

李莎, 王明军, 苟志浩, 等. 沿海土壤中铁和硫的地球化学对海平面上升的响应: 模拟研究[J]. 海洋学报, 2026, 48(x): 1–10, doi:
LI Sha, WANG Mingjun, GOU Zhihao, et al. Geochemical responses of iron and sulfur in coastal soils to sea level rise: A simulation study[J].
Haiyang Xuebao, 2026, 48(x): 1–10, doi:

沿海土壤中铁和硫的地球化学对海平面上升的响应: 模拟研究

李莎, 王明军, 苟志浩, 隋家伟, 李铁, 朱茂旭*

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

摘要: 海平面上升引起的海水浸没可显著改变沿海土壤氧化还原环境, 并影响铁、硫地球化学过程。为探明渐进式海水浸没过程中土壤中铁、硫的地球化学响应, 本文以活性铁和有机碳含量不同的土壤开展 160 d 的室内土柱培养实验, 通过渐进式抬升海水水位模拟海平面上升, 揭示孔隙水溶解铁 (DFe)、溶解硫化物及固相活性铁、硫化物形态变化。结果表明, 海水浸没后, 各处理土壤孔隙水 DFe 浓度均明显升高, 而溶解硫化物整体维持在较低水平; 活性铁含量低的土壤仅在底部出现少量总还原无机硫 (TRIS) 积累, 活性铁含量高的红壤中 DFe 积累更快、更高, 并表现出 TRIS 更明显的积累; 有机碳含量升高进一步促进铁异化还原和硫酸盐还原, 并缩短硫酸盐还原响应的启动时间。不同深度间 DFe 和 TRIS 分布差异明显, 其中, 中层 DFe 浓度普遍高于底层和上层, 各处理中 TRIS 均以单质硫 (S^0) 和酸挥发性硫化物 (AVS) 为主, 黄铁矿形成有限。铁异化还原和硫酸盐还原对海水浸没不同的响应时间、活性铁和有机碳含量共同影响土壤中铁、硫转化及其垂向分异。长期渐进式海水浸没不仅使硫化物积累垂直上移, 还可能减弱活性铁对有机碳保护的“锈汇”效应, 同时影响地下水和地表水化学。

关键词: 海平面上升; 铁异化还原; 硫酸盐还原; 硫化物; 溶解铁; 有机碳

中图分类号: 文献标志码: A 文章编号: 0253-4193(2026)x-0001-10

0 引言

全球气候变暖背景下, 海平面上升问题日益严峻。观测数据显示, 1993–2024 年间, 全球平均海平面上升速率已达 4.7 mm/a, 且呈显著加速趋势^[1]。预测表明, 相对于 1995–2014, 至 2100 年全球海平面可能上升 0.28–1.01 m; 若考虑冰盖不稳定性因素, 上升幅度可能超过 2 m^[2]。海平面上升增加了海陆之间的水力梯度, 驱动咸水界面向内陆侧向运移, 导致深层土壤先于表层土壤在盐度、pH 值、氧化还原条件及微生物群落结构与活性等方面发生显著变化, 进而影

响相关的生物地球化学循环^[3–4]。

海水中高浓度阴、阳离子可导致土壤颗粒表面吸附态重金属离子发生竞争性解吸, 进入孔隙水, 从而增加重金属的环境迁移性与生物有效性^[5]。更重要的是, 海水浸没使土壤由好氧状态转变为厌氧状态。浸没初期的氧化环境中, 以 O_2 为电子受体的好氧呼吸是有机碳降解的主要过程。当 O_2 消耗殆尽后, 厌氧微生物依次利用 NO_3^- 、Mn(IV) 氧化物、Fe(III) 氧化物、 SO_4^{2-} 、 CO_2 作为电子受体进行厌氧呼吸, 这一过程与淡水体系存在显著差异^[6]。在淡水体系中, 由于 SO_4^{2-} 浓度极低 (约为正常海水的 1/400), 厌氧条件下

收稿日期: 2026-04-19; 修订日期: 2026-05-07。

基金项目: 国家自然科学基金 (42476036)。

作者简介: 李莎 (2001—), 女, 山东省青岛人, 从事海洋化学研究。E-mail: lisha6763@163.com

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

的硫酸盐还原并非重要过程,硫化物含量极低。因此,铁还原主要以厌氧微生物介导的异化还原为主^[6];还原性溶解产生的 Fe^{2+} 大部分可向上扩散,在氧化还原界面被再氧化,一部分 Fe^{2+} 则在还原条件下沉淀为溶解度较高的铁(II)碳酸岩或铁(II)磷酸盐^[7-8]。海水浸没输入大量 SO_4^{2-} ,可使厌氧微生物介导的硫酸盐还原成为重要的还原过程^[9],由此产生的硫化物对铁氧化物进行非生物还原(又称化学还原),将与铁异化还原成为相互竞争的路径^[10]。该过程不仅是缓冲孔隙水中毒性硫化物积累的重要过程,也使 Fe^{2+} 和硫化物主要以铁硫化物沉淀的形式在还原环境中积累^[11-12]。上述铁还原路径的差异以及铁与硫化物的相互作用是驱动一系列相关元素(如营养盐、重金属、有机碳)生物地球化学行为发生改变的根本原因^[13-14]。在海水浸没的土壤中,硫酸盐还原程度、铁还原路径以及硫化物积累等主要受有机碳含量及活性、铁氧化物含量及活性的控制^[15-16],这是因为活性有机碳的降解是硫酸盐还原和铁还原的共同驱动力^[15],铁氧化物的含量及活性决定铁异化还原和化学还原的程度及动力学特征^[16]。

目前,关于土壤遭遇海水浸没初期铁-硫相互作用的启动机制及其随时间的演化认识仍十分有限,尤其不清楚土壤中有机碳及活性铁氧化物含量如何影响上述过程。本研究通过室内土柱模拟培养实验,采用阶梯式水位上升方式模拟海平面渐进式上升过程,并设置活性铁和有机碳不同含量的土壤组,旨在探究渐进式海水浸没对沿海土壤铁-硫循环的影响机制。通过测定不同深度孔隙水中溶解铁(DFe)、溶解硫化物含量及固相铁、硫形态的时空变化,阐明活性铁与有机碳含量及海水浸没时间对铁还原与硫酸盐还原的调控作用,揭示铁-硫形态转化的垂直分布规律,评估渐进式海水浸没下土壤硫化风险及潜在生态环境效应,以期为沿海地区应对海平面上升提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 样品采集与预处理

本研究使用两种铁含量不同的土壤:土壤A为低铁含量的普通土壤,采集于青岛鳌山卫附近未被海水浸没的沿海区域;土壤B为富铁土壤,采集于江西省鹰潭市中国科学院南京土壤研究所红壤生态站。尽管红壤采样点远离海岸,但该类型土壤在我国南方沿海地区广泛分布,可作为沿海富铁土壤的代表性样品。两种土壤的采样深度均为表层20 cm,土壤经风干后去除碎石及植物根系,研磨并过20目筛,混合均

匀后密封保存备用。实验所用天然海水采集自青岛市石老人海域(120.70°E, 36.39°N),采用150 μm 纱绢过滤以去除悬浮颗粒杂质,随后保存于聚乙烯桶中,于4°C条件下储存备用。本研究未对土壤样品进行灭菌处理,以保留土壤原有微生物活性,模拟自然条件下海水浸没过程中铁、硫地球化学过程的变化。需指出的是,由于不同来源土壤的微生物群落组成和丰度可能存在差异,培养过程中铁异化还原和硫酸盐还原过程可能同时受到土壤本底微生物差异的影响。因此,本研究结果可反映不同土壤在其原有微生物群落参与下对海水浸没的综合响应。

1.2 培养实验

采用PVC管(内径9 cm)填装土柱,开展自下而上的渐进式海水浸没培养实验。实验共设置4个处理组,分别为:土壤A(A柱)、富铁的红壤(B柱)、有机碳含量较高的红壤(C柱),以及有机碳含量高的红壤(D柱),每组设置2个平行柱。本研究通过加入烘干的浒苔粉末(粒径 < 0.85 mm,有机碳质量分数为37.9%^[17])以增加红壤中有机碳含量。各土柱均准确称取3 750 g目标土壤,其中C组和D组分别均匀混入98.94和197.89 g浒苔粉末,按浒苔粉末有机碳质量分数(37.9%)折算,其有机碳添加量分别相当于土壤质量的1%和2%。为保证浒苔粉末与土壤混合均匀,混合时先将浒苔粉末与少量目标土壤充分预混,再逐步加入剩余土壤,通过反复多次手工混匀后装柱。装填时采用分层压实,以模拟自然压实状态。填装后,各柱的最终高度介于50–59 cm之间(图1)。

在PVC管壁的三个高度(7.5、22.5和37.5 cm)处预留孔隙水采样孔(密封)。管底部密封,并通过PT-FE软管(直径20 mm)与外部海水容器相连。柱底铺设高密度聚丙烯棉滤片,以防止土壤颗粒堵塞管路,并促进海水均匀上浸。实验通过抬高外部海水容器产生水力压差,使海水从柱体底部向上浸没土柱。实验采用渐进式水位上升方式模拟海平面上升过程:培养期间,外部海水容器依次抬高至距土柱底部15、30、45和60 cm四个高度,每个高度维持40 d。在预留采样孔处用Rhizon采样器(孔径:0.12–0.18 μm)采集孔隙水后再密封,随后将水位抬升至下一高度,重复上述操作,直至60 cm高度处土柱完全浸没,累计培养时间为160 d。

培养实验结束后,在氮气氛围中切分土壤柱,为精细表征垂向剖面上的地球化学梯度,对土柱上部(40–50 cm高度间)以3–5 cm间隔切分,对中下部(0–40 cm高度间)以7.5 cm间隔切分。切分后的样品

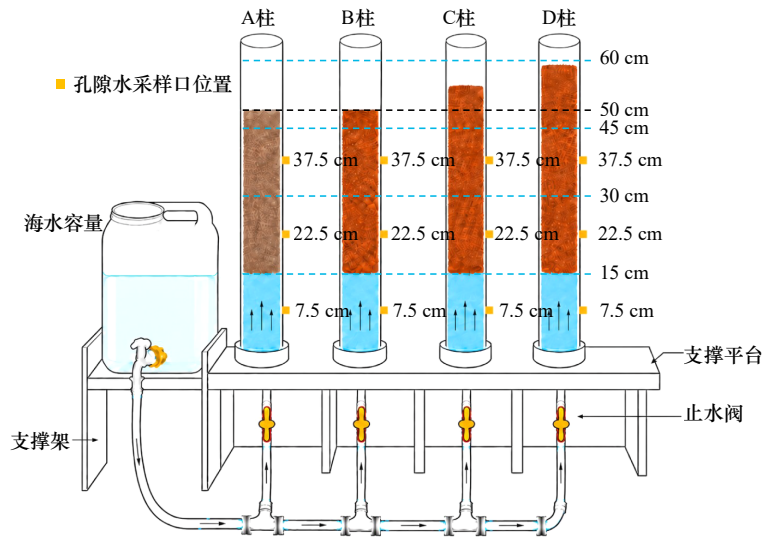


图1 海平面上升模拟实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup for simulating sea-level rise

在氮气条件下装入 PE 袋并密封冷冻 (-20°C) 保存, 用于后续固相铁及硫化物形态分析。鉴于四根土柱实际高度的差异, 为便于各柱孔隙水或固相化学之间的直接比较, 仅考虑从底部到上部 50 cm 高度范围内的结果 (图 1)。

1.3 分析方法

1.3.1 土壤柱孔隙度及有机碳分析

取一定量培养实验后的湿沉积物样品一式两份冷冻干燥, 测定干湿比。该干湿比用于将沉积物中各形态硫含量转换为每克干沉积物中的含量 ($\mu\text{mol/g}$), 并用于孔隙度计算。取已知质量 (约 0.5 g) 的干沉积物样品, 用 1 mol/L HCl 处理以去除无机碳。处理 24 h 后, 用去离子水洗涤 3 次后离心, 将残留物冷冻干燥并研磨, 用总有机碳分析仪 (岛津 TOC-L) 分析总有机碳 (TOC) 含量, 相对偏差在 1%–5% 之间。

1.3.2 孔隙水处理及测定

采集的孔隙水在氮气条件下立即分为两份: 一份加入 HCl 酸化, 用邻二氮菲比色法测定总溶解铁 (DFe)^[18], 另一份加入 5% 的醋酸锌溶液沉淀硫化物, 用亚甲基蓝比色法测定溶解硫化物浓度^[19]。

1.3.3 固相硫形态分析

沉积物中三种还原硫形态, 即酸挥发性硫化物 (AVS)、单质硫 (S^0) 和黄铁矿硫 (S_{py}), 采用冷扩散-吸收装置提取后测定^[20-21]。对于 AVS 提取, 将一定量冷冻的湿沉积物 (约 5 g) 快速置于经氮气吹扫的反应器中, 密闭后注入 6 mol/L 的 HCl 和 0.1 mol/L 的抗坏血酸混合液。抗坏血酸用于抑制沉积物溶出的 Fe^{3+} 对硫化物的氧化^[20]。在反应器中放置含有碱性 ZnAc

溶液的吸收瓶, 用于吸收并沉淀 H_2S 为 ZnS。24 h 后, 采用亚甲基蓝法测定硫化物含量^[19]。残余沉积物在氮气氛围下用丙酮提取 S^0 , 24 h 后离心并收集上清液; 将 S^0 提取物置于通风橱中将丙酮挥发至近干。随后用酸性 Cr(II) 还原剂将 S^0 还原为 H_2S , 并沉淀为 ZnS 后测定硫含量^[21]。剩余沉积物用酸性 Cr(II) 还原剂将黄铁矿还原为 H_2S , 并沉淀为 ZnS 后测定硫含量。AVS、 S^0 和 S_{py} 重复测量的相对偏差分别 < 11% (平均 5.6%)、15% (平均 9.0%) 和 9% (平均 6.6%)。总还原无机硫化物 (TRIS) 定义为三者之和: $\text{TRIS} = \text{AVS} + \text{S}^0 + \text{S}_{\text{py}}$ 。

1.3.4 土壤活性铁及总铁分析

采用顺序提取法提取土壤样品中两种操作定义的活性 Fe^[22-23]。准确称取一定量 (约 0.12 g) 冻干研磨的土壤样品于离心管中, 加入 20 mL 浓度为 1.0 mol/L 的醋酸钠缓冲溶液 ($\text{pH} = 4.5$), 反应 24 h 以提取固相 Fe(II) (黄铁矿除外, 记为 Fe_{aca}); 随后加入 20 mL 浓度为 50 g/L 的连二亚硫酸钠 ($\text{pH} = 4.8$), 反应 2 h 以提取活性铁氧化物 (记为 Fe_{ox})。提取后离心 (4 800 rpm, 10 min) 并过滤 (0.22 μm), 收集上清液用邻二氮菲比色法测定 Fe 含量。每一步提取后的样品用去离子水洗涤, 然后开始下一步提取。 Fe_{aca} 和 Fe_{ox} 平行样测定的相对偏差分别小于 6.1% 和 6.2%。总还原 Fe(II) 定义为 $\text{Fe(II)} = \text{Fe}_{\text{aca}} + \text{Fe}_{\text{py}}$, 其中, Fe_{py} 为黄铁矿结合态铁, 根据 S_{py} 计算获得。假定 AVS 主要以 FeS 形式存在 (Fe_{AVS}), 则硫化 Fe(II) = $\text{Fe}_{\text{AVS}} + \text{Fe}_{\text{py}}$, 非硫化 Fe(II) = $\text{Fe}_{\text{aca}} - \text{Fe}_{\text{AVS}}$ 。

沉积物总铁含量经 HNO_3 -HCl-HF 消解后测定。

准确称取一定量(约 0.05 g)冻干研磨的土壤样品于消解罐中,加入 6 mL HNO_3 、3 mL HCl 和 2 mL HF ,经过 1 h 微波消解,随后置于加热器蒸干。冷却后加入 1% HNO_3 溶解并定容,过滤(0.22 μm)后用 ICP-AES(Thermo Icap 6 300)测定总 Fe(Fe_T)含量,平行样测定相对偏差小于 6%。

2 结果

2.1 土壤的基本性质

培养前,土壤 A 和红壤 B 中 Fe_T 含量分别为 442.8 和 589.8 $\mu\text{mol/g}$; 活性铁 Fe_{ox} 含量分别为 237.9 和 542.8 $\mu\text{mol/g}$,后者为前者的 2.3 倍。土壤 A 中 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aca}}$ 含量为 4.2 $\mu\text{mol/g}$,而红壤 B 中 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{aca}}$ 含量可忽略不计。两类土壤中初始硫化物含量均接近零。A、B、C、D 柱中 TOC 质量百分含量分别为 0.63%、0.79%、1.25% 和 1.83%。

2.2 孔隙水溶解铁和溶解硫化物

在土壤 A 柱中(图 2a),随海水浸没高度的提升和浸没时间的延长,距底部 7.5 cm 高度处孔隙水 DFe 浓度逐步升高,从 40 d 时的 0.47 mmol/L 增加到 120 d

时的 2.15 mmol/L,但当培养时间继续延长至 160 d,DFe 浓度无明显增加。距底部 22.5 cm 和 37.5 cm 处 DFe 浓度也随海水浸没时间的增加而增加:22.5 cm 高度处 DFe 浓度从 80 d 时的 0.036 mmol/L 上升至 160 d 时的 0.44 mmol/L;37.5 cm 高度处 120–160 d 期间由 0.005 mmol/L 增至 0.016 mmol/L。总体而言,随高度的增加及海水浸没时间缩短,DFe 浓度明显下降。

在富铁土壤 B 柱中(图 2b),随着海水浸没高度的提升和浸没时间的延长,不同高度处孔隙水 DFe 浓度变化复杂。在 7.5 cm 高度处,DFe 浓度 40 d 时为 4.19 mmol/L,至 80 d 时达到最大值(8.78 mmol/L),随后逐步下降,至 160 d 时降至 3.51 mmol/L。在 22.5 cm 高度处,DFe 的浓度介于 6.64–8.16 mmol/L 之间,同样在海水浸没 80 d 时达到最大值,在浸没 120 d 时略有下降。在 37.5 cm 高度处,DFe 浓度在海水浸没 40–80 d 时逐渐增加。总体而言,在不同高度处,海水浸没 80 d 时 DFe 浓度达到最大值。

在有机碳含量较高的富铁土壤 C 柱中(图 2c),孔隙水 DFe 浓度的变化趋势与 B 柱大致相似。各高度处均在海水浸没 80–120 d 期间出现较高的孔隙水

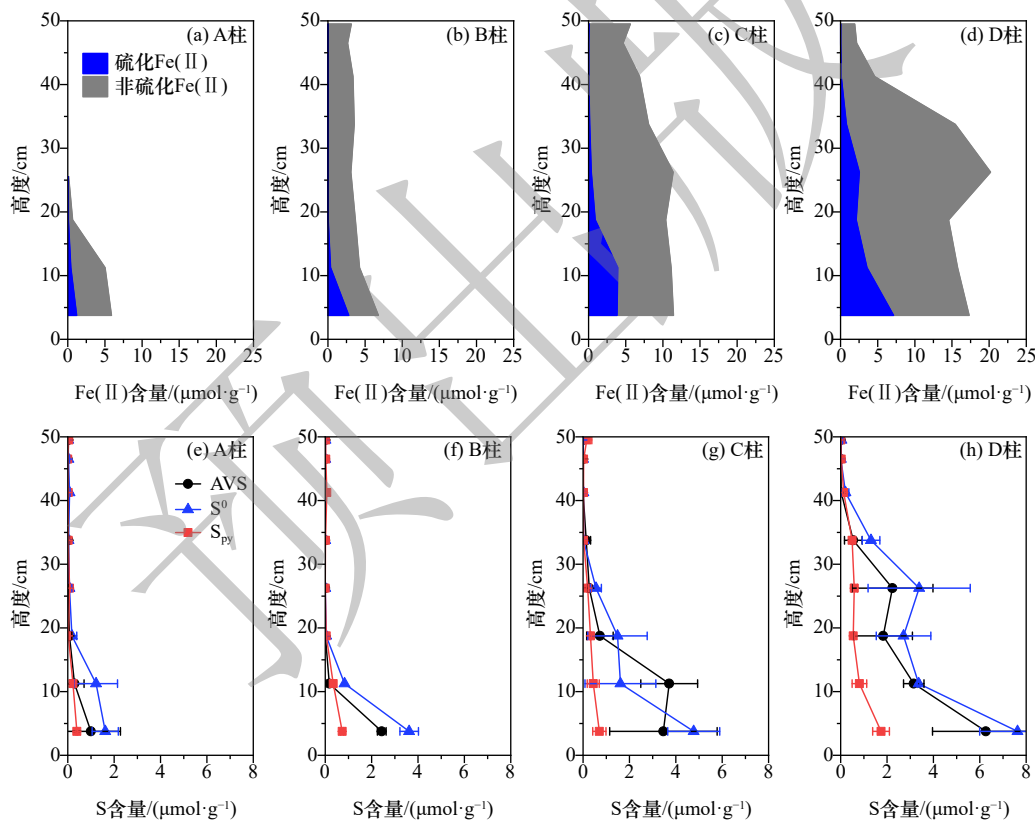


图 3 培养结束后土壤柱中两种 Fe(II) 形态(硫化 Fe(II) = $\text{Fe}_{\text{AVS}} + \text{Fe}_{\text{py}}$; 非硫化 Fe(II) = $\text{Fe}_{\text{aca}} - \text{Fe}_{\text{AVS}}$)(a-d) 以及三种还原硫形态(AVS、 S^0 、 S_{py})(e-h)净增加量

Fig. 3 Net increases in two Fe(II) species (sulfidized Fe(II) = $\text{Fe}_{\text{AVS}} + \text{Fe}_{\text{py}}$; non-sulfidized Fe(II) = $\text{Fe}_{\text{aca}} - \text{Fe}_{\text{AVS}}$)(a-d) and three reduced sulfur species (AVS, S^0 , and S_{py})(e-h) in soil columns after incubations

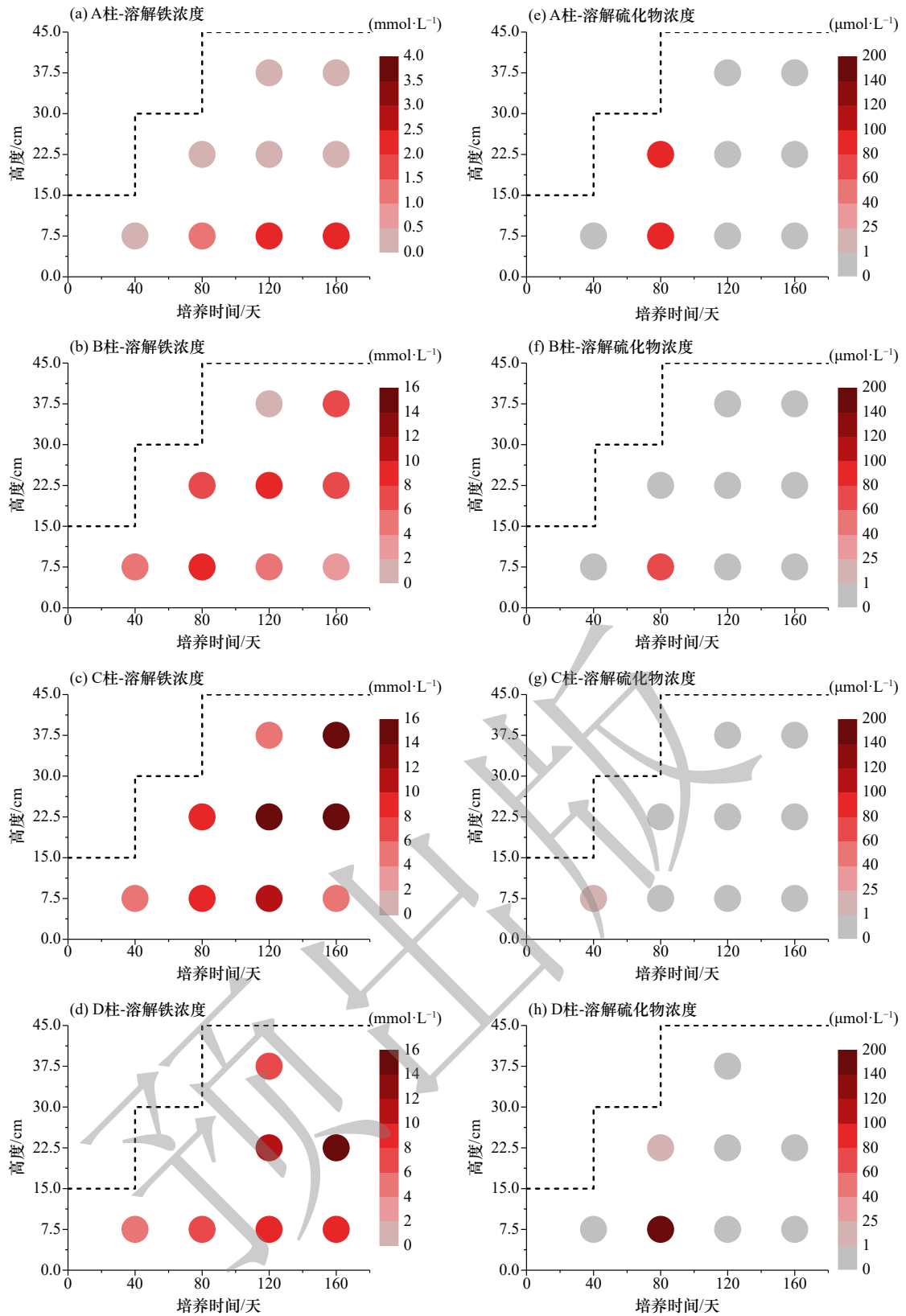


图 2 孔隙水溶解铁含量(a-d)和溶解硫化物含量(e-h)随培养时间和海水上升高度的变化,虚线表示不同时间海水水位到达的高度,灰色表示溶解硫化物浓度低于检测限(1 μmol/L),×: 无数据

Fig. 2 Changes in porewater dissolved iron (a-d) and sulfide (e-h) concentrations with incubation times and seawater heights. The dashed lines indicate the height reached by the seawater level at different times, and gray indicates dissolved sulfide concentrations below the detection limit (1 μmol/L), ×: no data.

D_{Fe}。在相同高度和相同海水浸没时间条件下, C柱中 D_{Fe} 浓度均高于 B 柱。在有机碳含量最高的富铁土壤 D 柱中(图 2d), 7.5 cm 高度处的孔隙水 D_{Fe} 浓度随海水浸没时间增加而升高, 120 d 后趋于稳定(10.2 mmol/L)。22.5 cm 高度处的 D_{Fe} 浓度也在 120 d 时间内逐渐增大, 达到 15.74 mmol/L。需指出的是, 由于有机碳含量高、黏度大, 且因部分阶段海水浸没时间短, 导致孔隙水含量少, 无法有效抽取足量的孔隙水测定 D_{Fe}, 导致有两个数据缺失。

在培养期间, 仅在个别高度和采样时间点检测到溶解硫化物(图 2e-h), 其浓度在 5.9–176.6 μmol/L。在其它高度和采样时间点, 溶解硫化物浓度均低于检测下限(1 μmol/L)^[9]。

2.3 固相铁和固相硫

培养实验结束后, 各土壤柱中固相硫化 Fe(II) 和非硫化 Fe(II) 含量较培养前均有不同程度升高, 但其含量和高度分布存在差异。在 A 柱中, 总 Fe(II) 仅在底部 20 cm 高度以内有所升高(图 3a), 硫化 Fe(II) 和非硫化 Fe(II) 的最大值分别为 1.19 和 4.69 μmol/g。富铁的 B、C、D 柱中各个高度 Fe(II) 含量均有明显增加: 在 B 柱中, 硫化 Fe(II) 在 20 cm 高度以内的增加量为 0.023–2.8 μmol/g(图 3b); 整个高度范围内, 非硫化 Fe(II) 含量的增加量为 2.64–3.99 μmol/g。在 C 柱中, 硫化 Fe(II) 含量在 35 cm 高度以内开始积累(图 3c), 其增加量为 0.15–3.93 μmol/g; 非硫化 Fe(II) 含量在 26 cm 高度处达到最大值(11.01 μmol/g)。在有机碳最高的富铁土壤 D 柱中, 硫化 Fe(II) 含量在 40 cm 高度以内开始积累(图 3d), 其增加量为 0.092–7.13 μmol/g; 非硫化 Fe(II) 含量随高度的变化趋势与 C 相似, 在 26 cm 高度处达到最大值(17.66 μmol/g)。总体而言, B、C 和 D 柱中硫化 Fe(II) 和非硫化 Fe(II) 含量在相同高度逐步增加, 表明固相 Fe(II) 含量与 TOC 含量呈显著正相关。Fe_{py} 含量仅占总 Fe(II) 含量的 0–5%, 说明培养实验过程中生成的黄铁矿量很少。

与海水浸没前相比, 浸没后各土壤柱中 AVS、S⁰ 和 S_{py} 三种硫形态均有所增加(图 3e–h)。在 A 柱中(图 3e), 三种硫形态仅在底部 20 cm 高度内有少量积累, 且随深度的增加而增加。土壤柱底部 S⁰、AVS 和 S_{py} 含量分别增加至 1.62、1 和 0.39 μmol/g。富铁土壤 B 柱中(图 3f), 三种硫形态的垂直分布特征与 A 柱相似, 同样仅在底部 20 cm 高度以内有积累且随深度的增加而增加, 土壤底部 S⁰、AVS 和 S_{py} 含量分别增加至 3.62、2.43 和 0.73 μmol/g。在有机碳含量较高的富铁土壤 C 柱中(图 3g), 约 35 cm 高度内三种硫

形态含量随深度的增加而增加, 土壤底部 S⁰、AVS 和 S_{py} 含量分别增加至 4.77、3.46 和 0.7 μmol/g。在有机碳含量最高的富铁 D 柱中(图 3h), 约 40 cm 高度以内三种硫形态含量随深度的增加而增加, 土壤柱底部 S⁰、AVS 和 S_{py} 含量分别增加至 7.62、6.26 和 1.74 μmol/g。整体而言, 同一土壤柱中, 三种硫形态的含量随海水浸没时间的延长而增加, 富铁土壤 B、C、D 柱中的含量均明显高于 A 柱。在富铁土壤柱中, 随有机碳含量的增加, AVS 和 S⁰ 含量显著增加, 而 S_{py} 含量的增加则很有限。

3 讨论

3.1 不同活性铁含量土壤中铁和硫循环对海平面上升的响应

A 柱底层孔隙水 D_{Fe} 浓度从 40 d 时的 0.47 mmol/L 增至 120 d 时的 2.15 mmol/L(图 2a), 表明海水逐步浸没后, 铁氧化物发生还原溶解。在培养过程中, A 柱中孔隙水硫化物仅在 80 d 时可被检出(图 2e), 而在 120 和 160 d 时均低于检测下限; 此外, 仅在柱体下部 20 cm 高度内有少量 AVS、S⁰ 和 S_{py} 积累(图 3e)。以上结果表明, 硫化物通过与活性铁反应被快速消耗, 因而无法在孔隙水中有效积累^[11, 24]。较低的 TRIS 含量也表明硫酸盐还原程度有限, 且主要发生于下部 20 cm 高度以内。A 柱中非硫化 Fe(II)(0.37–4.69 μmol/g, 图 3a)的存在进一步证实了溶解硫化物被有效缓冲。D_{Fe} 大量存在以及极低的溶解硫化物含量表明, D_{Fe} 并非硫化物还原铁氧化物所产生, 而是源于铁异化还原作用。在硫酸盐还原程度较大的底部, D_{Fe} 和非硫化 Fe(II) 含量均达到最高, 这表明铁异化还原和硫酸盐还原并存, 但前者速率高于后者, 从而对后者形成竞争性抑制, 也可能是硫酸盐还原菌在海水浸没初期的活性较低, 使 TRIS 含量维持在较低水平^[10, 11]。我们的结果表明, 海水浸没初期土壤以铁异化还原为主导, 只有在经历足够长的浸没时间后, 硫酸盐还原才逐步发生^[9]。可见, 海水浸没时间(而非浸没高度)是硫酸盐还原发展更重要的因素。因此, 在海水浸没初期, 孔隙水 D_{Fe} 积累可能使地下水溶解铁含量显著升高。这一特征与边缘海沉积物中明显不同: 在后者中, 硫酸盐还原速率通常较高, 孔隙水中丰富的硫化物使铁氧化物的还原以化学还原为主, 铁异化还原受到抑制, Fe(II) 主要以铁硫化物形态存在^[12]。

海水浸没 40 d 时, 富铁土壤 B 柱底层孔隙水 D_{Fe} 浓度(4.19 mmol/L)即为 A 柱同期的 9 倍(0.47 mmol/L)(图 2a、b); 培养结束时, B 柱底层 D_{Fe} 含量虽有所下

降,但仍为 A 柱的 1.7 倍,表明活性铁氧化物含量的增加显著提高了铁还原溶解及 DFe 的积累^[25]。B 柱中 20 cm 高度内 TRIS 含量较低、该高度以上则无 TRIS 积累,而在整个海水浸没高度范围内 DFe 积累明显,这说明异化还原仍为铁还原的主要路径,且其强度增加,使得该高度范围内非硫化 Fe(II) 含量显著大于 A 柱。值得注意的是,在 B 柱的 7.5 和 22.5 cm 高度处,DFe 浓度均在海水浸没 80 d 时达到最高值,此后逐步下降。我们推断,在海水浸没 80 d 后,硫酸盐还原开始显著增强,硫化物与 DFe 发生沉淀,导致 DFe 浓度逐步下降。这一结果再次印证,硫酸盐还原对海水浸没初期的响应远慢于铁异化还原,使得 DFe 能够更有效地缓冲溶解硫化物,从而使溶解硫化物浓度维持在检测限以下。此外,在土壤柱顶部,B 柱中 DFe 浓度明显高于 A 柱(图 2a、b),这表明在海水浸没后,活性铁含量高的 B 柱中,铁异化还原的响应时间显著快于活性铁含量低的 A 柱。

在 B 柱底部,TRIS 含量略高于 A 柱,这可归因于 B 柱中稍高的有机碳含量促进了硫酸盐还原强度^[26]。值得指出的是,尽管黄铁矿为最稳定的铁硫化物,但 A、B 两柱中固相还原态硫均呈现 $S^0 > AVS > Fe_{py}$ 的特征,表明在 160 d 培养时间内,亚稳态硫化物尚未有效地转化为稳定的黄铁矿。其原因可能在于孔隙水条件抑制了黄铁矿转化的两种主要路径:(i) 活性 Fe(III) 氧化物对 H_2S 的持续快速氧化使孔隙水溶解硫化物浓度长期处于极低水平, H_2S 的持续匮乏抑制了 $FeS + H_2S \rightarrow FeS_2 + H_2$ 反应^[27];(ii) 尽管有 S^0 积累,但 FeS 与 S^0 之间固-固反应速率缓慢,也抑制了 $FeS + S^0 \rightarrow FeS_2$ 反应的进行^[28]。

3.2 不同有机碳含量土壤中铁硫循环对海平面上升的响应

除活性铁含量外,有机碳含量也是影响厌氧土壤

中元素循环的重要因素^[16]。培养结果显示,在相同浸没时间和高度条件下,有机碳含量较高的 C、D 柱中 DFe 积累量明显高于 B 柱,且底部土壤中总还原 Fe(II)、非硫化 Fe(II) 以及 TRIS 含量均与有机碳含量呈显著正相关(图 4)。这表明有机碳含量的增加同时促进了铁异化还原和硫酸盐还原强度。

在培养 160 d 时,TRIS 积累的最大高度从 B 柱的 20 cm 升至 C 柱的 35 cm 和 D 柱的 40 cm(图 3f、g、h),表明有机碳含量的提高缩短了硫酸盐还原响应的启动时间。在海水完全浸没 40 d 后,C 柱的 40 cm 高度处仍未检测到 TRIS 积累;在相同高度处,D 柱中 TRIS 积累量也极低。这表明,在有机碳含量较高的土壤中,硫酸盐还原对海水浸没的响应仍缓慢,TRIS 显著积累仍需至少 40 d 以上,而 DFe 的快速积累则表明铁异化还原能快速响应。造成这一差异可能原因有:(1) 在海水缓慢上升所形成的还原环境中,硫酸盐还原菌的活性恢复速度明显慢于铁异化还原菌;(2) 铁异化还原的优势地位对硫酸盐还原产生了抑制作用^[9,29]。与 A 和 B 柱相似,C 和 D 中三种固相硫形态的分布也是 $S^0 > AVS > Fe_{py}$,且 Fe_{py} 含量增加幅度很有限,这再次表明,即使在有机碳含量较高的富铁土壤中,160 d 海水浸没后,亚稳态硫化物仍难以有效地转化为稳定的黄铁矿^[28,30]。

尽管 C、D 柱中孔隙水 DFe 浓度明显高于 B 柱,但并未随有机碳含量的进一步增加而持续升高(图 2c、d);相比之下,固相 Fe(II) 含量则持续上升(图 3a-d)。这表明,新生成的 Fe(II) 并未在孔隙水中不断积累,而是主要以非硫化 Fe(II) 赋存于固相中。其主要原因在于,在 160 d 的培养期间,铁异化还原始终占据主导地位,硫酸盐还原程度较低。在此条件下,孔隙水生成的少量硫化物与活性铁氧化物或 DFe 反应被有

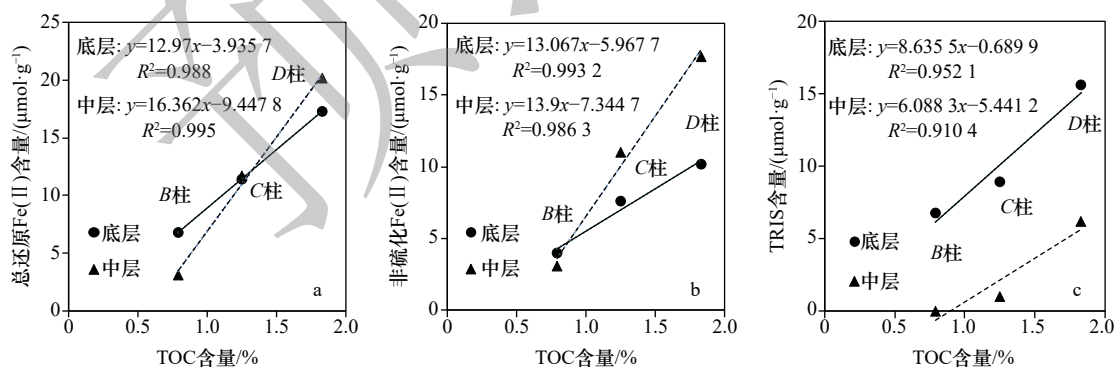


图 4 培养结束后 B、C、D 柱底部(3.75 cm 高度)和中部(25 cm 高度)两个层位处总还原 Fe(II)、非硫化 Fe(II) 以及 TRIS 含量与 TOC 含量的相关性

Fig. 4 Correlations of contents of total reduced Fe(II), non-sulfidized Fe(II), and TRIS with TOC contents at bottom (height: 3.75 cm) and middle layers (height: 25 cm) of soil columns B, C, and D after incubations

效消耗,导致铁的硫化程度低,孔隙水硫化物浓度始终维持在低水平。

海水浸没时间、铁异化还原和硫酸盐还原不同的响应时间、以及活性铁与硫化物的相互作用共同控制了 DFe、Fe(II) 以及 TRIS 的垂直分布格局。具体而言,在 C、D 柱中层(22.5 cm 高度处),DFe 浓度在不同浸没时间下均高于浸没时间最长的底部(图 2c、d),也高于浸没时间较短的上部。这一垂直分布差异与海水自下而上的浸没方式所驱动的地球化学过程密切相关:海水优先在底部形成持续时间最长的厌氧环境,使其在铁还原基础上进一步发展硫酸盐还原^[29];而中层海水浸没时间较晚,其厌氧演替进程相对滞后。受此影响,底层溶解硫化物与 DFe 发生反应并形成固相铁硫化物,使更多 DFe 被消耗,进而使 DFe 浓度下降,并伴随 TRIS 富集^[22,31]。相比之下,在中层,铁异化还原主导,而硫酸盐还原程度较低,溶解硫化物对 DFe 的消耗较小。在上部,由于海水浸没时间更短,铁异化还原尚未达到高峰,使 DFe 浓度明显低于 22.5 cm 高度处的浓度。

3.3 海水浸没对土壤环境的潜在影响

本研究表明,海水浸没后,铁异化还原过程响应迅速,而硫酸盐还原响应迟缓,孔隙水 DFe 浓度持续升高。这可能会促使与铁氧化物结合的重金属以及铁结合态有机碳释放,显著增加 Fe^{2+} 、溶解有机碳以及重金属向地下水迁移和积累的风险,也减弱活性铁对有机碳保护的“锈汇”效应^[32-33]。该现象在红壤广泛分布的我国南方沿海地带可能尤为突出。铁硫化物(尤其是黄铁矿)的形成能有效共沉淀重金属,因此是重金属的汇^[14]。本研究发现,当海水浸没后,有机

碳含量较高的土壤在进一步提高 DFe 含量的同时,也促进了铁硫化物的积累,后者对重金属的共沉淀作用可在一定程度上降低重金属的活性。在有机碳含量较高的土壤中,海水浸没水位的上升会加速硫化物积累的垂直上移。在此情况下,水位垂直波动引起的硫化物反复的氧化还原循环将加剧地表土壤的酸化,并对地表水化学产生潜在影响^[34]。

4 结论

160 d 渐进式海水浸没培养表明,海水浸没后土壤首先发生铁异化还原,而硫酸盐还原响应相对滞后,导致 DFe 积累及对少量生成的硫化物有效缓冲,培养期间孔隙水溶解硫化物始终维持在极低水平。土壤中活性铁含量增加可使铁异化还原对海水浸没的响应更快、更强,导致 DFe 积累进一步增加;有机碳含量的增加则可同时促进铁异化还原和硫酸盐还原,并缩短硫酸盐还原响应的启动时间,使总固相 Fe(II)、非硫化 Fe(II) 和 TRIS 积累增加,并推动还原态硫的累积由深层向浅层扩展。海水自下而上的渐进式浸没方式控制铁、硫循环的垂直分异:底层因浸没时间最长,促进硫酸盐还原和铁硫化物积累,中层则因相对较弱的硫酸盐还原,可使 DFe 维持较高水平。总体而言,海平面上升引起的海水浸没将促使过渡带土壤先进入以铁还原增强和 DFe 积累为特征的阶段,随后逐步发展为硫酸盐还原增强和铁硫化物积累的阶段。这一过程可能提高与铁氧化物结合的重金属以及铁结合态有机碳的活化及向地下水迁移的风险,活性铁和有机碳含量是控制该环境效应强弱的关键因素。

参考文献:

- [1] WMO. State of the global climate 2024[R]. Geneva: WMO, 2025.
- [2] IPCC, 2023. Sections[M]/Core Writing Team, Lee H, Romero J, et al. Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge: Cambridge University Press, 2023.
- [3] Leyden E, Farkas J, Hutson J, et al. Short-term seawater inundation induces metal mobilisation in freshwater and acid sulfate soil environments[J]. *Chemosphere*, 2022, 299: 134383.
- [4] Kalu S, Ricker M C, Janson J, et al. Destabilization of soil carbon after saltwater intrusion in coastal agricultural soils[J]. *Environmental Science & Technology*, 2025, 59(4): 2107-2118.
- [5] Sheng Weikang, Hou Qingye, Yang Zhongfang, et al. Impacts of periodic saltwater inundation on heavy metals in soils from the Pearl River Delta, China[J]. *Marine Environmental Research*, 2023, 187: 105968.
- [6] Burdige D J. Estuarine and coastal sediments—coupled biogeochemical cycling[J]. *Treatise on Estuarine and Coastal Science (Second Edition)*, 2024, 3: 578-625.
- [7] 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.
- [8] O'loughlin E J, Boyanov M I, Gorski C A, et al. Effects of Fe(III) oxide mineralogy and phosphate on Fe(II) secondary mineral formation during microbial iron reduction[J]. *Minerals*, 2021, 11(2): 149.

- [9] Weston N B, Dixon R E, Joye S B. Ramifications of increased salinity in tidal freshwater sediments: geochemistry and microbial pathways of organic matter mineralization[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2006, 111(G1): G01009.
- [10] Kwon M J, Boyanov M I, Antonopoulos D A, et al. Effects of dissimilatory sulfate reduction on Fe^{III} (hydr)oxide reduction and microbial community development[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, 129: 177–190.
- [11] Leyden E, Farkaš J, Hutson J, et al. Controls on sulfide accumulation in coastal soils during simulated sea level rise[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2023, 347: 88–101.
- [12] Rickard D, Morse J W. Acid volatile sulfide (AVS)[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(3/4): 141–197.
- [13] 潘峰, 郭占荣, 蔡宇, 等. 厦门潮间带沉积物磷、铁和硫的时空分布及磷释放风险研究[J]. *海洋学报*, 2021, 43(4): 14–26.
Pan Feng, Guo Zhanrong, Cai Yu, et al. Spatio-temporal variation of phosphorus, iron and sulfur in intertidal sediments of Xiamen and associated release risk of phosphorus[J]. *Haiyang Xuebao*, 2021, 43(4): 14–26.
- [14] Xia Jiaojiao, Fan Xue, Lu Yanyan, et al. Geochemical behavior of iron-sulfur coupling in coastal wetland sediments and its impact on heavy metal speciation and migration[J]. *Marine Environmental Research*, 2025, 207: 107065.
- [15] Thamdrup B. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments[M]//Schink B. *Advances in Microbial Ecology*. Boston: Springer, 2000: 41–84.
- [16] Yu Changxun, Xie Shurong, Song Zhaoliang, et al. Biogeochemical cycling of iron (hydr)-oxides and its impact on organic carbon turnover in coastal wetlands: a global synthesis and perspective[J]. *Earth-Science Reviews*, 2021, 218: 103658.
- [17] Guo Yangyang, Li Tie, Cao Xiaoyan, et al. Effective capping of dissolved sulfide generated in *Ulva prolifera*-rich marine sediments by iron-rich red soil[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2024, 203: 116424.
- [18] Stookey L L. Ferrozine—a new spectrophotometric reagent for iron[J]. *Analytical Chemistry*, 1970, 42(7): 779–781.
- [19] Cline J D. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters[J]. *Limnology and Oceanography*, 1969, 14(3): 454–458.
- [20] Burton E D, Sullivan L A, Bush R T, et al. A simple and inexpensive chromium-reducible sulfur method for acid-sulfate soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, 23(9): 2759–2766.
- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] Sun Wenxuan, Zhu Maoxu, Yang Guipeng, et al. Diagenetic cycling and diffusive/benthic fluxes of iron and manganese in sediments of a large semi-enclosed sea remote to major rivers[J]. *Chemical Geology*, 2025, 674: 122601.
- [24] Zhu Maoxu, Liu Juan, Yang Guipeng, et al. Reactive iron and its buffering capacity towards dissolved sulfide in sediments of Jiaozhou Bay, China[J]. *Marine Environmental Research*, 2012, 80: 46–55.
- [25] Xiu Wei, Yuan Wenjie, Polya D A, et al. A critical review of abiotic and microbially-mediated chemical reduction rates of Fe(III) (oxy-hydr)oxides using a reactivity model[J]. *Applied Geochemistry*, 2021, 126: 104895.
- [26] Yin Xijie, Lin Yunpeng, Li Yunhai, et al. Sulfate reduction and its important role in organic carbon mineralization in sediments of the Pearl River Estuary[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2021, 260: 107511.
- [27] Wilkin R T, Barnes H L. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, 60(21): 4167–4179.
- [28] Rickard D. Kinetics of pyrite formation by the H₂S oxidation of iron(II) monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 °C: the rate equation[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1997, 61(1): 115–134.
- [29] Clower P O, Maiti K, Bowles M. Contrasting organic carbon respiration pathways in coastal wetlands undergoing accelerated sea level changes[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 949: 174898.
- [30] Poulton S W. Sulfide oxidation and iron dissolution kinetics during the reaction of dissolved sulfide with ferrihydrite[J]. *Chemical Geology*, 2003, 202(1/2): 79–94.
- [31] Sapkota Y, Berkowitz J F. Fate of iron sulfide compounds following simulated wetland sediment deposition[J]. *Ecological Engineering*, 2024, 206: 107305.
- [32] Ma Hua, Thompson A, Hall S J, et al. Enrichment of metastable iron minerals in global coastal wetlands[J]. *Nature Geoscience*, 2025, 18(9): 885–892.
- [33] Wang Di, Zhu Maoxu, Yang Guipeng, et al. Reactive iron and iron-bound organic carbon in surface sediments of the river-dominated Bohai Sea (China) versus the southern Yellow Sea[J]. *Journal of Geophysical Research: Biogeosciences*, 2019, 124(1): 79–98.
- [34] Xu Chang, Ram R, Wong V N L. Effect of brackish water inundation on temperate coastal acid sulfate soils under different vegetation types[J]. *European Journal of Soil Science*, 2024, 75(6): e70008.

Geochemical responses of iron and sulfur in coastal soils to sea level rise: A simulation study

LI Sha, WANG Mingjun, GOU Zhihao, SUI Jiawei, LI Tie, ZHU Maoxu

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

Abstract: Seawater immersion caused by sea-level rise can significantly alter the redox conditions of coastal soils and affect the geochemical processes of iron (Fe) and sulfur (S). To investigate the geochemical response of Fe and S in soils under progressive seawater immersion, a 160-d soil column incubation experiment was conducted using soils with different reactive Fe and organic carbon contents. Seawater table was progressively raised to simulate sea-level rise, and the changes in pore water dissolved Fe (DFe), dissolved sulfide, and solid-phase reactive Fe and sulfide species were analyzed. The results showed that after seawater immersion, DFe concentrations in pore water significantly increased in all soil treatments, while dissolved sulfide remained at relatively low levels overall. In soils with low reactive Fe content, only minor accumulation of total reduced inorganic sulfur (TRIS) occurred in the deeper layers. In contrast, reactive Fe-rich red soil exhibited faster and higher DFe accumulation, as well as more pronounced TRIS accumulation. Higher organic matter content further promoted dissimilatory iron reduction and sulfate reduction, and shortened the initiation time of sulfate reduction. Distinct vertical distributions of DFe and TRIS were observed: DFe concentrations in the middle layer were generally higher than those in the bottom and top layers. TRIS was dominated by elemental sulfur (S^0) and acid-volatile sulfide (AVS) in all treatments, with limited formation of pyrite. The different response times of dissimilatory iron reduction and sulfate reduction to seawater immersion, together with the contents of reactive Fe and organic matter, jointly control the transformation and vertical differentiation of Fe and S in soils. Long-term progressive seawater inundation not only shifts the sulfide accumulation layer upward but also weakens the “rusty sink” effect of reactive Fe on organic carbon protection, while simultaneously affecting the chemistry of both groundwater and surface water.

Key words: Sea-level rise; iron dissimilatory reduction; sulfate reduction; sulfide; dissolved iron; organic carbon