强烈再悬浮, 使得沉积物以亚氧化环境为主。在该条件下, 沉积物的成岩作用以 Fe 异化还原为主, 硫酸盐还原并非主要过程^[41]。由于孔隙水中较低的硫化物含量, Fe(II) 并非以 Fe(II) 硫化物形态为主, 而是以 FeCO_3 为主^[12], FeCO_3 的形成可吸附或沉淀 P^[42]。以上特征表明, 从长江河流、河口至东海近海沉积物中 Fe(II) 与 P 的相互作用具有一致性特征, 赋存于 FeCO_3 中的 Ex-P 和 Au-P 的释放是 Fe(II)- m_0 与 Fe(II)-P- m_0 之间以及 Fe(II)-P- m_0 与 Ex-P、Au-P 之间具有良好线性关系的主要原因。

C3~C7 这 4 个砂质沉积物站位的 Fe(II)-P- m_0 含量明显低于其他站位(图 3e), 这与这 4 个站位 Fe(II)- m_0 含量最低相一致。这 4 个站位的 Fe(II)-P- k 值与 Fe(II)- k 值却具有相反的关系(图 3d, 图 3f), 这意味

着 Fe(II) 固相的活性较低时, 其结合的 P 具有较高的活性。该结果看似自相矛盾, 但可能正是 Fe(II) 与 P 特定结合方式的体现。这 4 个站位的 Fe(II)- k 值最低, 表明其固相的活性低、结晶度较高, 结合 P 的能力较低。因此, Fe(II)-P- m_0 值也最低。这 4 个站位较高的 Fe(II)-P- k 可能反映了 P 主要为表面吸附, 因为与共沉淀相比, 表面吸附的吸附容量和稳定性都低(即溶解活性高)^[43]。在黏土含量较高的其他站位, Fe(II)- k 较高表明 Fe(II) 固相的结晶度较低, Fe(II) 与 P 共沉淀为主要结合形式。因此, Fe(II)-P- m_0 较大, 而 Fe(II)-P- k 则较低。

4.2 Fe(III) 氧化物的还原活性及其 P 释放

4.2.1 Fe(III) 氧化物还原活性

黏土和 TOC 含量低的 C3~C7 这 4 个站位 Fe(III)- m_0 值较高, 而其 Fe(II)- m_0 值却最低(图 3c, 图 4c), 这表明 Fe(II)- m_0 低值并非可还原的 Fe(III) 含量低所致。这 4 个砂质沉积物站位的 Fe(III)- k 处于低值区, 其他站位相对较高(图 4d)。沉积物中 TOC 含量、氧化还原环境以及 Fe(III) 活性等因素可能共同决定了

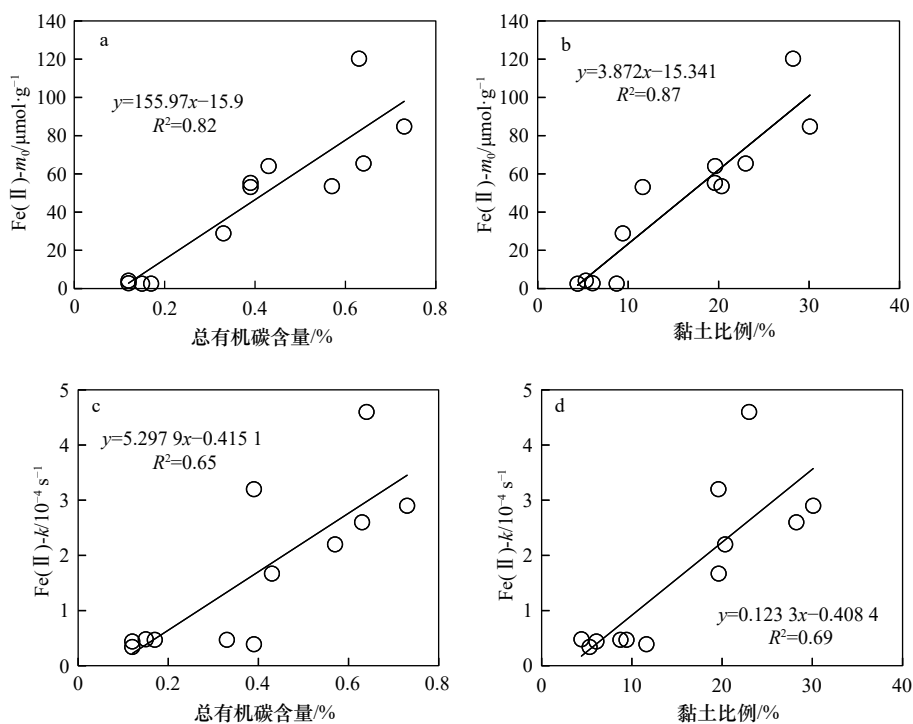


图 6 Fe(II)- m_0 及 Fe(II)- k 与总有机碳含量和黏土比例之间的相关性

Fig. 6 Correlations of Fe(II)- m_0 with total organic carbon (a) and clay fraction (b), correlations of Fe(II)- k with total organic carbon (c) and clay fraction (d)

m_0 为酸可溶解释放的理论含量, k 为表观溶解速率常数 k

m_0 is theoretical amounts, k is apparent rate constant

沉积物中 Fe(II)- m_0 的值。

Fe(III)- k 值由多种复杂因素决定, 其中氧化还原环境以及 Fe 的氧化物还原循环过程是重要的影响因素^[13,44]。在相对氧化的环境中, Fe 经历较低程度的反复氧化还原循环, Fe(III) 氧化物逐渐老化可导致 Fe(III)- k 值降低^[44]。在还原环境中, 活性 Fe(III) 氧化物(特别是有机结合态 Fe(III)) 可被快速还原^[31-32], 但在其氧化还原界面上可发生 Fe(III) 氧化物的反复再生, 使 Fe(III) 氧化物维持较高的活性, 导致 Fe(III)- k 值较高。C3~C7 这 4 个站位较低的 Fe(III)- k 值应是在相对氧化的环境下 Fe(III) 逐渐老化的结果。在其他站位, Fe(III)- k 值总体上较高(A6-1 和 A6-4 站位除外), 应是 Fe(III) 氧化物反复再生的结果。需指出的是, 尽管 A6-1 和 A6-4 也发生了较高程度的 Fe 还原, 但其 Fe(III)- k 却并不高, 这表明还有其他复杂因素影响 Fe 氧化物的活性。

4.2.2 Fe(III) 氧化物结合态 P 的释放动力学

总体而言, C3~C7 这 4 个砂质沉积物中 Fe(III)-P- m_0 处于高值范围(图 4e), 而黏土含量较高的其他站位的 Fe(III)-P- m_0 值则处于低值范围(A6-2 和 A6-4 除外)。这一特征与 Fe(III)- m_0 相似, 且 Fe(III)- m_0 与

Fe(III)-P- m_0 具有较好的线性关系($p < 0.05$)(图 8a)。与 Fe(III)-P- m_0 相反, C3~C7 这 4 个站位的 Fe(III)-P- k 处于低值范围, 而其他站位的 Fe(III)-P- k 则处于高值范围(A6-2 和 A6-4 站位除外)(图 4f)。以上特征表明, Fe(III) 氧化物的含量和活性总体上控制着 Fe(III) 结合态 P 的含量和活性。需指出的是, Fe(III)-P- m_0 与化学提取得到的 Fe 结合态 P(Fe-P) 无明显的耦合关系(图 8b), 这再次说明了动力学表征方法和传统的化学提取方法之间存在不一致性。

4.3 河口中活性 Fe 的絮凝及在沉积物中的富集

在河口区 Fe 的絮凝/沉淀是重要的河口过程, 已被广泛研究^[2,5], 但絮凝/沉淀是否能引起河口沉积物中活性 Fe 的明显富集却未见有详细研究。鉴于长江河口及近海表层沉积物中发生快速的 Fe(III) 还原作用, 在本研究中用 Fe(II)- m_0 和 Fe(III)- m_0 之和来表征絮凝/沉淀对沉积物中活性 Fe 组成的影响。此外, 由于 Fe(II)- m_0 具有明显的粒控性特征(图 6b) 以及不同站位 Fe_{HR} 含量存在明显差异, 我们利用 $[Fe(II)-m_0 + Fe(III)-m_0]/Fe_{HR}$ 比值来消除粒控效应的影响从而表征高活性 Fe 的相对富集程度。从图 9a 可看出, 在盐度开始明显增加的 C8 站位 $[Fe(II)-m_0 + Fe(III)-m_0]/$

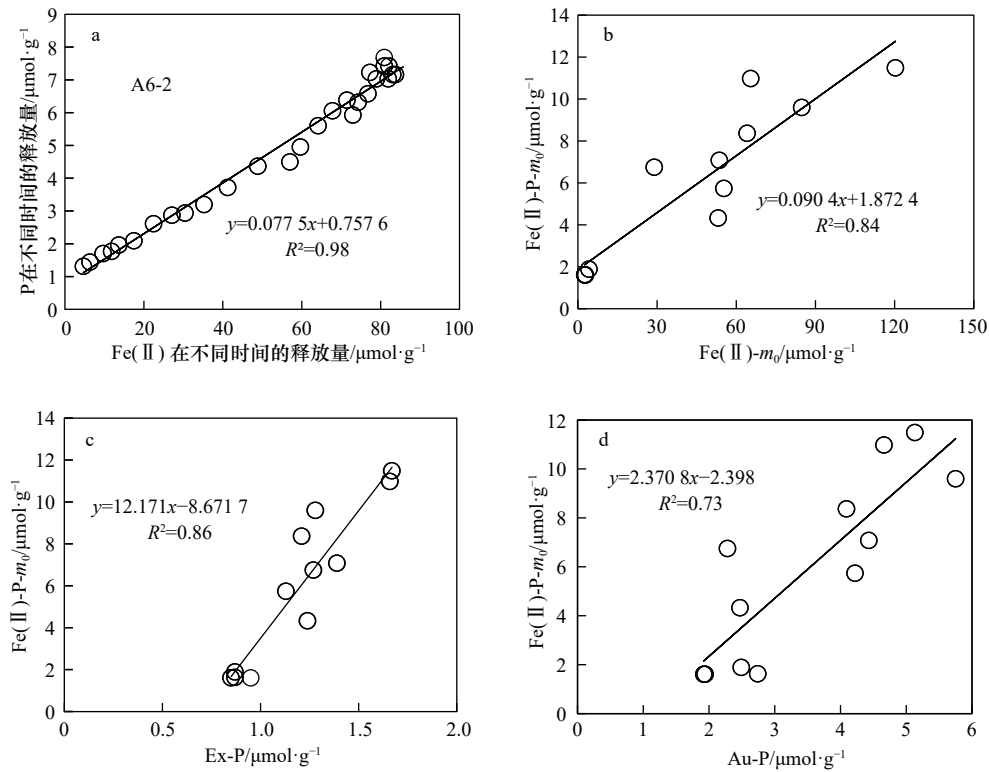


图7 Fe(II) 和 Fe(II) 结合态 P 动力学释放量之间的对应关系(a)以及 Fe(II)-P- m_0 与 Fe(II)- m_0 、Ex-P 和 Au-P 之间的相关性(b~d)

Fig. 7 Correlations of kinetic Fe(II) dissolution with simultaneous P release (a), and correlations of Fe(II)-P- m_0 with Fe(II)- m_0 , Ex-P and Au-P(b-d)

m_0 为酸可溶释放的理论含量; Ex-P 为交换态或弱吸附态磷 P; Au-P 为自生磷

m_0 is theoretical amounts; Ex-P is exchangeable or weakly adsorbed phosphorus; Au-P is authigenic phosphorus

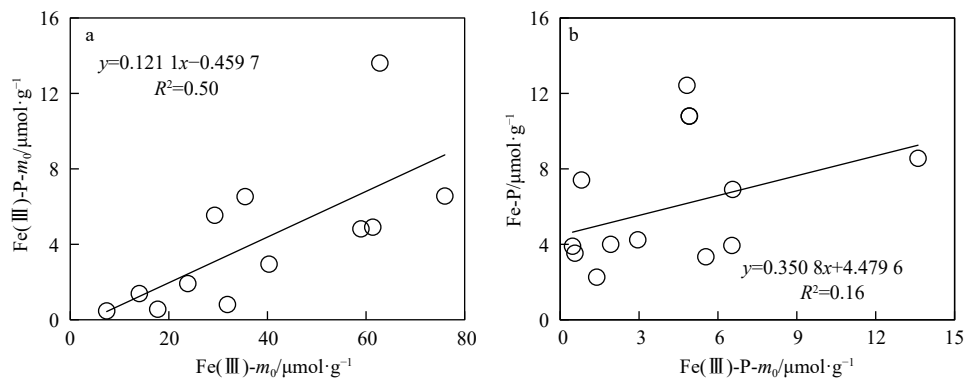


图8 Fe(III)-P- m_0 与 Fe(III)- m_0 和 Fe-P 与 Fe(III)-P- m_0 之间的相关性

Fig. 8 Correlations of Fe(III)-P- m_0 versus Fe(III)- m_0 and Fe-P versus Fe(III)-P- m_0

Fe(III)-P 为与 Fe(III) 同时释放的 P; Fe-P 为 Fe 结合态 P; m_0 酸可溶释放的理论含量

Fe(III)-P is phosphorus that is simultaneously released with Fe(III) reductive dissolution; Fe-P is Fe-associated phosphorus; m_0 is theoretical amounts

Fe_{HR} 比值出现最大值, 在盐度快速增加的 A6-1 和 A6-2 这 2 个站位也有较高的比值, 但明显低于 C8 站位; 在其他站位该比值明显低于 C8、A6-1 和 A6-2 这 3 个站位($p < 0.1$)。这一结果表明, 河口中 Fe 的絮凝/沉淀可导致河口沉积物中活性 Fe 的明显富集, 且富集主要发生在盐度开始明显增加的低盐度河口区。随盐

度的增加, 这一过程明显减弱, 在 A6-4 站位(盐度为 21.28)活性 Fe 已无明显富集。值得注意的是, 该富集作用随盐度的变化特征与悬浮颗粒物浓度随盐度变化特征具有明显的差异性。有研究表明, 在盐度开始增加的站位(大约在 C8 站位)悬浮颗粒物浓度较低, 悬浮颗粒物浓度的快速增加和随后的快速减小发生

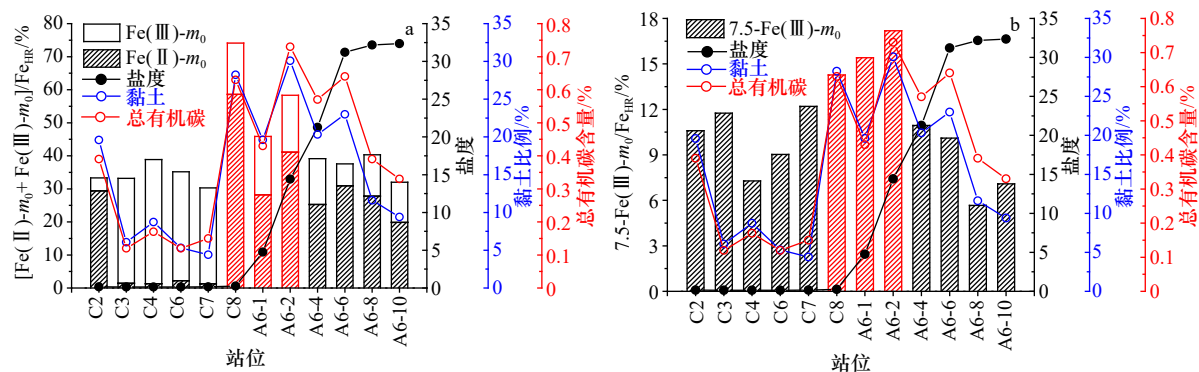


图9 各站位 $[\text{Fe}(\text{II})-m_0 + \text{Fe}(\text{III})-m_0]/\text{Fe}_{\text{HR}}$ (a) 或 $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0/\text{Fe}_{\text{HR}}$ (b) 以及底水盐度、黏土比例、总有机碳含量

Fig. 9 $[\text{Fe}(\text{II})-m_0 + \text{Fe}(\text{III})-m_0]/\text{Fe}_{\text{HR}}$ ratio (a) or $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0/\text{Fe}_{\text{HR}}$ ratio (b) together with bottom-water salinity, clay fraction, and total organic carbon content at each sampling site.

m_0 为酸可溶释放的理论含量; Fe_{HR} 为总活性铁 Fe; $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0$ 为 pH 为 7.5 条件下可还原性溶解的 Fe(III); 红色柱状图表示该站位 (C3、C4、C6 和 C7) 的 $[\text{Fe}(\text{II})-m_0 + \text{Fe}(\text{III})-m_0]/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 或 $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0/\text{Fe}_{\text{HR}}$ 比值与其他站位具有明显差异

m_0 is theoretical amounts; Fe_{HR} is total amount of highly reactive Fe; $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0$ is Fe(III) that is capable of reductive dissolution at pH 7.5; Obvious differences of $[\text{Fe}(\text{II})-m_0 + \text{Fe}(\text{III})-m_0]/\text{Fe}_{\text{HR}}$ ratio (a) or $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0/\text{Fe}_{\text{HR}}$ ratios at sites C3, C4, C6, and C7 in comparison with other sites are indicated by red color column

在盐度为 5~15 的范围内^[4]。这表明, Fe 的絮凝和沉淀与悬浮颗粒物浓度及沉降无直接关系, C8 站位活性 Fe 的明显富集应是溶解态和胶体态 Fe 絮凝/沉淀导致, 且已有实验结果证实了长江河口 Fe(III) 的直接絮凝和沉淀^[45]。值得指出的是, 传统的活性 Fe 形态分析未能揭示该富集作用^[3]。

在 pH 7.5 的缓冲溶液中, $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0$ 可定量表征微生物可还原的 Fe(III) 的最大含量, 因此可代表高活性 Fe(III) 的含量^[26]。在 C8、A6-1、A6-2 这 3 个站位的 $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0/\text{Fe}_{\text{HR}}$ (图 9b) 和 $[\text{Fe}(\text{II})-m_0 + \text{Fe}(\text{III})-m_0]/\text{Fe}_{\text{HR}}$ (图 9a) 均明显高于其他站位 ($p < 0.1$)。这一结果表明高活性 Fe(III) 很可能也在这 3 个站位发生明显富集。其富集可能与有机结合态 Fe(III) 的絮凝/沉淀有关, 因此 Fe(III) 形态具有高还原活性^[31-32]。可能正因为此原因, 这 3 个站位 $7.5\text{-Fe}(\text{III})-m_0$ 的高值也导致了 $\text{Fe}(\text{II})-m_0$ 的高值 (图 3c)。与 pH 3.0 下的 $\text{Fe}(\text{III})-k$ 相似, C3~C7 这 4 个站位的 $7.5\text{-Fe}(\text{III})-k$ 值也处于低值范围 (图 5c), 而其他站位的 $7.5\text{-Fe}(\text{III})-k$ 值则较高, 但无明显的变化趋势, 这一特征与这些站位的 $\text{Fe}(\text{III})-k$ 值具有相似的特征 (图 4d), 再次说明 Fe(III) 活性的影响因素比较复杂。

参考文献:

- [1] Dai Minhan, Martin J M. First data on trace metal level and behaviour in two major Arctic river-estuarine systems (Ob and Yenisey) and in the adjacent Kara Sea, Russia[J]. Earth and Planetary Science Letters, 1995, 131(3/4): 127-141.
- [2] Burban P Y, Lick W, Lick J. The flocculation of fine-grained sediments in estuarine waters[J]. Journal of Geophysical Research: Oceans,

5 结论

Fe(II) 溶解动力学结果表明, 从长江河口至东海邻近海域表层沉积物中普遍存在固相 Fe(II), 这可归因于絮凝/沉淀到沉积物中的高活性有机络合态 Fe(III) 快速还原的结果。Fe(II)-k 与黏土以及 TOC 含量之间较好的正相关性表明, 黏土及 TOC 含量对 Fe(II)- m_0 及其 Fe(II)-k 值起重要的控制作用。根据 Fe(II) 和 P 溶解动力学特征推断, FeCO_3 为沉积物中 Fe(II) 的主要自生矿物, 部分交换态和自生 P 以表面吸附和共沉淀方式与 FeCO_3 结合。表面吸附的 P 含量低, 但溶解活性高; 共沉淀的 P 含量高, 但溶解活性低。

Fe(III) 还原溶解动力学结果表明, Fe(III) 氧化物的还原活性受沉积物粒度及 TOC 含量的控制, 从而控制与之相结合的 P 的含量及活性。TOC 含量较高的细粒沉积物中, Fe(III) 以及与之结合 P 的活性高; 由于处于较还原环境, Fe(III) 还原性溶解导致 Fe(III) 及 P 的含量 (m_0) 均较低。在 TOC 含量较低的粗粒沉积物中, 其结果则刚好相反。

Fe 溶解动力学参数表明, 长江河口的絮凝/沉淀作用导致了河口沉积物中活性 Fe 的明显富集, 且富集作用主要发生在盐度开始明显增加的低盐度河口区。

- 1989, 94(C6): 8323–8330.
- [3] 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.
- [4] Meng Jia, Yu Zhigang, Yao Qingzhen, et al. Distribution, mixing behavior, and transformation of dissolved inorganic phosphorus and suspended particulate phosphorus along a salinity gradient in the Changjiang Estuary[J]. *Marine Chemistry*, 2015, 168: 124–134.
- [5] 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.
- [6] Sholkovitz E R. Flocculation of dissolved organic and inorganic matter during the mixing of river water and seawater[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1976, 40(7): 831–845.
- [7] Herzog S D, Persson P, Kritzberg E S. Salinity effects on iron speciation in boreal river waters[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(17): 9747–9755.
- [8] Forsgren G, Jansson M, Nilsson P. Aggregation and sedimentation of iron, phosphorus and organic carbon in experimental mixtures of freshwater and estuarine water[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1996, 43(2): 259–268.
- [9] Burdige D J. *Geochemistry of Marine Sediments*[M]. Princeton: Princeton University Press, 2006.
- [10] Lalonde K, Mucci A, Ouellet A, et al. Preservation of organic matter in sediments promoted by iron[J]. *Nature*, 2012, 483(7388): 198–200.
- [11] Poulton S W, Canfield D E. Development of a sequential extraction procedure for iron: implications for iron partitioning in continentally derived particulates[J]. *Chemical Geology*, 2005, 214(3/4): 209–221.
- [12] Zhu Maoxu, Hao Xiaochen, Shi Xiaoning, et al. Speciation and spatial distribution of solid-phase iron in surface sediments of the East China Sea continental shelf[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(4): 892–905.
- [13] Larsen O, Postma D, Jakobsen R. The reactivity of iron oxides towards reductive dissolution with ascorbic acid in a shallow sandy aquifer (Rømø, Denmark)[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(19): 4827–4835.
- [14] Postma D. The reactivity of iron oxides in sediments: a kinetic approach[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(21/22): 5027–5034.
- [15] Christoffersen J, Christoffersen M R. The kinetics of dissolution of calcium sulphate dihydrate in water[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1976, 35(1): 79–88.
- [16] Meng Jia, Yao Peng, Yu Zhigang, et al. Speciation, bioavailability and preservation of phosphorus in surface sediments of the Changjiang Estuary and adjacent East China Sea inner shelf[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2014, 144: 27–38.
- [17] Chen Liangjin, Zhu Maoxu, Yang Guipeng, et al. Reductive reactivity of iron(III) oxides in the East China Sea sediments: characterization by selective extraction and kinetic dissolution[J]. *PLoS One*, 2013, 8(11): e80367.
- [18] 朱茂旭, 范长清, 杨桂朋, 等. 东海沉积物中铁(III)氧化物还原活性的动力学表征[J]. *海洋学报*, 2012, 34(4): 67–76.
Zhu Maoxu, Fan Changqing, Yang Guipeng, et al. Kinetic characterization of reductive reactivity of iron(III) oxides in sediments of the East China Sea[J]. *Haiyang Xuebao*, 2012, 34(4): 67–76.
- [19] Larsen O, Postma D. Kinetics of reductive bulk dissolution of lepidocrocite, ferrihydrite, and goethite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(9): 1367–1379.
- [20] Boudreau B P, Ruddick B R. On a reactive continuum representation of organic matter diagenesis[J]. *American Journal of Science*, 1991, 291(5): 507–538.
- [21] Christoffersen J. Kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite: III. Nucleation-controlled dissolution of a polydisperse sample of crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1980, 49(1): 29–44.
- [22] van Der Zee C, van Raaphorst W. Manganese oxide reactivity in North Sea sediments[J]. *Journal of Sea Research*, 2004, 52(2): 73–85.
- [23] Hyacinthe C, van Cappellen P. An authigenic iron phosphate phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity[J]. *Marine Chemistry*, 2004, 91(1/4): 227–251.
- [24] Postma D, Jessen S, Hue N T M, et al. Mobilization of arsenic and iron from Red River floodplain sediments, Vietnam[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(12): 3367–3381.
- [25] Zhang Jiazhong, Guo Laodong, Fischer C J. Abundance and chemical speciation of phosphorus in sediments of the Mackenzie River Delta, the Chukchi Sea and the Bering Sea: importance of detrital apatite[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2010, 16(3): 353–371.
- [26] Hyacinthe C, Bonneville S, van Cappellen P. Reactive iron(III) in sediments: chemical versus microbial extractions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(16): 4166–4180.
- [27] Folk R L. *Petrology of Sedimentary Rocks*[M]. Austin: Hemphill Publishing Company, 1980.
- [28] 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.
- [29] Thamdrup B. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments[M]//Schink B. *Advances in Microbial Ecology*. New York: Advances in Microbial Ecology, 2000.
- [30] 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.

- [31] Yu Changxun, Virtasalo J J, Karlsson T, et al. Iron behavior in a northern estuary: large pools of non-sulfidized Fe(II) associated with organic matter[J]. *Chemical Geology*, 2015, 413: 73–85.
- [32] Taillefert M, Beckler J S, Cathalot C, et al. Early diagenesis in the sediments of the Congo deep-sea fan dominated by massive terrigenous deposits: part II—Iron-sulfur coupling[J]. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2017, 142: 151–166.
- [33] Raiswell R, Canfield D E. The iron biogeochemical cycle past and present[J]. *Geochemical Perspectives*, 2012, 1(1): 1–220.
- [34] Kleber M, Eusterhues K, Keilweit M, et al. Mineral-organic associations: formation, properties, and relevance in soil environments[M]//Sparks D L. *Advances in Agronomy*. Amsterdam: Elsevier, 2015: 1–140.
- [35] Nickel M, Vandieken V, Brüchert V, et al. Microbial Mn(IV) and Fe(III) reduction in northern Barents Sea sediments under different conditions of ice cover and organic carbon deposition[J]. *Deep-Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2008, 55(20/21): 2390–2398.
- [36] Jørgensen B B. Mineralization of organic matter in the sea bed—the role of sulphate reduction[J]. *Nature*, 1982, 296(5858): 643–645.
- [37] Bebie J, Schoonen M A A, Fuhrmann M, et al. Surface charge development on transition metal sulfides: an electrokinetic study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, 62(4): 633–642.
- [38] Rozan T F, Taillefert M, Trouwborst R E, et al. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(5): 1346–1354.
- [39] Zhu Maoxu, Shi Xiaoning, Yang Guipeng, et al. Formation and burial of pyrite and organic sulfur in mud sediments of the East China Sea inner shelf: constraints from solid-phase sulfur speciation and stable sulfur isotope[J]. *Continental Shelf Research*, 2013, 54: 24–36.
- [40] Zhu Maoxu, Chen Keke, Yang Guipeng, 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.
- [41] Ma Weiwei, Zhu Maoxu, Yang Guipeng, 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.
- [42] Kraal P, Burton E D, Rose A L, et al. Sedimentary iron-phosphorus cycling under contrasting redox conditions in a eutrophic estuary[J]. *Chemical Geology*, 2015, 392: 19–31.
- [43] Stumm W, Morgan J J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*[M]. 3rd ed. New York: Wiley, 1996.
- [44] Zhu Maoxu, Chen Liangjin, Yang Guipeng, et al. Kinetic characterization on reductive reactivity of iron(III) oxides in surface sediments of the East China Sea and the influence of repeated redox cycles: implications for microbial iron reduction[J]. *Applied Geochemistry*, 2014, 42: 16–26.
- [45] Fan D J, Neuser R D, Sun X G, et al. Authigenic iron oxide formation in the estuarine mixing zone of the Yangtze River[J]. *Geo-Marine Letters*, 2008, 28(1): 7–14.

Kinetic characterization of reactivity of iron dissolution and phosphorus release in surface sediments of the Changjiang (Yangtze) River Estuary and the adjacent East China Sea

Xiao Li¹, Wang Di¹, Ma Weiwei¹, Li Wenjun¹, Li Tie¹, Zhu Maoxu

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract: Kinetic dissolution and the reactive continuum model were combined to characterize the reactivity of iron (Fe) and phosphorus (P) in surface sediments of the Changjiang (Yangtze) River Estuary and the adjacent East China Sea. Two kinetic parameters, i.e., theoretical amounts (m_0) and apparent rate constant (k) of reactive Fe, were extracted by fitting kinetic dissolution data to the reactive continuum model. Results showed that Fe(II) phases occurred in all surface sediments studies, which could be ascribed to rapid reduction of highly reactive organic-bound Fe(III) flocculated/precipitated to the sediments. It is inferred that Fe(II) occurs mainly as FeCO₃ in both the Changjiang (Yangtze) River Estuarine sediments and the adjacent East China Sea sediments. The m_0 and k values of Fe(II) were controlled mainly by total organic carbon (TOC) contents and clay fractions. Simultaneous release of Fe(II) and associated P (mainly exchangeable P and authigenic P) resulted in similar pattern of dissolution kinetics.

Relative to P adsorbed on surfaces of Fe(II) solid phases, coprecipitated P with Fe(II) phases has higher m_0 but lower k . In fine-grained sediments with high TOC contents, Fe(III) oxides have lower m_0 values but higher k in comparison with those in coarse-grained sediments with lower TOC contents, which is caused by different processes of Fe redox cycling. Overall, the dissolution reactivity of P associated with Fe(III) phases is largely controlled by the reductive reactivity of Fe(III) phases. Our kinetic characterization indicates that flocculation/precipitation has caused reactive Fe enrichment in the estuarine sediments, occurring mainly in a narrow zone of low salinity, but the enrichment could not be revealed by conventional Fe speciation.

Key words: iron; phosphorus; reactivity; dissolution kinetics; flocculation; precipitation; Changjiang (Yangtze) River Estuary; East China Sea