

生物扰动对红树林沉积物中 AVS 和重金属迁移转化的影响

张弛, 王树功*, 郑耀辉, 陈桂珠

(中山大学 环境科学与工程学院湿地研究中心, 广州 510275)

摘要: 红树林湿地是我国南方沿海地区极为重要的海岸生态环境系统之一, 国内目前针对红树林湿地的研究主要集中于其生态系统功能, 沉积物中重金属离子的生物可利用性等, 却少有研究关注红树林生态系统中重要的生境改造者植物和蟹类对沉积物的生物扰动效应。从红树林湿地生态系统的植物根系和蟹类两方面, 总结归纳了生物扰动对沉积物理化性质、AVS 和重金属迁移转化行为的影响。具体包括生物扰动对沉积物的结构、含氧量、有机质、AVS、重金属和硫/铁离子的地化行为的影响效应等。在分析植物根系、蟹类行为对沉积物中重金属的重要结合态——AVS 的影响效应的基础上, 探讨了这些研究领域之间的相互联系, 从而为进一步开展红树林沉积物中生物扰动、AVS 及重金属地化行为的科学研究提供理论参考。

关键词: 红树林; 沉积物; 生物扰动; 根系; 蟹类; AVS; 重金属离子

The effects of roots and crabs' bioturbation on AVS, migration and transformation of heavy metals in mangrove sediments

ZHANG Chi, WANG Shugong*, ZHENG Yaohui, CHEN Guizhu

Center of Wetland Research, School of Environmental Science and Engineering Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China

Abstract: Mangrove wetlands are extremely important in South China's coastal eco-environment systems. The current domestic researches focus mainly on mangrove wetland's ecosystem function and the bioavailability of heavy metals in mangrove's sediments, while there are few researches about the bioturbation of mangrove plants and crabs which are important to habitat transformation in mangrove ecosystem. This article summed up the effects of mangrove roots and crabs' bioturbation on the physical and chemical properties of sediments, AVS, migration and transformation of heavy metals in sediments. We have introduced the mangrove roots and crabs' bioturbation on sediment structure, oxygen content, organic matter, AVS, heavy metals and Fe/S' geochemical behavior in details. Basing on the effects of roots and crabs' bioturbation on AVS which is considered one of the most significant binding states of heavy metals in sediments, the linkages between these factors are preliminarily discussed. This article could be seen as a theoretical reference for further scientific research about bioturbation, AVS and heavy metals' geochemical behavior in mangrove sediments.

Key Words: mangrove; sediments; bioturbation; roots; crabs; AVS; heavy metals

红树林是分布于热带、亚热带河口潮间带的重要植被类型, 是河口生态系统的初级生产者。红树林湿地的保护对于浅海、滩涂栖息生物的多样性保护发挥着重要作用^[1]。红树林作为陆地海洋交汇处唯一的木本盐土植物, 是动植物的重要栖息、繁衍场所; 是污染物、硫、碳和养分的积累区域; 同时也可防护海水对陆地的侵蚀^[2]。同时由于红树植物枝叶的凋落以及周期性潮汐的影响, 其沉积物具有盐度变化大、有机质和硫含量高以及含氧量低等不同于陆地沉积物的独特特征^[3]。

基金项目:国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2007AA091703);广东省自然科学基金资助项目(07300508)

收稿日期:2009-04-05; 修订日期:2009-09-01

* 通讯作者 Corresponding author. E-mail: esswsg@mail.sysu.edu.cn

生物扰动指植物的生长代谢,动物的生理行为特别是底栖动物由于摄食、爬行、建管、避敌、筑穴等活动对沉积物初级结构以及地球化学性质造成的改变^[4]。生物扰动对沉积物进行垂直搬运和混合,加速间隙水与上覆水的物质通量交换,以及微型、小型生物对有机质的分解、矿化和代谢,可以对红树林沉积物的理化性质产生重要影响。酸可挥发性硫化物 AVS(Acid Volatile Sulfide)通常是指“沉积物中通过冷酸处理可挥发释放出 H₂S 的硫化物”,主要包括马基诺矿、非晶质 FeS、Fe₃S₄(硫复铁矿)以及其它一些重金属与 S²⁻ 化合而成的硫化物^[5-7]。SEM 则是指酸作用的同时自底泥释放进入水相的重金属。AVS 是沉积物总硫含量中一个活性最大的组分,它主要控制着还原态沉积物内孔隙水中重金属浓度并通过与其形成硫化物影响重金属的存在形态。AVS 对重金属在水体和沉积物之间的分配行为有决定性影响并制约着二价重金属元素的化学活性和生物可利用性,是决定沉积物中重金属离子生物富集的重要分配相,所以可作为沉积物中重金属污染评价的一个重要指标和依据^[7-11]。但 AVS 不是沉积物中唯一的重金属结合形态^[11-13]。AVS 优先与 SEM 结合,但是当沉积物中 [SEM]/[AVS] > 1 时,其它物质会与重金属离子结合,从而降低孔隙水中的重金属浓度^[12-14]。在厌氧和微厌氧环境中除了 AVS 外,还存在有机质和碳酸盐等其它结合物质可影响重金属离子的生物可利用性^[13,15]。潮间带地区一些高度可变性的外部环境因素,比如温度、沉积作用和潮汐流等,也会对沉积物中 AVS/SEM 产生重要的影响。

目前,针对红树林的研究主要集中于其生态系统服务功能,沉积物中重金属离子生物可利用性等。而生物扰动特别是植物根系和蟹类对沉积物中 AVS、重金属的生物可利用性、硫/铁离子地球化学行为等方面的影响机制研究则较少。所以对生物扰动作用进行研究可以从另一个方面揭示重金属的重要结合物——AVS 在沉积物中的分布以及迁移转化规律。

1 植物根系的生物扰动

在红树林湿地独特的植被和水文环境下,植物的干扰作用主要指根际环境对沉积物组成结构、理化性质的影响。根际环境是指与植物根系发生密切相互作用的土壤或沉积物微域环境,是植物在其生长、吸收、分泌过程中形成的物理、化学、生物学性质上不同于土体的、复杂的、动态的微型生态系统^[16]。而植物根系对根际环境的改造,比如通过改变沉积物理化性质和含氧量,可以间接对沉积物中的 AVS 含量分布和存在形式产生较大的干扰效应。

1.1 对沉积物含氧量的影响

红树林植物在涨潮期适应水中厌氧环境的特征之一就是根系具有泌氧功能,这种功能使根际沉积物环境中的 Eh 和溶解氧水平要高于非根际^[17-20]。Ferreira 等对巴西红树林的研究表明,由于根系的泌氧作用,沉积物表层出现了氧化/微氧化环境,然而在无根际区域,沉积物几乎全为厌氧环境^[3]。Holmer 等发现互花米草在浸水的条件下仍存在根系对根际环境的氧输入作用,使根际周围沉积物表面存在较薄的氧化层^[21]。Otero 等^[22-23]对巴西 PaiMatos 岛上不同红树植被以及光滩区进行对比研究,发现在植被区表层由于根系作用使沉积物为氧化态(Eh > 350mv)或亚氧化态(Eh:100—350mv),而在 20cm 以下层面中,沉积物为厌氧性质(Eh < 100mv)。但是也存在不同的观点,如 Andersen 和 Kristensen 对白骨壤的根系以及周围沉积物中的氧气含量进行研究时,发现很少有氧气从根系中释放出来,认为在根系周围沉积物较高的氧浓度可能是由于叶绿素的光合作用或是空气扩散的结果^[24]。

红树林植物氧化根际环境,是为了改变沉积物的氧化还原电位而减低 Mn、Fe、HS⁻ 对自身的毒性作用^[25-27]。此外根际泌氧作用的另一功能是使沉积物或孔隙水中的部分重金属在氧化条件下生成难溶氧化物沉积于根际而降低毒性^[28-30]。但氧化还原电位的改变对沉积物中 AVS 的影响很大,湿地植物利用通气组织向根际输送 O₂进而氧化根部附近沉积物中的金属硫化物(如 AVS),使吸附或结合相重金属离子重新释放出来,从而增加其生物可利用性。比如 Clark, Lacerda 等发现,与非红树林生长区相比,红树林根系密集区由于根系泌氧而氧化根际环境,降低了硫化物(如 AVS)的浓度并使可交换态重金属离子的浓度上升^[31-32]。此外,根际泌氧作用会在根系表面产生“根斑”(主要成分为 Fe、Mn 的氧化物或氢氧化物)。“根斑”在形成过程中

对某些重金属离子进行共沉淀富集一定程度上阻碍了重金属进入植物体内。但“根斑”是否真正抑制了植物对重金属的吸收这一机制尚有争议^[29]。

1.2 对沉积物中有机质的影响

除了 AVS 外,沉积物中的有机质是重金属离子的另一重要结合物质,而且有机质可以为硫酸盐还原菌(SRB)提供可代谢的碳源,将硫酸盐还原为 AVS^[13,33]。此外,有机碳在很大程度上决定了非离子性有机化合物对沉积物的吸着作用,与沉积物中重金属生物可利用性方面有一定的相关性^[11]。红树林湿地由于海水的侵袭、植物组织的凋落而在沉积物表层形成了富含有机质的层面,且沉积物中总有机碳 TOC 和营养物质从陆地到海洋存在一个递减的浓度梯度^[34]。湿地植物新陈代谢和摄取营养物质会对沉积物中的有机质进行扰动,特别是根系泌氧作用使根际区的氧含量上升,对有机质降解速率和途径产生重要影响,从而间接对 AVS 和重金属产生干扰效应^[35-36]。研究还表明互花米草根系的氧化作用使得沉积物中硫酸还原对于 CO₂产生的贡献量很低(<21%)。从另一方面反映了有机质分解作用的速率和途径在小尺度上的变化与植物根系的组成和分布有密切联系^[17]。

1.3 对沉积物中重金属的影响

红树林植物根系的活动对沉积物中重金属的分布、含量和形态有着较大影响。通过对两种不同的红树林植物 *Spartina maritima* 和 *Halimione portulacoides* 体内 Zn、Pb、Cu、Cd 浓度的测量,发现根部重金属浓度最高。而且 *H. portulacoides* 根际的强酸性导致了游离态重金属浓度升高^[37]。Otero 等人^[22-23]也发现植物根使沉积物表层呈酸性,从而使孔隙水中的 Fe、Mn 离子的浓度升高。红树林植物对沉积物中重金属的积累、吸收,尤其是根际作用与沉积物中重金属含量存在较显著关系。根系会对某些特定的、含量较低的元素具有主动的积累作用^[38],但并不是每种红树植物对重金属的吸收、富集都与沉积物中重金属含量存在显著关系。比如 Thomas 等研究^[39]发现 5 种红树植物中,仅仅只有 1 种 *Avicennia officinalis* 积累的重金属离子与沉积物中相应离子的含量存在正相关关系,而其它红树植物呈负相关关系或无显著相关关系。植物根系会酸化根际环境并对游离态重金属离子进行吸收积累,但沉积物中 AVS 对重金属离子的吸附结合作用,会在一定程度上削弱这种吸收积累行为,减轻重金属离子的生物可利用性。

一般而言,沉积环境中的重金属离子在游离状态下的生物可利用性或生物毒性较大。除了根系对沉积环境的直接酸化,某些红树植物根部释放的分泌物也会刺激根际微生物的活性而改变沉积物的氧化还原环境,进而改变沉积物中重金属离子的存在形态、可移动性和生物可利用性^[40-41]。所以说,在植物根系、沉积物中的 AVS 和微生物这三者之间,可能存在一种对重金属离子较复杂的作用机制。

1.4 对沉积物中硫、铁地化行为的影响

红树林沉积物中的硫主要来自于植物组织的凋落分解和林下土壤的积累作用,包括对海水硫的生物选择吸收与归还^[42],而铁是生成硫化物沉淀的主要元素之一,来源于沉积层中的可还原的矿物质比如铁的氧化物和氢氧化物的还原作用^[43]。在厌氧还原条件下,Fe²⁺与溶解态的 H₂S 易生成无定形 FeS 或者晶形 FeS 沉淀,所以在 Fe²⁺ 和 ΣH₂S 的浓度都很低时二者才能同时存在^[44],在二者浓度都较高时,会形成 Fe 的系列硫化物(包括 AVS),且当超过 20% 的活性 Fe 与 AVS 结合时就有足够的硫化物去有效结合沉积物中的重金属离子^[43,45]。除此之外,沉积物中的黄铁矿(FeS₂)也可以作为游离态重金属离子的固相结合态,但黄铁矿是硫的热力学稳定状态,不溶于冷 HCl 且一般出现在沉积层深层,所以不包括在 AVS 定义范围之内。一般对沉积物的研究主要关注反应性 Fe(如 FeS、Fe²⁺ 等)。但是,沉积物中 AVS、总硫又与黄铁矿铁密切相关^[22-23,46]。比如 Otero 等发现总硫平均值在沉积物深层高于表层且随深度增加,这是由于在深层 FeS 转化为黄铁矿形式存在^[44,47]。

在某些研究区域,互花米草根系对沉积物的理化性质可以造成较大改变,进而对 AVS 和 S、Fe、Mn 等离子或化合物产生了较大影响^[23]。比如互花米草根系扰动可以影响沉积物中的 SRR(硫酸还原速率)和 FeRR(Fe³⁺ 的还原速率)^[48],使得硫酸还原过程几乎不存在,而 Fe³⁺ 的还原速率却相当高^[49]。此外,由于植被区根

系扰动导致沉积物氧化还原条件发生改变,使固相 Fe^{3+} 浓度比无植被区高出 50—100 倍,而固相硫化物浓度则减少了近 8 倍^[50]。Kostka 等则发现,在植被区沉积物表层 10cm 处由于根系扰动使沉积物中铁硫化物氧化,从而使 Fe^{2+} 含量增高^[51]。但根系活动会受到季节性变化因素的影响,使沉积物中 AVS 含量夏季低、冬季高^[18,52]。在夏季,温度升高使根系活性增强,加速了对硫化铁的氧化,AVS 和 Pyrite-Fe 在表层沉积物中的含量都要比冬季低^[18]。

2 蟹类的生物扰动

无脊椎的蟹类是居住在红树林生境中数量最多,最为重要的大型底栖动物之一^[53],是红树林动物中主要的生境改造者,因此动物的生物扰动主要是指蟹类的系列生理活动对沉积物理化性质的影响。其中影响较大的是蟹类的掘穴活动。掘穴主要是为了躲避捕食以及复杂多变的海岸环境,但其对沉积物地化性质和营养物质循环有重要影响^[54]。此外掘穴活动对沉积物中有机物含量、重金属离子生物可利用性和硫、铁离子的地化行为也有着重要的影响效应。同时掘穴活动对沉积物结构的改造,也会强烈影响蟹类活动区域沉积物中 AVS 与相关重金属的含量、分布和形态。

2.1 对沉积物结构的影响

蟹类活动对潮滩地貌起到了显著的改造作用。蟹类是潮间带盐沼地的主要生物扰动者,其掘穴活动可以使沉积物的粒径分布、物理、化学和生物学性质发生显著改变^[55-56]。掘穴活动对沉积物的翻动混合改变了沉积物的通气状况、增加氧气含量,扩大用于扩散交换的含氧/厌氧界面的总表面积^[53,56-57],而含氧量的增加会使沉积物的 Eh 发生较大变化,从而影响到沉积物中 AVS 和重金属的分布、含量和形态。

招潮蟹的洞穴密度在春季和早夏最高^[58],洞穴数量在红树林泥质区域明显多于砂质区域,泥质区域的洞穴不深但结构复杂^[59]。蟹类的掘穴活动增强了沉积物的可穿透性和不稳定性,使蟹床有机质和含水率明显高于周围地区,从而对沉积物的结构重组起到了重要作用^[60]。蟹类的扰动作用除了使潮滩表层沉积物含水率上升和渗透性提高外,还使表层沉积物颗粒细化^[61],而粒径越小对重金属的吸附作用也越强。此外,高潮浸水期开放的蟹洞口对水中悬浮物起到了被动的滞留和捕获作用^[62]。在捕获沉积物后蟹类活动又使深层和表层的沉积物垂向混合,导致沉积物再次悬浮或运移^[61],使重金属离子在垂直方向发生迁移或释放。掘穴活动对沉积物结构的改变还间接影响到所在区域植物的生长分布。较高的蟹洞密度可以影响区域排水条件、氧化作用、营养物质的可利用性,为红树植物幼苗创造了更好的生长环境,并且对不同年龄阶段的红树幼苗的空间分布产生显著的间接影响^[63]。对澳洲北昆士兰红树林研究表明,招潮蟹的掘穴活动引入空气而改变了沉积物的化学性质,有利于红树林幼苗的生长。而蟹类数量减少会使沉积物中硫化物和铵的浓度显著上升,导致红树林持续生产力下降^[64]。但掘穴活动会导致沉积物中 AVS 部分氧化使吸附或结合相的重金属重新释放出来,对幼苗的生长产生毒害作用。

2.2 对沉积物中有机物的影响

充足的含硫有机质环境有利于 AVS 的生成,降低沉积物中重金属的生物可利用性。但红树林生态系统中蟹类的生物扰动促进了沉积物中有机质的降解。比如蟹类的掘穴活动可以促进沉积物中有机质包括有机氮的矿化和 NH_4^+ 的释放^[65]。而对沉积物表层 5cm 的有机质 C 和 N 降解速率的研究则表明,C、N 行为受到了生物扰动的显著影响^[66]。相对于无蟹类扰动区,掘穴活动使蟹洞分布区浅层沉积物的电导率和氧化还原电位显著高于深层,从而加速了沉积物中植物碎屑、脂肪酸(FA)、多环芳烃(PAH)等有机物的退化降解过程^[53,57,67-68]。但由于有机质可以部分螯合沉积物中的重金属,故蟹类的扰动在加速有机质分解的同时会增加部分重金属的生物可利用性。

2.3 对沉积物中重金属离子的影响

蟹类的生物扰动作用(掘穴、觅食等)通过改变沉积物的通气结构,使其含氧量上升,导致 AVS 氧化,进而影响到表层沉积物中某些重金属离子的分布、浓度、存赋形态、迁移过程以及生物可利用性等。如掘穴活动可以减少表层沉积物中的 AVS 浓度从而使原本与 AVS 结合的 Cd 释放出来,导致孔隙水中 Cd 浓度显著上升,

而来自掘穴活动层以下未受到蟹类扰动的深层孔隙水中的 Cd 其浓度则低于表层沉积物^[69]。在自然条件下,沉积物的理化性质的改变会导致沉积物中的 Cd 向上覆水缓慢释放,但在生物扰动下这种作用被加速了。研究发现,在生物活动频繁的沉积层中结合态的 Cd 离子会快速释放到上覆水中。而在没有生物扰动存在的条件下,Cd 离子只会随时间逐步释放^[70]。

生物扰动对重金属离子的迁移具有促进作用,但并非所有的重金属离子在生物扰动下都会发生大范围的移动。有研究表明^[15],在 Hg、Cd、Pb、Cu 和 Zn 等重金属离子中,除了 Cd 和 Zn 外,大多数重金属离子在生物扰动作用下只具有较低的可移动性,而且与硫化物结合的 Cd、Cu 和 Zn 受生物扰动影响被氧化释放出来后,其生物可利用性也相对较低。类似的结果出现在具有不同的 Eh、AVS、溶解性硫化物、有机质含量的污染沉积物中,从另一个侧面反映了在厌氧或微厌氧环境中除了 AVS 外,还可能存在其它的金属结合键作用,从而影响重金属离子的生物可利用性或毒效性^[11-15]。

2.4 对沉积物中硫、铁地化行为的影响

蟹类的扰动作用一定程度上改变了铁、硫离子及其化合物在沉积物中的空间、形态分布情况,并可能影响到小尺度范围内沉积物中硫的地球化学循环过程。蟹洞的存在对沉积物中 AVS(如 FeS)、H₂S、酸可萃取二价铁 Fe²⁺(如 FeCO₃)的浓度均有较强的影响^[57,71]。可溶解性 Fe²⁺向表层迁移并以铁的氢氧化物形式发生沉淀,以及矿物颗粒的迁移皆归因于蟹类活动的生物扰动^[3],但蟹洞对性质稳定的黄铁矿的影响则相对较小^[24]。掘穴活动还使沉积物深层的黄铁矿(FeS₂)和单硫铁(FeS)释放到浅层(生物扰动层)使浅层 FeS₂含量增加,同时 FeS 被空气中的 O₂氧化使沉积物中 SO₄²⁻浓度上升^[59,72]。在研究包括蟹类在内的动植物对互花米草盐沼地沉积物地化性质的扰动效应时发现,相对于不存在生物扰动的区域,生物扰动区沉积物 0—10cm 深度上的硫酸还原降低了 25%,总 Fe 和 Fe³⁺浓度分别增高了 1.5 倍和 6 倍。蟹洞附近出现了较低的硫酸还原速率,而 Fe³⁺的还原速率则随着和蟹洞的距离加大而迅速降低^[49]。此外在蟹类活动强烈的潮滩泥质区域 Eh 较高而且变异性较大,而 Eh 是 AVS 的重要因素,这使洞穴数量最多区域的 AVS 浓度出现了最低值。而由于 AVS 是沉积物硫循环过程中的过渡性产物之一,因此 AVS 的分布和变化必然会影响硫在沉积物中的循环^[8]。

3 结论与启示

由于 AVS 在控制厌氧环境沉积物中金属离子的生物可利用性方面发挥了重要的作用^[69],所以从 Di Toro 等^[11-12]开始,陆续开展了针对各种类型区域沉积物中 AVS 的研究。AVS 在沉积物中的含量、分布,AVS/SEM 与生物可利用性之间的联系等相关研究都已经相对成熟。本文重点阐述了红树林这一特殊的沿海生态系统中根系和蟹类和对沉积物的生物扰动作用,这种扰动作用在改变沉积物的理化性质如含氧状况、pH、Eh 的基础之上直接或间接的影响到 AVS 与重金属的存在形态和分布模式,进一步对沉积物中重金属的生物可利用性产生较大影响。此外,由于红树林处于海陆交界带,外部环境因子变异性较大,沉积物中的 AVS/SEM 除受到植物和蟹类的扰动作用外,还易受到其它外部因素的影响,如沉积物粒度分布、潮汐、海水盐度、季节性变化等。特别是季节性变化因素对 AVS 氧化还原速率、重金属-硫化物配合物的稳定性以及重金属的生物可利用性具有较大影响。比如,季风性降雨使沉积物 Eh、pH 和孔隙水 SO₄²⁻/Cl⁻比率发生相应变化而影响到 AVS 的含量和分布,故对 AVS 的变化趋势进行长期的监测和评估时,必须引入季节变化这个因素^[52,73]。在研究红树林生态系统中生物扰动作用对 AVS 的影响以及重金属离子生物可利用性时,必须考虑到这些外部影响因子的作用,使研究更具科学性和完整性。

目前红树林生态系统在其生态系统服务功能价值、改善近海岸生态环境方面的作用受到广泛关注,并且已经被证明具有一定的净化污水能力。利用红树林沉积物对重金属较强的吸附积累能力,可以缓解日益严重的近海岸水体污染和生态破坏问题。红树林中沉积物 AVS 与重金属离子的结合则是一种重要的污染物内在净化作用机制。这种机制可以决定厌氧沉积物对于金属离子的捕获能力,从而影响重金属的生物可利用性。长期以来,对 AVS、重金属和生物行为三者的研究主要集中于:沉积物中重金属的生物可利用性和 AVS 对重

金属含量和分布的影响;生物生理行为对沉积物中重金属离子含量及分布的影响;动植物对重金属的累积效应和重金属生物毒效性等方面。而针对植物根系/蟹类联合扰动作用对沉积物中 AVS 和重金属的影响效应,特别是在沿海红树林这种比较特殊而又重要的生态系统中的研究却很少见。根系和蟹类对沉积物的扰动作用可以直接或间接的影响 AVS 的分布和行为,而 AVS 及其独特性质(包括影响铁、硫离子地化循环,以及对重金属离子的络合作用)又对重金属的地球化学行为或生物可利用性产生重要影响。当前尚缺乏针对根系、蟹类的生物扰动和 AVS/SEM 之间的联合研究。所以对同一林分的不同树种间、红树林与底栖生物间、动植物与沉积物间、红树群落和外界环境因素间在净化过程中可能存在的协同作用或拮抗作用进行研究探索,有利于更全面深入的了解红树林生态系统对重金属污染的内在净化作用机理,这对于人类未来更好地去保护日渐稀少的红树林资源具有重要的意义。

References:

- [1] Lin P. Mangrove ecosystem in China. Beijing: Science Press, 1997: 1-2.
- [2] Alongi D M. Present state and future of the world's mangrove forests. *Environmental Conservation*, 2002, 29(3): 331-349.
- [3] Ferreira T O, Torrado P V, Otero X L, Macias F. Are mangrove forest substrates sediments or soils? A case study in southeastern Brazil. *Catena*, 2007, 70(1): 79-91.
- [4] Sun G, Sheng L X, Senga Yutaro. Advance in bioturbation effect in benthic-pelagic interface. *Ecology and Environment*, 2006, 15 (5): 1106-1110.
- [5] Jeroen W M W, Jack J M, Peter M J H, Michael E B, Carlo H R H. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea. *Marine Chemistry*, 2001, 74(4): 261-270.
- [6] Oehm N J, Luben T J, Ostrofsky M L. Spatial distribution of acid volatile sulfur in the sediments of Canadohta Lake PA. *Hydrobiologia*, 1997, 345 (1): 79-85.
- [7] Pesch C E, Hansen D J, Boothman W S, Berry W J, Mahony J D. The role of acid-volatile sulfide and interstitial water metal concentrations in determining bioavailability of cadmium and nickel from contaminated sediments to the marine Polychaete *Neanthes arenaceodentata*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1995, 14(1): 129-141.
- [8] Liu J C, Yan C L, Hu J. A review on the studies of acid-volatile sulfide in aquatic sediments. *Acta Ecologica Sinica*, 2004, 24(4): 812-818.
- [9] Usero J, Gamero M, Morillo J, Gracia I. Comparative study of three sequential extraction procedures for metals in marine sediments. *Environmental International*, 1998, 24(4): 487-496.
- [10] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, Scott K J, Carlson A R, Ankley G T. Acid volatile sulfide predicts the acute toxicity of cadmium and nickel in sediments. *Environmental Science and Technology*, 1992, 26(1): 96-101.
- [11] Di Toro D M, Mahony J D, Hansen D J, Scott K. J, Hicks M B, Mayr S M, Redmond M S. Toxicity of cadmium in sediments: the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1990, 9(12): 1487-1502.
- [12] Ankley G T, Mattson V R, Leonard E N, West C W, Bennett J L. Predicting the acute toxicity of copper in fresh water sediments: evaluation of the role of acid volatile sulfide. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1993, 12(2): 315-320.
- [13] Yu K C, Tsai L J, Chen S H, Ho S T. Chemical binding of heavy metals in anoxic river sediments. *Water Research*, 2001, 35(17): 4086-4094.
- [14] Hansen D J, Berry W J, Mahony J D, Boothman W S, Di Toro D M, Robson D L, Ankley G T, Ma D, Yan Q, Pesch C E. Predicting the toxicity of metal contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(12): 2080-2094.
- [15] Sundelin B, Eriksson A K. Mobility and bioavailability of trace metals in sulfidic coastal sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2001, 20(4): 748-756.
- [16] Kong I C, Liu S M. Determination of heavy metals distribution in the anoxic sediment slurries by chemical sequential fractionation. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 1995, 32(1): 34-48.
- [17] Gribshol B, Kristensen E. Benthic metabolism and sulfur cycling along an inundation gradient in a tidal *Spartina anglica* salt marsh. *Limnology Oceanography*, 2003, 8(6): 2151-2162.
- [18] Ferreira T O, Otero X L, Torrado P V, Macias F. Effects of bioturbation by root and crab activity on iron and sulfur biogeochemistry in mangrove substrate. *Geoderma*, 2007, 142(1/2): 36-46.
- [19] Steinberg S L, Coonrod H S. Oxidation of the root zone by aquatic plants growing in gravel nutrient solution culture. *Journal of Environment Quality*, 1994, 23(5): 907-913.

- [20] Liu Z G. The relationship between rhizosphere redox status and the dissolved organic matter and oxides. *Soils*, 1993, 25(5): 234-237.
- [21] Holmer M, Gribsholt B, Kristensen E. Effects of sea level rise on growth of *Spartina anglica* and oxygen dynamics in rhizosphere and salt marsh sediments. *Marine Ecology Progress Series*, 2002, 225: 197-204.
- [22] Otero X L, Ferreira T O, Torrado P V, Macias F. Spatial variation in pore water geochemistry in a mangrove system. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(12): 2171-2186.
- [23] Otero X L, Ferreira T O, Huerta-Díaz M A, Partiti C S M, Jr. V S, Torrado P V, Macias F. Geochemistry of iron and manganese in soils and sediments of a mangrove system, Island of PaiMatos. *Geoderma*, 2009, 148(3/4): 318-335.
- [24] Andersen F O, Kristensen E. Oxygen microgradients in the rhizosphere of the mangrove *Avicennia marina*. *Marine Ecology*, 1988, 44(2): 201-204.
- [25] Thibodeau F R, Nickerson N H. Differential oxidation of mangroves substrate by *Avicennia germinans* and *Rhizophora mangle*. *American Journal of Botany*, 1986, 73(4): 512-516.
- [26] Koch M S, Mendelsohn I A. Sulfide as a soil phytotoxin: differential responses in two marsh species. *The Journal of Ecology*, 1989, 77(2): 565-578.
- [27] McKee K L. Soil physicochemical patters and mangroves species distribution-reciprocal effects. *Journal of Ecology*, 1993, 81(3): 477-487.
- [28] Sundby B, Vale C, Cacador I, Catarino F, Madureira M J, Caetano M. Metal-rich concretions on the roots of salt marsh plants: mechanism and rate of formation. *Limnology and Oceanography*, 1998, 43(2): 245-252.
- [29] Weis J S, Weis P. Metal uptake, transport and release by wetland plants: implications for phytoremediation and restoration. *Environment International*, 2004, 30(5): 685-700.
- [30] Cacador I, Vale C, Catarino F. Accumulation of Zn, Pb, Cu, Cr and Ni in sediments between roots of the Tagus Estuary salt marshes, Portugal. *Estuarine, Coastal and Shelf*, 1996, 42(3): 393-403.
- [31] Lacerda L D, Carvalho C E V, Tanizaki K F, Ovalle A R C, Rezende C E. The biogeochemistry and trace metals distribution of mangrove rhizospheres. *Biotropica*, 1993, 25(3): 252-257.
- [32] Clark M W, McConchie D, Lewis D W, Saenger P. Redox stratification and heavy metal partitionin in *Avicennia*-dominated mangrove sediments: a geochemical model. *Chemical Geology*, 1998, 149(3/4): 147-171.
- [33] Zheng L, Xu X Q. On the vertical distribution and influencing factors of acid-volatile sulfide in the sediments of Donghu Lake (Wuhan). *Journal of Lake Sciences*, 2003, 15(3): 245-251.
- [34] Tam N F Y, Li S H, Lan C Y, Chen G Z, Li M S, Wong Y S. Nutrients and heavy metal contamination of plants and sediments in Futian mangrove forest. *Hydrobiologia*, 1995, 295(1/3): 149-158.
- [35] Alongi D M, Tirendi F, Trott L A, Xuan T T. Benthic decomposition rates and pathways in plantations of the mangrove *Rhizophora apiculata* in the Mekong delta, Vietnam. *Marine Ecology Progress Series*, 2000, 194: 87-101.
- [36] Gribsholt B, Kristensen E. Effects of bioturbation and plant roots on salt marsh biogeochemistry: a mesocosm study. *Marine Ecology Progress Series*, 2002, 241: 71-87.
- [37] Cacador I, Vale C, Catarino F. Seasonal variation of Zn, Pb, Cu and Cd concentrations in the root-sediment system of *Spartina maritima* and *Halimione portulacoides* from Tagus estuary salt marshes. *Marine Environmental Research*, 2000, 49(3): 279-290.
- [38] Laing G D, Van de Moortel A M K, Moors W, Grauwé P D, Meers E, Tack F M G, Verloo M G. Factors affecting metal concentrations in reed plants (*Phragmites australis*) of intertidal marshes in the Scheldt estuary. *Ecological Engineering*, 2009, 35(2): 310-318.
- [39] Thomas G, Fernandez T V. Incidence of heavy metals in the mangrove flora and sediments in Kerala, India. *Hydrobiologia*, 1997, 352(1/3): 77-87.
- [40] Xu S P, Jaffe P R. Effects of plants on the removal of hexavalent chromium in wetland sediments. *Journal of Environmental Quality*, 2006, 35(1): 334-341.
- [41] Sherman R E, Fahey T J, Howarth R W. Soil-plant interactions in a neotropical mangrove forest: iron, phosphorus and sulfur dynamics. *Oecologia*, 1998, 115(4): 553-563.
- [42] Zhang R G. Study on sulphur accumulation and cycling in mangrove forest in pear river mouth. *Tropical and Subtropical Soil Science*, 1996, 5(2): 67-73.
- [43] Billon G, Ouddane B, Laureyns J, Boughriet A. Chemistry of metal sulfides in anoxic sediments. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2001, 3(17): 3586-3592.
- [44] Holmer M, Kristensen E, Banta G, Hansen K, Jensen M H, Bussawarit N. Biogeochemical cycling of sulfur and iron in sediments of a south-east Asian mangrove, Phuket Island, Thailand. *Biogeochemistry*, 1994, 26(3): 145-161.
- [45] Cooper D C, Morse J W. Biogeochemical controls on trace metal cycling in anoxic marine sediments. *Environmental Science and Technology*,

- 1998, 32(3) : 327-330.
- [46] Lambais M R, Otero X L, Cury J C. Bacterial communities and biogeochemical transformations of iron and sulfur in a high saltmarsh soil profile. *Soil Biology and Biochemistry*, 2008, 40(11) : 2854-2864.
- [47] Otero X L, Calvo de Anta R M, Macias F. Sulphur partitioning in sediments and biodeposits below mussel rafts in the Ria de Arousa (Galicia, NW Spain). *Marine Environmental Research*, 2006, 61(3) : 305-325.
- [48] Kostka J E, Roychoudhury A, Cappellen P V. Rates and controls of anaerobic microbial respiration across spatial and temporal gradients in saltmarsh sediments. *Biogeochemistry*, 2002, 60(1) : 49-76.
- [49] Gribsholt B, Kostka J E, Kristensen E. Impact of fiddler crabs and plant roots on sediment biogeochemistry in a Georgia saltmarsh. *Marine Ecology Progress Series*, 2003, 259 : 237-251.
- [50] Kostka J E, Gribsholt B, Petrie E, Dalton D, Skelton H, Kristensen E. The rates and pathways of carbon oxidation in bioturbated saltmarsh sediments. *Limnology and Oceanography*, 2002, 47(1) : 230-240.
- [51] Kostka J E, Luther G W. Seasonal cycling of Fe in saltmarsh sediments. *Biogeochemistry*, 1995, 29(2) : 159-181.
- [52] Mackey A P, Mackay S. Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia. *Environmental Pollution*, 1996, 93(2) : 205-209.
- [53] Mchenga I S S, Mfilinge P L, Tsuchiya M. Bioturbation activity by the grapsid crab *Helice formosensis* and its effects on mangrove sedimentary organic matter. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2007, 73(1/2) : 316-324.
- [54] Perry C, Berkeley A. Intertidal substrate modification as a result of mangrove planting: impacts of introduced mangrove species on sediment microfacies characteristics. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2009, 81(2) : 225-237.
- [55] McCraith B J, Gardner L R, Wethey D S, Moore W S. The effect of fiddler crab burrowing on sediments mixing and radionuclide profiles along a topographic gradient in a southeastern salt marsh. *Journal of Marine Research*, 2003, 61(3) : 359-390.
- [56] Fenchel T. Worm burrows and oxic microniches in marine sediments Spatial and temporal scales. *Marine Biology*, 1996, 127(2) : 289-295.
- [57] Warren J. H, Underwood A J. Effects of burrowing crabs on the topography of mangrove swamps in New South Wales. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1986, 102(2/3) : 223-235.
- [58] Wolfrath B. Burrowing of the fiddler crab *Uca tangeri* in the Ria Formosa in Portugal and its influence on sediment structure. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1992, 85(3) : 237-243.
- [59] Morrisey D J, DeWitt T H, Roper D S, Wilianmson R B. Variation in the depth and morphology of burrows of the mud crab *Helice crassa* among different types of intertidal sediment in New Zealand. *Marine Ecology Progress Series*, 1999, 182 : 231-242.
- [60] Botto F, Iribarne O. Contrasting effects of two burrowing crabs on sediment composition and transport in Estuarine Environments. *Estuarine Coastal and Shelf Science*, 2000, 51(2) : 141-151.
- [61] Chen Y Y, Liu D B, Jia Y G, Liu H J, Liu X L. A study of the effect s of bioturbation on the surface Sediment s in the Yellow River Estuarine Intertidal Zone. *Periodical of Ocean University of China*, 2007, 37(5) : 829-833.
- [62] Escapa M, Perillo G M E, Iribarne O. Sediment dynamics modulated by burrowing crab activities in contrasting SW Atlantic intertidal habitats. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 2008, 80(3) : 365-373.
- [63] Minchinton T E. Canopy and substratum heterogeneity influence recruitment of the mangrove *Avicennia marina*. *Journal of Ecology*, 2001, 89(5) : 888-902.
- [64] Smith-III T J, Boto K G, Frusher S D, Giddins R L. Keystone species and mangrove forest dynamics: the influence of burrowing by crabs on soil nutrient status and forest productivity. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1991, 33(5) : 419-432.
- [65] Liu J, Chen Z L, Xu S Y. Impacts of burrowing crab on the dissolved inorganic nitrogen exchange at the sediment-water interface in the intertidal flat of the Yangtze estuary *Marine Science*. *Marine Sciences*, 2008, 32(2) : 10-16.
- [66] Geetha R, Chandramohanakumar N, Mathews L. Geochemical reactivity of surficial and core sediment of a tropical mangrove ecosystem. *International Journal of Environmental Research*, 2008, 2(4) : 329-342.
- [67] Chung W K, King G M. Biogeochemical transformations and potential polyaromatic hydrocarbon degradation in macrofaunal burrow sediments. *Aquatic Microbial Ecology*, 1999, 19(3) : 285-295.
- [68] Kristensen E, Holmer M. Decomposition of plant materials in marine sediment exposed to different electron acceptors with emphasis on substrate origin, degradation kinetics, and the role of bioturbation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, 65(3) : 419-433.
- [69] Peterson G S, Ankley G T, Leonard E N. Effect of bioturbation on metal sulfide oxidation in surficial freshwater sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15(12) : 2147-2155.
- [70] Giutat A, Gerino M, Boudou A. Remobilization and bioavailability of cadmium from historically contaminated sediments: Influence of bioturbation by tubificids. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2007, 68(1) : 108-117.

- [71] Katz L C. Effects of burrowing by the fiddler crab, *Uca pugnax*(Smith). *Estuarine and Coastal Marine Science*, 1980, 11: 233-237.
- [72] Schippers A, Jorgensen B B. Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2002, 66(1): 85-92.
- [73] Alongi D M, Wattayakorn G, Boyle S, Tirendi F, Payn C, Dixon P. Influence of roots and climate on mineral and trace element storage and flux in tropical mangrove soils. *Biogeochemistry*, 2004, 69(1): 105-123.

参考文献:

- [1] 林鹏. 中国红树林生态系. 北京: 科学出版社, 1997: 1-2.
- [4] 孙刚, 盛连喜, 千贺裕太郎. 生物扰动在水层-底栖界面耦合中的作用. *生态环境*, 2006, 15(5): 1106-1110.
- [8] 刘景春, 严重玲, 胡俊. 水体沉积物中酸可挥发性硫化物 AVS 研究进展. *生态学报*, 2004, 24(4): 812-818.
- [20] 刘志光. 根际的氧化还原状况与可溶性有机物和氧化物作用的关系. *土壤*, 1993, 25(5): 234-237.
- [33] 郑利, 徐小清. 武汉东湖沉积物中酸挥发性硫化物(AVS)的深度分布及其影响因素. *湖泊科学*, 2003, 15(3): 245-251.
- [42] 张汝国. 珠江口红树林硫的累积和循环研究. *热带亚热带土壤科学*, 1996, 5(2): 67-73.
- [61] 陈友媛, 刘道彬, 贾永刚, 刘红军, 刘小丽. 生物活动对黄河口潮滩表层沉积物扰动作用的研究. *中国海洋大学学报*, 2007, 37(5): 829-833.
- [65] 刘杰, 陈振楼, 许世远. 蟹类底栖动物对河口潮滩无机氮界面交换的影响. *海洋科学*, 2008, 32(2): 10-16.