



海洋沉积物中铁结合态磷循环与埋藏机制研究进展

熊智豪, 王星皓, 陈源清, 吴自军

Mechanisms of cycling and burying of iron-bound phosphorus (Fe-P) in marine sediments: A review

XIONG Zhihao, WANG Xinghao, CHEN Yuanqing, and WU Zijun

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16562/j.cnki.0256-1492.2025061401>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

南海北部神狐海域沉积物Fe-P-S元素地球化学特征及对甲烷渗漏的指示

Fe-P-S geochemical characteristics of sediments in the Shenhu area of northern South China Sea and their implications for methane leakage

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(1): 96-110

海洋沉积物中金属依赖型甲烷厌氧氧化作用研究进展及展望

Research progress and prospects of metal-dependent anaerobic methane oxidation in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2021, 41(5): 58-66

海洋沉积物中甲烷代谢微生物的研究进展

Advances in the study of methane-metabolizing microbial communities in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2022, 42(6): 82-92

流体渗漏强度变化对烟囱状冷泉碳酸盐岩中铁和磷循环的影响

The impact of change in fluid seepage intensity on iron and phosphorus cycling in chimney-like seep carbonates

海洋地质与第四纪地质. 2024, 44(6): 96-104

海洋沉积物中自生碳氟磷灰石成因研究进展

A review on genesis of authigenic carbonate fluorapatite in marine sediments

海洋地质与第四纪地质. 2025, 45(1): 109-121

杭州湾沉积物中硫酸盐—甲烷转换带内的碳循环

Carbon cycle within the sulfate-methane transition zone in the marine sediments of Hangzhou Bay

海洋地质与第四纪地质. 2020, 40(3): 51-60



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

熊智豪, 王星皓, 陈源清, 等. 海洋沉积物中铁结合态磷循环与埋藏机制研究进展 [J]. 海洋地质与第四纪地质, 2025, 45(4): 168-177.
XIONG Zhihao, WANG Xinghao, CHEN Yuanqing, et al. Mechanisms of cycling and burying of iron-bound phosphorus (Fe-P) in marine sediments: A review[J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2025, 45(4): 168-177.

海洋沉积物中铁结合态磷循环与埋藏机制研究进展

熊智豪, 王星皓, 陈源清, 吴自军

同济大学海洋地质全国重点实验室, 上海 200092

摘要: 海洋沉积物中铁结合态磷 (Fe-P) 的循环机制是调控磷长期封存与再活化的关键环节, 深刻影响着海洋初级生产力及全球碳-磷-铁耦合循环。传统理论将 Fe-P 视为易释放的“临时储存库”, 但近年研究发现其内部赋存形态 (尤其是蓝铁矿) 在特定氧化还原条件下可实现稳定埋藏, 成为被低估的重要磷汇。本文系统解析了 Fe-P 形态转化的前沿进展: 揭示铁氧化物驱动的甲烷厌氧氧化通过生成 Fe^{2+} 直接驱动蓝铁矿沉淀, 指出冰期低海平面时期陆源铁输入的增加可促进非渗漏区蓝铁矿形成; 阐明海平面波动、硫化物竞争及全球变暖驱动的缺氧扩张如何通过改变沉积物氧化还原梯度和铁供给通量, 调控 Fe-P 的活化-再固定平衡。指出深化 Fe-P 形态的精准识别、微生物-矿物的相互作用及全球变化级联效应的研究是构建更完善的海洋磷循环模型的核心挑战, 对预测近海富营养化趋势及地质历史时期磷-气候反馈机制具有重要科学意义。

关键词: 海洋沉积物; 铁结合态磷; 甲烷厌氧氧化; 蓝铁矿; 海平面变化

中图分类号: P736

文献标识码: A

DOI: 10.16562/j.cnki.0256-1492.2025061401

Mechanisms of cycling and burying of iron-bound phosphorus (Fe-P) in marine sediments: A review

XIONG Zhihao, WANG Xinghao, CHEN Yuanqing, WU Zijun

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

Abstract: The cycling mechanisms of iron-bound phosphorus (Fe-P) in marine sediments are pivotal in regulating the long-term sequestration and remobilization of phosphorus, profoundly influencing marine primary productivity and global carbon-phosphorus-iron coupled cycles. Traditional paradigms regard Fe-P as an easily remobilized "temporary reservoir"; however, recent studies reveal that specific occurrence forms within Fe-P—particularly vivianite—can achieve stable burial under certain redox conditions, representing an underestimated yet significant phosphorus sink. This review systematically summarizes the cutting-edge advances in Fe-P transformation mechanisms, unveils how iron oxide-driven anaerobic oxidation of methane (Fe-AOM) directly promotes vivianite precipitation by generating Fe^{2+} , and indicated that enhanced terrigenous iron input during glacial lowstand periods could facilitate vivianite formation in non-seep areas. Furthermore, this paper elucidates how sea-level fluctuation, sulfide competition, and global warming-induced expansion of hypoxia modulate the activation-reimmobilization equilibrium of Fe-P by altering sedimentary redox gradients and iron supply fluxes. In this review, we identified key challenges—including precise identification of Fe-P speciation, microbe-mineral interactions, and cascading effects of global change—that are critical for constructing more robust marine phosphorus cycle models. These advances shall have significant scientific implications for predicting coastal eutrophication trends and phosphorus-climate feedback mechanisms throughout Earth's history.

Key words: marine sediment; iron-bound phosphorus (Fe-P); anaerobic oxidation of methane; vivianite; sea-level fluctuation

磷作为生命必需元素, 其循环过程直接控制海洋生态系统的结构和功能, 并在长时间尺度上深刻塑造着全球气候变化格局。工业革命以来, 人类活动 (如农业施肥、森林砍伐及污染物排放) 导致近海磷输入激增, 引发水体富营养化、低氧“死亡区”扩

张等严峻生态问题^[1-3]。与此同时, 作为海洋生物的关键限制性营养盐, 磷的源-汇平衡在长时间尺度上影响着地质历史时期的海洋初级生产力, 并通过碳-磷-硫-铁的多元素耦合循环调控大气 CO_2 和 O_2 水平^[4-7]。因此, 深入解析海洋磷循环的关键过程与调

资助项目: 国家重点研发计划“深渊地质演化与关键元素循环机制”(2022YFC2805400); 国家自然科学基金面上项目“东海近岸泥质区沉积物铁结合态磷的形成与埋藏: 甲烷厌氧氧化作用的影响”(42276059)

作者简介: 熊智豪 (2000—), 男, 硕士研究生, 主要从事海洋生物地球化学研究, E-mail: 2231672@tongji.edu.cn

通讯作者: 吴自军 (1973—), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事海洋环境与生物地球化学研究, E-mail: wuzj@tongji.edu.cn

收稿日期: 2025-06-14; **改回日期:** 2025-07-07 周立君编辑

控机制,对预测全球变化背景下的生态环境响应至关重要。

海洋沉积物作为磷的重要“埋藏库”与“二次释放源”,其沉积物-水界面的物理、化学和生物过程主导了磷的再活化效率与长期埋藏命运^[8]。其中,铁结合态磷(Fe-P)因其对氧化还原条件变化具有显著的敏感性,成为调控该界面磷循环动态的核心环节。传统理论通常将 Fe-P 笼统视为“易释放磷”,认为其在埋藏过程中会随铁氧化物异化还原而大量释放,长期封存潜力有限。然而,这一认知未能充分反映 Fe-P 内部的形态异质性及其复杂的转化路径。事实上,Fe-P 包含两类关键赋存形式:吸附于铁(氢)氧化物表面的活性磷,易在还原条件下解吸释放;次生磷酸盐矿物(如蓝铁矿, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$),其晶格磷可在特定还原环境中通过成岩转化实现稳定埋藏。近年研究揭示,蓝铁矿的形成与埋藏机制远较传统认知复杂。在甲烷渗漏区,铁氧化物驱动的甲烷厌氧氧化(Fe-AOM)通过生成大量亚铁离子(Fe^{2+}),直接驱动蓝铁矿沉淀^[9];而在冰期低海平面时期,暴露陆架输入的陆源铁氧化物激增,即便在非甲烷渗漏区也能通过有机质矿化分解过程促进 Fe^{2+} 与磷酸盐结合形成稳定的 Fe-P 相^[10]。研究表明,蓝铁矿可贡献沉积物总磷的 20%~40%^[11],成为海洋沉积物一个不容忽视的重要磷汇。当前对海洋沉积物 Fe-P 循环的理论认知,仍面临许多挑战:传统化学提取法难以精准区分 Fe-P 中吸附态磷与矿物相磷,导致其实际埋藏通量被系统性低估;微生物介导的铁还原(如 Fe-AOM)、硫循环、有机质降解与磷形态转化过程高度交织,尤其在甲烷-铁-磷耦合系统中,其相互作用机制亟待定量解析;全球变暖驱动的缺氧区扩张、海洋酸化以及冰期-间冰期海平面波动等因素,正深刻改变沉积物氧化还原梯度和陆源铁供给通量,进而影响 Fe-P 的活化-再固定平衡,但其对海洋磷循环的级联效应及长期碳-磷-铁耦合的反馈机制尚不明晰^[2, 12-13]。

基于此,本文聚焦海洋沉积物 Fe-P 研究的前沿进展,系统阐述 Fe-P 赋存形态(尤其蓝铁矿)的微观形成机制,包括 Fe-AOM 驱动的矿物成核、微生物-矿物相互作用及陆源铁输入对成岩路径的调控;深入解析氧化还原变化、硫化物竞争、海平面变化等多尺度驱动因子对 Fe-P 形态转化动力学与埋藏效率的调控机理;评估全球变化背景下 Fe-P 从“临时储存库”向“稳定磷汇”转化的环境阈值及其对海洋初级生产力和碳-硫-磷-铁耦合循环的潜在影响,希企为构建更完善的全球海洋磷循环模式提供理论

支撑,并为预测近海富营养化演变及地质历史时期磷-气候反馈机制奠定科学基础。

1 海洋沉积物磷的来源、循环与埋藏

海洋中的磷主要来源于陆地河流或地下水的输入^[14],而海底沉积物是磷最为重要的循环载体和最终储库^[15-16]。磷向海底的输送依赖于多路径耦合机制。生物泵驱动透光层浮游植物将溶解态磷转化为颗粒有机磷,经食物链传递和沉降进入深层水体;无机颗粒吸附过程,即铁羟基氧化物等矿物表面吸附或共沉淀溶解态磷形成颗粒无机磷;以及生物矿化作用,如硅藻等生物硅介导的磷-碳酸钙共沉淀。沉降至沉积物-水界面的磷经历复杂的物理、化学和生物过程,部分通过孔隙水扩散或再悬浮作用返回上覆水体,构成磷循环的再生通量;另一部分则被永久封存,脱离海洋活跃磷库(图 1A)。沉积物中磷的埋藏效率主要受沉积速率控制^[17]。陆架边缘海虽然表面积不足全球海洋的 20%,但其远高于开阔大洋的高沉积速率导致的磷累积速率($80 \sim 8000 \mu\text{mol P} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{ka}^{-1}$)是开阔大洋($2 \sim 75 \mu\text{mol P} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{ka}^{-1}$)的几十到几百倍^[18-19]。因此,陆架边缘海埋藏了约 99% 的颗粒磷和 25% 的溶解磷^[14],在全球磷循环收支平衡中占据主导地位。

磷在沉积物中的赋存形态及其活性,深刻影响其生物地球化学循环与最终埋藏效率。依据结合强度,沉积物磷通常划分为不稳定或弱结合态磷(如可交换磷, Ex-P)、铁结合态磷(Fe-P)、自生磷灰石磷(Auth-P)、碎屑磷(Detr-P)和有机磷(Org-P)。其中, Ex-P、Fe-P 与 Org-P 通常具有较高活性,在埋藏过程中易受生物、物理及地球化学作用驱动,经历释放、再吸附及形态转化的动态循环;而 Auth-P 和 Detr-P 则相对惰性,形成缓慢且难以再循环^[7]。沉积物中磷的长期稳定埋藏主要通过有机磷埋藏(Org-P)、铁结合态磷固定(Fe-P)以及自生磷灰石形成(Auth-P)三大机制实现(图 1)。

海洋沉积物中磷的结合形态易受沉积速率、有机质矿化程度、底层水氧化还原状态、活性铁氧化物的供给等因素的影响^[18, 21]。沉积有机质(POM)的微生物矿化分解是孔隙水中溶解态磷(HPO_4^{2-})的主要来源,构成了沉积物中磷生物地球化学循环的起点。约 85% 的 POM 在早期成岩阶段被降解为 HPO_4^{2-} ,该过程遵循氧化还原阶梯理论,微生物依次利用不同电子受体(O_2 、 NO_3^- 、 Mn(IV) 、 Fe(III) 、 SO_4^{2-} 、 CO_2)逐级降解有机物,释放出磷酸根(海水

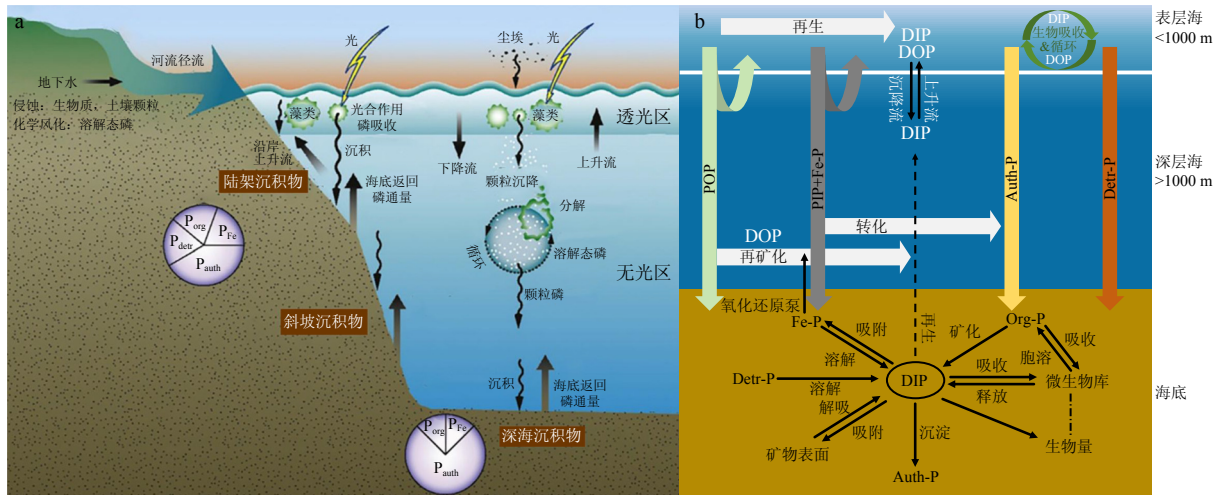


图1 海洋系统磷循环示意图

a: 海水中磷来源及循环^[20]; b: 海洋沉积物不同形态磷及其相互转化^[7]。

Fig.1 Schematic diagram of phosphorus cycle in marine systems

a: The sources and cycles of phosphorus in seawater^[20]; b: Different forms of phosphorus in marine sediments and their mutual transformation (modified from reference^[7]).

中主要以 HPO_4^{2-} 的形式存在), 并在沉积物和孔隙水之间进行再分配。孔隙水中的 HPO_4^{2-} 可扩散进入上覆水体, 充当底层海水的磷“源”, 或被沉积物吸附形成可交换态磷, 或与铁氧化物 (Fe_{ox}) 吸附共沉淀形成 $\text{Fe}_{\text{ox}}\text{-P}$ [22-23]。 Fe_{ox} (如水铁矿、纤铁矿、针铁矿等) 对 P 具有很强的亲和力, 能够清除和捕获沉积物上覆水体和孔隙水中的 HPO_4^{2-} [24-25]。当底层水处于富氧条件时, Fe_{ox} 与 P 结合形成 $\text{Fe}_{\text{ox}}\text{-P}$ 的过程在表层沉积物中表现得尤为活跃, 随着埋藏深度的增加, 沉积物还原性增强, 此时 Fe_{ox} 与有机质相互作用, 引发铁的异化还原分解 ($\text{OM} + \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Fe}_{\text{ox}}\text{-P} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$), 导致原先被 Fe_{ox} 吸附的磷又重新释放进入周围的孔隙水, 随后或扩散进入上层沉积物再次被吸附, 或直接进入到上覆水中 [16, 21, 26]。

自生碳酸氟磷灰石 (CFA, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$) 的沉淀是海洋沉积物中 P 长期封存的最重要机制, 这一过程常被称为“汇转换”, 即活性磷形态 (包括有机磷和吸附态磷) 转化为惰性矿物相。海水较高的 Ca^{2+} 浓度 (约 10 mM) 和适宜的碱度条件, 为孔隙水中 HPO_4^{2-} 沉淀形成稳定的 CFA 提供了有利环境。经典研究揭示的有机磷与自生 CFA 浓度随深度呈现的镜像消长关系, 为这一转化路径提供了有力证据 [27]。自生 CFA 的形成广泛存在于多种沉积环境, 包括大陆架、上升流区和深海盆地, 在低沉积速率和高沉积速率条件下均可发生, 尽管具体的转化路径可能受沉积动力学因素调控 [16, 20, 28]。在全球尺度

上, 自生 Ca-P (主要为 CFA) 约占海洋沉积物总磷的 50%, 被认为是长期稳定埋藏于海洋沉积物中最为重要的结合态磷。自生 Ca-P 在深海沉积物中的主导地位尤为显著 (占总磷的 61%~86%), 而在碎屑磷输入较高的大陆边缘, 其比例则较低 (29%~40%)。因此, 孔隙水 HPO_4^{2-} 的来源 (有机质矿化、吸附态磷的解吸) 与其最终汇 (如 CFA 沉淀) 之间的动态平衡, 是决定磷在地质时间尺度上埋藏效率的关键。

2 海洋沉积物 Fe-P 形成的物理化学动力学机制

根据结合机制与矿物学特征, Fe-P 主要呈现以下 3 类赋存形态: ① 吸附态 Fe-P: 此类形态的 P 通过配体交换作用吸附于水合铁氧化物表面, 包括针铁矿 ($\alpha\text{-FeOOH}$)、纤铁矿 ($\gamma\text{-FeOOH}$) 等结晶相以及无定形氢氧化铁 (ferrihydrite)。其结合强度受 pH 值调控: 在 pH 5~7 范围内, 铁氧化物表面质子化位点通过内层络合作用高效捕获 $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$ [29]; 当环境 pH > 8 时, 氧化物表面电荷转为负值, 静电斥力导致吸附量显著降低 [30]。沉积物连续化学提取法 (SEDEX 方案) 中, 柠檬酸盐-连二亚硫酸盐-碳酸氢盐 (CDB) 试剂可特异性溶解此类形态, 其含量常占沉积物总磷的 15%~30% [31]。② 非晶态 Fe-P: 由磷酸根与无定形铁氧化物共沉淀形成, 化学式可表示为 $\text{FeOOH}\cdot\text{PO}_4$ 。该形态具有高比表面积和热

力学不稳定性, 易在还原条件下溶解。同步辐射 X 射线吸收近边结构谱 (XANES) 分析表明, 非晶态 Fe-P 在 Fe-K 边呈现宽化的白峰, 区别于结晶态铁矿物的尖锐吸收峰^[32]。在早期成岩作用中, 此类形态常见于氧化-还原过渡带 (例如黑海沉积物 0~5 cm 层), 其含量与无定形铁 (Fe_{ox}) 呈显著正相关^[33-34]。

③ 蓝铁矿 (vivianite, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$): 在强还原 ($E_h < -150 \text{ mV}$)、低硫酸盐 ($\text{SO}_4^{2-} < 1 \text{ mM}$) 环境中, Fe^{2+} 与孔隙水 PO_4^{3-} 结合形成次生磷酸盐矿物蓝铁矿。该矿物呈单斜晶系, 在扫描电镜下显示典型的板状或棱柱状自形晶^[35]。穆斯堡尔谱可明确鉴别其特征双峰 ($\delta = 1.2 \text{ mm/s}$, $\Delta E_Q = 2.9 \text{ mm/s}$)^[7]。蓝铁矿的形成需满足两个关键条件: 一是需要高浓度的溶解 Fe^{2+} ($> 100 \mu\text{M}$), 通常由异化铁还原提供; 二是孔隙水中硫化物浓度较低, 避免生成竞争性 Fe-S 相 (如黄铁矿)。

海洋沉积物中 Fe-P 的形成本质上是磷酸根离子 (PO_4^{3-}) 与水合铁氧化物 (如无定形氢氧化铁) 之间的界面反应过程, 其动力学行为受吸附平衡、反应速率及环境条件共同调控。在初始阶段, 磷酸根通过配体交换机制与铁氧化物表面的羟基或水合基团结合, 取代其中的氧原子形成稳定的内层络合物。这一过程的热力学特征表现为典型的单层吸附行为, 最大吸附容量直接取决于沉积物中无定形铁的含量。例如, 在河口沉积物研究中, 无定形铁含量每增加 1 mg, 磷的最大吸附量可提升约 $0.31 \mu\text{mol}$, 证实铁氧化物是控制 P 固定潜力的核心载体^[28, 35]。值得注意的是, 当海水中硅酸浓度较高时, 硅酸根会与磷酸根竞争铁氧化物表面的结合位点, 导致磷吸附量降低 30% 以上, 这种竞争效应在硅藻繁盛的海域尤为显著^[36]。

磷酸根的吸附动力学呈现明显的三阶段特征。首先是快速扩散阶段, 磷酸根离子穿过水膜迅速附着于矿物表面, 完成大部分吸附量; 其次是表面反应阶段, 磷酸根与铁原子通过配位键形成单齿或双齿络合物, 该过程速率受溶液 pH 和离子强度调控; 最后进入慢速重组阶段, 吸附态 P 逐渐向铁氧化物晶格内部渗透, 伴随无定形铁向针铁矿等结晶相转化。在低磷浓度环境中, 扩散速率是限速步骤, 而高磷浓度下表面化学反应成为主导^[37]。环境因子对动力学过程具有显著调控作用。pH 值通过改变铁氧化物表面电荷状态和 P 的赋存形态施加双向影响: 在酸性条件下 (pH 4~6), 矿物表面带正电荷, 对 H_2PO_4^- 产生静电吸引, 吸附速率达到峰值; 当 pH 升至碱性范围 (> 8), 表面负电荷与 HPO_4^{2-} 相

互排斥, 吸附速率可下降两个数量级^[38]。离子强度则通过压缩双电层加速离子扩散, 但高浓度阳离子 (如海水中的钠、钙离子) 会屏蔽矿物表面电荷, 减少强结合态内层络合物的比例。硫化物的存在对 Fe-P 稳定性构成严重威胁: 在缺氧沉积层, H_2S 与磷酸根竞争结合位点, 同时还原三价铁为二价铁, 导致铁氧化物溶解并释放磷。实验表明, 当硫化物浓度超过 1 mmol 时, Fe-P 的结合半衰期缩短至 8~10 h, 显著加速磷的再生^[39]。

3 硫酸盐驱动的甲烷厌氧氧化对 Fe-P 的调控

硫酸盐驱动甲烷厌氧氧化 (SO_4^{2-} -AOM) 作为海洋沉积物中碳-硫循环的关键环节, 深刻调控 Fe-P 的形态转化与迁移通量 (图 2)。该反应集中于硫酸盐-甲烷过渡带 (SMTZ), 其核心反应 ($\text{CH}_4 + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{HS}^- + \text{H}_2\text{O}$) 产生的硫化氢 (H_2S) 与碱度 (HCO_3^-) 共同构成 Fe-P 活化的关键驱动力。现代冷泉观测表明, 墨西哥湾 SMTZ 孔隙水中溶解性磷酸盐 (PO_4^{3-}) 浓度可达 $300 \mu\text{M}$ 以上, 与 Fe^{2+} 及 H_2S 峰值呈显著正相关^[40-41]。这一现象源于 H_2S 对铁氧化物 (如针铁矿、纤铁矿) 的还原溶解作用 ($2\text{FeOOH} + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{S}^0 + 4\text{H}_2\text{O}$), 导致 Fe-P 载体分解并释放吸附态磷。实验模拟进一步揭示, H_2S 存在时 Fe-P 释放量提升 3~5 倍^[42-43]。

值得注意的是, 孔隙水磷酸根在 SMTZ 内经历动态再固定过程。尽管释放的 Fe^{2+} 与 H_2S 结合生成黄铁矿 (FeS_2), 削弱沉积物对磷的吸附能力, 但在富有机质环境中, Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 可结合形成蓝铁矿, 成为新的磷埋藏相。以波罗的海为例, 沉积物 SMTZ 层位 Fe-P 占比从表层的 $> 50\%$ 骤降至 $< 10\%$ ^[44-45], 释放的磷部分通过扩散作用支撑上层水体初级生产力, 部分以蓝铁矿形式长期埋藏。高碱度环境下形成的磷灰石 ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) 则进一步改变磷的归宿。这种溶解-再固定的平衡使 SO_4^{2-} -AOM 对 Fe-P 的净效应呈现显著环境依赖性, 即高甲烷通量区以磷活化为主导, 低硫富铁环境则可促进 P 再固定。 SO_4^{2-} -AOM 塑造的强还原环境同时驱动微生物群落重构。铁还原菌活性增强加速 Fe(III) 还原及 Fe-P 释放, 硫酸盐还原菌与甲烷氧化古菌的互营共生则放大 H_2S 产量, 形成微生物-地球化学的耦合。南海冷泉区的研究表明, SO_4^{2-} -AOM 相关微生物群落可贡献约 40% 的 Fe-P 转化量^[46-47], 凸显生物过程对磷循环的关键调控。

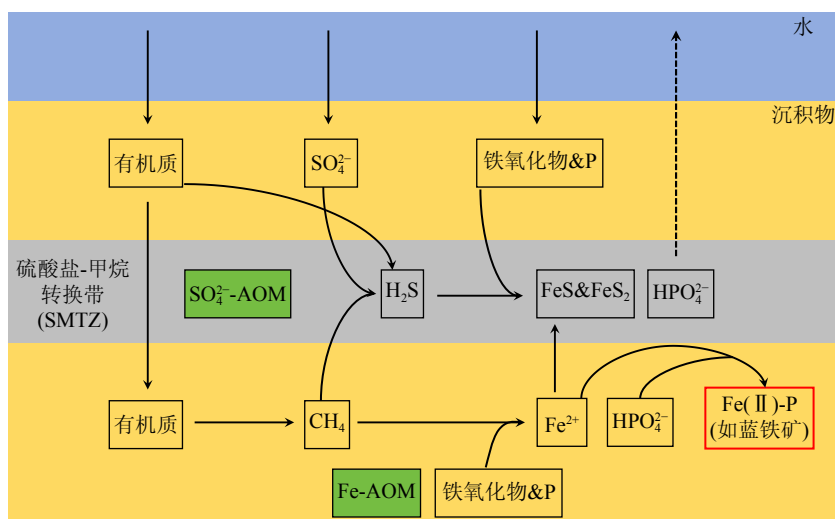


图2 海洋沉积物 SO_4^{2-} -AOM 和 Fe-AOM 驱动下的 P 循环与埋藏^[11]

Fig.2 Phosphorus cycling and burial driven by sulfate-dependent anaerobic oxidation of methane (SO_4^{2-} -AOM) and iron-dependent anaerobic oxidation of methane (Fe-AOM) in marine sediments^[11]

从地质效应看, SO_4^{2-} -AOM 驱动的 Fe-P 活化具有多尺度影响。短期内释放的 P 通过底流上涌刺激寡营养海域初级生产力, 增强生物泵固碳效率。地质记录显示甲烷渗漏事件常伴随沉积物磷含量异常波动, 暗示该过程可能通过调控磷循环影响海洋缺氧事件的演化轨迹^[34]。新生成的硫代磷酸盐与蓝铁矿作为重要磷埋藏相, 约占全球海洋磷埋藏总量的 15%, 在甲烷渗漏活跃区这一比例可能显著提升。当前研究仍需深入探究硫代磷酸盐在氧化-还原交替环境中的稳定性、Fe-S-P 耦合定量模型构建以及 Fe-S-P 矿物作为古甲烷渗漏指标的适用性。未来需整合原位观测、实验模拟与数值模型, 深化对 SO_4^{2-} -AOM 影响下磷循环时空演化规律的认知, 为理解海洋沉积物磷循环与碳-硫耦合机制提供新视角。

4 铁氧化物驱动的甲烷厌氧氧化对 Fe-P 形成的影响

铁氧化物驱动的甲烷厌氧氧化(Fe-AOM)作为海洋沉积物中甲烷氧化的另一关键途径, 通过独特的电子传递链显著影响 Fe-P 的埋藏效率(图 2)。该过程以铁氧化物(如赤铁矿、针铁矿)为终端电子受体, 其核心反应($\text{CH}_4 + 8\text{Fe}(\text{OH})_3 + 15\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 8\text{Fe}^{2+} + 23\text{H}_2\text{O}$)直接生成大量亚铁离子(Fe^{2+}), 在弱碱性孔隙水中与溶解态磷酸盐结合形成蓝铁矿, 构成 Fe-P 再固定的核心机制。珠江口沉积柱研究显示, Fe-AOM 活跃层位(深度 20~40 cm)的蓝铁矿含量可达总磷库的 35%, 显著高于背景值($<5\%$), 且

与磁铁矿(Fe_3O_4)的溶解峰呈同步消长关系^[48]。这一现象揭示了 Fe-AOM 通过消耗活性铁氧化物, 促使磷从吸附态向自生矿物相转化, 进而增强磷的长期埋藏能力。

Fe-AOM 对 Fe-P 埋藏的调控具有显著的空间分异性。在陆架边缘富铁低硫环境(如白令海陆坡), Fe-AOM 贡献了甲烷氧化通量的 40%~60%^[16, 34], 其产生的 Fe^{2+} 优先与 PO_4^{3-} 结合而非生成铁硫化物, 导致蓝铁矿饱和度指数(SI)高达+3.5, 显著高于 SO_4^{2-} -AOM 主导区。这种差异源于 Fe-AOM 对硫酸盐还原的抑制作用。电子流竞争模型表明, 当 $\text{Fe}(\text{III})/\text{SO}_4^{2-}$ 摩尔比 >2.5 时, Fe-AOM 成为主导路径^[49-50], 此时沉积物中可溶性磷的再固定效率提升约 2~3 倍。相反, 在冷泉区等硫酸盐充足的环境, Fe-AOM 贡献率通常低于 10%, 其生成的 Fe^{2+} 易被 H_2S 捕获形成黄铁矿(FeS_2), 间接削弱磷的埋藏能力。在冷泉和天然气水合物区, SO_4^{2-} -AOM 与 Fe-AOM 共同构成关键的生物地球化学过程, 二者对磷循环的净效应相反且强度差异显著。 SO_4^{2-} -AOM 产生的还原性硫化物能有效还原并溶解含铁(氢)氧化物(如针铁矿、水铁矿), 导致其结合态磷的释放, 增加孔隙水溶解态磷浓度, 从而促进磷的向上扩散和生物可利用性。相反, Fe-AOM 通过消耗 Fe^{2+} 和甲烷, 其代谢过程及伴随的化学反应(如 Fe^{2+} 与磷酸盐共沉淀)可促进蓝铁矿等次生磷酸盐矿物的形成, 增强磷的埋藏(图 2)。现有研究表明 Fe-AOM 的代谢速率通常比 SO_4^{2-} -AOM 低 2~3 个数量级。基于此速率差异初步评估认为, 在大多数冷泉和天然气水合物区, 尽管 Fe-AOM 具有促进磷埋藏的潜力, 但 SO_4^{2-} -

AOM 主导的磷释放机制对孔隙水磷库及磷向上覆水通量的贡献远大于 Fe-AOM 的磷埋藏效应。因此, SO_4^{2-} -AOM 更可能是驱动该环境磷循环(特别是磷的活化与再迁移)的主要过程。

微生物-矿物协同作用是 Fe-AOM 调控 Fe-P 循环的核心环节。甲烷氧化菌与铁还原菌通过纳米导线直接传递电子, 形成跨物种电子传递链, 加速 Fe(III) 还原并释放结合态磷^[51-52]。同步辐射微区 X 射线荧光 (μ -XRF) 图谱证实, 南海冷泉区 Fe-AOM 活跃层中存在 Fe-P-S 三元共定位现象, 其空间分布与甲烷氧化菌生物标志物高度吻合。这种生物-矿物相互作用不仅促进蓝铁矿成核, 还驱动次生磷灰石的形成。在高钙孔隙水环境中, Fe^{2+} 的释放可触发磷灰石沉淀, 使磷的埋藏形态从活性 Fe-P 向惰性钙磷相转化。从地质记录看, Fe-AOM 对磷循环的调控具有深时尺度意义。白垩纪大洋缺氧事件期间, 全球海洋广泛发育富铁沉积层, 其蓝铁矿含量峰值与甲烷渗漏标志物呈显著负相关, 指示 Fe-AOM 驱动的磷再固定可能缓解了缺氧环境的恶化^[53]。在不同海洋环境中, 微生物介导的铁还原、硫循环、有机质降解与磷形态转化过程紧密关联; 尤其在甲烷-铁-磷耦合系统中, 其相互作用机制亟需定量解析(表 1)。未来研究需精确量化 Fe-AOM 对全球磷埋藏的贡献率及其在区域磷收支中的作用, 并探索蓝铁矿作为古氧化还原指标在重建甲烷渗漏历史中的应用潜力。

5 全球海平面变化对沉积物 Fe-P 埋藏的影响

海平面波动通过控制陆源铁氧化物的供给通量和沉积相分布, 深刻塑造海洋沉积物中 Fe-P 的埋

藏模式(图 3)。在冰期低海平面时期, 暴露的大陆架经历强烈的物理风化作用, 冰川磨蚀和河流侵蚀将大量结晶态铁氧化物(如赤铁矿、磁铁矿)输入陆坡及深海盆地, 其通量可达间冰期的 3~5 倍^[54]。这些铁氧化物在沉积物中触发双重效应: 在甲烷渗漏区, 富铁环境优先激活铁氧化物驱动的甲烷厌氧氧化(Fe-AOM), 其反应产物 Fe^{2+} 与孔隙水磷酸盐结合形成蓝铁矿, 显著提升磷的长期埋藏效率; 而在非渗漏区, 陆源铁氧化物通过还原成岩作用直接固定溶解态磷, 形成次生 Fe-P 相。白令海陆坡岩芯记录显示, 末次盛冰期(LGM)层位的蓝铁矿含量较全新世高出 40%, 且与陆源铁通量峰值及甲烷氧化标志物($\delta^{13}\text{C}$ -DIC 负偏)同步出现^[55], 证实低海平面期 Fe-AOM 对 Fe-P 埋藏的关键贡献。

在缺乏活跃甲烷渗漏的区域, 冰期输入的陆源铁氧化物仍可通过非 AOM 途径调控磷循环(图 3)。当沉积物埋深达到有机质硫酸盐还原(OSR)带时, 微生物代谢产生的 H_2S 还原铁氧化物释放吸附态磷, 但随后释放的 Fe^{2+} 在富铁低硫条件下迅速与 PO_4^{3-} 再结合, 形成以无定形 Fe-P 或蓝铁矿为主的埋藏相。孟加拉扇沉积物模拟实验表明, 当 Fe/Al 比值 >0.5 时, 即使无甲烷参与, OSR 过程仍能将 70% 以上的溶解磷重新固定为 Fe-P 相^[56]。这种机制在冰期陆架边缘尤为显著: 长江口外岩芯中, LGM 层位的 Fe-P 占比高达 65%, 远高于间冰期的 35%, 且与黄铁矿含量呈负相关, 揭示陆源铁输入抑制了硫驱动的磷活化, 转而强化铁控制的磷固定^[57]。间冰期高海平面则导致陆源铁供给锐减, 沉积中心向陆架迁移, 深海区 Fe-P 埋藏转而依赖生物成因铁循环。此时甲烷渗漏区以硫酸盐驱动甲烷厌氧氧化(SO_4^{2-} -AOM)为主导, 其产生的 H_2S 溶解自生铁氧化物, 导致 Fe-P 载体崩解和磷活化; 而在非渗漏深

表 1 不同海洋环境下铁还原、硫循环、有机质降解作用对磷循环的影响

环境条件	铁结合态磷 (Fe-P) 的形态	铁还原过程	硫循环过程	有机质 (OM) 降解作用	磷形态转化的关键路径
高氧 + 低盐度 (如河口)	主要为 Fe (III) 氧化物结合磷 (Fe/P $\approx$ 10)	铁还原过程受到抑制, 以 Fe (III) 氧化物稳定存在	硫化物生成少, Fe^{2+} 不易被固定	有氧呼吸主导, OM 降解缓慢, 释放 PO_4^{3-} 有限	Fe (III) 氧化物吸附 PO_4^{3-} 形成 Fe-P, 少部分随颗粒沉降埋藏
低氧 + 中低盐度 (如波罗的海)	蓝铁矿 ^a (Fe (II) $_3$ (PO_4) $_2$ ·8 H_2O , Fe/P $\approx$ 1.5)	Fe-AOM (铁介导的甲烷厌氧氧化) 活跃, $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	硫化物浓度低 (<100 $\mu\text{mol/L}$), Fe^{2+} 过量	厌氧降解主导, OM 分解释放大 PO_4^{3-}	Fe^{2+} 与 PO_4^{3-} 结合形成蓝铁矿, 富集于硫酸盐-甲烷过渡带 (SMTZ) 下方
缺氧 + 高盐度 (如切萨皮克湾高盐区)	Fe (III) 氧化物结合磷向 FeS_x 转化, Fe-P 占比低	铁还原受硫化物抑制 ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{FeS}_x$)	硫化物浓度高 (>500 $\mu\text{mol/L}$), Fe^{2+} 被完全固定	硫酸盐还原耦合 OM 降解, PO_4^{3-} 释放后难以与 Fe 结合	Fe-P 因 Fe^{2+} 被硫化物消耗而溶解, PO_4^{3-} 转向形成钙结合磷 (CFA)
开阔大洋 (低 OM 通量)	以 Fe (III) 氧化物结合磷为主	铁还原微弱, Fe (III) 氧化物稳定性高	硫循环不活跃, 硫化物浓度极低	OM 降解缓慢, PO_4^{3-} 释放少	Fe-P 主要通过颗粒沉降埋藏, 少部分在沉积物表层因受氧化还原波动发生溶解再吸附

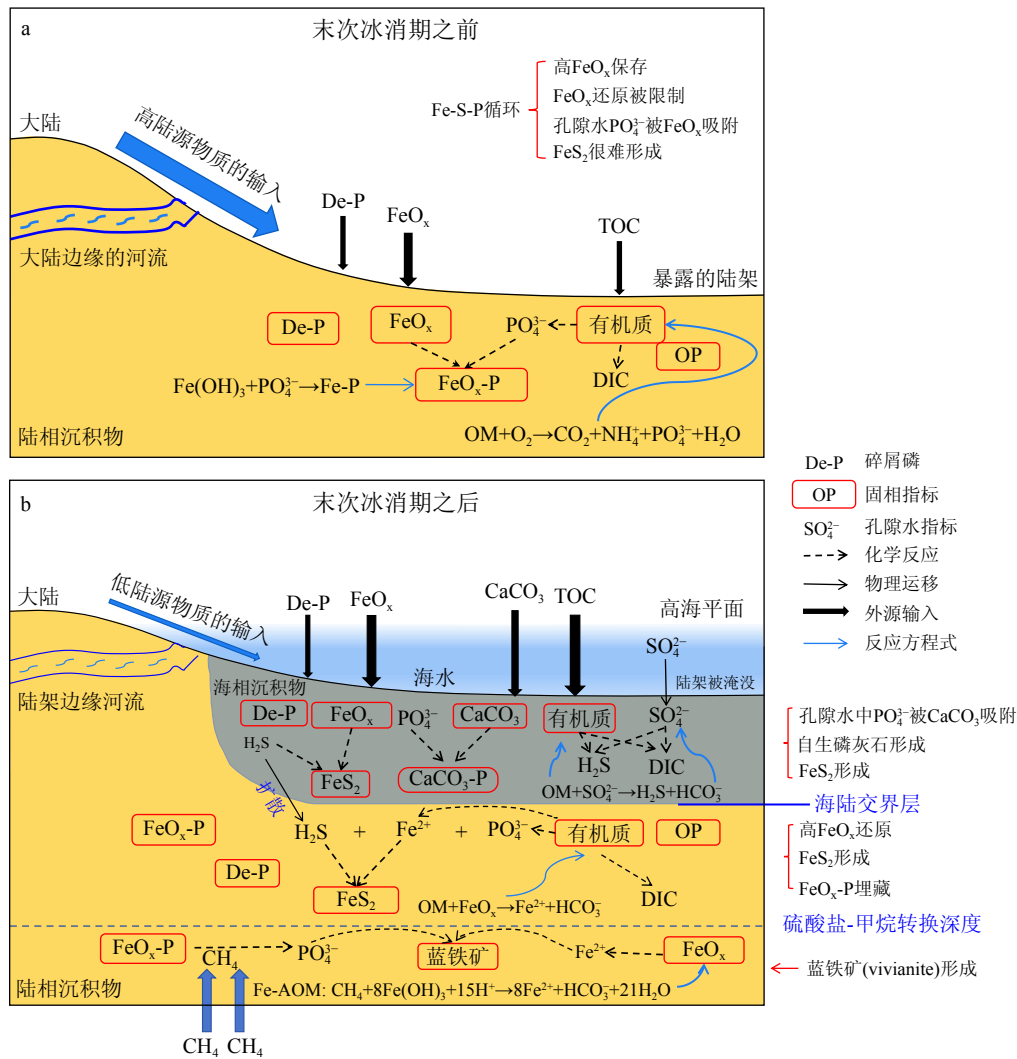


图3 海平面变化驱动的沉积物生物地球化学循环及Fe-P的埋藏

a: 末次冰消期前, 大量陆源FeO_x输入并被埋藏沉积物中。孔隙水PO₄³⁻的来源主要是陆源有机物的降解(OM + O₂ → CO₂ + NH₄⁺ + PO₄³⁻ + H₂O), 产生的孔隙水PO₄³⁻被FeO_x吸附; b: 末次冰消期以来, 陆相沉积物开始接收海相沉积, 陆相沉积物被相对富钙的海洋沉积物覆盖, 导致孔隙水中PO₄³⁻优先被CaCO₃吸附(CaCO₃ + PO₄³⁻ → Ca-P)。在被淹没的陆地沉积物中, 从海洋沉积物中扩散溶解的H₂S不足以消耗所有的FeO_x结合P。在陆地沉积物的SMTZ深度以下孔隙水中有充足的Fe²⁺和PO₄³⁻, 为蓝铁矿的形成提供条件。

Fig.3 Sedimentary biogeochemical cycling and Fe-P burial driven by sea-level changes

a: Before the last deglaciation, a large amount of terrigenous FeO_x was input and buried in sediments. The source of pore water PO₄³⁻ mainly comes from the degradation of terrigenous organic matter (OM + O₂ → CO₂ + NH₄⁺ + PO₄³⁻ + H₂O), and the generated pore water PO₄³⁻ is adsorbed by FeO_x; b: Since the last deglaciation, continental sediments have begun to receive marine sediments, and continental sediments are covered by relatively calcium-rich marine sediments, leading to the preferential adsorption of PO₄³⁻ in pore water by CaCO₃ (CaCO₃ + PO₄³⁻ → Ca-P). In the submerged terrestrial sediments, the H₂S diffused and dissolved from marine sediments is insufficient to consume all FeO_x-bound P. There are sufficient Fe²⁺ and PO₄³⁻ in the pore water below the SMTZ depth of terrestrial sediments, providing conditions for the formation of vivianite.

海盆地, 微生物介导的铁异化还原作用成为Fe-P转化的核心动力。菲律宾海沉积序列显示, 全新世Fe-P埋藏通量比LGM降低约30%, 但自生铁相(如铁氢氧化物-有机质复合体)对磷的固定贡献率从冰期的15%升至40%^[58], 反映生物铁循环对低铁环境的适应性响应。

从地质效应看, 冰期-间冰期旋回中Fe-P埋藏

的周期性波动, 可能通过“磷限制效应”调控海洋初级生产力。冰期高Fe-P埋藏通量减少了磷向水体的扩散通量, 加剧寡营养海域的磷限制; 而间冰期SO₄²⁻-AOM主导区的磷活化则可能缓解此限制。这种反馈机制被第四纪沉积记录所支持: 加勒比海岩芯中, 冰期沉积物的有机碳/磷比值(C/P)比间冰期高2~3倍^[59], 指示埋藏磷的生物可利用性降低。

今后的研究需结合海平面变化模拟, 量化陆架不同沉积环境中陆源铁输入与 AOM 活动的耦合强度, 进一步完善全球海洋磷循环及收支平衡模式, 并探索蓝铁矿层作为古海平面变化指标的地质适用性。

6 结论与展望

海洋沉积物中 Fe-P 的循环是海洋磷循环的核心环节, 其形成与埋藏受控于铁氧化物的吸附-解吸动力学与氧化还原界面的耦合作用。研究表明, 在富氧环境中, 铁氧化物(如针铁矿、水铁矿)通过配体交换和表面络合高效捕获溶解态磷, 形成稳定的 Fe-P 结合相; 而当沉积物-水界面转变为还原条件时, 三价铁还原为二价铁导致矿物溶解, 释放的磷可显著促进初级生产力的提升。这一机制不仅调控近海富营养化与缺氧区扩张, 更通过影响海洋碳泵效率间接调节全球碳循环。20 世纪以来, 近海富营养化加剧导致沉积物有机质输入增加与硫酸盐还原速率升高, 驱动硫酸盐-甲烷转换带向浅层迁移, 促使自生 Fe(II)-P 矿物在较浅沉积层中形成, 显著提升了 Fe-P 在近海沉积物中的长期埋藏通量。同时, AOM 与海平面波动的耦合作用进一步调控 Fe-P 循环: 在冷泉区, SO_4^{2-} -AOM 通过硫化物生成溶解铁氧化物并释放磷, 而 Fe-AOM 则促进 Fe^{2+} 与磷酸盐结合形成蓝铁矿等次生矿物, 增强磷的长期封存; 海平面上升(如间冰期陆架淹没)通过改变陆源输入与氧化还原界面深度, 间接影响 Fe-P 埋藏效率。

尽管目前对海洋沉积物 Fe-P 循环与转化机制研究取得了诸多进展, 然而仍存在亟需解决的科学问题。首先, 微观机制层面, 有机质(如腐殖酸)在铁氧化物表面的竞争吸附会遮蔽活性位点, 但有机-无机复合体对 Fe-P 稳定性的定量影响尚未明晰; 其次, AOM 的多元调控机制亟待厘清。在冷泉和天然气水合物区, SO_4^{2-} -AOM 通过生成硫化物(HS^-)溶解铁氧化物并释放磷, 而 Fe-AOM 则可促使溶解态亚铁(Fe^{2+})与磷酸盐结合形成蓝铁矿等次生矿物, 增强磷的长期埋藏。然而, Fe-AOM 的代谢速率比 SO_4^{2-} -AOM 低 2~3 个数量级, 其在自然沉积物中对磷循环的净贡献仍需加强研究, 以精确量化该过程在区域磷收支平衡中的作用。最后, 全球变化响应层面, 暖化驱动的海洋层化加剧以及酸化诱导的铁氧化物溶解性升高, 可能削弱 Fe-P 的埋藏能力, 但 Fe-AOM 对磷封存的实际缓冲作用亟待量化。为此, 未来建议在分子尺度, 发展同步辐射微区 X 射线光谱(μ -XANES)等显微观测技术, 解析有

机质-铁-磷三元复合体的界面反应路径。在区域尺度上, 量化不同沉积环境(河口、冷泉、陆架)中 Fe-AOM 与 SO_4^{2-} -AOM 对磷埋藏的相对贡献, 结合海平面变化模拟埋藏通量。在全球尺度, 构建嵌入地球系统模型的 Fe-P 动态模块, 集成层化-酸化-缺氧耦合效应, 预演气候变暖下海洋磷循环的演变趋势。深化 Fe-P 循环机制研究, 不仅可揭示地质历史中碳-硫-铁-磷的协同演化规律, 而且能为近海缺氧治理与蓝碳资源管理提供理论支撑。

参考文献 (References)

- [1] Tyrrell T. The relative influences of nitrogen and phosphorus on oceanic primary production[J]. *Nature*, 1999, 400(6744): 525-531.
- [2] Diaz R J, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems[J]. *Science*, 2008, 321(5891): 926-929.
- [3] Reed D C, Slomp C P, Gustafsson B G. Sedimentary phosphorus dynamics and the evolution of bottom-water hypoxia: a coupled benthic-pelagic model of a coastal system[J]. *Limnology and Oceanography*, 2011, 56(3): 1075-1092.
- [4] Van Cappellen P, Ingall E D. Redox stabilization of the atmosphere and oceans by phosphorus-limited marine productivity[J]. *Science*, 1996, 271(5248): 493-496.
- [5] Wallmann K. Phosphorus imbalance in the global ocean?[J]. *Global Biogeochemical Cycles*, 2010, 24(4): GB4030.
- [6] Colman A, Holland H D. The global diagenetic flux of phosphorus from marine sediments to the oceans: redox sensitivity and the control of atmospheric oxygen levels[M]//Glenn C R, Prévôt-Lucas L, Lucas J. Marine Authigenesis: From Global to Microbial. Tulsa: SEPM, 2000: 53-75.
- [7] Defforey D, Paytan A. Phosphorus cycling in marine sediments: advances and challenges[J]. *Chemical Geology*, 2018, 477: 1-11.
- [8] Filippelli G M. The global phosphorus cycle[J]. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 2002, 48(1): 391-425.
- [9] Beal E J, House C H, Orphan V J. Manganese- and iron-dependent marine methane oxidation[J]. *Science*, 2009, 325(5937): 184-187.
- [10] Dijkstra N, Krupinski N B Q, Yamane M, et al. Holocene refreshing and reoxygenation of a bothnian sea estuary led to enhanced phosphorus burial[J]. *Estuaries and Coasts*, 2018, 41(1): 139-157.
- [11] Egger M, Jilbert T, Behrends T, et al. Vivianite is a major sink for phosphorus in methanogenic coastal surface sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2015, 169: 217-235.
- [12] Huang S Y, Zhang X, Zhao Y Y, et al. Response of phosphorus burial and post-depositional diagenesis to postglacial climate change in the coastal system[J]. *Marine Geology*, 2025, 485: 107545.
- [13] Breitburg D, Levin L A, Oschlies A, et al. Declining oxygen in the global ocean and coastal waters[J]. *Science*, 2018, 359(6371): eaam7240.
- [14] Paytan A, McLaughlin K. The oceanic phosphorus cycle[J]. *Chemical Reviews*, 2007, 107(2): 563-576.

- [15] Canfield D E, Kristensen E, Thamdrup B. Aquatic geomicrobiology[J]. *Advances in Marine Biology*, 2005, 48: 1-599.
- [16] März C, Poulton S W, Wagner T, et al. Phosphorus burial and diagenesis in the central Bering Sea (Bowers Ridge, IODP Site U1341): perspectives on the marine P cycle[J]. *Chemical Geology*, 2014, 363: 270-282.
- [17] Cortina A, Filippelli G, Ochoa D, et al. Climate-driven changes in sedimentation rate influence phosphorus burial along continental margins of the northwestern Mediterranean[J]. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 2018, 500: 106-116.
- [18] Baturin G N. Disseminated phosphorus in oceanic sediments — a review[J]. *Marine Geology*, 1988, 84(1-2): 95-104.
- [19] Filippelli G M, Delaney M L. Phosphorus geochemistry of equatorial Pacific sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(9): 1479-1495.
- [20] Ruttenberg K C. Phosphorus cycle[M]//Cochran J K, Bokuniewicz K J, Yager P L. Encyclopedia of Ocean Sciences. Amsterdam: Elsevier, 2019: 447-460.
- [21] Anschutz P, Zhong S J, Sundby B. Burial efficiency of phosphorus and the geochemistry of iron in continental margin sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(1): 53-64.
- [22] Joshi S R, Kukkadapu R K, Burdige D J, et al. Organic matter remineralization predominates phosphorus cycling in the mid-bay sediments in the Chesapeake bay[J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 49(10): 5887-5896.
- [23] Egger M, Hagens M, Sapart C J, et al. Iron oxide reduction in methane-rich deep Baltic Sea sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 207: 256-276.
- [24] Slomp C P, Van Der Gaast S J, Van Raaphorst W. Phosphorus binding by poorly crystalline iron oxides in North Sea sediments[J]. *Marine Chemistry*, 1996, 52(1): 55-73.
- [25] Dijkstra N, Kraal P, Séguret M J M, et al. Phosphorus dynamics in and below the redoxcline in the Black Sea and implications for phosphorus burial[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 222: 685-703.
- [26] Spiegel T, Vosteen P, Wallmann K, et al. Updated estimates of sedimentary potassium sequestration and phosphorus release on the Amazon shelf[J]. *Chemical Geology*, 2021, 560: 120017.
- [27] Ruttenberg K C, Berner R A. Authigenic apatite formation and burial in sediments from non-upwelling, continental margin environments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57(5): 991-1007.
- [28] 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.
- [29] Ruttenberg K C. Development of a sequential extraction method for different forms of phosphorus in marine sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1992, 37(7): 1460-1482.
- [30] Zhang H L, Elskens M, Chen G X, et al. Phosphate adsorption on hydrous ferric oxide (HFO) at different salinities and pHs[J]. *Chemosphere*, 2019, 225: 352-359.
- [31] Slomp C P, Epping E H G, Helder W, et al. A key role for iron-bound phosphorus in authigenic apatite formation in North Atlantic continental platform sediments[J]. *Journal of Marine Research*, 1996, 54(6): 1179-1205.
- [32] Khare N, Hesterberg N D, Martin J D. XANES investigation of phosphate sorption in single and binary systems of iron and aluminum oxide minerals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(7): 2152-2160.
- [33] Raiswell R, Canfield D E. The iron biogeochemical cycle past and present[J]. *Geochemical Perspectives*, 2012, 1(1): 1-220.
- [34] Egger M, Kraal P, Jilbert T, et al. Anaerobic oxidation of methane alters sediment records of sulfur, iron and phosphorus in the Black Sea[J]. *Biogeosciences*, 2016, 13(18): 5333-5355.
- [35] Rothe M, Kleeberg A, Hupfer M. The occurrence, identification and environmental relevance of vivianite in waterlogged soils and aquatic sediments[J]. *Earth-Science Reviews*, 2016, 158: 51-64.
- [36] Hilbrandt I, Lehmann V, Zietzschmann F, et al. Quantification and isotherm modelling of competitive phosphate and silicate adsorption onto micro-sized granular ferric hydroxide[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(41): 23642-23651.
- [37] Antelo J, Fiol S, Pérez C, et al. Analysis of phosphate adsorption onto ferrihydrite using the CD-MUSIC model[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 347(1): 112-119.
- [38] Rietra R P, Hiemstra T, Van Riemsdijk W H. Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite[J]. *Environmental Science and Technology*, 2001, 35(16): 3369-3374.
- [39] Mort H P, Slomp C P, Gustafsson B G, et al. Phosphorus recycling and burial in Baltic Sea sediments with contrasting redox conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(4): 1350-1362.
- [40] Zhou J L, Du M R, Li J W, et al. Phosphorus species in deep-sea carbonate deposits: implications for phosphorus cycling in cold seep environments[J]. *Minerals*, 2020, 10(7): 645.
- [41] Hsu T W, Jiang W T, Wang Y. Authigenesis of vivianite as influenced by methane-induced sulfidization in cold-seep sediments off southwestern Taiwan[J]. *Journal of Asian Earth Sciences*, 2014, 89: 88-97.
- [42] Wilfert P, Meerdink J, Degaga B, et al. Sulfide induced phosphate release from iron phosphates and its potential for phosphate recovery[J]. *Water research*, 2020, 171: 115389.
- [43] Li Z R, Sheng Y Q, Yang J, et al. Phosphorus release from coastal sediments: impacts of the oxidation-reduction potential and sulfide[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2016, 113(1-2): 176-181.
- [44] Kubeneck L J, Lenstra W K, Malkin S Y, et al. Phosphorus burial in vivianite-type minerals in methane-rich coastal sediments[J]. *Marine Chemistry*, 2021, 231: 103948.
- [45] Dijkstra N, Slomp C P, Behrends T. Vivianite is a key sink for phosphorus in sediments of the Landsort Deep, an intermittently anoxic deep basin in the Baltic Sea[J]. *Chemical Geology*, 2016, 438: 58-72.
- [46] Boetius A, Wenzhöfer F. Seafloor oxygen consumption fuelled by methane from cold seeps[J]. *Nature Geoscience*, 2013, 6(9): 725-734.
- [47] Boetius A, Ravensschlag K, Schubert C J, et al. A marine microbial consortium apparently mediating anaerobic oxidation of methane[J]. *Nature*, 2000, 407(6804): 623-626.
- [48] Liu J R, Izon G, Wang J S, et al. Vivianite formation in methane-rich deep-sea sediments from the South China Sea[J]. *Biogeosciences*, 2018, 15(20): 6329-6348.

- [49] Yu L P, He D, Yang L, et al. Anaerobic methane oxidation coupled to ferrihydrite reduction by *Methanosarcina barkeri*[J]. [Science of the Total Environment](#), 2022, 844: 157235.
- [50] Zhang G S, Hao Q J, Ma R Z, et al. Biochar and hematite amendments suppress emission of CH₄ and NO₂ in constructed wetlands[J]. [Science of the Total Environment](#), 2023, 874: 162451.
- [51] John M. Impact of iron oxide nanoparticles on the anaerobic digestion process[D]. Singapore: Nanyang Technological University, 2018.
- [52] Liu H, Liu T, Chen S N, et al. Biogeochemical cycles of iron: processes, mechanisms, and environmental implications[J]. [Science of the Total Environment](#), 2024, 951: 175722.
- [53] Donohue J G, Florio B J, Fowler A C. The development of deep-ocean anoxia in a comprehensive ocean phosphorus model[J]. [GEM-International Journal on Geomathematics](#), 2023, 14(1): 12.
- [54] Raiswell R, Tranter M, Benning L G, et al. Contributions from glacially derived sediment to the global iron (oxyhydr)oxide cycle: implications for iron delivery to the oceans[J]. [Geochimica et Cosmochimica Acta](#), 2006, 70(11): 2765-2780.
- [55] Wehrmann L M, Arndt S, März C, et al. The evolution of early diagenetic signals in Bering Sea subseafloor sediments in response to varying organic carbon deposition over the last 4.3 Ma[J]. [Geochimica et Cosmochimica Acta](#), 2013, 109: 175-196.
- [56] Kraal P, Slomp C P, Reed D C, et al. Sedimentary phosphorus and iron cycling in and below the oxygen minimum zone of the northern Arabian Sea[J]. [Biogeosciences](#), 2012, 9(7): 2603-2624.
- [57] Liu M H, Du Y, Deng Y M, et al. Effect of depositional evolution on phosphorus enrichment in aquifer sediments of alluvial-lacustrine plain[J]. [Science of the Total Environment](#), 2023, 900: 165857.
- [58] Palastanga V, Slomp C P, Heinze C. Glacial-interglacial variability in ocean oxygen and phosphorus in a global biogeochemical model[J]. [Biogeosciences](#), 2013, 10(2): 945-958.
- [59] Tsandev I, Slomp C P, Van Cappellen P. Glacial-interglacial variations in marine phosphorus cycling: Implications for ocean productivity[J]. [Global Biogeochemical Cycles](#), 2008, 22(4): GB4004.