



## 长江口-东海陆架黏土中高活性铁的富集效应及环境控制机制

徐飘飘, 苏妮, 连尔刚, 王锐, 杨守业

### Enrichment effect and environmental control of clay reactive iron in the Changjiang River estuary and East China Sea

XU Piaopiao, SU Ni, LIAN Ergang, WANG Rui, and YANG Shouye

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2024030301>

#### 您可能感兴趣的其他文章

##### Articles you may be interested in

#### 长江口和黄东海沉积物单矿物分选的常用方法和流程

Methods of single mineral separation for sediments of the Changjiang estuary, the Yellow Sea and the East China Sea

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(1): 163-174

#### 长江口南槽最大浑浊带潮周期内悬沙变化规律及其影响因素

The vertical changes of suspended sediment in the turbidity maximum zone along the South Passage of the Changjiang River Estuary

海洋地质与第四纪地质. 2023, 43(2): 66-76

#### 长江口新桥水道表层沉积物分布格局及其影响因素

Surface sediment distribution pattern of the Xinqiao Channel of Changjiang Estuary and its controlling factors

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(2): 59-69

#### 长江口地区近1500年以来沉积物重金属含量变化及其对流域环境响应

Changes in heavy metal elements in the sediments from Changjiang Estuary and their environmental responses in recent 1500 years

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(2): 21-30

#### 北极拉普捷夫海沉积物痕量金属赋存形态及富集机制

Speciation and enrichment of trace metals in Laptev Sea shelf sediment

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(4): 61-72

#### 东海陆架盆地南部生长断层活动特征

Research on characteristics of growth faults in the southern East China Sea Shelf Basin

海洋地质与第四纪地质. 2019, 39(1): 100-112



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

徐飘飘, 苏妮, 连尔刚, 等. 长江口-东海陆架黏土中高活性铁的富集效应及环境控制机制[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2024, 44(4): 54-64.

XU Piaopiao, SU Ni, LIAN Ergang, et al. Enrichment effect and environmental control of clay reactive iron in the Changjiang River estuary and East China Sea[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2024, 44(4): 54-64.

# 长江口-东海陆架黏土中高活性铁的富集效应及环境控制机制

徐飘飘<sup>1</sup>, 苏妮<sup>1</sup>, 连尔刚<sup>1,2</sup>, 王锐<sup>3</sup>, 杨守业<sup>1</sup>

1. 同济大学海洋地质国家重点实验室, 上海 200092

2. 生态环境部太湖流域东海海域生态环境监督管理局生态环境监测与科学研究中心, 上海 200125

3. 同济大学长江水环境教育部重点实验室, 上海 200092

**摘要:** 铁元素的化学相态分析是深入理解沉积物的来源、环境演化以及铁参与的生物地球化学循环的关键手段, 但不同粒径沉积物中铁化学相态研究薄弱, 制约了表生铁循环的研究认知。本文选择长江口-东海陆架表层沉积物, 通过六步提取法分析沉积物全样及其黏土组分中总铁 ( $Fe_T$ )、高活性铁 ( $Fe_{HR}$ )、弱活性铁 ( $Fe_{PR}$ ) 和不活性铁 ( $Fe_U$ ) 的含量, 含量均遵循  $Fe_{HR} > Fe_{PR} > Fe_U$ 。全样中  $Fe_T$  和  $Fe_{HR}$  的含量与平均粒径、黏土、有机碳和铝含量密切相关, 表明富含有机质的黏土矿物易于富集高活性铁; 相较于全样, 黏土组分中  $Fe_{HR}/Fe_T$  比值升高 10%, 而  $Fe_{PR}/Fe_T$  比值则降低 10%, 反映黏土组分对高活性铁的富集效应。河口动力环境基本控制沉积物中 Fe 的相态分布, 长江口最大浑浊带沉积物全样中  $Fe_T$  和  $Fe_{HR}$  含量较高, 且受粒度的影响显著; 黏土组分可以显著消除粒度效应的影响,  $Fe_T$  和  $Fe_{HR}$  被大量截留在最大浑浊带前缘的河口低盐度区域; 而在中高盐度的口外区域, Fe 的来源相对稳定, 主要为富  $Fe_{HR}$  的长江源和贫  $Fe_{HR}$  的陆架源沉积物混合。本研究揭示黏土组分在流域-河口-陆架的迁移可能主导了高活性 Fe 在陆海界面的分布和循环过程, 这对深入理解入海颗粒态 Fe 的源汇过程、地球化学循环及其环境效应有重要参考价值。

**关键词:** 铁相态; 黏土组分; 富集效应; 长江口; 东海

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2024030301

## Enrichment effect and environmental control of clay reactive iron in the Changjiang River estuary and East China Sea

XU Piaopiao<sup>1</sup>, SU Ni<sup>1</sup>, LIAN Ergang<sup>1,2</sup>, WANG Rui<sup>3</sup>, YANG Shouye<sup>1</sup>

1. State Key Laboratory of Marine Geology, Tongji University, Shanghai 200092, China

2. Research Center for Monitoring and Environmental Sciences, Taihu Basin & East China Sea Ecological Environment Supervision and Administration Authority, Ministry of Ecology and Environment, Shanghai 200125, China

3. Key Laboratory of Yangtze River Water Environment, Ministry of Education, Tongji University, Shanghai 200092, China

**Abstract:** Chemical speciation analysis of iron (Fe) is a crucial method for understanding sediment provenance, environmental evolution, and the biogeochemical cycling of iron in various environments. However, there are limitations in studying iron speciation, especially in sediments in different grain sizes, which hinders the comprehensive understanding of the iron cycle. In this study, we focused on the surface sediments from the Changjiang River estuary to East China Sea shelf. We employed a six-step extraction method to obtain the concentrations of total Fe ( $Fe_T$ ), highly reactive Fe ( $Fe_{HR}$ ), poorly reactive Fe ( $Fe_{PR}$ ), and unreactive Fe ( $Fe_U$ ) in both bulk sediment samples and their clay fractions. Results show an order of  $Fe_{HR} > Fe_{PR} > Fe_U$  in abundance.  $Fe_T$  and  $Fe_{HR}$  contents in the bulk sample were closely related to the mean grain size and the concentrations of clay, TOC, and Al, indicating that clay minerals rich in organic matter are prone to enrich  $Fe_{HR}$ . The  $Fe_{HR}/Fe_T$  ratio in the clay fraction increased by 10% and the  $Fe_{PR}/Fe_T$  ratio in the clay fraction decreased by 10% compared to the bulk sample, indicating an enrichment effect of  $Fe_{HR}$  on clay minerals. The dynamic estuarine environment controlled the distribution of Fe speciation in sediments, with

**资助项目:** 国家自然科学基金“台湾流域风化过程中的稳定 Sr 同位素地球化学行为与地学意义”(42173008), “陆海界面边界交换反应对长江口 Sr 元素循环的影响”(42376170); 上海市自然科学基金“长江口-东海陆架反风化作用的镅稳定同位素示踪研究”(23ZR1466900)

**作者简介:** 徐飘飘 (1998—), 女, 硕士研究生, 研究方向为沉积地球化学, E-mail: ppxu@tongji.edu.cn

**通讯作者:** 苏妮 (1983—), 女, 副教授, 研究方向为大陆边缘沉积学, E-mail: nsu@tongji.edu.cn

**收稿日期:** 2024-03-03; **改回日期:** 2024-04-03. 周立君编辑

higher  $Fe_T$  and  $Fe_{HR}$  contents observed in the bulk sediment samples from the turbidity maximum zone of the Changjiang River estuary, which significantly influenced by grain size. The clay fraction could effectively eliminate the influence of grain size, with  $Fe_T$  and  $Fe_{HR}$  being heavily retained in the low-salinity region at the forefront of the turbidity maximum zone, while in the medium to high-salinity offshore areas, the sources of Fe remained relatively stable, being mainly the mixture of  $Fe_{HR}$ -rich sediment from the Changjiang River and  $Fe_{HR}$ -poor sediment from the shelf. This study revealed that the migration of clay fractions from the watershed to the estuary and shelf might dominate the distribution and cycling of highly reactivity Fe at the land-sea interface, and provided important insights into the sources and sinks of particulate Fe in the ocean, geochemical cycling, and their environmental effects.

**Key words:** iron speciation; clay fraction; enrichment effect; Changjiang River estuary; East China Sea

铁是地壳中丰度第四高的元素,也是海洋中重要的生源要素,可以通过影响海洋初级生产力来改变气候,因此,低温铁和碳的生物地球化学循环及其环境效应是当前全球变化研究的热点。海洋沉积物中 Fe 的不同化学相态具有不同的生物地球化学循环特征和环境效应,因此,其化学相态分析有助于更好地了解铁循环、早期成岩作用、古氧化还原条件和古气候变化<sup>[1-4]</sup>。铁的化学相态分析主要经历了三步提取法和七步提取法的发展,如 Canfield<sup>[5]</sup>早期采用三步提取法获得高活性 Fe( $Fe_{HR}$ )、弱活性 Fe( $Fe_{PR}$ )以及不活性 Fe( $Fe_U$ ),研究海洋沉积物中 Fe 的反应性对孔隙水化学性质的影响;在此基础上, Poulton 和 Canfield<sup>[6]</sup>针对海洋沉积物提出了一套更为综合的活性铁七步化学相态分析流程,将高活性 Fe 组分的提取分成了 5 步,涵盖了碳酸盐结合态铁和磁铁矿的分析。近十几年,铁的化学相态分析在物源示踪、沉积相氧化还原环境识别、全球颗粒态铁循环、海洋沉积有机碳保存等表生地球化学研究中得到了广泛的应用<sup>[2,7-10]</sup>,特别是高活性 Fe 的化学反应性和生物可利用性较高,与地表环境和生物地球化学过程结合紧密<sup>[10-11]</sup>,也是本研究关注的重点。

河流输入是大洋中铁的重要来源之一,而河口-陆架区域铁的地球化学过程将直接影响海洋铁的储库和循环、海洋初级生产力。长江是世界上径流量和输沙量最大的河流之一,也是陆源物质向东海陆架和邻近海域输入的主要河流之一。长江口-东海陆架铁的化学相态研究发现,表层沉积物  $Fe_T$  和  $Fe_{HR}$  含量的变化与陆源含铁铝硅酸盐矿物密切相关,表现在黏土矿物对其有较强的控制作用<sup>[12-13]</sup>;在河流输入占主导且存在强烈人类活动影响的大陆边缘,颗粒态 Fe 向陆架的输送过程及机制复杂,涉及物源、沉积环境、河口絮凝/聚集及化学风化作用等<sup>[12-14]</sup>。因此,河流细粒沉积物可能更富含 Fe(或  $Fe_{HR}$ ),而细粒沉积物(如黏土)中 Fe 的化学相态变化特征及其从河口到陆架的输送过程和控制因素,

仍需进一步研究。

本研究以长江口-东海陆架表层沉积物为研究对象,采用 6 步提取法分析全样及其黏土组分中 Fe 的化学相态,结合水文参数、粒度、有机碳和铝含量等探讨沉积物中高活性 Fe 组成的主要控制因素,揭示黏土组分中高活性 Fe 的富集效应,并分析河口动力环境、沉积物来源、氧化还原条件对黏土组分中高活性 Fe 分布的影响机制。本研究结果是对长江口-东海陆架黏土组分 Fe 相态数据的补充,对深入理解河口-陆架颗粒态 Fe 的地球化学行为及其源汇过程有重要参考价值。

## 1 区域概况与样品采集

长江入海泥沙为东海陆架与邻近海域沉积物的主要来源。长江口是世界超大河口之一,口内为非正规浅海半日潮,口外为正规半日潮,属于中等强度的潮汐河口<sup>[15-16]</sup>。长江口外水流复杂,沿岸受到台湾暖流、闽浙沿岸流和苏北沿岸流等多股水团影响<sup>[17]</sup>。根据水体的盐度分布,可以将长江口水体从口内向口外划分为长江径流水(盐度 < 1‰)、长江河口水(盐度 1‰~5‰)、长江冲淡水(盐度 5‰~31‰)和外海水(盐度 > 31‰)。

样品采集依托于同济大学海洋地质国家重点实验室于 2020 年 8 月 22—30 日期间组织的“关键元素及同位素在河口—陆架多界面过程的循环”(KECES-2020)航次。调查区域位于长江口外 30°~32°N、121°~125°E,水深范围 6~58 m。本研究聚焦于长江口南支-南港-南槽的 C 断面(图 1),共计 17 个站位的表层沉积物样品(包括 C1 至 C3、C5 至 C6、C6-1、C7 至 C16、C18 站位)。表层沉积物样品采用不锈钢抓斗取样器采集,存放于干净的聚乙烯自封袋中,并于 -20℃ 冰箱中进行冷冻保存。每个观测站位均使用 CTD 剖面仪(SBE 911 plus, Seabird, USA)进行现场测定,以获取盐度、温度和水深等数据。溶解氧(DO)、pH 值等数据由

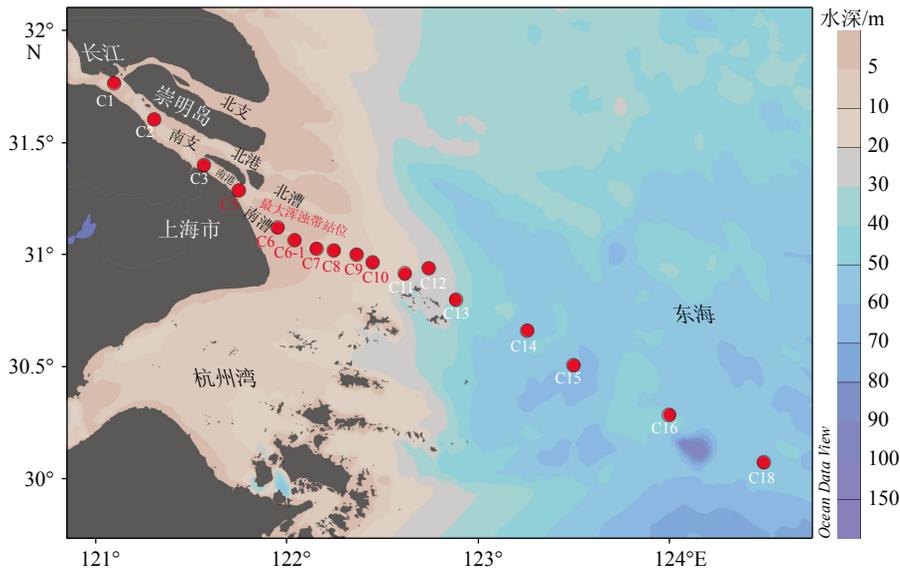


图1 长江口-东海陆架表层沉积物采样站位图 (C断面)

Fig.1 Sampling locations of surface sediments in the Changjiang River estuary and East China Sea along the C transect

“KECES-2020”共享航次提供。

## 2 分析方法

本研究样品为C断面表层沉积物全样及其黏土组分。黏土组分( $< 2 \mu\text{m}$ )提取方法如下:首先,根据全样样品的砂泥比例,称取全样样品约3~6 g (C1和C3站位约60 g),放置于2 L玻璃烧杯中,加入200 mL去离子水,经过63  $\mu\text{m}$ 筛分,将 $< 63 \mu\text{m}$ 组分收集于另一洁净玻璃烧杯中,经过多次离心和去除上层清液的步骤,将悬浮液收集于100 mL离心管中。随后向离心管中加入去离子水至100 mL,充分搅拌,超声20 min,静置4 h。根据斯托克斯(Stokes)沉降定理,采用沉降虹吸分离法提取上层5 cm水层的悬浮液。剩余样品重复上述步骤,直至静置4 h后上层液清澈。提取的上层悬浮液置于50 mL离心管中,经多次离心后倒掉上层清水,最后进行40 $^{\circ}\text{C}$ 烘干待用。

采用Poulton和Canfield<sup>[6]</sup>提出的顺序提取法对上述全样和黏土组分样品进行Fe的化学相态分析。该方法将沉积物中的Fe分为6个相态:碳酸盐结合态铁( $\text{Fe}_{\text{carb}}$ )、易还原态铁氧化物( $\text{Fe}_{\text{ox1}}$ )、可还原态铁氧化物( $\text{Fe}_{\text{ox2}}$ )、磁铁矿( $\text{Fe}_{\text{mag}}$ )、弱活性铁( $\text{Fe}_{\text{PR}}$ )以及不活性铁( $\text{Fe}_{\text{U}}$ ),其中 $\text{Fe}_{\text{carb}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{ox1}}$ 、 $\text{Fe}_{\text{ox2}}$ 和 $\text{Fe}_{\text{mag}}$ 的总和称为高活性铁( $\text{Fe}_{\text{HR}}$ )。实验流程如图2所示。总体而言,实验步骤包括首先从冷库中取出样品,进行解冻、均质化后烘干,然后准确称取约100 mg样品置于50 mL离心管中进行顺序

提取。每次提取加入10 mL实验试剂,待反应完成后,离心(4500转)10 min并过滤(0.22  $\mu\text{m}$ ),收集上清液。在进行下一步提取实验之前,用超纯水清洗前一步的残留沉积物3遍,离心过滤收集第一遍清洗液,将所有收集的上清液蒸干换介质后,用2%的 $\text{HNO}_3$ 稀释到适当浓度,待测。采用 $\text{HF-HNO}_3$ 混合酸高温高压消解最终残渣态(即不活性铁, $\text{Fe}_{\text{U}}$ )和另一份相对应站位的全样样品(验证流程回收率)。消解操作如下:将适量残渣态和全样样品烘干研磨至200目以下,在马弗炉中600 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧2 h,去除有机质,计算烧失率(loss on ignition, LOI)。称取约50 mg样品至Teflon消解罐中,加入1 mL浓 $\text{HNO}_3$ 和1 mL HF混合酸,置于烘箱中195 $^{\circ}\text{C}$ 加热48 h,冷却蒸干后加入1 mL浓 $\text{HNO}_3$ 再次蒸干,随后加入2 mL 30%的 $\text{HNO}_3$ ,再次放入烘箱中195 $^{\circ}\text{C}$ 加热12 h。待冷却后将消解完毕的溶液转移至PFA溶样罐中,取一定量溶液并加入2%的 $\text{HNO}_3$ 稀释至适当浓度,最后运用ICP-OES(IRIS Advantage)测试所有样品的主量元素含量,包括Fe和Al元素含量,总铁( $\text{Fe}_{\text{T}} = \text{Fe}_{\text{carb}} + \text{Fe}_{\text{ox1}} + \text{Fe}_{\text{ox2}} + \text{Fe}_{\text{mag}} + \text{Fe}_{\text{PR}} + \text{Fe}_{\text{U}}$ )。

实验过程中使用的 $\text{HNO}_3$ 、HF和HCl均为优级纯酸经过二次蒸馏所得,实验试剂除柠檬酸钠为优级纯外,其余均为分析纯,实验用水均为Milli-Q超纯水。Fe相态分析过程中,对C13站位全样和黏土样品分别进行重复样分析,测试相对误差在5%左右。测试过程中选用玄武岩标样BHVO-2、JB-1b、JB-3,安山岩标样JA-1、JA-2、JA-3,以及水系沉积物标样GSD-9作为标准样品,仪器测试精度在

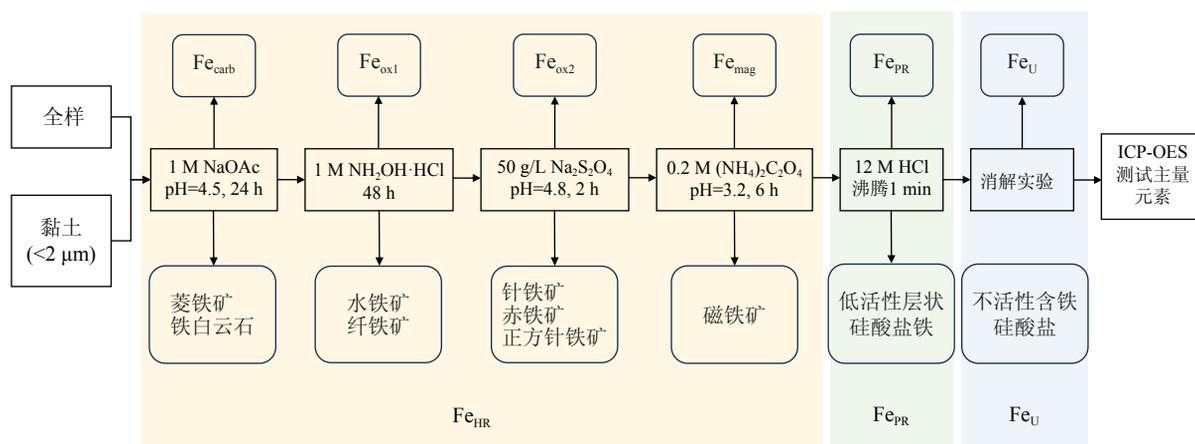


图 2 颗粒态 Fe 化学相态的六步提取法实验流程和可能的目标矿物相<sup>[6]</sup>

Fig.2 The experimental procedure and target mineral phases of the six-step extraction method for particulate iron<sup>[6]</sup>

5% 左右。本研究中所有样品前处理与测试均在同济大学海洋地质国家重点实验室完成。此外, 表层沉积物的总有机碳 (TOC) 和粒度数据 (包括平均粒径、黏土  $<2 \mu\text{m}$  含量) 来自 Liang 等<sup>[18]</sup> 的研究。

### 3 结果

#### 3.1 底层水和表层沉积物的物理化学性质

受长江淡水和海水混合的强烈影响, 研究区 C 断面底层水体的物理化学性质 (包括盐度、温度、DO、pH) 呈现较大变化 (图 3a、b)。根据盐度和温度的变化, 将采样站位划分为 3 个主要区域: 低盐度区域 (站位 C1 至 C6, 受长江径流水控制, 盐度  $<1\%$ , 温度  $>29^\circ\text{C}$ )、中盐度区域 (站位 C6-1 至 C13, 受长江冲淡水控制, 盐度  $5\% \sim 31\%$ , 温度  $23 \sim 29^\circ\text{C}$ )、以及高盐度区域 (站位 C14 至 C18, 受外海水控制, 盐度  $>31\%$ , 温度低至  $20^\circ\text{C}$ )。底层水体的 DO 变化范围为  $1.83 \sim 6.55 \text{ mg/L}$ , 平均为  $4.71 \pm 1.35 \text{ mg/L}$ , 从 C1 至 C18 站位逐渐降低。值得注意的是, C13 站位的 DO 仅为  $1.83 \text{ mg/L}$ , 表明该站位处于夏季缺氧区内。此外, 底层水体的 pH 值变化范围为  $7.84 \sim 8.10$ , 沿断面波动变化较大, C6-1 和 C13 站位的 pH 值均达到最低值 7.84。

与底层水体理化性质的变化相对应, 表层沉积物的粒径、烧失量 (LOI) 和总有机碳 (TOC) 含量的空间分布也存在较大差异 (图 3c、d)。河口低盐度区域, 沉积物以砂质为主, 平均粒径为  $203 \pm 18.4 \mu\text{m}$ ; 在中盐度区域, 沉积物以粉砂为主, 但黏土含量也较高, 平均粒径为  $23.0 \pm 7.99 \mu\text{m}$ ; 在高盐度区域, 沉积物以砂质为主, 平均粒径为  $207 \pm 20.9 \mu\text{m}$ 。总体而

言, LOI 和 TOC 几乎都呈现“倒 U 型”分布, 而平均粒径则呈“U 型”分布, 这与有机质倾向于富集在细粒组分中的特征相一致<sup>[19-20]</sup>。值得注意的是, 黏土组分的 LOI 在空间上的变化相对稳定, 平均为  $11.9\% \pm 0.64\%$ 。刘梦佳等<sup>[21]</sup> 报道了研究区 C 断面悬浮颗粒物的重矿物组成, 检出的铁质金属矿物包括赤铁矿/磁铁矿、钛铁矿、铬铁矿等, 而长江口外悬浮物中赤铁矿/磁铁矿相对富集。

#### 3.2 沉积物全样 Fe 相态组成

Fe 相态分析结果如表 1 和图 4 所示, 全样中 Fe 元素的回收率  $95\% \sim 110\%$ 。Fe<sub>T</sub> 含量为  $2.20\% \sim 5.15\%$ , 平均为  $3.51\%$ ; Fe<sub>HR</sub> 含量为  $1.02\% \sim 2.37\%$ , 平均为  $1.64\%$ ; Fe<sub>PR</sub> 含量为  $0.67\% \sim 1.97\%$ , 平均为  $1.22\%$ ; Fe<sub>U</sub> 含量为  $0.41\% \sim 2.09\%$ , 平均为  $0.64\%$ 。三个相态含量大小排序 Fe<sub>HR</sub>  $>$  Fe<sub>PR</sub>  $>$  Fe<sub>U</sub> (图 4a)。研究区 Fe<sub>T</sub> 含量位于文献报道的范围之内<sup>[12-14]</sup>, 但是 Fe 的不同相态含量排序不同, Fe<sub>HR</sub>/Fe<sub>T</sub> 比值均高于文献报道的结果。全球河流悬浮颗粒物 Fe 的三个相态含量大小遵循 Fe<sub>HR</sub>  $>$  Fe<sub>U</sub>  $>$  Fe<sub>PR</sub><sup>[2-3]</sup>, 而大陆边缘沉积物表现为 Fe<sub>U</sub>  $>$  Fe<sub>HR</sub>  $>$  Fe<sub>PR</sub><sup>[1]</sup>, 即 Fe<sub>HR</sub>/Fe<sub>T</sub> 比值在河流颗粒物 (0.43) 和陆架沉积物 (0.28) 之间存在明显差异 (表 1)。长江南京段干流悬浮颗粒物 Fe 的三个相态含量大小遵循 Fe<sub>HR</sub>  $>$  Fe<sub>U</sub>  $>$  Fe<sub>PR</sub><sup>[22]</sup>, 而东海陆架沉积物表现为 Fe<sub>PR</sub>  $>$  Fe<sub>HR</sub>  $>$  Fe<sub>U</sub><sup>[12-14]</sup>。可见, 与许多其他陆架沉积物一样, 东海陆架沉积物中 Fe<sub>HR</sub>/Fe<sub>T</sub> 比值 (0.30) 低于其长江源入海颗粒物 (0.45) (表 1)。

本研究中长江口沉积物 Fe 的相态分布特征显然反映河口样品主要受长江陆源碎屑的影响, 具有较高的 Fe<sub>HR</sub> 含量特征。而 Zhu 等<sup>[12]</sup> 和 Wei 等<sup>[14]</sup> 的

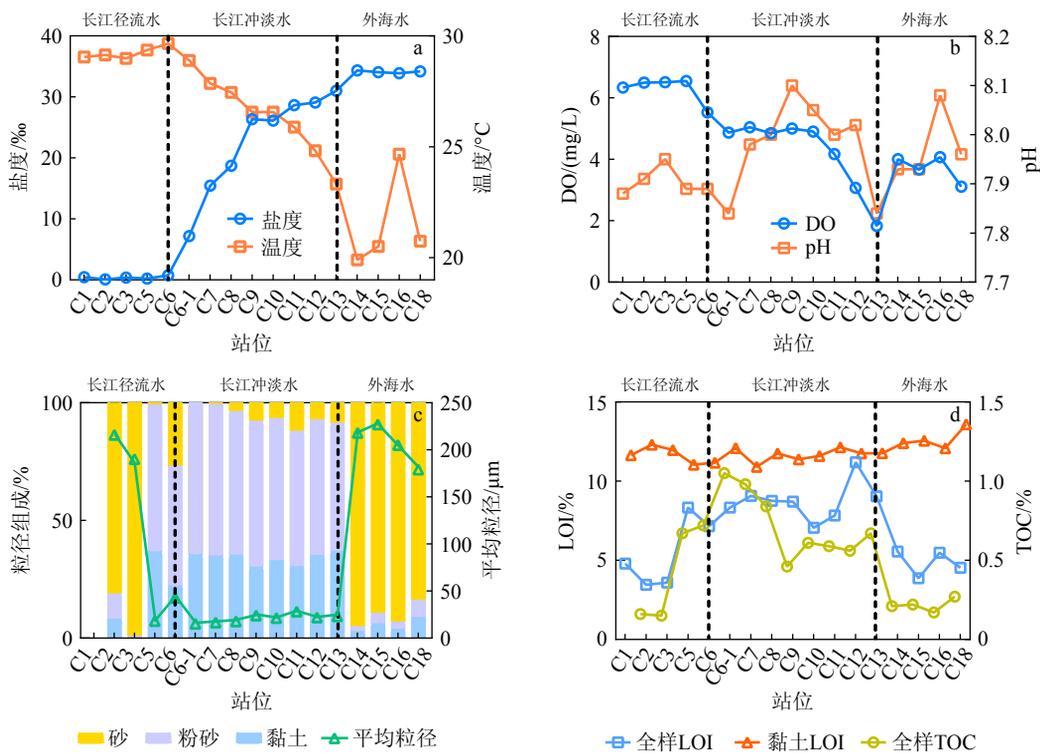


图3 底层水体物理化学性质 (a、b)、表层沉积物的粒径组成和平均粒径 (c) 以及烧失量 (LOI) 和总有机碳 (TOC) 含量 (d) 的空间变化

Fig.3 Spatial variations of bottom water physicochemical properties (a-b), grain size composition and mean grain size (c), and LOI and TOC content (d) of the surface sediments

研究样品多来自陆架沉积物,具有较高的 $Fe_{PR}$ 含量特征;Li等<sup>[13]</sup>采用三步提取法,第一步直接提取出 $Fe_{HR}$ ,相比于本研究采用四步提取出 $Fe_{HR}$ ,可能会缺失部分Fe的矿物相(如磁铁矿)。

### 3.3 黏土组分Fe相态组成

Fe相态分析结果显示,黏土组分中Fe元素的回收率88%~100%。 $Fe_T$ 含量5.35%~7.69%,平均为6.22%,均高于全样; $Fe_{HR}$ 含量2.79%~5.09%,平均为3.61%; $Fe_{PR}$ 含量1.01%~2.00%,平均为1.55%; $Fe_U$ 含量0.68%~1.69%,平均为1.06%。三个相态含量大小排序遵循 $Fe_{HR} > Fe_{PR} > Fe_U$ (图4b),这与全样的排序相同。

## 4 讨论

### 4.1 沉积物全样高活性Fe组成的主要控制因素

沉积物中Fe的化学相态与沉积物组成,如平均粒径、黏土含量、TOC和Al含量密切相关<sup>[2,3,12-13]</sup>。在本研究中,表层沉积物的平均粒径、黏土含量、TOC和Al含量之间存在显著差异,在低盐度和高

盐度区域,这些参数值明显不同于中盐度区域。具体表现为在低盐度和高盐度区域的平均粒径较高,而黏土含量、TOC和Al含量较低;相反,在中盐度区域,平均粒径较低,而黏土含量、TOC和Al含量较高,这表明有机物与细粒沉积物结合的亲和力更高<sup>[19-20]</sup>,而细粒沉积物中更富含铝硅酸盐黏土矿物。

相关性分析表明,虽然 $Fe_T$ 和 $Fe_{HR}$ 与Mz和黏土含量的相关性较差,但总体上可以将数据划分成两组。在低盐度和高盐度区域,沉积物平均粒径较高,黏土含量较低, $Fe_T$ 和 $Fe_{HR}$ 含量也较低;相反,在中盐度区域,沉积物平均粒径较低,黏土含量较高, $Fe_T$ 和 $Fe_{HR}$ 含量也较高(图5a、b),表明 $Fe_T$ 和 $Fe_{HR}$ 倾向于富集在细粒(黏土组分)沉积物中。同时,TOC含量与 $Fe_T$ ( $r^2=0.83$ )和 $Fe_{HR}$ ( $r^2=0.83$ )均具有显著正相关关系(图5c),表明 $Fe_T$ 和 $Fe_{HR}$ 与富含有机物的细粒(黏土组分)沉积物有关。由于铁氧化物与有机物的结合主要通过吸附和共沉淀的方式,这两种方式提供了更多的铁氧化物与有机物结合机会和交互机制,导致有机质与铁氧化物的相互作用增加<sup>[23]</sup>;且在河口三角洲区域,由于复杂的氧化还原条件,铁氧化物优先与陆源有机碳结合,因此, $Fe_T$ 与TOC之间的正相关性可能指示了河口地

表 1 长江口-东海陆架表层沉积物全样及黏土组分 Fe 相态分析结果

Table 1 Fe speciation analyses results of bulk sample and clay fraction of surface sediments in the Changjiang River estuary and East China Sea

样品名称	位置		水深 /m	全样							黏土						
	东经	北纬		Fe <sub>HR</sub> /%	Fe <sub>PR</sub> /%	Fe <sub>U</sub> /%	Fe <sub>T</sub> /%	Al /%	Fe <sub>HR</sub> /Fe <sub>T</sub>	Fe <sub>T</sub> /Al	Fe <sub>HR</sub> /%	Fe <sub>PR</sub> /%	Fe <sub>U</sub> /%	Fe <sub>T</sub> /%	Al /%	Fe <sub>HR</sub> /Fe <sub>T</sub>	Fe <sub>T</sub> /Al
C1	121.10°	31.77°	12.5	2.03	1.03	2.09	5.15	5.01	0.39	1.03	5.07	1.01	1.45	7.54	12.8	0.67	0.59
C2	121.31°	31.61°	18.5	1.34	0.80	0.49	2.64	5.91	0.51	0.45	4.62	1.48	0.84	6.94	13.2	0.67	0.53
C3	121.57°	31.40°	8.0	1.10	0.67	0.42	2.20	5.30	0.50	0.41	5.09	1.73	0.86	7.69	12.3	0.66	0.63
C5	121.75°	31.29°	16.8	1.88	1.97	0.62	4.47	9.50	0.42	0.47	3.25	2.00	0.82	6.07	12.6	0.53	0.48
C6	121.95°	31.12°	8.5	2.07	1.43	0.66	4.16	8.68	0.50	0.48	3.55	1.90	0.84	6.29	12.9	0.56	0.49
C6-1	122.04°	31.07°	6.0	2.08	1.37	0.79	4.25	8.68	0.49	0.49	3.64	1.75	0.73	6.11	12.7	0.59	0.48
C7	122.16°	31.03°	8.7	2.37	1.38	0.78	4.53	9.68	0.52	0.47	3.40	1.33	1.37	6.11	12.8	0.56	0.48
C8	122.25°	31.02°	8.5	1.92	1.40	0.59	3.91	8.56	0.49	0.46	3.81	1.74	0.78	6.32	12.7	0.60	0.50
C9	122.37°	31.00°	10.7	1.88	1.29	0.52	3.69	8.11	0.51	0.46	3.69	1.52	0.95	6.16	12.7	0.60	0.48
C10	122.45°	30.97°	12.0	1.61	1.25	0.55	3.41	7.62	0.47	0.45	3.44	1.03	1.67	6.14	12.6	0.56	0.49
C11	122.62°	30.92°	20.0	1.67	1.41	0.60	3.68	8.09	0.45	0.46	3.36	1.46	1.44	6.26	12.3	0.54	0.51
C12	122.74°	30.94°	22.2	1.95	1.69	0.45	4.09	9.08	0.48	0.45	3.40	1.76	0.83	5.99	12.3	0.57	0.49
C13	122.89°	30.80°	32.7	1.79	1.47	0.55	3.81	8.53	0.47	0.45	3.27	1.82	0.75	5.83	12.2	0.56	0.48
C14	123.26°	30.67°	58.4	1.12	0.88	0.41	2.40	5.84	0.47	0.41	3.06	1.08	1.69	5.83	12.4	0.53	0.47
C15	123.50°	30.51°	56.6	1.09	0.88	0.45	2.42	5.53	0.45	0.44	3.01	1.12	1.51	5.64	12.3	0.53	0.46
C16	124.00°	30.29°	50.0	1.02	0.89	0.48	2.40	5.57	0.43	0.43	2.79	1.87	0.68	5.35	12.1	0.52	0.44
C18	124.49°	30.08°	53.2	1.04	0.86	0.50	2.39	5.79	0.43	0.41	2.93	1.72	0.86	5.51	11.9	0.53	0.46
本研究平均值	-	-	-	1.64	1.22	0.64	3.51	7.38	0.47	0.48	3.61	1.55	1.06	6.22	12.5	0.58	0.50
标准偏差	-	-	-	0.44	0.35	0.39	0.92	1.65	0.04	0.14	0.69	0.33	0.36	0.63	0.33	0.05	0.05
长江悬浮物 <sup>[22]</sup>	-	-	-	2.30	0.93	1.92	5.15	9.83	0.45	0.52	-	-	-	-	-	-	-
标准偏差	-	-	-	0.21	0.20	0.09	0.16	0.92	0.03	0.05	-	-	-	-	-	-	-
全球河流颗粒物 <sup>[2-3]</sup>	-	-	-	2.09	1.21	1.49	4.81	5.82	0.43	0.61	-	-	-	-	-	-	-
标准偏差	-	-	-	0.08	0.05	0.06	0.19	2.79	0.03	0.17	-	-	-	-	-	-	-
东海陆架沉积物 <sup>[12-14]</sup>	-	-	-	0.99	1.37	0.86	3.23	-	0.30	0.61	-	-	-	-	-	-	-
标准偏差	-	-	-	0.39	0.29	0.29	0.72	-	0.07	0.10	-	-	-	-	-	-	-
大陆边缘沉积物 <sup>[1]</sup>	-	-	-	1.03	0.84	1.83	3.69	-	0.28	-	-	-	-	-	-	-	-
标准偏差	-	-	-	0.40	0.26	0.53	0.91	-	0.06	-	-	-	-	-	-	-	-

注:“-”代表无数据。

区陆源有机碳随细粒沉积物的输运过程。此外, Al 含量也与 Fe<sub>T</sub> ( $r^2=0.87$ ) 和 Fe<sub>HR</sub> ( $r^2=0.92$ ) 呈显著正相关(图 5d), 表明含铁铝硅酸盐(黏土)矿物是细粒沉积物中 Fe<sub>T</sub> 和 Fe<sub>HR</sub> 的主要载体<sup>[12-13]</sup>, 这是由于铝硅酸盐(黏土)矿物表面通常具有较多活性位点, 这些位点能够与铁氧化物形成吸附、表面结晶或沉淀, 从而影响沉积物中铁的分布和形态。因此,

Fe<sub>HR</sub> 与粒度、黏土含量、TOC 和 Al 含量高度相关均指示富含有机质的铝硅酸盐黏土矿物更易于富集高活性铁。

#### 4.2 黏土组分高活性 Fe 的富集效应

沉积物全样和黏土组分中 Fe<sub>HR</sub> 和 Fe<sub>PR</sub> 与 Al 含量的相关分析表明(图 6a、b), 黏土组分的 Al 含量

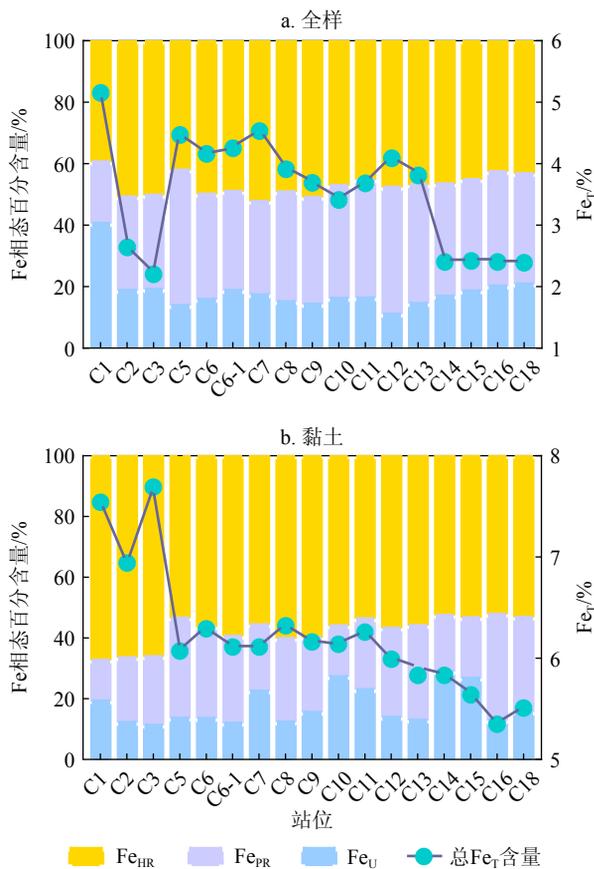


图4 沉积物全样 (a) 及黏土组分中 (b) Fe<sub>T</sub> 含量以及 Fe<sub>HR</sub>、Fe<sub>PR</sub> 和 Fe<sub>U</sub> 贡献比例

Fig.4 Partitioning of Fe<sub>T</sub>, Fe<sub>HR</sub>, Fe<sub>PR</sub>, and Fe<sub>U</sub> in the bulk sample (a) and clay fraction (b) of the surface sediments

相对集中,而且 Al 及 Fe<sub>HR</sub> 含量是全样的接近两倍,而黏土组分的 Fe<sub>PR</sub> 含量与全样基本相当。全样和黏土组分中 Fe<sub>HR</sub>/Fe<sub>T</sub> 与 Fe<sub>T</sub> 之间总体呈现正相关性(图 6c),黏土组分的 Fe<sub>HR</sub>/Fe<sub>T</sub> 比值变化范围为 0.52~0.67,明显高于全样的 0.39~0.52(增加 10%)。我们推测 Fe<sub>HR</sub> 与黏土矿物的结合更紧密,这也与全样中 Fe<sub>HR</sub> 和 Al 含量之间的正相关性结果相一致(图 5d,图 6a),反映黏土中 Fe<sub>HR</sub> 的富集效应与铁氧化物在铝硅酸盐黏土矿物表面结晶或沉积等过程密切相关。换言之,黏土矿物具有高比表面积、丰富的表面官能团以及微观孔隙结构等特点,对 Fe<sub>HR</sub> 的吸附能力更强,从而导致 Fe<sub>HR</sub> 的富集。

值得注意的是,虽然全样 Fe<sub>PR</sub> 和 Al 含量之间也具有正相关性(图 6b),但是全样和黏土组分中 Fe<sub>PR</sub>/Fe<sub>T</sub> 与 Fe<sub>T</sub> 之间呈现负相关性(图 6d)。黏土组分的 Fe<sub>PR</sub>/Fe<sub>T</sub> 比值变化范围为 0.13~0.35,这明显低于全样的 0.2~0.44(降低 10%),说明细粒铝硅酸盐矿物可能不是 Fe<sub>PR</sub> 的主要载体。由于 Fe<sub>PR</sub> 在生物地球化学过程中的反应性相对较低<sup>[2]</sup>,相关研究也

较少,Fe<sub>PR</sub>/Fe<sub>T</sub> 可能指示陆架沉积物中富铁自生黏土矿物的形成<sup>[12]</sup>,如海绿石的形成对海洋环境中反风化作用发生程度的指示<sup>[24]</sup>,都需要更深入的研究。

与已发表的表层沉积物全样数据<sup>[12-14]</sup>比较发现,虽然 Fe 相态分析方法有所不同,但是图 7 显示 Fe<sub>T</sub> 和 Fe<sub>HR</sub> 与 Al 含量之间都具有显著正相关性。Fe<sub>T</sub> 与 Al 显著相关( $r^2=0.83$ ),这一趋势与全球河流颗粒物的趋势线有所不同<sup>[3]</sup>,指示了 Fe<sub>T</sub> 部分受陆源输入的控制。Fe<sub>HR</sub> 与 Al 含量之间也呈线性相关( $r^2=0.74$ ),与全球河流颗粒物的趋势线非常接近<sup>[3]</sup>,表明 Fe<sub>HR</sub> 与陆源含铁铝硅酸盐矿物密切相关。同时,全样数据的投点都低于长江悬浮颗粒物<sup>[22]</sup>,体现出富含 Fe<sub>HR</sub> 的河流颗粒物可能主要被截留在河口地区。

相对而言,本研究中黏土 Al 含量相对集中,远高于长江口-东海陆架沉积物以及长江悬浮颗粒物,并逐渐偏离全样趋势线,说明黏土组分可以消除粒度效应,具有 Fe<sub>T</sub>(或 Fe<sub>HR</sub>)的富集效应。因此,黏土矿物是 Fe<sub>HR</sub> 的重要载体,其在流域-河口-陆架的迁移可能主导了高活性 Fe 在陆海界面的分布和循环过程。

### 4.3 河口-陆架沉积物断面高活性 Fe 变化特征及其控制因素

河流水体中的 Fe<sup>3+</sup>在河口处与海水混合时,由于 pH 升高形成 Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体,Fe(OH)<sub>3</sub> 胶体随盐度增加发生絮凝、沉淀作用,将 Fe 固定到河口沉积物中,这构成了“河口过滤器”效应的基本模式<sup>[25-27]</sup>。类似地,研究发现河流和海洋沉积物之间 Fe 相态的差异主要源于河口的“捕获作用”,即河流颗粒物中富含 Fe<sub>HR</sub> 的物质被截留在河口地区<sup>[2,26,28]</sup>,导致河流入海颗粒物中 Fe<sub>HR</sub>/Fe<sub>T</sub> 比值明显高于海洋沉积物。

本研究表层沉积物全样中 Fe<sub>T</sub> 和 Fe<sub>HR</sub> 沿断面的变化表现出相似的分佈模式(图 8a、b),呈现“倒 U 型”变化趋势,C1 站位 Fe<sub>T</sub> 和 Fe<sub>HR</sub> 含量接近长江悬浮颗粒物组成<sup>[22]</sup>,指示了富含 Fe<sub>HR</sub> 的长江物质的输入,且从 C1 至 C3 站位,含量快速下降;而在最大浑浊带(TMZ)附近的 C5 至 C10 站位,Fe<sub>T</sub> 和 Fe<sub>HR</sub> 含量升高至较高水平,表明水动力分选影响了颗粒态 Fe 的分布,主要与细颗粒物在最大浑浊带的絮凝沉降有关;在外海水控制的 C14 至 C18 站位,Fe<sub>T</sub> 和 Fe<sub>HR</sub> 含量明显下降,且接近东海陆架沉积物组成<sup>[12-14]</sup>,表明受到来自贫 Fe<sub>HR</sub> 的陆架物质的影响,如古长江残留砂<sup>[29]</sup>。特别值得注意的是,黏土

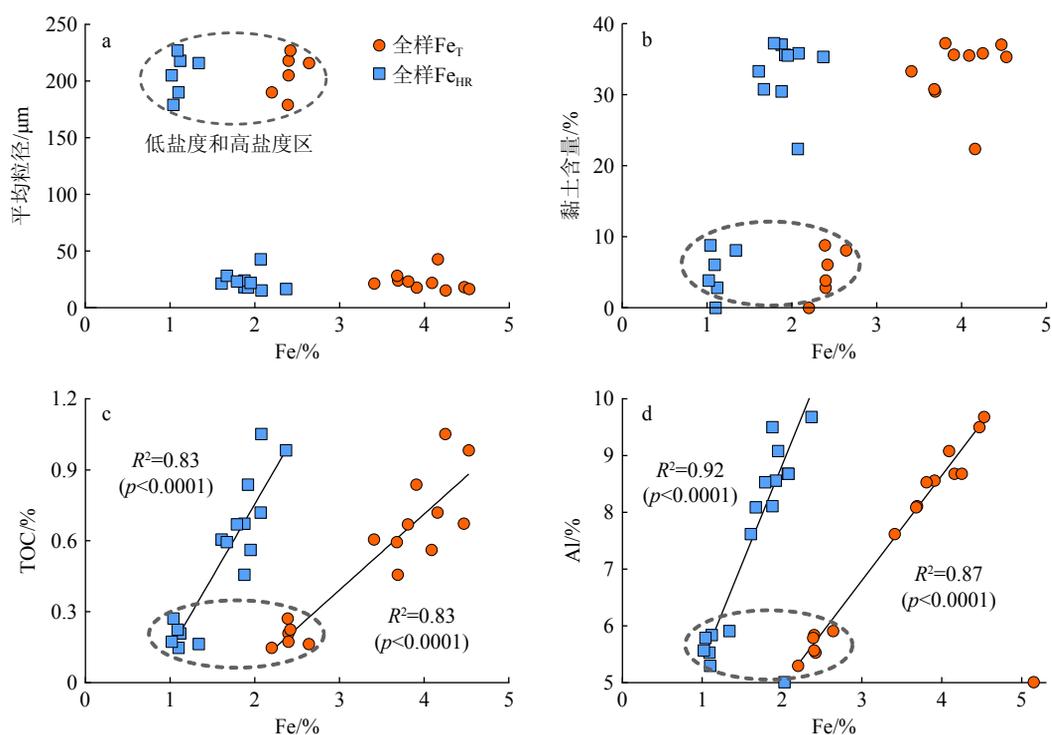


图 5 沉积物全样总 Fe ( $\text{Fe}_T$ ) 和高活性 Fe ( $\text{Fe}_{HR}$ ) 含量与平均粒径、黏土含量、TOC 以及 Al 含量之间的相关关系  
虚线圆代表低盐度和高盐度区域(站点 C1 至 C6、C14 至 C18), 圆外为中盐度区域(站点 C6-1 至 C13), d 图中的拟合曲线不包括 C1 站点。

Fig.5 Comparison of  $\text{Fe}_T$  and  $\text{Fe}_{HR}$  content with mean grain size (a), content of clay (b), TOC (c), and Al (d) of the bulk sediments

The dashed ellipses in the figure represent low salinity and high salinity zones (stations C1 to C6 and C14 to C18), while the others represent medium salinity zone (stations C6-1 to C13), and the fitting curve in panel (d) does not include the station C1.

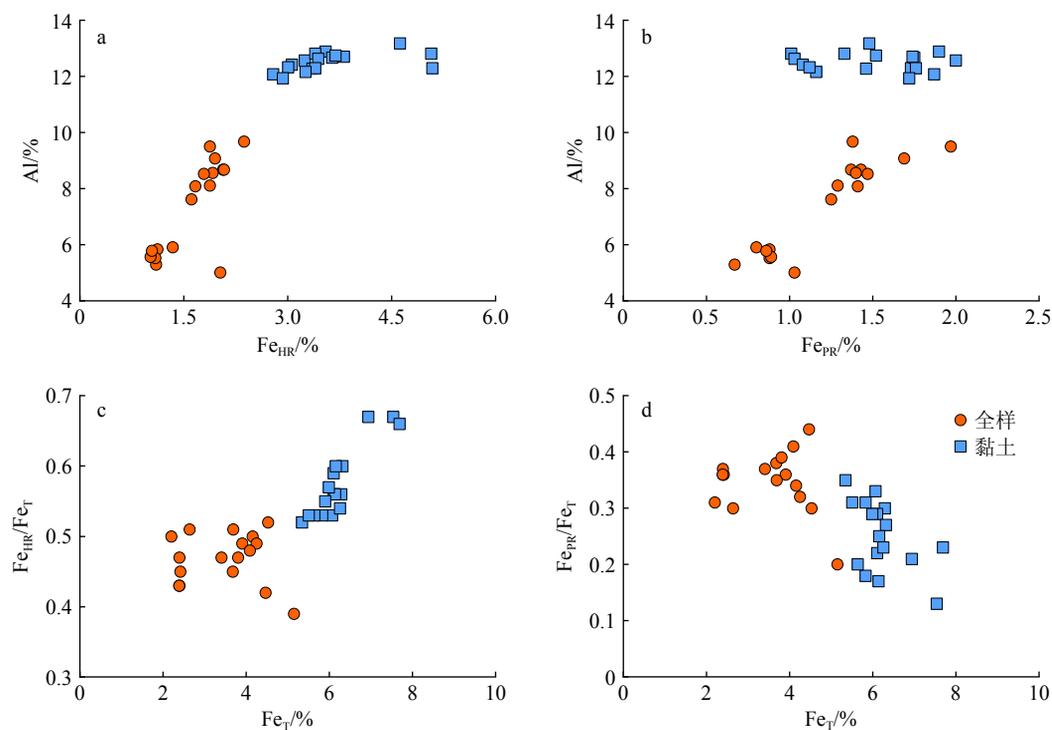


图 6 沉积物全样和黏土组分中  $\text{Fe}_{HR}$  (a) 和  $\text{Fe}_{PR}$  (b) 与 Al 含量的相关关系, 以及  $\text{Fe}_{HR}/\text{Fe}_T$  (c) 和  $\text{Fe}_{PR}/\text{Fe}_T$  (d) 与  $\text{Fe}_T$  含量的相关关系

Fig.6 The correlation between  $\text{Fe}_{HR}$  (a) and  $\text{Fe}_{PR}$  (b) with Al content, and between  $\text{Fe}_{HR}/\text{Fe}_T$  (c) and  $\text{Fe}_{PR}/\text{Fe}_T$  (d) with  $\text{Fe}_T$  in both bulk and clay fraction of the surface sediments

组分中  $Fe_T$  和  $Fe_{HR}$  含量明显高于全样, 且与全样类似“倒 U 型”变化趋势有较大差异。在低盐度区域, 从 C1 至 C5 站位,  $Fe_T$  和  $Fe_{HR}$  含量分别降低了 21% 和 36%; 在中盐度区域, 从 C6 至 C13 站位 (覆盖最大浑浊带), 含量基本保持稳定, 表明黏土组分较大程度消除了粒度效应的影响, 尤其在最大浑浊带附近, 水动力条件变化引起的细颗粒沉积物的絮凝沉降和再悬浮对其影响较小, 颗粒态 Fe 的分布更为均匀; 在高盐度区域, 从 C14 至 C18 站位, 含量小幅下降 8%。

这里采用  $Fe_{HR}/Fe_T$  比值能够在一定程度上消除粒度效应, 且其不受  $Fe_T$  含量及贫铁相 (如生物成因碳酸盐和有机质) 稀释作用的影响<sup>[2,12]</sup>。全样中

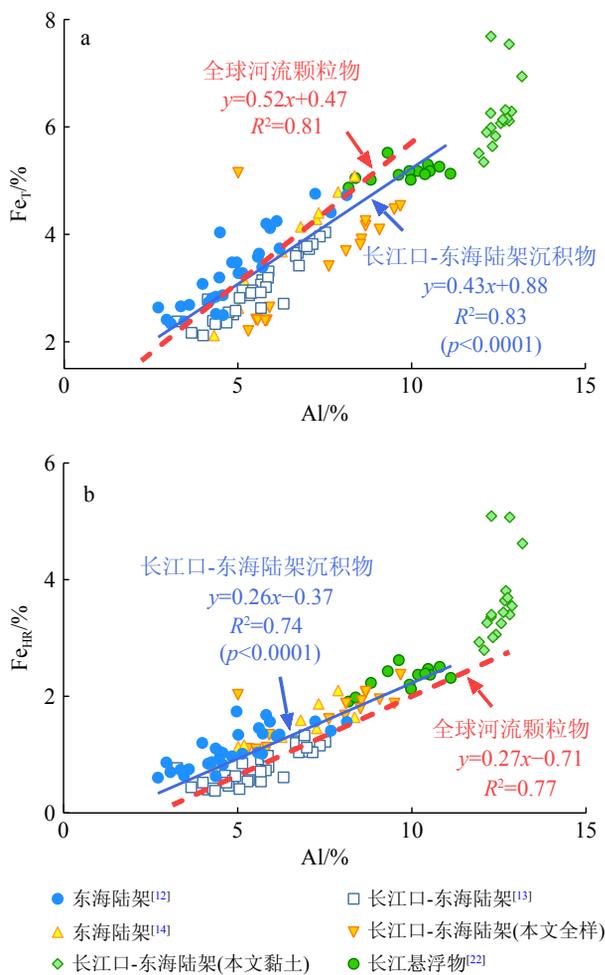


图7 长江口-东海陆架表层沉积物  $Fe_T$  (a) 和  $Fe_{HR}$  (b) 与 Al 含量的相关关系

全球河流颗粒物的拟合线来自 Poulton 和 Raiswell<sup>[9]</sup>。

Fig.7 Correlation plot of  $Fe_T$  vs. Al (a) and  $Fe_{HR}$  vs. Al (b) for the surface sediments in the Changjiang River estuary and East China Sea

Data sources: this study and literature<sup>[12-14,22]</sup>. The regression of global riverine particulates is from Poulton and Raiswell<sup>[9]</sup>.

$Fe_{HR}/Fe_T$  比值在低盐度区域波动较大 (图 8c), 在中高盐度区域逐渐下降, 指示 Fe 的来源相对稳定。黏土组分中  $Fe_{HR}/Fe_T$  比值在低盐度区域降低了 21%, 表明  $Fe_T$  (或  $Fe_{HR}$ ) 被截留在河口低盐度区域, 这一过程主要发生在长江口最大浑浊带前缘; 在中高盐度区域  $Fe_{HR}/Fe_T$  小幅下降, 反映黏土组分中 Fe 的来源相对稳定, 这与全样的结果相一致, 主要为富  $Fe_{HR}$  的长江源和贫  $Fe_{HR}$  的陆架源沉积物混合。

在缺氧水体中和沉积物-水界面之下, Fe 元素在水柱中的迁移和沉淀往往导致缺氧水体沉积物中富集  $Fe_{HR}$ , 因此  $Fe_{HR}/Fe_T$  比值可以作为 (古) 氧化还原条件指标,  $Fe_{HR}/Fe_T < 0.22$  指示有氧条件, 而  $Fe_{HR}/Fe_T > 0.38$  则指示缺氧条件<sup>[1,30-31]</sup>。本研究中, 全样和黏土组分中  $Fe_{HR}/Fe_T$  变化范围分别为 0.39~0.52 和 0.52~0.67, 均明显高于缺氧阈值 0.38 (指示缺氧条件), 而仅 C13 站位处于夏季缺氧区内 (底层水  $DO < 2$  mg/L), 且并未观察到其具有比其他站位更高的  $Fe_{HR}/Fe_T$  比值。这里可以结合  $Fe_T/Al$  比值, 其通常用于反映海洋沉积环境, 有氧条件下现代海洋沉积物  $Fe_T/Al$  的变化范围为  $0.55 \pm 0.11$  ( $1\sigma$ )<sup>[32]</sup>, 本研究中大多数样品都处于这一区间范围 (指示有氧条件, 图 8d)。全样和黏土组分中  $Fe_T/Al$  沿断面的分布特征与  $Fe_T$  基本一致 (C1 站位除外), 其平均值  $0.49 \pm 0.10$  ( $1\sigma$ ) 更接近于陆源碎屑物质的平均组成  $0.47 \pm 0.05$  ( $1\sigma$ )<sup>[33]</sup>。结果表明研究区表层沉积物的  $Fe_{HR}/Fe_T$  不能快速响应或记录季节性的缺氧环境, 更多反映了陆源物质的影响。Li 等<sup>[13]</sup> 研究也指出从长江口到缺氧区, 表层沉积物的  $Fe_{HR}/Fe_T$  变化相对稳定 (平均值为  $0.31 \pm 0.03$ ), 由于长江口属于季节性缺氧, 该区域的大多数沉积物可能不是在缺氧环境下沉积的, 因此,  $Fe_{HR}/Fe_T$  不会记录明显的缺氧信号。综上, 沉积物中 Fe 的来源以及河口动力环境 (水动力分选) 共同控制了长江口-东海陆架沉积物断面高活性 Fe 的变化特征, 有助于深入理解河口到陆架的关键元素循环与界面过程。

## 5 结论

(1) 长江口-东海陆架不同粒级沉积物中铁化学相态组成特征显示, 全样中  $Fe_T$  和  $Fe_{HR}$  含量与平均粒径、黏土、有机碳和铝含量之间都存在一定相关关系; 同时, 黏土组分中  $Fe_{HR}/Fe_T$  比值与全样相比增加了 10%, 而  $Fe_{PR}/Fe_T$  比值相较于全样则降低了 10%, 指示富含有机质的铝硅酸盐黏土矿物更易于富集  $Fe_{HR}$ , 即黏土组分具有  $Fe_{HR}$  的富集效应。

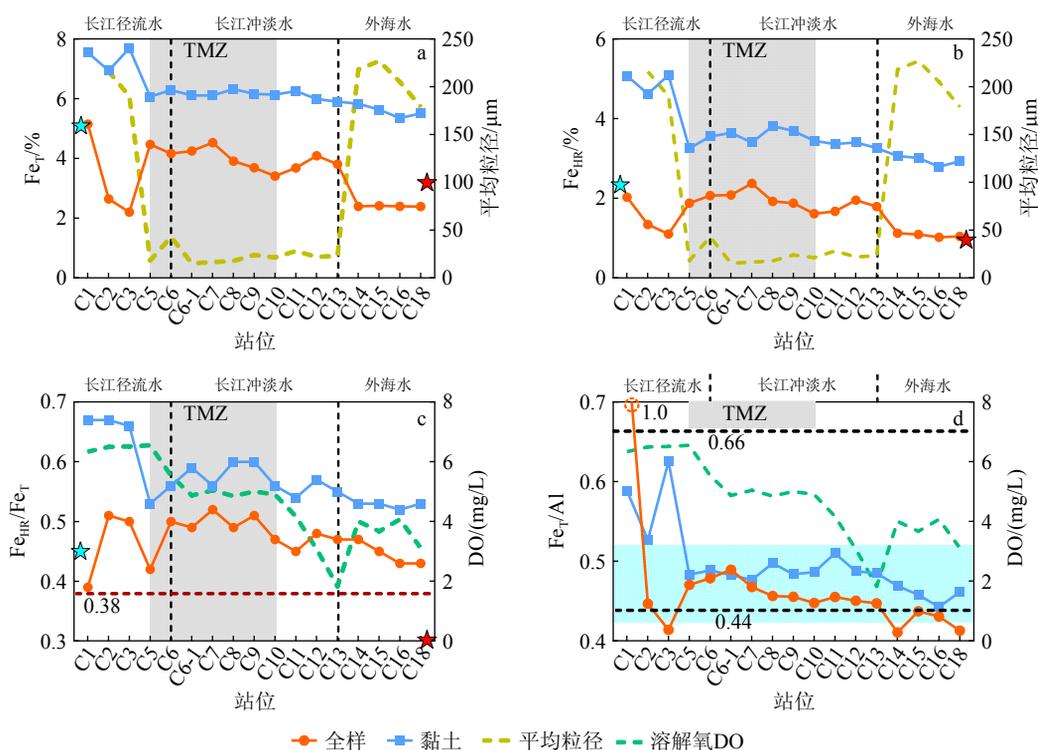


图 8 沉积物全样和黏土组分中  $Fe_T$  (a)、 $Fe_{HR}$  (b)、 $Fe_{HR}/Fe_T$  (c) 和  $Fe_T/Al$  (d) 沿 C 断面变化特征。沉积物平均粒径和底层水溶解氧(DO)含量分别绘于图(a、b)和图(c、d)中,蓝色五角星代表长江悬浮物平均值,红色五角星代表东海陆架沉积物平均值,其Fe相态数据来源见表1,灰色区域为最大浑浊带(TMZ),图c中虚线为有氧条件下海洋沉积物  $Fe_{HR}/Fe_T$  的上限阈值(0.38)<sup>[31]</sup>,图d中虚线为有氧条件下现代海洋沉积物  $Fe_T/Al$  的范围  $0.55 \pm 0.11 (1\sigma)$ <sup>[32]</sup>,蓝色区域为陆源碎屑物质  $Fe_T/Al$  的范围  $0.47 \pm 0.05 (1\sigma)$ <sup>[33]</sup>。

Fig.8 Spatial variations of  $Fe_T$ ,  $Fe_{HR}$ ,  $Fe_{HR}/Fe_T$ , and  $Fe_T/Al$  in both bulk and clay fraction of the surface sediments along the C transect. The mean grain size of sediment is plotted in panel (a) and (b). The dissolved oxygen content (DO) in the bottom water is plotted in panel (c) and (d). The blue star represents suspended sediment of the Changjiang River, and the red star represents East China Sea shelf sediment. The data source of Fe speciation is shown in Table 1. The gray area is turbidity maximum zone (TMZ). The dashed line in panel (c) represents the upper threshold  $Fe_{HR}/Fe_T$  ratio of marine sediments under oxic water column conditions (0.38)<sup>[31]</sup>. The dashed line in panel (d) is the range in  $Fe_T/Al$  for average oxic modern marine sediments,  $0.55 \pm 0.11 (1\sigma)$ <sup>[32]</sup>. The blue area is the range in  $Fe_T/Al$  for terrestrial materials,  $0.47 \pm 0.05 (1\sigma)$ <sup>[33]</sup>.

(2) 长江口-东海陆架沉积物断面高活性的Fe变化特征主要受控于沉积物来源以及河口水动力分选(粒度效应)。数据表明,黏土组分能够较大程度地消除粒度效应的影响,在低盐度区域(最大浑浊带前缘), $Fe_{HR}$ 被大量截留;在中高盐度区域,表现为富 $Fe_{HR}$ 的长江源和贫 $Fe_{HR}$ 的陆架源沉积物的混合,氧化还原条件对沉积物 $Fe_{HR}$ 变化的影响较小。未来基于大河流域-高浊度河口-宽陆架沉积物中黏土组分高活性铁行为的深入研究,有助于更全面地理解海洋中铁和碳的生物地球化学循环及其源汇效应。

**致谢:** 本研究航次调查由“浙渔科2号”科考船实施,对全体船员及科考人员在样品采集中给予的帮助,在此一并致谢。

## 参考文献 (References)

- [1] Raiswell R, Canfield D E. Sources of iron for pyrite formation in marine sediments[J]. *American Journal of Science*, 1998, 298(3): 219-245.
- [2] Poulton S W, Raiswell R. The low-temperature geochemical cycle of iron: from continental fluxes to marine sediment deposition[J]. *American Journal of Science*, 2002, 302(9): 774-805.
- [3] 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.
- [4] Raiswell R. Iron Transport from the Continents to the Open Ocean: The Aging-Rejuvenation Cycle[J]. *Elements*, 2011, 7(2): 101-106.
- [5] Canfield D E. Reactive iron in marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1989, 53: 619-632.
- [6] 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: 209-221.

- [7] Raiswell R. Towards a global highly reactive iron cycle[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1-3): 436-439.
- [8] 李超, 舒劲松, 许斐, 等. 沉积物中铁的化学相态分析进展[J]. 地球科学—中国地质大学学报, 2013, 38(3): 454-460. [LI Chao, SHU Jingsong, XU Fei, et al. The analytical development of low-temperature particulate Fe speciation[J]. *Earth Science-Journal of China University of Geosciences*, 2013, 38(3): 454-460.]
- [9] Wang D Y, Zhu M X, Sun C H, et al. Geochemistry of iron and sulfur in the Holocene marine sediments under contrasting depositional settings, with caveats for applications of paleoredox proxies[J]. *Journal of Marine Systems*, 2021, 220: 103572.
- [10] 胡利民, 季钰涵, 赵彬, 等. 铁对海洋沉积有机碳保存的影响及其碳汇意义[J]. 中国科学: 地球科学, 2023, 53(9): 1967-1981. [HU Limin, JI Yuhan, ZHAO Bin, et al. The effect of iron on the preservation of organic carbon in marine sediments and its implications for carbon sequestration[J]. *SCIENCE CHINA: Earth Sciences*, 2023, 66(9): 1946-1959.]
- [11] Cornell R M, Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses[M]. John Wiley & Sons, 2003.
- [12] Zhu M X, Hao X C, Shi X N, 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: 892-905.
- [13] Li C, Yang S, Lian E, 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.
- [14] Wei G Y, Chen T Y, Poulton S W, et al. A chemical weathering control on the delivery of particulate iron to the continental shelf[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2021, 308: 204-216.
- [15] 恽才兴. 长江河口近期演变基本规律[M]. 北京: 海洋出版社, 2004, 8-14. [YUN Caixing. Recent developments of the Changjiang Estuary[M]. Beijing: Ocean Press, 2004, 8-14.]
- [16] 郭磊城, 朱春燕, 何青, 等. 长江河口潮汐时空特征再分析[J]. 海洋通报, 2017, 36(6): 652-661. [GUO Leicheng, ZHU Chunyan, HE Qing, et al. Examination of tidal wave properties in the Yangtze River estuary[J]. *Marine Science Bulletin*, 2017, 36(6): 652-661.]
- [17] 苏纪兰, 袁立业. 中国近海水文[M]. 北京: 海洋出版社, 2005. [SU Jilan, YUAN Liye. Hydrology of China Offshore Area[M]. Beijing: Ocean Press, 2005.]
- [18] Liang Y H, Wang R, Sheng G D, et al. Geochemical controls on the distribution and bioavailability of heavy metals in sediments from Yangtze River to the East China Sea: Assessed by sequential extraction versus diffusive gradients in thin-films (DGT) technique[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 452: 131253.
- [19] Mayer L M. Surface area control of organic carbon accumulation in continental shelf sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994a, 58: 1271-1284.
- [20] Mayer L M. Relationships between mineral surfaces and organic carbon concentrations in soils and sediments[J]. *Chemical Geology*, 1994b, 114: 347-363.
- [21] 刘梦佳, 黄湘通, 连尔刚, 等. 长江口-东海内陆架悬浮重矿物组成与颗粒特征[J]. 古地理学报, 2024, 26(2): 1-16. [LIU Mengjia, HUANG Xiangtong, LIAN Ergang, et al. Composition and particle characteristics of heavy minerals in suspended solids from the Yangtze River estuary and East China Sea inner continental shelf[J]. *Journal of Palaeogeography*, 2024, 26(2): 1-16.]
- [22] Mao C P, Chen J, Yuan X Y, et al. Seasonal variation in the mineralogy of the suspended particulate matter of the lower Changjiang River at Nanjing, China[J]. *Clays and Clay Minerals*, 2010, 58(5): 691-706.
- [23] 赵彬, 姚鹏, 于志刚. 有机碳—氧化铁结合对海洋环境中沉积有机碳保存的影响[J]. 地球科学进展, 2016, 31(11): 1151-1158. [ZHAO Bin, YAO Peng, YU Zhigang. The effect of organic carbon-iron oxide association on the preservation of sedimentary organic carbon in marine environments[J]. *Advances in Earth Science*, 2016, 31(11): 1151-1158.]
- [24] 杨守业, 贾琦, 许心宁, 等. 海底反风化作用与关键元素循环[J]. 海洋地质与第四纪地质, 2023, 43(3): 26-34. [YANG Shouye, JIA Qi, XU Xinning, et al. Submarine reverse weathering and its effect on oceanic elements cycling[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2023, 43(3): 26-34.]
- [25] Boyle E, Edmond J, Sholkovitz E. The mechanism of iron removal in estuaries[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1977, 41: 1313-1324.
- [26] Moore R M, Burton J D, Williams P J LeB, et al. The behaviour of dissolved organic material, iron and manganese in estuarine mixing[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1979, 43(6): 919-926.
- [27] Mayer L M. Aggregation of colloidal iron during estuarine mixing: kinetics, mechanism, and seasonality[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1982, 46: 2527-2535.
- [28] Figueres G, Martin J M, Meybeck M. Iron behaviour in the Zaire estuary[J]. *Netherlands Journal of Sea Research*, 1978, 12: 329-337.
- [29] Zhang K D, Li A C, Huang P, et al. Sedimentary responses to the cross-shelf transport of terrigenous material on the East China Sea continental shelf[J]. *Sedimentary Geology*, 2019, 384: 50-59.
- [30] Canfield D E, Lyons T W, Raiswell R. A model for iron deposition to euxinic Black Sea sediments[J]. *American Journal of Science*, 1996, 296: 818-834.
- [31] Poulton S W, Canfield D E. Ferruginous conditions: a dominant feature of the ocean through Earth's history[J]. *Elements*, 2011, 7: 107-112.
- [32] Clarkson M O, Poulton S W, Guilbaud R, et al. Assessing the utility of Fe/Al and Fe-speciation to record water column redox conditions in carbonate-rich sediments[J]. *Chemical Geology*, 2014, 382: 111-122.
- [33] Cole D B, Zhang S, Planavsky N J. A new estimate of detrital redox-sensitive metal concentrations and variability in fluxes to marine sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 215: 337-353.