

淇澳岛红树林沉积物镉的空间分布特征和 固定-再移动机制*

泽林^{1,2}, 李睿², 伍祺瑞², 杨再智¹, 田帝¹,
梁作兵³, 李绍恒¹, 高磊², 陈建耀¹

1. 中山大学地理科学与规划学院, 广东 广州 510275
2. 中国科学院华南植物园, 广东 广州 510650
3. 中国科学院庐山植物园, 江西 九江 332900

摘要: 随着工业与城市化进程加快, 镉(Cd)因其高毒性威胁到河口生态与人类健康; 潮间带红树林作为河口典型湿地, 是重金属地球化学循环的重要场所, 但其对沉积物Cd迁移转化的调控机制尚不明确。鉴于此, 本研究以珠江口淇澳岛潮间带为研究区域, 系统分析了沉积物Cd全量及其地球化学形态的空间分异状况, 利用薄膜梯度扩散技术(DGT)揭示了活性态Cd在上覆水-沉积物剖面的季节变化规律, 旨在明确沉积物Cd空间分布规律及其固定-再移动的地球化学机制。结果表明: 红树林沉积物Cd全量显著高于滩涂($P < 0.05$), 且沉积物Cd的地球化学形态以酸可溶态为主(37%~50%), 此形态呈现出较强的再移动性与生物有效性; 冬季时, 锰(Mn)氧化物的还原溶解是导致表层沉积物活性态Cd质量浓度显著升高[(1.07±0.16) μg/L]的主要成因; 而夏季高温条件下, 有机质矿化促进硫酸盐还原生成CdS沉淀, 则是造成活性态Cd质量浓度降低[(0.07±0.02) μg/L]的主要原因; 红树林根系会截留悬浮颗粒物, 高有机质、弱酸性的环境会促进Cd在沉积物中富集并抑制其再移动。本研究可为珠江口地区沉积物Cd污染防控以及红树林修复策略提供科学依据与理论支持。

关键词: 镉; 红树林; 沉积物; 薄膜扩散梯度技术(DGT); 时空分布; 再移动机制

中图分类号: X55 **文献标志码:** A **文章编号:** 2097-0137(2026)02-0056-10

Spatial distribution and immobilization-remobilization mechanisms of cadmium in mangrove sediments of the Qi'ao Island

ZE Lin^{1,2}, LI Rui², WU Qirui², YANG Zaizhi¹, TIAN Di¹,
LIANG Zuobing³, LI Shaoheng¹, GAO Lei², CHEN Jianyao¹

1. School of Geography and Planning, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China
2. South China Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China
3. Lushan Botanical Garden, Chinese Academy of Sciences, Jiujiang 332900, China

Abstract: With the acceleration of industrialization and urbanization, cadmium (Cd) poses a serious threat to estuarine ecosystems and human health due to its high toxicity. As a typical estuarine wetland,

* 收稿日期: 2025-09-01 录用日期: 2025-10-29 网络首发日期: 2026-01-06

基金项目: 国家自然科学基金(42577083); 广东省基础与应用基础研究基金(2024B1515020030); 中国科学院青年创新促进会会员(2022352); 国家重点研发计划(2023YFC3709005, 2023YFC3709002)

作者简介: 泽林(2000年生), 男; 研究方向: 环境地球化学; E-mail: zelin@mail2.sysu.edu.cn

通信作者: 高磊(1986年生), 男; 研究方向: 环境地球化学; E-mail: gaolei@scbg.ac.cn;

陈建耀(1966年生), 男; 研究方向: 水文地质; E-mail: chenjyao@mail.sysu.edu.cn

(高磊、陈建耀为共同通信作者)



ZR20250183

the intertidal mangrove zone provides a pivotal place for the geochemical cycle of heavy metals, yet, the mechanisms regulating Cd migration and transformation in its sediments remain poorly understood. Focusing on the intertidal zone of Qi'ao Island in the Pearl River Estuary, this study systematically analyzed the spatial distribution of total Cd and its geochemical fractions in sediments. We applied the diffusive gradients in thin films (DGT) technique to investigate the seasonal variations of labile Cd across the overlying water-sediment interface, aiming to clarify the spatial pattern and the underlying geochemical mechanisms of Cd fixation and remobilization, thereby providing scientific guidance for regional pollution control. The results show that the total Cd concentrations in mangrove sediments are significantly higher than those in tidal flats ($P < 0.05$). Cd is predominantly present in the acid-soluble fraction (37%-50%), which exhibits high remobilization potential and bioavailability. In winter, the reductive dissolution of Mn oxides is identified as the primary driver for the significantly elevated DGT labile Cd concentration in surface sediments (1.07 ± 0.16) $\mu\text{g/L}$. In contrast, under high-temperature conditions in summer, the mineralization of organic matter promotes sulfate reduction, leading to the formation of CdS precipitates as the primary control on the decrease in labile Cd concentration (0.07 ± 0.02) $\mu\text{g/L}$. Moreover, mangrove roots retain suspended particles, and the associated organic-rich, weakly acidic environment facilitates Cd accumulation while suppressing its remobilization. This study provides a scientific basis and theoretical support for controlling sediment Cd pollution and formulating mangrove restoration strategies in the Pearl River Estuary.

Key words: cadmium; mangrove; sediment; diffusive gradients in thin films (DGT); spatiotemporal distribution; remobilization mechanism

随着经济快速发展与工业化进程持续加快,重金属污染已成为全球范围内日益突出的环境问题。镉(Cd)因其高毒性、易迁移性与生物富集性,能够通过食物链的累积效应对生态系统稳定及人类健康构成严重威胁(Herndon et al., 2018; Yan et al., 2025)。人类活动排放的Cd在进入水体后易被悬浮颗粒吸附并沉降于河流和海床,使沉积物通常扮演Cd“汇”的角色(Gao et al., 2021a)。然而,沉积物并不是Cd的最终归宿,而是其开始地球化学循环的重要场所;环境理化性质(酸碱性、氧化还原电位等)变化可能导致沉积物Cd的再移动,使沉积物转变为Cd“源”(Xu et al., 2016),对上覆水体造成二次污染,使区域生态面临巨大风险。因此,探究沉积物Cd固定-再移动机制已成为环境地球化学领域的研究热点。

沉积物重金属的分布特征、移动性与水动力条件、环境理化性质等因素密切相关。低流速水体有利于颗粒态重金属的沉积(黄建枝等, 2013);在碱性沉积物中,重金属表现出固定行为(Geng et al., 2024),其浓度通常与沉积物黏粒组分呈正相关性(方圣琼等, 2005)。而沉积物重金属的再移动潜力主要取决于其地球化学形态特征。根据经典的化学连续提取技术,可将沉积物重金属地球化学形态

分为酸可溶态(可交换态和碳酸盐结合态)、可还原态(铁、锰氧化物结合态)、可氧化态(硫化物和有机质结合态)和残渣态(王亚平等, 2012)。然而,已有研究指出这一传统研究方法存在明显的不足:1)沉积物样品在运输、储存和预处理过程中的理化性质变化会导致分析误差;2)在化学试剂提取过程中酸挥发性硫化物结合的金属优先浸出,会引起金属迁移性被高估(van Griethuysen et al., 2002)。

薄膜梯度扩散技术(DGT, diffusive gradients in thin films)是一种原位被动采样技术,具有高分辨率和高效富集目标物质的特点,已被广泛应用于环境监测研究。Gao et al. (2021b)利用Chelex-DGT探究了淡水沉积物重金属季节性再移动的驱动机制,表明有机质矿化驱动的铁、锰氧化物的还原溶解是导致孔隙水铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)浓度升高的主要成因,而硫酸盐还原可有效促进金属硫化物沉淀的生成,是深层沉积物重金属固定的主要驱动机制。然而,基于AgI-DGT的原位观测发现,丰水期频繁出现的沉积物再悬浮导致硫化物快速氧化、浓度降低,酸化环境的形成促进了沉积物Cd扩散迁移(Gao et al., 2021a)。以上研究结果表明,沉积物重金属的再移动性与环境理化性质密切相关,其固定-再移动行为可能存在季节性特征。

珠江三角洲是我国高度城市化和最发达的区域之一,剧烈的人类活动引发了河口水域Cd富集(Wu et al., 2024)。红树林作为河口海岸带典型的湿地生态系统,具有促进颗粒物沉积、高有机质和硫化物浓度等特点,被视为Cd的“汇”。目前的研究主要聚焦于红树林对Cd的富集效应(孙志佳等, 2022),而不同植被覆盖和沉积环境对Cd形态与再移动的影响研究则鲜有报道,潮间带红树林如何影响沉积物Cd的再移动性仍不明晰,关于沉积物Cd季节性再移动行为和特征的研究亟待开展。因此,本研究基于BCR连续提取技术和DGT探究潮间带沉积物重金属(地球化学形态)的空间分布特征、探明沉积物活性态Cd的季节变化规律及地球化学过程,重点揭示红树林对沉积物Cd分布、固定-再移动行为的影响,为珠江口沉积物Cd污染防控提供科学依据。

1 材料与方法

1.1 研究区概况与采样点设置

淇澳岛(113°36'E—113°39'E, 22°23'N—22°27'N)位于广东省珠海市东北部,珠江口西侧(图1a),面积为23.8 km²,为南亚热带海洋性季风气候,年均气温22.4 °C,年均降水量1 975 mm(武锋等, 2015)。潮汐类型为不规则半日潮,1 d内经历2次高潮和低潮,且潮高、潮时不等(Gopalakrishnan et al., 2020)。在地转偏向力作用下,在珠江口形成了东岸侵蚀、西岸堆积的水动力学条件,使地表径流携带的陆源物质易在淇澳岛周边富集(Li et al., 2000)。淇澳岛主要被第四纪松散沉积物覆盖,黏土层厚度>10 m(Gao et al., 2020)。淇澳岛的红树植物种类丰富,优势种主要为无瓣海桑(*Sonneratia apetala* B.)、老鼠簕(*Acanthus ilicifolius* L.)、秋茄(*Kandelia obovata* Sheue & al.)和卤蕨(*Acrostichum aureum* L.)等真红树植物。

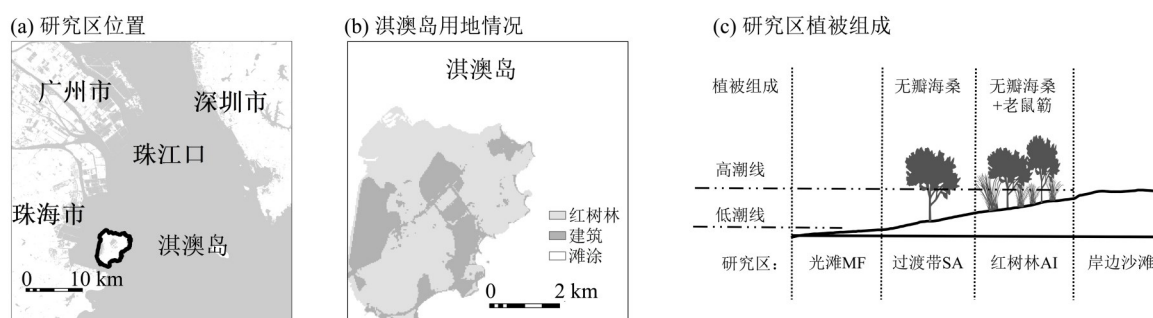


图1 研究区域采样点

Fig. 1 Sampling sites of the study area

本研究以淇澳岛北侧的潮间带为研究区域(图1b),从低潮区到近岸红树林设置了3个采样断面(图1c):1)滩涂区(MF),无植被覆盖,受潮汐淹没时间长,水动力最强;2)无瓣海桑单一乔木林(SA),水动力较强,地表凋落物易被冲刷;3)灌-乔混合红树林(AI),老鼠簕-无瓣海桑混合林,仅在高潮位时段被淹没,受植物根系阻碍作用影响,水动力条件最弱,沉积物表面存在1~3 cm的凋落物腐殖质层。

1.2 样品采集与分析测定方法

于2023年7月分别在MF、SA和AI断面使用有机玻璃管(直径6 cm)采集沉积物柱状样(长30 cm),在每个断面以10~15 m间距采集3个平行样,用于分析研究区内重金属的空间分布特征。现场对沉积物柱状样以3 cm为间隔进行切分并以聚乙烯袋封存。样品运输回实验室后于-20 °C避光保存。沉积物经冷冻干燥后过20目尼龙筛网,用于pH、电导率(EC)、粒径分析,剩余样品用玛瑙研钵研磨并

过100目筛网密封避光保存,待测。

依次采用10%(φ)H₂O₂和10%(φ)HCl浸泡过20目筛网的沉积物样品,待有机质(OM)和碳酸盐去除后加入0.05 mol/L的六偏磷酸钠进行颗粒分散,采用马尔文激光粒度仪(MS 2000; Malvern, UK)测定沉积物样品的粒径分布。将粒径尺寸<63 μ m的颗粒组分定义为细颗粒组分(FPC)。使用土壤pH值的测定电位法(HJ 962-2018)测定沉积物理化性质。以2.5:1的水土质量比将10 g前处理后的20目沉积物与去离子水(无CO₂水)混匀,用磁力搅拌器搅拌2 min,静置30 min后使用便携式水质分析仪(YHBJ-262型便携式pH/ORP计)测定pH和EC。称取0.1 g过100目筛网的沉积物,用1 mol/L HCl酸化沉积物样品以去除无机碳,经充分振荡后静置24 h。沉积物样品在60 °C下烘干,采用总有机碳分析仪(Elementar vario TOC, Elementar, GER)测定TOC质量分数。

准确称取 50 mg 过 100 目筛网的沉积物样品置于聚四氟乙烯 (PTFE) 消解管中, 依次加入 6 mL HNO_3 、3 mL HCl 和 2 mL HF 。微波消解的升温程序: 120 °C, 保持 3 min; 160 °C, 保持 3 min; 190 °C, 保持 25 min。消解完成后取出并冷却 30 min, 将消解液转移至 PTFE 坩埚并置于石墨电热板 (160 °C) 进行赶酸。待消解液浓缩至 5 mL 后, 用 2% (ρ) HNO_3 定容至 50 mL, 而后采用电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, USA) 测定 Cd 浓度。

准确称取 0.5 g 过 100 目筛网的沉积物样品进行 BCR 连续提取; 酸可溶态 (F1): 20 mL 0.11 mol/L CH_3COOH , 振荡 16 h; 可还原态 (F2): 20 mL 0.1 mol/L $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ($\text{pH}=2$), 振荡 16 h; 可氧化态 (F3): 25 mL 1 mol/L $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ +10 mL 8.8 mol/L H_2O_2 ($\text{pH}=2$), 85 °C 水浴振荡 16 h。采用 ICP-MS 测定浸提液 Cd 浓度。通过 Cd 全量减去非残渣态 (F1+F2+F3) 浓度计算残渣态 (F4) 的浓度。

本研究使用 GBW07312 和 GBW07305a 2 种标准参考物质, 对沉积物 Cd 全量的实验分析进行质量控制。标准物质的 Cd 回收率为 (104±3.93)%。重复样分析测试结果的标准偏差 <10%。采用 BCR-701 标准物质, 对沉积物 Cd 地球化学形态连续提取和分析进行质量控制, F1、F2 和 F3 的回收率分别为 (107±3.0)%、(90.1±2.7)% 和 (101±7.2)%。

1.3 沉积物活性态金属和硫化物原位被动采样及分析

分别于 2023 年 6 月 (夏季) 和 2024 年 1 月 (冬季) 在 MF、SA 和 AI 样带布设 Chelex-DGT 和 AgI-DGT 板式采样器 (采样面积: 高 150 mm×宽 18 mm)。在板式 Chelex-DGT 采样器上标记沉积物-水界面 (SWI), 使得对上覆水和沉积物的采样面积 (高×宽) 分别为 20 mm×18 mm 和 130 mm×18 mm。将 Chelex-DGT 与 AgI-DGT 探针背靠背缓慢插入到沉积物直至标记至 SWI 处。Chelex-DGT 原位采样的时间为 24 h, 富集对象为 Fe(II)、Mn(II)、Cd(II)。采样结束后回收, 用超纯水冲洗干净并封装于聚乙烯袋。

AgI-DGT 现场进行拆解并使用平板扫描仪 (V200; EPSON) 以 600 dpi 分辨率扫描显色的 AgI 凝胶, 采用电脑成像密度 (CID) 技术将图像转换为灰度强度值 (G), 每个 AgI 结合凝胶中单位面积的 S(-II) 累积质量按公式 (1) 计算, 而后代入公式 (3) 计算活性态 S(-II) 质量浓度 ($\mu\text{g/L}$) (Ding et al., 2012)。将 Chelex-DGT 拆解后取出吸附凝胶并以 10 mm 间隔切片, 每片凝胶用 1 mol/L HNO_3 洗脱 16 h, 经超

纯水稀释后, 采用 ICP-MS 和 ICP-AES 分别测定 Cd (II)、Fe(II) 和 Mn(II) 的含量。采用公式 (2) 和 (3) 计算 DGT 活性态目标物质的浓度 (Gao et al., 2021b):

$$\frac{M}{A} = -7.23 \times \ln \frac{220 - G}{171}, \quad (1)$$

$$M = \frac{C_e(V_e + V_g)}{f_e}, \quad (2)$$

$$C_{\text{DGT}} = \frac{M \times \Delta g}{D \times T \times A}, \quad (3)$$

式中 C_e 为洗脱液中金属的质量浓度 (mg/L), V_e 与 V_g 分别为洗脱液体积 (mL) 和吸附凝胶体积 (取 0.15 mL), f_e 代表洗脱因子 (取 0.8); M 为吸附凝胶富集的目标物质质量 (μg); Δg 为扩散层厚度 (cm); D 为目标物质在扩散凝胶中的扩散系数 (cm^2/s); T 为采样时间 (s); A 为 DGT 采样窗口的面积 (cm^2) (Gao et al., 2021b); C_{DGT} 为 DGT 活性态目标物质的浓度 ($\mu\text{g/L}$)。

1.4 数据统计方法

由于部分数据不满足正态分布条件, 故采用 Kruskal-Wallis H 和 Mann-Whitney U 非参数检验来分析多组间或两组间变量的差异性; 采用 Spearman 和 Pearson 检验探究变量间的相关性; 相关性和差异性在 95% 置信水平上具有统计学意义 ($P < 0.05$)。数据统计分析采用 SPSS 27.0 软件完成。

2 结果与讨论

2.1 沉积物基本理化性质

淇澳岛潮间带沉积物的基本理化性质如表 1 所示。沉积物 pH 平均值为 6.68~7.81, 呈中性。从低潮区滩涂向红树林过渡时 pH 呈显著下降趋势 ($P < 0.05$)。AI 断面沉积物 EC (3.93 mS/cm) 显著高于 MF 断面 (3.10 mS/cm) 和 SA 断面 (3.10 mS/cm) ($P < 0.05$)。沉积物 TOC 的空间分布特征与 EC 相似, 其平均浓度为 AI 断面 (9.19 mg/g) > SA 断面 (6.56 mg/g) \approx MF 断面 (6.11 mg/g) ($P < 0.05$)。

表 1 AI、SA 和 MF 断面沉积物基本理化性质¹⁾

Table 1 Basic physicochemical properties of sediments at AI, SA and MF transects

断面	pH	电导率/ ($\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$)	w(TOC)/ ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	FPC 占比/%
MF	7.81±0.05 ^a	3.10±0.47 ^b	6.11±0.73 ^b	99.4±1.43 ^a
SA	7.32±0.07 ^b	3.10±0.34 ^b	6.56±0.73 ^b	97.9±2.03 ^a
AI	6.68±0.21 ^b	3.93±0.40 ^a	9.19±1.19 ^a	92.2±4.51 ^b

1) a、b 表示同一列参数的差异具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

研究表明,红树植物密度与林龄的增加均显著改变了林下土壤(沉积物)TOC、pH和EC的分布特征和浓度水平(徐耀文等,2020)。一方面,红树植物叶片富含单宁酸等难降解有机质(OM),其凋落物往往具有较慢的分解速率和较长的循环周期,促进了OM在沉积物中持续积累,导致TOC浓度升高

(Ishfaq et al., 2025);另一方面,林下沉积物OM矿化及根系分泌的小分子有机酸(草酸、柠檬酸等)会导致沉积物酸化、EC升高,该结果与本研究中TOC与pH($r = -0.796$, $P < 0.01$)呈现显著负相关性和EC($r = 0.670$, $P < 0.05$)呈显著正相关性的观测结果一致(图2)。

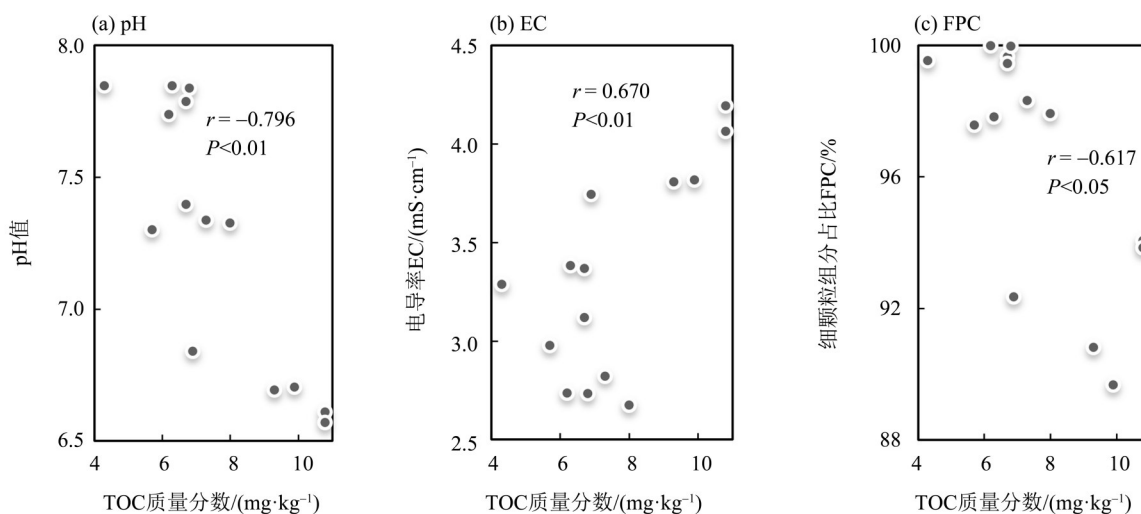


图2 沉积物理化性质的相关性

Fig. 2 Correlations between physicochemical properties of sediments

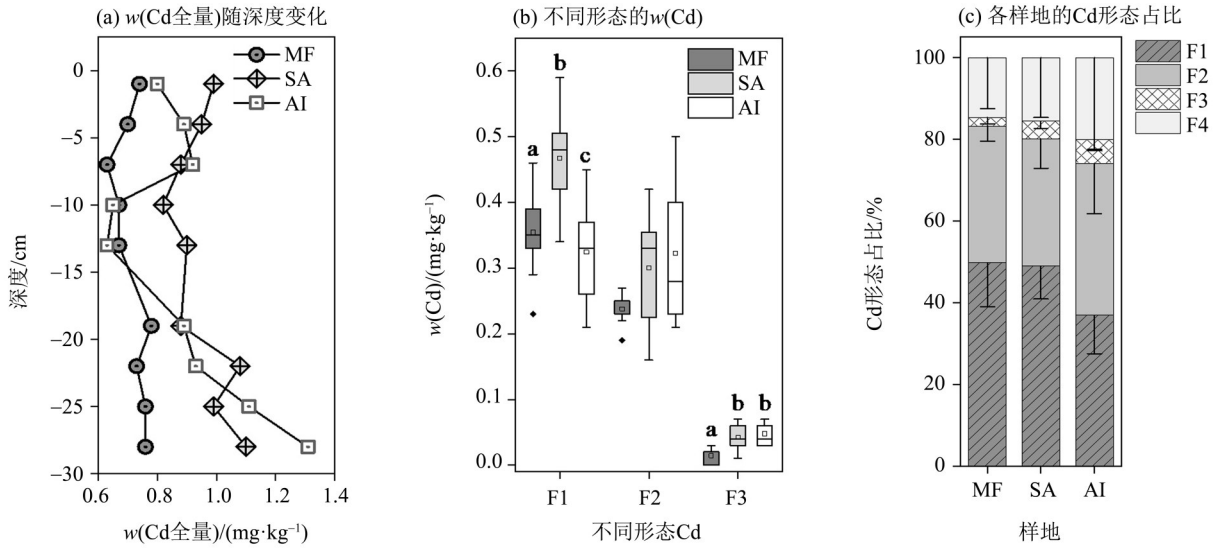
从粒径组成特征来看, MF和SA断面的FPC占比(99.4%和97.9%)显著高于近岸AI断面(92.2%, $P < 0.05$)。由于细颗粒组比表面积更大,为化学物质提供了更多吸附点位,其占比通常与TOC浓度具有正相关性(Wu et al., 2024),但这与本研究的结果相矛盾($r = -0.617$, $P < 0.05$)(图2),这可能与沉积物不同粒径的颗粒来源差异有关。MF和SA断面沉积物更高的FPC占比主要源于潮流输入的细小悬浮颗粒物,而近岸岩石的风化破碎则可能是AI断面沉积物粗颗粒比重增大的重要成因。

2.2 沉积物Cd总量及地球化学形态的空间分异

沉积物Cd总量在空间上为SA[(0.95±0.10) mg/kg] > AI[(0.90±0.21) mg/kg] > MF[(0.71±0.05) mg/kg] ($P < 0.05$)(图3a),表明红树林可有效促进Cd在沉积物中的富集。这主要是因为无瓣海桑的气生根和低矮灌木老鼠簕能有效削减潮汐波能,通过对水体悬浮颗粒物的拦截效应促进颗粒态Cd沉降(任杰等, 2021)。因此,红树林通常被视为陆源污染物的“汇”(罗松英等, 2022)。在垂向上,沉积物Cd浓度分布的变异系数自MF断面(7%)至SA断面(10%)和AI断面(22%)逐渐增大,说明颗粒态Cd在滩涂的沉积过程更稳定,而在红树林林区的变化较大。

这可能由红树植物的生长过程和生理活动影响所致,例如,无瓣海桑根系和老鼠簕会改变局部水动力条件,导致水体悬浮颗粒物的非均质性沉降(任杰等, 2021)。

已有研究发现沉积物理化性质(pH、EC和TOC浓度)可通过改变络合、离子交换和吸附-解吸等物理、化学过程影响Cd的空间分布和迁移转化过程(孟昭福等, 2011)。其中,沉积物的酸碱性是控制Cd迁移或固定行为的关键因子(王芳婷等, 2021)。FPC可以为金属阳离子的吸附提供更多的结合位点;有机质则拥有多种活性配体和基团(—COOH、—OH、—CH₂等),可通过形成稳定的螯合物或内球形复合物来捕获阳离子,使得FPC和TOC通常与Cd浓度具有显著的正相关性($P < 0.05$)(Gao et al., 2016)。然而,本研究并未发现沉积物理化性质与Cd总量间的相关性具有统计学意义($P > 0.05$),如 $r_{Cd-TOC} = -0.056$ 、 $r_{Cd-pH} = -0.128$ 、 $r_{Cd-FPC} = 0.125$,这主要是由沉积物颗粒物来源差异以及红树林改变沉积物pH和TOC浓度所致。由此表明,沉积物理化性质对Cd空间分布的影响较小,而红树林的截留作用是导致Cd在林下沉积物富集的主要成因。



a、b、c 表示不同断面沉积物 Cd 全量的差异具有统计学意义 ($P < 0.05$)。

图3 沉积物 Cd 全量、地球化学形态及其占比的空间分布特征

Fig. 3 Spatial distribution characteristics of sediment Cd contents, geochemical fractions of Cd and their proportions

本研究采用 BCR 化学连续提取技术分离沉积物 Cd 地球化学形态,以探究其潜在迁移转化行为。如图 3b、c 所示,3 个样带沉积物酸可溶态 Cd (F1) 质量浓度为 SA $[(0.45 \pm 0.08) \text{ mg/kg}] > \text{MF} [(0.35 \pm 0.06) \text{ mg/kg}] > \text{AI} [(0.32 \pm 0.07) \text{ mg/kg}] (P < 0.05)$, 平均占比为 37%~50%, 是沉积物 Cd 的主要地球化学形态。这与珠江三角洲城市化河流 (47%) 和珠江口 (39%) 的研究报道基本一致 (倪志鑫等, 2016; Gao et al., 2021a)。F1 包括颗粒物吸附以及与碳酸盐矿物共沉淀的 Cd, 主要来源于人类活动排放 (付涛等, 2022)。由此表明, 研究区沉积物 Cd 易通过离子交换反应或酸性环境下的溶解作用, 表现出较强的移动性和生物有效性。值得注意的是, 红树林根系分泌的小分子有机酸以及 OM 矿化作用, 可能使根际圈沉积物形成酸性环境, 致使 F1 溶解释放 (王芳婷等, 2021)。因此, AI 断面呈弱酸性的沉积物, 可能是导致 F1 占比显著偏低的主要原因 (图 3c)。可还原态 Cd (F2) 在 MF、SA 和 AI 的质量浓度分别为 (0.24 ± 0.02) 、 (0.30 ± 0.09) 和 $(0.32 \pm 0.10) \text{ mg/kg} (P > 0.05)$, 平均占比为 31%~37%, 是沉积物 Cd 的次要形态 (图 3c)。F2 通常与非结晶性铁、锰氧化物结合, 可在还原条件下溶解释放 (Gao et al., 2021a)。

可氧化态 Cd (F3) 的含量较低, 在 MF、SA 和 AI 的质量分数分别为 (0.02 ± 0.01) 、 (0.04 ± 0.02) 和 $(0.05 \pm 0.02) \text{ mg/kg}$, 平均占比为 2.1%~5.8% (图 3c)。F3 主要通过 OM 络合和硫化物沉淀等作用结合,

可在矿化和氧化过程中被释放 (Laing et al., 2009)。在空间上, 红树林样带 TOC 质量分数高于滩涂 (表 1), 进而导致 SA 和 AI 沉积物 F3 浓度显著高于 MF ($P < 0.05$), 意味着红树林更有利于 Cd 以有机络合态和硫化物结合态在沉积物中固存, 有效降低迁移性和生物有效性。已有研究发现, 洪水过程引发河流沉积物再悬浮, OM 矿化和硫化物氧化反应促进了 Cd 释放 (Gao et al., 2021a)。因此, 潮间带周期性的涨、退潮过程使表层沉积物 ($< 10 \text{ cm}$) 难以形成稳定的还原环境, 可能是 F3 浓度较低的主要成因。残渣态 Cd (F4) 主要赋存于原生和次生矿物的晶体结构中, 是最稳定地球化学形态。F4 的浓度占比为 13%~24%, 在空间上的差异无统计学意义 ($P > 0.05$)。尽管如此, 其质量浓度从滩涂向红树林呈升高趋势 $\text{MF} [(0.11 \pm 0.09) \text{ mg/kg}] < \text{SA} [(0.15 \pm 0.14) \text{ mg/kg}] < \text{AI} [(0.21 \pm 0.24) \text{ mg/kg}]$, 这与沉积物粗颗粒占比的空间分布一致, 说明 F4 主要源于近岸母质矿物的破碎风化。

BCR 化学连续提取技术虽为探究沉积物 Cd 的迁移性提供了潜在的机理解释, 但难以反映环境理化性质的季节性变化对沉积物 Cd 迁移性和生物有效性的实际影响。为此, 有必要利用新颖的原位被动采样技术, 表征沉积物 Cd 活性态含量, 进而查明其再移动的主要地球化学驱动机制。

2.3 沉积物 DGT 活性态 Fe、Mn、S 和 Cd 的时空分布

沉积物 Fe(II)、Mn(II)、S(-II) 和 Cd(II) 质量浓

度的时空分布特征如表 2 和图 4 所示。夏季和冬季时, DGT 活性态 Fe(II)、Mn(II) 和 S(-II) 的质量浓度分别为(546±470)、(372±133)、(285±168) μg/L 和(2 970±2 726)、(4 393±2 358)、(185±58) μg/L; 从上覆水至沉积物大致呈上升趋势, 这主要是因为 Fe、Mn 和 S 分别主要以氧化物和硫酸盐的形式存在于含氧水体中, 无法被吸附凝胶富集(毛凌

晨, 2018)。在表层沉积物中有机质降解驱动的矿化作用使氧化还原电位随深度迅速降低(Gao et al., 2021a), 加之高占比的 FPC 导致溶解氧渗透深度有限, 使得沉积物逐渐转变为还原环境, 依次促使 Mn 氧化物向 Mn(II)、Fe 氧化物向 Fe(II) 以及硫酸盐向 S(-II) 还原(毛凌晨, 2018), 进而导致其活性态浓度升高。

表 2 沉积物 DGT 活性态 Cd(II)、Fe(II)、Mn(II) 和 S(-II) 浓度的季节特征¹⁾
Table 2 Seasonal variations in concentrations of DGT-labile Cd(II), Fe(II), Mn(II) and S(-II)

ρ(DGT)/ (μg·L ⁻¹)	夏季				冬季			
	DGT-Cd	DGT-Fe	DGT-Mn	DGT-S	DGT-Cd	DGT-Fe	DGT-Mn	DGT-S
MF	0.07±0.02	178±100 ^b	391±53 ^a	130±85 ^b	1.01±0.13 ^{ab}	4 490±2 053 ^b	4 440±2 757	159±29 ^b
SA	0.07±0.02	967±502 ^a	260±49 ^b	461±133 ^a	1.21±0.14 ^b	1 701±1 400 ^a	5 704±638	232±51 ^a
AI	0.07±0.01	439±254 ^{ab}	478±160 ^a	241±26 ^b	0.98±0.13 ^a	2 718±3 699 ^{ab}	3 036±2 487	164±63 ^{ab}
剖面平均	0.07±0.02	546±470	372±133	285±168	1.07±0.16	2 970±2 726	4 393±2 358	185±58

1) a 和 b 表示同一列数据的差异具有统计学意义($P < 0.05$)。

夏季时, AI 和 SA 断面的沉积物-水界面(SWI)以下 S(-II) 质量浓度为(241±26)和(461±133) μg/L 显著高于冬季的(164±63)和(232±51) μg/L ($P < 0.05$) (图 4)。在微咸水环境, S(-II) 主要来源于硫酸盐还原菌的代谢产物, 夏季高温条件(26~31 °C)有效提升了微生物活性, 而冬季的低温(14~19 °C)则抑制了其新陈代谢过程(戴岩等, 2021), 导致 S(-II) 质量浓度呈显著季节性差异。夏季与冬季 MF 断面的沉积物 S(-II) 质量浓度分别为(130±85)和(159±29) μg/L, 并未表现出显著的季节性变化特征($P > 0.05$)。这一现象受多因子共同影响: 一方面, 较低的 TOC 浓度限制了微生物还原硫酸盐的速率(Panutrakul et al., 2001), 削弱了低温对硫化物生成的调控作用; 另一方面, MF 无植被覆盖, 周期性的潮汐涨落改变沉积物孔隙压力, 促使深层孔隙水向表层迁移, 将 S(-II) 带向表层(Delgard et al., 2012), 使其总体浓度出现波动。值得注意的是, Fe(II) 和 Mn(II) 的季节特征与 S(-II) 相反; 主要成因为高温条件下有机质矿化和硫酸盐还原作用使得 Fe 和 Mn 易于形成碳酸盐(如菱铁矿和菱锰矿)和硫化物矿物(黄铁矿), 进而降低其在孔隙水中的质量浓度(Gao et al., 2023)。

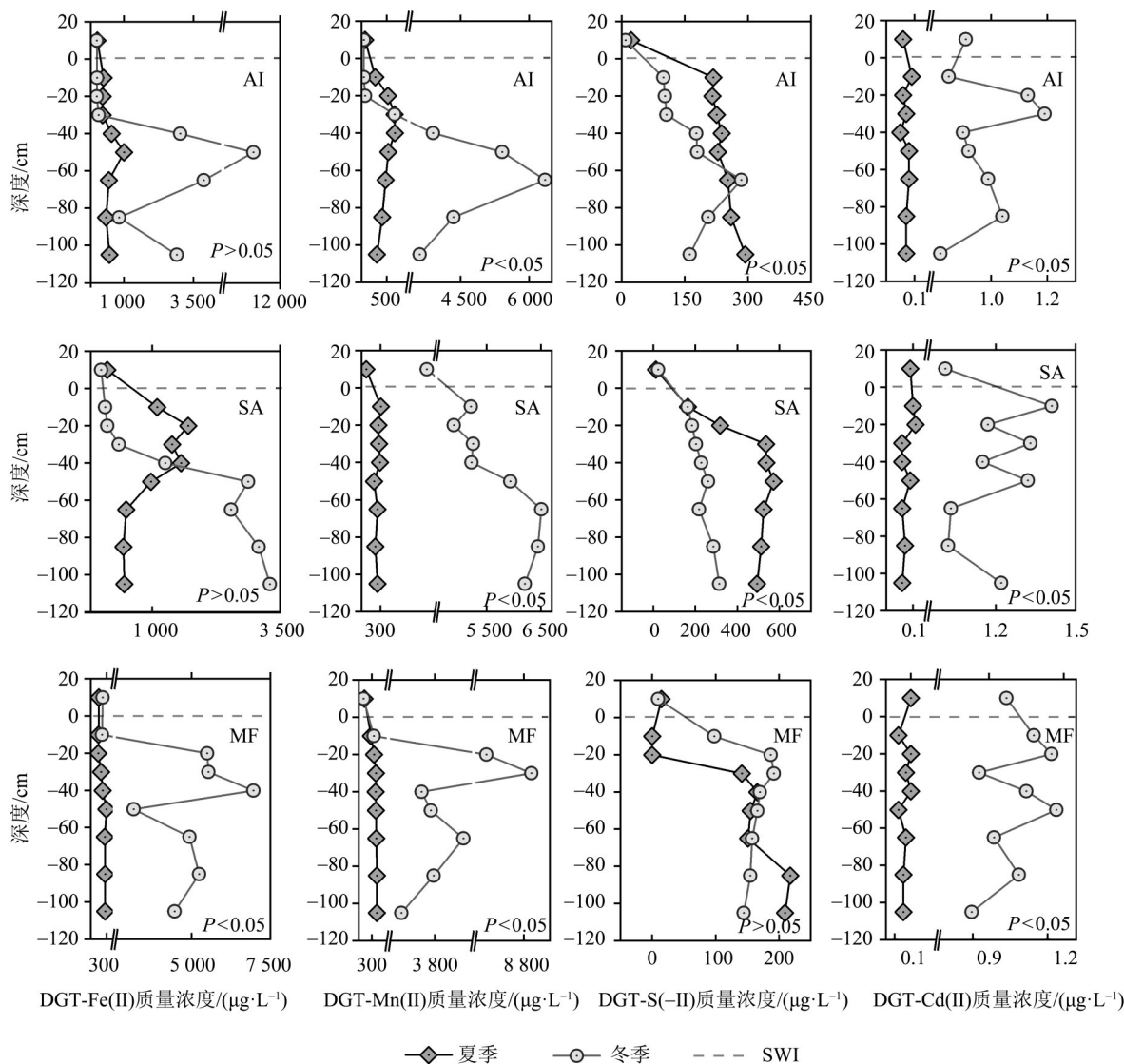
如表 2 所示, 冬季时, 沉积物 Cd(II) 的质量浓度为(1.07±0.16) μg/L, 显著高于夏季的(0.07±0.02) μg/L ($P < 0.05$)。垂向上, 冬季的 Cd(II) 浓度在-30~-10 mm 迅速升高至峰值, 且其质量浓度较高, 反映出沉积物 Cd 在 SWI 附近具有较高的活性与迁移能力。夏

季时, Cd(II) 浓度显著偏低($P < 0.05$), 垂向分布更稳定, 再移动潜力相对有限。由于 Cd(II) 与 Fe(II)、Mn(II) 和 S(-II) 浓度具有相似的时空分布特征, 表明 Fe、Mn 和 S 的氧化还原循环, 可能是驱动沉积物 Cd 固定-再移动的关键地球化学过程(Wang et al., 2022)。

2.4 沉积物 Cd 固定-再移动的地球化学机制

沉积物 Cd(II) 与 Mn(II)、S(-II) 的相关性较强。Cd(II) 与 Mn(II) ($r=0.613, P < 0.01$) 呈极显著正相关性, 而与 S(-II) 呈显著负相关性($r=-0.314, P < 0.05$)。在氧化条件下, 水体中的锰氧化物主要通过吸附与共沉淀作用固定溶解态 Cd(Sun et al., 2018)。当沉积物有机质矿化驱动氧化向还原环境转变时, Fe 和 Mn 氧化物会还原溶解并释放吸附的 Cd(Gao et al., 2021a)。相较于 Fe(II) ($r=0.232, P > 0.05$), 本研究中 Cd(II) 与 Mn(II) 有更强的相关性($r=0.613, P < 0.01$)。这是由于 Mn 氧化物表面存在大量负电荷和结构缺陷, 对带正电的 Cd 有较强的静电吸附能力, 且此过程在弱碱性(pH=7.5)条件下吸附能力达到峰值(Sun et al., 2018), 与 Chen et al. (2021) 研究结果一致。

Cd(II) 与 S(-II) 的负相关性表明, 沉积物孔隙水 Cd 浓度同样受控于硫化物浓度, CdS 的生成是产生该现象的重要原因(Fulda et al., 2013)。特别是夏季高温条件下, 深层沉积物(>30 mm) 的强还原环境使得硫酸盐快速还原, 促进了硫化物在孔隙水中的富集, 导致 Cd(II) 质量浓度随深度呈现下降趋



$P < 0.05$ 表示同一点位目标物质质量浓度季节性差异具有统计学意义。

图4 沉积物DGT活性态Fe(II)、Mn(II)、Cd(II)和S(-II)质量浓度的时空分布特征

Fig. 4 Spatiotemporal distribution features of DGT-labile Fe(II), Mn(II), Cd(II) and S(-II) concentration in sediment cores

势,亦是其质量浓度显著低于冬季(图4)的主要原因(戴岩等,2021)。在空间上,红树林样带沉积物TOC浓度高于滩涂(表1),可能加剧了有机质驱动的硫酸盐还原反应,使得夏季SA和AI样带的S(-II)质量浓度 $[(461 \pm 133)$ 和 $(241 \pm 26) \mu\text{g/L}]$ 显著高于MF样带 $[(130 \pm 85) \mu\text{g/L}]$ ($P < 0.05$),与沉积物总Cd质量浓度的空间分布格局基本一致,表明红树林沉积物通过促进硫酸盐还原和CdS沉淀的生成来增强对Cd(II)的固定作用。

3 结论

淇澳岛潮间带沉积物Cd总量在空间上呈现红树林(SA和AI)>滩涂(MF)的分布格局;红树林明显改

变了沉积物的理化性质,并通过对悬浮颗粒物的截留作用使得Cd在林下沉积物中富集。Cd地球化学形态的占比为 $F1 > F2 > F4 > F3$,说明沉积物pH的变化和氧化还原循环可能引发Cd从固相解吸释放进入孔隙水液相。活性态Cd再移动存在显著的季节驱动差异,夏季硫酸盐还原促进CdS固定,限制其再移动;冬季Fe、Mn氧化物还原溶解以及硫酸盐还原受限,导致孔隙水活性态Cd浓度升高,再移动性增强。本研究明确了红树林及滩涂沉积物理化性质对Cd富集与形态的影响,揭示了沉积物活性态Cd的季节变化规律,可为潮间带红树林Cd污染修复提供科学依据,助力珠江口重金属污染防控与湿地生态系统保护。

参考文献:

- 戴岩, 孙宁宁, 王郑, 等, 2021. 硫对环境介质中重金属环境行为的影响研究进展[J]. 应用化工, 50(12): 3411-3413+3419.
- 方圣琼, 胡雪峰, 徐巍, 等, 2005. 长江口潮滩沉积物的性状对重金属累积的影响[J]. 环境化学, 24(5): 586-589.
- 付涛, 梁海含, 牛丽霞, 等, 2022. 夏季珠江口沉积物-水界面重金属分布特征及其影响因子研究[J]. 海洋学报, 44(10): 182-192.
- 黄建枝, 葛小鹏, 王东升, 2013. 水动力条件下重金属在沉积物上的吸附及其形态分布与转化[J]. 环境工程学报, 7(6): 2025-2032.
- 罗松英, 李秋霞, 邱锦坤, 等, 2022. 南三岛土壤-红树植物系统中重金属形态特征及迁移转化规律[J]. 生态环境学报, 31(7): 1409-1416.
- 毛凌晨, 叶华, 2018. 氧化还原电位对土壤中重金属环境行为的影响研究进展[J]. 环境科学研究, 31(10): 1669-1676.
- 孟昭福, 张院民, 邓晶, 2011. 草酸对不同土壤中Cd Zn吸附及其交互作用影响的初步研究[J]. 农业环境科学学报, 30(11): 2265-2270.
- 倪志鑫, 张霞, 蔡伟叙, 等, 2016. 珠江口沉积物中重金属分布、形态特征及风险分析[J]. 海洋环境科学, 35(3): 321-328.
- 任杰, 刘晓文, 吴颖欣, 等, 2021. 西江下游某滩涂农田土壤与江水中镉砷的分布特征[J]. 环境化学, 40(7): 2168-2178.
- 孙志佳, 李保飞, 陈玉海, 等, 2022. 广东湛江湾红树林沉积物重金属分布特征及生态风险评价[J]. 海洋环境科学, 41(2): 215-221.
- 王芳婷, 陈植华, 包科, 等, 2021. pH值对海陆交互土壤镉纵向迁移转化的影响[J]. 中国环境科学, 41(1): 335-341.
- 王亚平, 王岚, 许春雪, 等, 2012. pH对长江下游沉积物中重金属元素Cd、Pb释放行为的影响[J]. 地质通报, 31(4): 594-600.
- 武锋, 郑松发, 陆钊华, 等, 2015. 珠海淇澳岛红树林的温湿效应与人体舒适度[J]. 森林与环境学报, 35(2): 159-164.
- 徐耀文, 廖宝文, 姜仲茂, 等, 2020. 珠海淇澳岛红树林、互花米草沼泽和光滩土壤有机碳含量及其影响因素[J]. 湿地科学, 18(1): 85-90.
- CHEN M, DING S, LI C, et al, 2021. High cadmium pollution from sediments in a eutrophic lake caused by dissolved organic matter complexation and reduction of manganese oxide[J]. Water Res, 190: 116711.
- DELGARD M L, DEFLANDRE B, METZGER E, et al, 2012. In situ study of short-term variations of redox species chemistry in intertidal permeable sediments of the Arcachon lagoon[J]. Hydrobiologia, 699(1): 69-84.
- DING S, SUN Q, XU D, et al, 2012. High-resolution simultaneous measurements of dissolved reactive phosphorus and dissolved sulfide: The first observation of their simultaneous release in sediments[J]. Environ Sci Technol, 46(15): 8297-8304.
- FULDA B, VOEGELIN A, KRETZSCHMAR R, 2013. Redox-controlled changes in cadmium solubility and solid-phase speciation in a paddy soil as affected by reducible sulfate and copper[J]. Environ Sci Technol, 47(22): 12775-12783.
- GAO L, LI R, LIANG Z, et al, 2021a. Seasonal variations of cadmium (Cd) speciation and mobility in sediments from the Xizhi River basin, South China, based on passive sampling techniques and a thermodynamic chemical equilibrium model[J]. Water Res, 207: 117751.
- GAO L, LI R, LIANG Z, et al, 2021b. Mobilization mechanisms and toxicity risk of sediment trace metals (Cu, Zn, Ni, and Pb) based on diffusive gradients in thin films: A case study in the Xizhi River basin, South China[J]. J Hazard Mater, 410: 124590.
- GAO L, LI R, LIANG Z, et al, 2020. Remobilization mechanism and release characteristics of phosphorus in saline sediments from the Pearl River Estuary (PRE), South China, based on high-resolution measurements [J]. Sci Total Environ, 703: 134411.
- GAO L, LI R, LIANG Z, et al, 2023. Remobilization characteristics and diffusion kinetic processes of sediment zinc (Zn) in a tidal reach of the Pearl River Estuary, South China[J]. J Hazard Mater, 457: 131692.
- GAO L, WANG Z, SHAN J, et al, 2016. Distribution characteristics and sources of trace metals in sediment cores from a trans-boundary watercourse: An example from the Shima River, Pearl River Delta [J]. Ecotoxicol Environ Saf, 134: 186-195.
- GENGN, XIAY, LID, et al, 2024. Migration and transformation of heavy metal and its fate in intertidal sediments: A review [J]. Processes, 12(2): 311.
- GOPALAKRISHNAN G, WANG S, MO L, et al, 2020. Distribution determination, risk assessment, and source identification of heavy metals in mangrove wetland sediments from Qi'ao Island, South China [J]. Reg Stud

- Mar Sci, 33: 100961.
- HERNDON E M, HAVIG J R, SINGER D M, et al, 2018. Manganese and iron geochemistry in sediments underlying the redox-stratified Fayetteville Green Lake[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 231: 50-63.
- ISHFAQ M, TAM N F, LANG T, et al, 2025. Nitrogen-phosphorus conservation and trade-offs in mangroves[J]. *Plant Soil*, 512(1): 241-260.
- LAING G D, RINKLEBE J, VANDECASTEELE B, et al, 2009. Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review [J]. *Sci Total Environ*, 407(13): 3972-3985.
- LI X, WAI O W H, LI Y S, et al, 2000. Heavy metal distribution in sediment profiles of the Pearl River estuary, South China[J]. *Appl Geochem*, 15(5): 567-581.
- PANUTRAKUL S, MONTENY F, BAEYENS W, 2001. Seasonal variations in sediment sulfur cycling in the Ballastplaat mudflat, Belgium [J]. *Estuaries*, 24 (2) : 257-265.
- SUN Q, CUI P X, FAN T T, et al, 2018. Effects of Fe(II) on Cd(II) immobilization by Mn(III)-rich δ -MnO₂[J]. *Chem Eng J*, 353: 167-175.
- van GRIETHUYSEN C, GILLISSEN F, KOELMANS A A, 2002. Measuring acid volatile sulphide in floodplain lake sediments; Effect of reaction time, sample size and aeration [J]. *Chemosphere*, 47(4): 395-400.
- WANG Z, LIU X, LIANG X, et al, 2022. Flooding-drainage regulate the availability and mobility process of Fe, Mn, Cd, and As at paddy soil [J]. *Sci Total Environ*, 817: 152898.
- WU Q, LI R, CHEN J, et al, 2024. Historical construction, quantitative source identification and risk assessment of heavy metals contamination in sediments from the Pearl River Estuary, South China [J]. *J Environ Manag*, 359: 120943.
- XU D, GAO B, GAO L, et al, 2016. Characteristics of cadmium remobilization in tributary sediments in Three Gorges Reservoir using chemical sequential extraction and DGT technology[J]. *Environ Pollut*, 218: 1094-1101.
- YAN G, YANG L, LIU L, et al, 2025. A regional investigation on natural background levels and contamination assessment of shallow groundwater contaminants in a coastal urbanized area[J]. *Water Environ Res*, 97(5): e70097.

(责任编辑 江 睿)