

烟台夹河口外柱状沉积物还原性无机硫、活性铁的变化特征及其相互关系

姜明^{1,2}, 赵国强^{1,2}, 李兆冉¹, 盛彦清¹

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 山东省海岸带环境工程技术研究中心, 山东烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 海洋沉积物中还原性无机硫和活性铁的地球化学过程与沉积物环境质量演变密切相关。本研究利用改进的冷扩散法和盐酸萃取法分别对烟台夹河口北部海域深约 4 m 的柱状沉积物中的酸性可挥发硫(AVS)、黄铁矿硫(CRS)、元素硫(ES)和活性铁(Fe II 和 Fe III)进行了测定, 并从地球化学机理方面探讨了硫与铁的分布特征及其耦合机制。结果表明, 烟台夹河口北部近海深层柱状沉积物中还原性无机硫以 CRS 为主, 其次是 AVS 和 ES, 其中 AVS 含量垂向分布较均匀, 而 CRS 和 ES 含量在垂向上呈表层和底层高, 中间层低的趋势; 活性铁以 Fe(II)为主, 其随深度增加而增加, Fe(III)随深度逐渐降低, 大部分 Fe(III)被还原为溶解态的 Fe(II), 并且与硫酸盐还原产生的 H₂S 相结合生成 CRS 和 ES, 导致 CRS 和 ES 在柱状沉积物底部积累; 同时研究表明, 较低的硫化度和矿化度, 活性铁不是还原性无机硫累积的限制因子。

关键词: 还原性无机硫; 活性铁; 深层柱状沉积物; 硫化度; 矿化度

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 1000-3096(2018)08-0090-08

DOI: 10.11759/hyxx20180313001

无机硫和活性铁是海洋生态系统中重要的生源要素, 直接影响着生物的新陈代谢^[1]。近海海洋沉积物不仅是各种污染物的汇, 同时也是陆源和海洋自生还原性无机硫(RIS)和活性铁埋藏的重要场所, 在复杂的海洋环境条件下, 硫与铁的地球化学过程会直接或间接影响环境质量^[2]。沉积物中的 RIS 通常包括酸性可挥发硫(AVS)、黄铁矿硫(CRS)和元素硫(ES), 活性铁是指能被 1 mol/L HCl 提取的铁, 主要包括无定形或弱晶型 Fe(III)氧化物和 Fe(II)(黄铁矿除外), 以及 Fe₃S₄(含量很少, 可忽略不计)^[3]。

烟台夹河口外海域是当地重要的海水养殖区, 同时也承受着一定的陆源污染物输入^[4], 研究该区域沉积物中 RIS 和活性铁的分布特征及其耦合机制, 对揭示近海沉积物在污染胁迫条件下环境质量演变过程具有重要意义。目前国内学者对于沉积物中 RIS 和活性铁的地球化学过程的研究多集中在表层沉积物(0~15 cm)中^[5-6], 对于深度加大的沉积物柱(> 2 m), 沉积环境的历史演变对 Fe、S 的沉积和成岩作用影响认识尚不清楚。因此, 开展近海深层沉积物中硫与铁环境地球化学过程研究, 对于认识沉积物中生源要素循环过程与机制至关重要。

由 Heich 等^[7]提出的冷扩散法是沉积物中 RIS 提取最为广泛的方法之一, 其后 Newton 等^[8]和 Sheng 等^[9]对其进行了改进和优化, 可在短时间内实现 AVS、CRS 以及 ES 的连续提取。活性铁的提取相对简单, 即采用盐酸萃取法提取^[10]。在还原环境下, 硫酸盐还原产生的 H₂S 一部分在厌氧环境中能够与沉积物中的活性铁形成亚稳态铁硫化物, 并进一步转化为更为稳定的黄铁矿, 从而限制了沉积物中铁的活性^[2, 11]。本研究的主要目的为 (1) 通过调查烟台北部海域柱状沉积物的硫和铁赋存形态识别其地球化学特征; (2) 探讨 RIS 和活性铁的纵向分布规律和环境行为, 揭示近海深层柱状沉积物中 RIS 和活性铁在污染胁迫下的耦合机制。

收稿日期: 2018-03-13; 修回日期: 2018-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(41373100); 中国科学院关键技术人才项目

[Foundation: Foundation of China National Natural Science No41373100; CAS Key Technology Talent Program]

作者简介: 姜明(1992-), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 主要研究方向为海岸带水污染防治, 电话: 17852001076, E-mail: 13863846223@163.com; 盛彦清, 通信作者, 电话: 0535-2109265, E-mail: yqsheng@yic.ac.cn

1 材料与方 法

1.1 样品采集

采样点(37°46.93'N, 121°19.39'E)位于黄海北部(NYS)区域, 渤海和黄海分界线约以东 53 km, 距离夹河口约 21 km。采样区(图 1)位于与渤海相连的半封闭海域, 是典型的陆架边缘海, 平均水深约 38 m^[11, 12]。2017 年 2 月 23 日, 在采样点用聚碳酸酯管采集柱状沉积物(直径 10 cm, 长度 370 cm), 并对柱状沉积物在 0~20 cm、20~150 cm、150~250 cm、250~370 cm 区间, 在氮气的保护条件下分别以 2、5、10 和 20 cm 间隔进行分层。将分层的沉积物储存在充满 N₂ 的密封塑料袋, 于-20℃的条件下冷冻保存, 并尽快进行分析。在分析之前, 所有沉积物在 N₂ 密封室中用玻璃棒搅拌均匀。

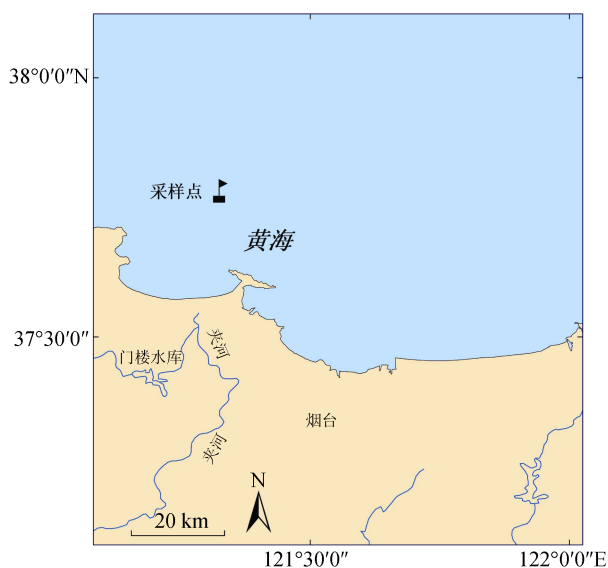


图 1 夹河口外柱状沉积物采样位置

Fig. 1 Sampling location of core sediment in the outside region of the mouth of the Jiahe River

1.2 样品分析

1.2.1 总有机碳(TOC)和粒度大小测定

将经冷冻干燥研磨过 100 目筛的沉积物用 10 mL 1 mol/L 盐酸处理, 在室温下振荡 16 h, 然后离心(4 000 r/min, 15 min)。弃去上清液, 残留沉淀物用去离子水洗涤两次以除去碳酸盐, 经冷冻干燥后测定沉积物中的 TOC, TOC 测定采用 TOC-VCPH (Shimadzu, 日本)分析仪测定^[12], 重复 3 次测量, 相对标准偏差小于 1.5%。

取未经过研磨的沉积物样品, 用次氯酸钠去除每个样品中的有机质, 采用 Marlvern Mastersizer 2000F(Marlvern, 英国)粒度分析仪, 测定沉积物粒径, 其中粒径小于 4 μm 为黏土, 4~63 μm 为粉砂, 大于 63 μm 为砂^[12]。

1.2.2 沉积物 Fe(II)和 Fe(III)的提取

在氮气的保护下称取约 1 g 的湿沉积物, 加入 50 mL 1 mol/L HCl, 在室温下振荡 24 h, 然后离心(3 000 r/min, 15 min)。吸取上清液, 用邻菲罗啉分光光度法^[13]分别测定 Fe(II)和总活性铁 Fe(T)。简言之, Fe(II)的测定直接加入缓冲溶液与邻菲罗啉溶液; 对于 Fe(T), 在 50 mL 含铁溶液置于 150 mL 锥形瓶中, 加入 1 mL 盐酸(1:3)和 1 mL 质量分数为 10%盐酸羟胺, 煮沸至 15 mL, 以保证全部铁的溶解和还原, 测定提取液中总活性铁 Fe(T)的含量。Fe(III)的含量为总铁和 Fe(II)含量差值^[10]。实验室内样品重复测定误差小于 5%。

1.2.3 沉积物无机硫化物的提取

沉积物中 AVS、CRS、ES 的提取采用改进的 RIS 分级提取方法^[9], 在氮气的保护条件下取 10 g 湿沉积物于反应瓶中, 吸收装置中分批加入 5 mL 0.05 mol/L 的 CuCl₂ 溶液, 加入适量无氧去离子水稀释, 接通氮气, 使液面没过出气口, 以 400 mL/min 流速连续充 N₂ 5~10 min。同时, 通过加热板设定为 60℃反应进行(防止 ES 被还原)。1)调节气流速度(1~2 s, 1 个气泡), 反应装置注入 15 mL 9 mol/L HCl 溶液反应 1 h 后, 调大流速, 驱除装置内空气, 提取吸收液中的 AVS; 2)反应装置再注入 15 mL 2 mol/L Cr(II) 反应 2 h 后, 调大流速, 驱除装置内空气, 提取吸收液中的 CRS; 3)反应装置再注入 20 mL DMF(N, N-二甲基甲酰胺), 5 mL Cr(II), 5 mL 9 mol/L HCl 溶液反应 1 h 后, 调大流速, 赶尽装置残留的 H₂S, 提取吸收液中的 ES。吸收装置中的 CuCl₂ 溶液与反应装置产生 H₂S 充分反应后, 吸收液用 0.45 μm 滤膜过滤(过滤泵), 通过碘量法进行滴定吸收液测定残留的 Cu, 依次提取 AVS, CRS, ES。实验重复测定误差小于 5%。

2 结果与讨论

2.1 沉积物中粒度、TOC 和 C/S 的垂向分布

沉积物 TOC 的纵向分布如图 2 所示。TOC 含量在 0.3%~0.9%, 平均值为 0.52%±0.12%, 与东海沉积物中 TOC 的含量(0.32%~1.05%)相接近^[6], 低于世界

陆架区的平均值(0.75%)^[14]。NYS 表层沉积物中 TOC 的含量较高,随着深度的增加 TOC 含量先下降后增加,最后趋于稳定。在-20~-60 cm, TOC 含量显著下降(从 0.84%下降到 0.35%),在-60~-140 cm, TOC 含量呈增加趋势(从 0.35%增加到 0.62%), TOC 的含量在-140 cm 以下趋于稳定(~0.55%)。TOC 在沉积物中的积累和消耗受沉积物来源、沉积速率、有机质活性和微生物代谢活性等多种因素的影响^[15]。TOC 和 RIS 的比率可确定古沉积岩中古沉积环境,在这项研究中,柱状沉积物 C/S 平均质量比为 19.84,高于正常海洋沉积物(2.8±1.5)^[16],由于来自渤海及山东半岛和辽东半岛入海河流所携的陆源物质对黄海北部输入的影响^[17],表层沉积物中高 C/S 比与高 TOC 有关^[18]。在-20~-60 cm 和-60 cm 以下, TOC 和 RIS 降低和增加的趋势大致相似。此外, TOC 与 RIS 呈正相关($r=0.42, P<0.05$),进一步表明沉积物中的硫酸盐还原受 TOC 控制。随深度增加,沉积物早期成岩作用的主驱动力以有机质的降解为主,以硫酸盐还原为有机质矿化的主要路径^[19],可能造成 TOC 含量降解;在较深的范围内,沉积物基于厌氧环境中, TOC 消耗速率较慢以及活性铁含量较高的特点, Fe(III)的异化还原作用可能对硫酸盐还原有竞争性抑制作用^[15]。

采样点沉积物中粉砂(4~63 μm)所占比重最大(平均约占 73.6%,图 3),其次是砂(>63 μm, 15.6%)

和黏土(<4 μm, 10.9%),表明该区域不是细颗粒的主要沉积区。在-55~-130 cm 深度范围内,黏土平均含量增加超过 45%以上。此外,在 0~130 cm 深度范围内,砂含量由 21.8%下降到 8.8%。在-130cm 以下它们分布是相对均匀的。从表层至底层,各沉积物的粒径随深度的分布与平均粒径分布大致相似,主要集中在粉砂和砂粒度区间,由于该区域的细颗粒级泥质沉积物来源主要由黄河物质和鸭绿江物质形成的^[20],沉积过程往往受到很多人因素(如养殖、航运、海洋工程活动等)的影响,在山东沿岸流与黄海暖流和潮流的作用下^[21],减少了该区域悬浮颗粒物等细颗粒的沉降。

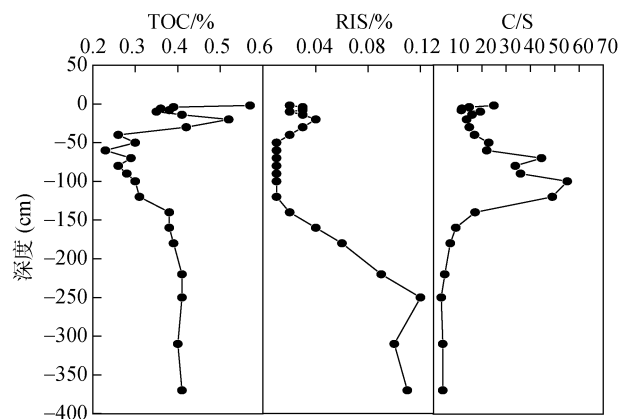


图 2 沉积物 TOC(%), RIS(%)和 C/S 随深度的垂直分布
Fig. 2 Vertical distribution of TOC (%), RIS (%), and C/S with depth

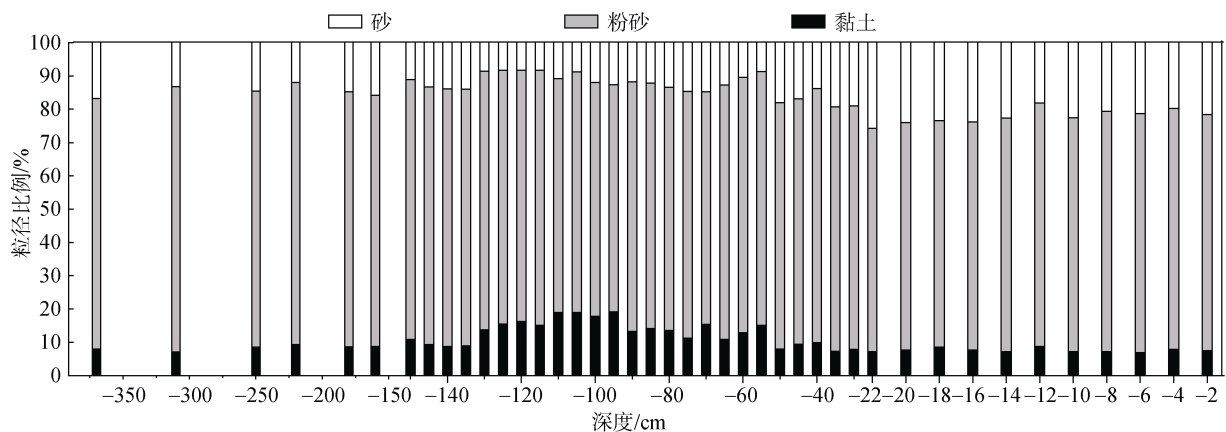


图 3 沉积物的粒径分布
Fig. 3 Grain size distributions of each depth sediment

2.2 柱状沉积物活性铁的分布特征

图 4 显示了在柱状沉积物中 Fe(II), Fe(III)和总活性铁(Fe(T))的垂直分布。总体而言, Fe(II)含量介于 9.14~

59.95 μmol/g 之间(均值为 41.91 μmol/g±15.82 μmol/g), Fe(III)含量相对较低,介于 0.43~23.41 μmol/g, 均值仅为 10.61 μmol/g ± 7.33 μmol/g, Fe(T)为 22.75~69.91 μmol/g(均值 52.52 μmol/g±12.58 μmol/g)。其中,

Fe(II)和 Fe(T)的纵向分布呈现相似的变化趋势,二者含量均在深度为 0~90 cm 的区间呈下降趋势,但在-90~-160 cm 却迅速上升,并最终稳定在 56~58 μmol/g 之间。Fe(III)的含量在 0.44~14.90 μmol/g,其随深度的变化趋势正好与 Fe(II)相反,这也充分表明,Fe(II)来源于铁氧化物的还原。

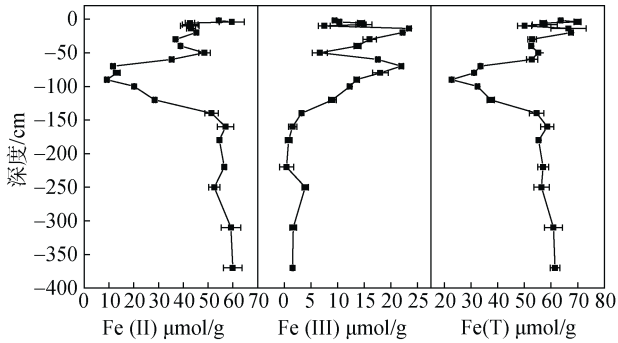


图 4 沉积物中 Fe (II), Fe (III) 和 Fe(T) 的分布

Fig. 4 Distributions of reactive Fe (II), Fe (III), and Fe (T) in the sediment profile

通常,沉积物中 Fe(III)的减少主要通过两个途径:一种是被沉积物中的微生物还原(公式 1),另一种是被沉积物中的硫化物等化学还原^[2](公式 2)。不论是在海洋沉积体系还是淡水沉积体系,Fe(III)的微生物

还原和化学还原往往同时存在,其主导地位取决于所处的环境条件,如有机质的供应等^[22]。在本研究中,相关分析结果表明(表 1),沉积物中 TOC 与 Fe(T) ($r = 0.675, P < 0.01$)和 Fe(II) ($r = 0.620, P < 0.01$)均呈显著正相关,表明在沉积物中有机质含量越丰富的地方,较高的活性铁(Fe(III)氧化物)含量会抑制硫酸盐的还原,导致 H₂S 生成的减少^[19]。生成 H₂S 一部分可以生成不稳定的 AVS,另一部分转化为中间态硫化物,并参与 AVS 转化为 CRS。Fe(III)的化学还原减弱,降低了中间态硫化物的生成量,阻碍了 AVS 转化为 CRS^[23],有利于研究区域的表层及浅层沉积物 Fe(II)的累积。此外,Fe(II)和 Fe(III)呈显著负相关($r = -0.629, P < 0.01$, 表 1),这是两种形态的铁所处的氧化还原环境不同所致,表层为氧化环境,沉积物深层为还原环境。Fe(II)占沉积物总活性铁的主导地位(~80%),表明该区域沉积物中 Fe(III)被还原为 Fe(II)的过程随深度呈增加而加剧。这可能是因为,随着深度增加,沉积物的中有机质逐渐被消耗殆尽,同时矿化程度逐渐加深,微生物还原过程被逐步抑制,Fe(III)的还原主要表现为化学还原。

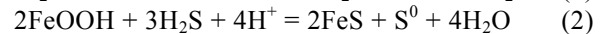
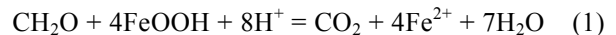


表 1 沉积物中的 RIS 与活性铁相关性分析

Tab. 1 Correlation analysis of inorganic sulfur and active iron in sediments

	Fe ²⁺	Fe ³⁺	AVS	CRS	ES	TOC	RIS
Fe ²⁺	1						
Fe ³⁺	-0.629**	1					
AVS	0.282**	-0.011	1				
CRS	0.626**	-0.595**	0.112	1			
ES	0.655**	-0.580**	0.076	0.916**	1		
TOC	0.620**	-0.181	0.390	0.421*	0.464*	1	
RIS	0.618**	-0.584**	0.120	0.928**	0.996**	0.420*	1

注: *显著性水平为 0.05, **显著性水平为 0.01

2.3 RIS 各形态垂直分布特征

2.3.1 AVS 纵向分布特征

沉积物中的 AVS 是表征沉积物中重金属及硫化物等典型污染物环境毒性的重要指标, AVS 的累积会直接影响底栖生物的生存环境^[2]。在本研究区域, AVS 的纵向分布处于 12.14~40.26 μg/g (图 5a), 平均值为 26.49 μg/g±7.75 μg/g, AVS 含量占 RIS 总量的平均值为 24%±16%, 其在沉积物浅表层(-2~-20 cm)和底部(-310~-370 cm)的含量相对较高。AVS 的

形成和积累受有机质含量、活性铁含量以及氧化还原环境的共同影响^[15]。由于上覆水中富含有机质颗粒物的沉积,使得浅表层沉积物的有机质含量较高,为微生物硫酸盐还原作用提供了充足的碳源,从而形成 AVS 的累积(公式 3, 4)。随着沉积物深度增加,孔隙水的离子扩散及运移能力也大大地减弱,有限有机质被逐步消耗,硫酸盐还原菌活性被逐步抑制, AVS 逐步减少。随着深度的继续增加,在较深区域(-250 cm 以下),沉积物基本处于稳定的厌氧环境,

此时铁氧化物等 Fe(III)被还原为 Fe(II), 新生成的 Fe(II)会迅速与部分 AVS 结合(公式 4), 导致“公式 2”的平衡向右移动, 从而出现了 AVS 的轻微增加。尽管累积的 AVS 存在潜在的矿化过程(即硫酸盐还原和 AVS 作用), 但 AVS 向 CRS 的转化是一个较为缓慢的过程, 使 AVS 的生成速率大于转化速率^[23]。因此, 底部 AVS 的浓度得以积累。

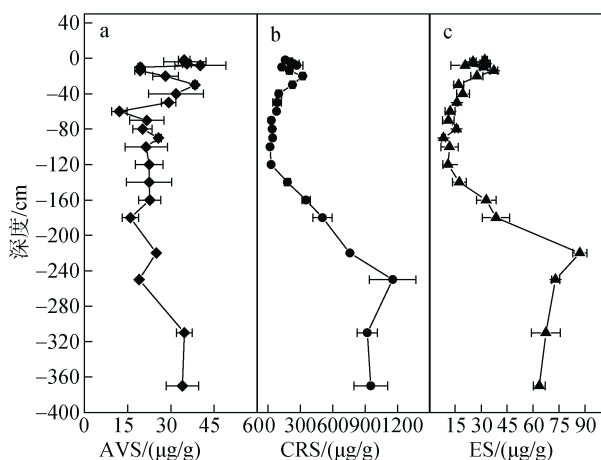
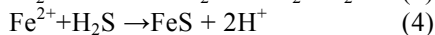
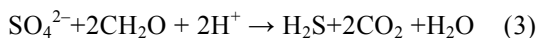


图 5 RIS 的垂直分布

Fig. 5 Vertical distribution of RIS with depth

2.3.2 CRS 纵向分布

沉积物中 CRS 的主要组成为黄铁矿, 因此其在一定程度上代表活性铁氧化物的硫化程度^[24-25]。在本研究中, 沉积物中 RIS 的组成以 CRS 为主(平均占 RIS 总量的 65%±19%), CRS 的含量范围介于 21.27~1155.6 µg/g 之间(图 5b), 平均值为 305.07 µg/g±328.74 µg/g。随着深度的增加 CRS 的含量先减少再增加最后趋于稳定, 在深度为-2~-30 cm 及-160~-360 cm 区间含量较高, 在-100 cm 处出现最小值(21.27 µg/g), 在-250 cm 出现最大值(1155.6 µg/g)。CRS/AVS 比值在-2~-60 cm 的范围为 2.95~11.4, 在-70~-120 cm 处的范围为 0.99~2.03, 在-140~-360 cm 范围为 8.05~60.78(图 5)。通常, CRS 的形成同时受到受沉积物中有机质的含量、硫酸盐还原菌丰度、可溶性硫酸盐的浓度以及活性铁的含量等多种因素的影响^[25], 当 CRS/AVS>3 时^[26], AVS 能够有效地转化为黄铁矿, 该指标可进一步判断沉积物中硫化物的活性和生物有效性, 比值越低表明硫化物的活性和对生物有效性越高。在本研究中, 柱状沉积物中上层的(-2~-60 cm)AVS 的含量相对较高, 由于表层有机

质促进硫酸盐还原形成大量的 H₂S, 与沉积物中活性 Fe(II)结合形成 CRS(公式 5), 但 AVS 转化为 CRS 过程缓慢, 故表层 CRS 的含量相对较低; 随着深度增加至中间层(-70~-120 cm), CRS/AVS 比值降低(图 6), 这可能主要是由于有机质含量降低, 硫酸盐还原产生的 H₂S 的生成率低于消耗率, 降低了 AVS 的转化率, CRS 的含量相对较低, 同时也表明该区段的沉积物硫化物活性和生物可利用性较高; 在该柱状沉积物底部(-140~360 cm), CRS/AVS 的比值逐渐升高, 同时 TOC 的含量在该区段内也逐渐增加(图 2), 这表明在微生物作用下, 硫酸盐还原菌的活动性可能增强, 其分解产生溶解性 H₂S 与 FeS 结合, 有利于 CRS 的生成^[27](公式 3, 5); 此外, CRS 还可以通过多硫化物形式^[25]与 AVS 反应造成 CRS 在柱状沉积物底部的积累(公式 6), 但是该区段内的硫化物活性和生物可利用性较低。

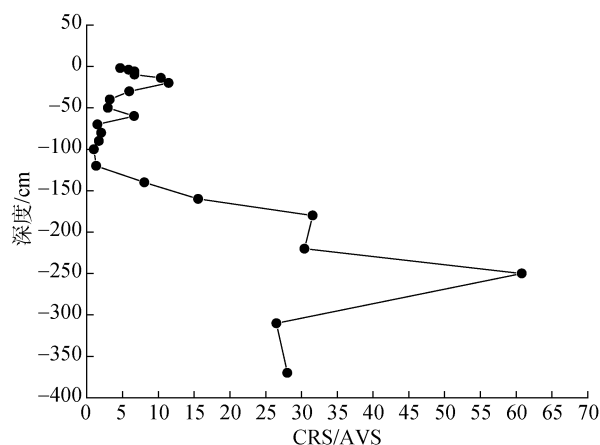
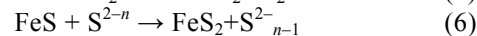
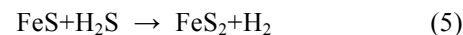


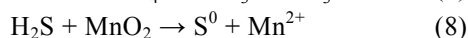
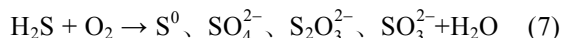
图 6 CRS 和 AVS 的比值

Fig. 6 CRS to AVS ratio with depth

2.3.3 ES 纵向分布

沉积物中的 ES 在部分盐沼湿地广泛存在, 在海洋沉积物中也有着广泛分布^[24, 28]。在本研究中, ES 含量介于 8.17~87.06 µg/g 之间(图 5c), 平均值为 30.84 µg/g±21.93 µg/g, ES 占 RIS 总量的平均值为 11%±4%。NYS 沉积物中 ES 的含量呈现浅表层(-2~-30 cm)和深层(-160~-360 cm)浓度高(深层含量大于表层), 中间层(-40~-140 cm)浓度低的趋势。这是由于沉积物表层还原性溶解性无机硫离子和部分氧化性物质的含量较为接近, 有利于 H₂S 不完全氧化产生 ES^[29](公式 6, 7)。随着深度的增加, ES 的生成率

降低, 在亚氧和缺氧的环境中, 硫酸盐还原相对活跃, 有机质分解产生大量的溶解性的 H_2S (公式 3), 不断消耗活性 $Fe(III)$ 氧化物产生 ES (公式 2)。此外, ES 与 HS^- 等硫化物相互转化(公式 9) 导致 ES 和 AVS 形成产消动态平衡(10), AVS 的含量与 ES 的含量保持一致^[28], 导致了深层的 ES 趋于稳定。



综上所述, NYS 沉积物中 RIS 的组成以 CRS 为主(平均为 RIS 总量的 $65\% \pm 19\%$), 其次是 AVS 和 ES (平均分别为 RIS 总量的 $24\% \pm 16\%$ 和 $11\% \pm 4\%$)。表明 RIS 主要以稳定的 CRS 形态(该赋存形态较为稳定)。浅表层 AVS 和 ES 含量相对较高, CRS 含量相对较低, 较高活性的有机质促进硫酸盐还原产生 H_2S 结合活性 $Fe(II)$ 生成 AVS , 造成表层的 AVS 略微积累, 存在一定的毒性风险。但 AVS 向 CRS 转化是一个缓慢过程, 故表层 CRS 含量没有明显升高, H_2S 与 O_2 或 MnO_2 不完全氧化生成 ES ; 随深度增加至底层, AVS 变化基本均匀, CRS 和 ES 不断增加至趋于稳定, 在微生物作用下, 硫酸盐还原菌产生溶解性 H_2S 与 $Fe(III)$ 氧化物反应生成不稳定的 AVS 和 ES , AVS 和 H_2S 进一步反应生成 CRS, 从而造成沉积物底部 AVS 略微积累, CRS 和 ES 大量积累; 同时 ES 又可以结合 HS^- 在 $Fe(II)$ 作用下转化为 AVS , 形成产消动态平衡, 最后转化为稳定的 CRS。

2.4 RIS 与活性铁的耦合关系

黄铁矿化度(DOP)和硫化度(DOS)是评估沉积物中硫化物和铁耦合关系的重要依据^[30]。DOP 表征沉积物氧化还原环境(公式 11), 分析黄铁矿形成的限制因素。DOS 是活性铁转化为硫化物结合态铁的程度(公式 12), 可以更好的表征铁的硫化程度^[31]。

$$DOP = \frac{CRS(Fe)}{CRS(Fe) + Fe(HCl)} \quad (11)$$

$$DOS = \frac{AVS(Fe) + CRS(Fe)}{CRS(Fe) + Fe(HCl)} \quad (12)$$

式中, $CRS(Fe)$ 为黄铁矿铁, $Fe(HCl)$ 为总活性铁的含量, $AVS(Fe)$ 是以 FeS 形式存在的硫化物结合态 $Fe(II)$ 的含量。如图 7 所示, DOP 和 DOS 呈现相似的变化趋势, 随着深度增加先减小后增加, 并在 -300 cm 以下趋于稳定。DOP 范围为 $0.01 \sim 0.24$ (平均值 0.07 ± 0.07), DOS 范围为 $0.03 \sim 0.25$ (平均 0.09 ± 0.06)。DOP

和 DOS 在 $-2 \sim -100$ cm 区间都处于相对较低的水平, 而在深度 -100 cm 以下时, 它们显著增加, 说明 AVS 向 CRS 转化的程度增加。表层的硫酸盐的还原使 AVS 累积, 同时该区段内活性铁含量较高, 从而使得 DOP 和 DOS 的值较低。较低 DOP 表明 RIS 化物的黄铁矿化程度较低, 较低的 DOS 表明沉积物中铁转化为硫化物的程度较低。总体而言, NYS 沉积物中的 DOP 和 DOS 值远低于墨西哥湾沉积物(DOP $0.56 \sim 0.95$ 和 DOS $0.63 \sim 2.66$)^[32], 但与黄海胶州湾沉积物(DOP $0.1 \sim 0.36$ 和 DOS $0.2 \sim 1.0$)^[5]相接近, 本研究较低的 DOP 和 DOS, 或许表明 NYS 中活性铁的含量不是 CRS 形成的限制因素。

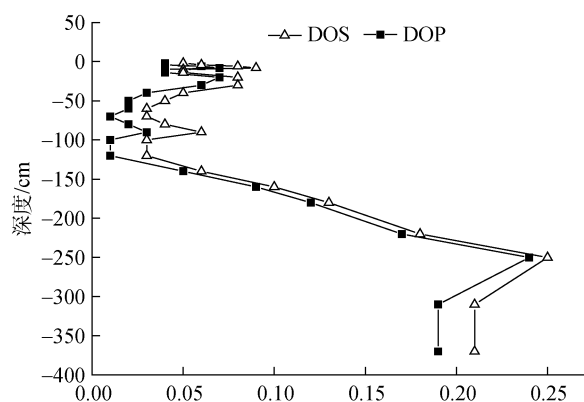


图 7 沉积物中 DOS 和 DOP

Fig. 7 Distribution of DOS and DOP in sediments

3 结论

研究区域沉积物粒径分布以粉砂为主(约占 73.6%), 该区域沉积物中的 RIS 由 CRS 主导, AVS 含量随深度变化波动较小, CRS 和 ES 呈表层和底层相对较高, 中间层相对较低的特点。活性 $Fe(III)$ 呈表层相对较高, 底层相对较低, 随深度降低的特点, $Fe(II)$ 反之。表层区, 以有机质作用于硫酸盐还原产生 H_2S 分别与 $Fe(II)$ 和上覆水中的 O_2 、 MnO_2 等氧化性物质反应生成 AVS 和 ES , AVS 向 CRS 的转化过程较为缓慢, 使表层 AVS 和 ES 含量相对较高, CRS 含量相对较低; 深层区, 以硫酸盐还原菌产生的 H_2S 将 $Fe(III)$ 还原为 $Fe(II)$ 并产生 ES , 生成的 $Fe(II)$ 和 H_2S 反应生成 AVS , AVS 进一步与 H_2S 反应转化为 CRS, 导致了底部 AVS 略有积累、CRS 和 ES 大量积累; 同时研究表明, 该区域活性铁不是 CRS 形成的限制因素。

参考文献:

[1] Canfield D E, Raiswell R, Bottrell S H. The reactivity

- of sedimentary iron minerals toward sulfide[J]. *American Journal of Science*, 1992, 292(9): 659-683.
- [2] 孙启耀. 河口沉积物硫的地球化学特征及其与铁和磷的耦合机制初步研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2016.
Sun Qiyao. Geochemical characteristics of sulfur and its coupling mechanism with iron and phosphorus in estuary sediments[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2016.
- [3] Mortimer R J G, Davey J T, Krom M D, et al. The effect of macrofauna on porewater profiles and nutrient fluxes in the intertidal zone of the Humber Estuary[J]. *Estuarine, Coastal and Shelf Science*, 1999, 48(6): 683-699.
- [4] 于靖, 张华. 渤海及北黄海河流悬浮颗粒碳氮同位素时空分布及源解析[J]. *海洋科学*, 2017, 41(5): 93-102.
Yu Jing, Zhang Hua. Seasonal variations and sources of carbon and nitrogen isotopes in suspended particulate matter in inflow rivers of the Bohai Sea and the North Yellow Sea[J]. *Marine Sciences*, 2017, 41(5): 93-102.
- [5] Zhu M X, Liu J, Yang G P, 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.
- [6] Kang X, Liu S, Zhang G. Reduced inorganic sulfur in the sediments of the Yellow Sea and East China Sea[J]. *Acta Oceanologica Sinica*, 2014, 33(9): 100-108.
- [7] Hsieh Y P, Shieh Y N. Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies[J]. *Chemical Geology*, 1997, 137(3-4): 255-261.
- [8] Newton R J, Bottrell S H, Dean S P, et al. An evaluation of the use of the chromous chloride reduction method for isotopic analyses of pyrite in rocks and sediment[J]. *Chemical Geology*, 1995, 125(3-4): 317-320.
- [9] Sheng Y, Sun Q, Shi W, et al. Geochemistry of reduced inorganic sulfur, reactive iron, and organic carbon in fluvial and marine surface sediment in the Laizhou Bay region, China[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2015, 74(2): 1151-1160.
- [10] Wallmann K, Hennies K, König I, et al. New procedure for determining reactive Fe(III) and Fe(II) minerals in sediments[J]. *Limnology & Oceanography*, 1993, 38(8): 1803-1812.
- [11] Wijsman J W M, Middelburg J J, Herman P M J, et al. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the northwestern margin of the Black Sea[J]. *Marine Chemistry*, 2001, 74(4): 261-278.
- [12] Zhao G, Sheng Y, Wang J, et al. Optimized digestion methods: organic phosphorus sequential extraction, total phosphorus, and nitrogen simultaneous determination in sediments[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 18(5): 2072-2080.
- [13] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 368-370.
The State Environmental Protection Administration. Water and wastewater monitoring and analysis method[M]. Fourth Edition[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002: 368-370.
- [14] Berner R A. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance[J]. *Am. J. Sci.*; (United States), 1982, 282.
- [15] 史晓宁. 东海陆架沉积物中硫, 铁形态分析及其早期成岩作用[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2012.
Shi Xiaoning. Speciation and early diagenesis study of sulfur and iron in sediments of the East China Sea continental shelf[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2012.
- [16] Berner R A, Raiswell R. C/S method for distinguishing freshwater from marine sedimentary rocks[J]. *Geology*, 1984, 12(6): 365.
- [17] 孙有斌, 高抒, 鹿化煜. 前处理方法对北黄海沉积物粒度的影响[J]. *海洋与湖沼*, 2001, 32(6): 665-671.
Sun Youbin, Gao Shu, Lu Huayu. Influence of different pretreatment procedures on the particle-size distribution of surficial sediments in the Northern Yellow Sea [J]. *Oceanologia Et Limnologia Sinica*, 2001, 32(6): 665-671.
- [18] Morse J W, Emeis K C. Controls on C/S ratios in hemipelagic upwelling sediments[J]. *American Journal of Science*, 1990, 290(10): 1117-1135.
- [19] 张璐. 胶州湾沉积物中硫酸盐还原和铁异化还原的影响因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2014.
Zhang Lu. Study on factors influencing sulfate reduction and microbial iron reduction in Jiaozhou Bay sediments.[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2014.
- [20] 齐君, 李凤业, 宋金明, 等. 北黄海沉积速率及其沉积通量[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2004, 24(2): 9-14.
Qi Jun, Li Fengye, Song jinming, et al. Sedimentation rate and flux of the Northern Sea[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2004, 24(2): 9-14.
- [21] 王伟, 李安春, 徐方建, 等. 北黄海表层沉积物粒度分布特征及其沉积环境分析[J]. *海洋与湖沼*, 2009, 40(5): 525-531.
Wang wei, Li Anchun, Xu Fangjian, et al. Distribution of surface sediments and sedimentary environment in the north Yellow Sea[J]. 2009, 40(5): 525-531.
- [22] Lovley D R, Phillips E J P. Organic matter mineralization with reduction of ferric iron in anaerobic sediments[J]. *Applied and environmental microbiology*, 1986, 51(4): 683-689.

- [23] Rickard D, Morse J W. Acid volatile sulfide (AVS)[J]. *Marine Chemistry*, 2005, 97(3): 141-197.
- [24] 古丽. 渤, 黄, 东海沉积物中硫化物的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.
Gu Li. The study of sulfide in the sediment of the Bohai, Yellow and East China Seas[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.
- [25] 曹爱丽. 长江口滨海沉积物中无机硫的形态特征及其环境意义[D]. 上海: 复旦大学, 2010.
Cao Aili. The character of reduced inorganic sulfur species in the Yangtze River Eetuary and its environmental significance[D]. Shanghai: Fudan University, 2010.
- [26] Gagnon C, Mucci A, Pelletier É. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(13): 2663-2675.
- [27] Berner R A. Sedimentary pyrite formation: an update[J]. *Geochimica et cosmochimica Acta*, 1984, 48(4): 605-615.
- [28] 周桂平. 崇明东滩沉积物中还原无机硫 (RIS) 的形态特征及其转化机制研究[D]. 上海: 复旦大学, 2011.
Zhou GuiPing. Forms of reduced inorganic sulfur (RIS) and transformation meechanism in sediments of the Dongtan, Chongmin[D]. Shanghai: Fudan University, 2011.
- [29] Cornwell J C, Morse J W. The characterization of iron sulfide minerals in anoxic marine sediments[J]. *Marine Chemistry*, 1987, 22(2-4): 193-206.
- [30] Berner R A. Sedimentary pyrite formation[J]. *American journal of science*, 1970, 268(1): 1-23.
- [31] Boesen C, Postma D. Pyrite formation in anoxic environments of the Baltic[J]. *American Journal of Science*, 1988, 288(6): 575-603.
- [32] Morse J W, Thomson H, Finneran D W. Factors controlling sulfide geochemistry in sub-tropical estuarine and bay sediments[J]. *Aquatic Geochemistry*, 2007, 13(2): 143-156.

Distribution characteristics and relationship between reduced inorganic sulfur and reactive iron in core sediments outside the mouth of the Jiahe River in Yantai

JIANG Ming^{1, 2}, ZHAO Guo-qiang^{1, 2}, LI Zhao-ran¹, SHENG Yan-qing¹

(1. Yantai institute of Coastal Zone Research Chinese Academy of Science, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Received: Mar. 13, 2018

Key words: Reduced inorganic sulfur; Reactive iron; Deep core sediments; Degree of pyritization; Degree of sulfidity

Abstract: The distribution characteristics and coupling mechanism of reduced inorganic sulfur (RIS) and reactive iron in marine core sediments are closely related to the evolution of environment quality. In this study, an improved cold diffusion method and hydrochloric acid extraction method were applied to the acid-volatile sulfur (AVS), pyrite sulfur (CRS), elemental sulfur (ES), and reactive iron [Fe (II) and Fe (III)] analyses. The distribution characteristics and coupling mechanism of S and Fe were investigated based on a core sediment 4 meters deep collected in the northern sea area of the mouth of Jiahe River, Yantai. The results showed that the RIS in sediments was dominated by CRS, followed by AVS and ES. The content of AVS presented a narrow range with depth, whereas the CRS and ES were higher at the top and bottom layers than the middle layer; reactive iron was dominated by Fe (II), which increased with depth, while Fe (III) gradually decreased with depth. Most of the Fe (III) was reduced to the dissolved Fe(II), which was combined with the soluble H₂S of the sulfate-reducing bacteria to produce CRS and ES in the deep layer, resulting in their accumulation at the bottom of core sediments. Furthermore, this study showed that reactive iron was not a limiting factor for the accumulation of RIS with lower degree of pyritization and degree of sulfidity.

(本文编辑: 康亦兼)