

文章编号:1001-3644(2000)03-01-03

①  
1-3  
湖泊沉积物中硫的地球化学循环机制研究

罗莎莎 万国江

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002)

X142

X124  
X132

**摘要:**湖泊沉积物中的硫是控制氧化还原体系的重要元素之一。湖泊硫酸盐还原作用主要发生在沉积物表层几厘米范围内,界面硫酸盐还原具有双重环境效应。硫酸盐还原主要形成黄铁矿和有机硫,黄铁矿的生成要受到沉积物中硫酸盐、有机质以及铁氧化物活性的控制。单硫化物不稳定,并且会影响沉积物中重金属的迁移。

**关键词:**湖泊沉积物 硫酸盐还原 硫循环 有机质降解 地球化学循环  
**中图分类号:**X142 **文献标识码:**A

## The Study of Sulfur Geochemical Cycle Mechanisms in Lake Sediments

LUO Sha-sha WAN Guo-jiang

(State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China)

**Abstract:** S is one of important elements which control redox system in lake sediments. Sulfate reduction can mainly take place in surface layer and form pyrite and organic sulfur. The formation of pyrite is controlled by sulfate, organic matter and the reactivity of Fe oxide. Sulfate reduction has a double environmental effect. AVS is unstable and would influence the transition of trace metals.

**Key Words:** Lake sediments; sulfate reduction; S cycle; organic matter degradation.

湖泊沉积物是气候和环境演化的指示器。水体中的微粒不断沉降进入沉积物。但是,在沉积物—水界面上不仅发生着沉积作用,而且发生着沉积后作用,即早期成岩作用<sup>[1]</sup>,如有机质的降解、矿物组份的溶解和新矿物的生成等。因此,沉积物不仅是环境物质迁移的重要储存场所,记载着区域或全球环境变化的信息。而且,沉积物中的某些成份还可能重新返回水体,从而导致沉积物记载的环境信息失真,乃至产生水体二次污染,因此,湖泊沉积物是环境地球化学研究的重要内容<sup>[2]</sup>。

氧化还原反应是沉积物早期成岩作用中发生的重要地球化学过程,其中,硫是控制沉积物中氧化还原体系的重要元素之一,参与络合、交换、吸附、沉淀等一系列的成岩过程。硫在自然界有干湿两种沉降,湿沉降主要是硫酸盐造成的。作为大气污染主要成份之一的

二氧化硫,在空气中被氧化成三氧化硫,形成酸雨而沉降下来,进入湖泊和海洋。由于人类活动的增强,目前,酸雨危害已成为当今世界上最严重的环境污染问题之一。到1980年来,大陆人为硫释放在西欧和中欧达15吨/年,中国为10吨/年,日本为0.6吨/年,韩国为0.8吨/年<sup>[3]</sup>。针对上述情况,硫的地球化学循环研究已受到了人们的重视。

湖泊沉积物是水体硫酸盐等环境物质沉降的重要宿体,硫酸盐在表层沉积物上的异化还原是最主要的沉积形式。硫酸盐还原及硫离子的氧化会影响湖泊的缓冲能力,并且沉积物中的单硫化物含量对沉积物中重金属在水与沉积物间的分配行为有决定性影响。在缺氧水体或沉积物中,许多金属可以和硫化物紧密结合。由于硫化物的溶解度很低,这一过程能明显降低沉积物中重金属的移动性<sup>[4]</sup>。因此,研究湖泊沉积物中硫的地球化学循环机制对解决表面水体酸化、评价沉积物中重金属的潜在影响具有重要的意义。

收稿日期:2000-05-06

基金项目:本项目受国家自然科学基金资助(49333040)

第一作者:罗莎莎(1973-),女,博士研究生,从事环境地球化学工作。

## 1 湖泊沉积物中硫酸盐还原作用研究

水体中的硫酸盐通过沉降进入沉积物中。沉积物的表层为有氧层,有机质以好氧代谢为主。当溶解氧作完,氧化还原电位下降至还原态时,其它电子受体可被不同生理群的细菌利用,使有机质继续被氧化<sup>[5]</sup>。硫酸盐作为有机质厌氧降解的氧化剂,在微生物参与下被还原成低价态硫化物,并伴随着铁硫化物及其它微量金属硫化物和有机硫的形成。它是水系统中硫的生成地球化学循环和沉积物早期成岩作用中有机质的关键地球化学作用。硫酸盐在沉积物中的还原模式见图 1。

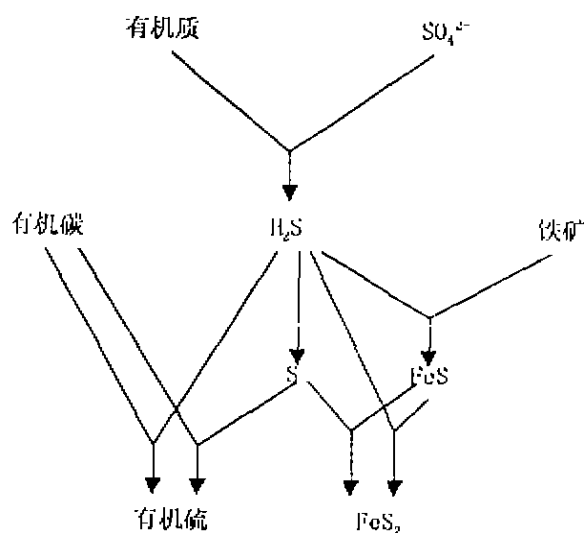
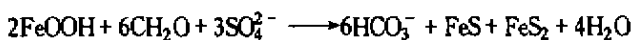


图 1 沉积物中硫酸盐还原模式图<sup>[6]</sup>

在沉积物有机质降解过程中,按照能量生成顺序,铁氧化物应优先于硫酸盐参与有机质氧化,形成氧化还原分带。但实际上,铁氧化物及硫酸盐还原分带却难以分界。硫酸盐还原与沉积物中铁氧化物还原是共同进行的<sup>[7]</sup>。Berner<sup>[8]</sup>曾提出下列成岩模式来表示硫酸盐还原对铁氧化物的控制作用:



湖泊硫酸盐还原作用主要发生在沉积物表层几厘米范围内,大部分还原产物可能被细菌吸收形成元素硫,并与溶解性铁一起成为铁硫化物相互转化反应的重要中间物质;单硫化物是不稳定的铁、硫沉积形式,会逐渐转化成黄铁矿,转化主要发生在沉积物顶部 4 厘米内<sup>[9]</sup>。虽然在湖泊沉积物中单硫化物(AVS)的含量很低且极不稳定,但它对沉积物中重金属的迁移具有重要影响。当 SEM(沉积物中可提取金属的浓度)/AVS 小于 1 时,沉积物结合的重金属不会对水生生物产生毒性;而当 SEM/AVS 大于 1 时,则不容忽视沉积物中重金属的影响。有不少学者建议用 SEM/AVS 比

值法作为建立沉积物重金属标准的一种数值方法<sup>[4]</sup>。

从图 1 可以看出,黄铁矿,有机硫是主要的硫沉积形式。在淡水沉积物中,无机硫是重要的存在形式<sup>[10]</sup>;而在高硫酸盐还原速率的盐碱地沉积物中,60%以上都是有机硫<sup>[6]</sup>。在盐碱地沉积物中,硫离子的生成速率超过它和铁矿物反应速率,所以硫离子能在孔隙水中聚集并经历进一步反应。一些硫离子扩散或者混合进入表层沉积物,再次氧化成单质硫,聚硫和硫酸盐。而大部分硫离子则可能进入有机质中<sup>[11]</sup>,生成小分子量有机硫化物。但是有机硫的生成机制并不太清楚。

从环境效应方面来看,沉积物—水界面硫酸盐还原作用有双重作用:硫酸盐因浓度梯度不断向沉积物内部扩散,并以还原态硫和有机硫形式沉积下来,从而清除水体中的硫酸盐;其次,硫酸盐的还原过程中形成的  $\text{HCO}_3^-$  等可能向上覆水体扩散,从而增大湖泊水体的酸性中和容量,有利于减轻酸沉降本身造成的酸化效应<sup>[12]</sup>。

## 2 硫酸盐沉积的控制因素

硫酸盐还原主要生成黄铁矿和有机硫。从图 1 可以看出,黄铁矿和有机硫的形成会受到沉积物中有机质、硫酸盐及铁氧化物的影响。铁氧化物有晶态和无定形之分。在微生物活动中,无定形态铁氧化物优先于晶体铁氧化物而被还原<sup>[13]</sup>。无定形态铁氧化物包括水铁矿、纤铁矿等,又称活性铁。晶体铁氧化物包括针铁矿和赤铁矿等。沉积物中分离出的细菌能氧化大量有机质,利用铁氧化物作电子受体。活性铁存在时,铁还原细菌特别活跃。当沉积物中活性铁含量很低时,在沉积物—水界面,尽管硫酸盐含量很高,但溶解硫离子浓度却相当低。在湖泊沉积物中,由于有大量活性铁的存在,而硫酸盐的含量只有海水中的几百分之一,在沉积物表面几厘米处,硫酸盐就被完全而迅速的消耗完,因此,硫酸盐浓度是控制湖泊沉积物中黄铁矿形成的主要因素<sup>[16]</sup>。虽然,由于湖泊沉积物中的硫酸盐的浓度一般远低于海洋沉积物,硫酸盐不是有机质降解的主要氧化剂,但是在湖泊沉积物表层硫酸盐还原作用是强烈存在的。并且湖水中硫酸盐的浓度越大,其向下的扩散通量也越大,底部沉积物对硫酸盐的吸收速率也越大<sup>[12]</sup>。湖水中硫酸盐浓度制约着其扩散的物理过程,进而影响着硫酸盐的还原作用。

另外,硫酸盐还原还要受到有机碳的影响。硫酸盐还原最大速率发生在表层沉积物中,有机质含量高,硫酸盐还原速率就大。还原态硫在铁氧化物及有机质之间进行分配。在缺氧水体沉积物中,有机硫和

铁硫化物相互竞争,当活性铁含量很低时,有机硫形式就为主。铁的活性限制了沉积物保存还原态硫的能力<sup>[14]</sup>。但有机硫的形成机制及控制因素仍然不清楚。有机硫是沉积物中一种重要的硫沉积形式,但由于要区分沉积物中的各种有机质是很困难的,因此硫与有机质之间的作用并不明确。这些还要有赖于硫同位素的研究。此外,在湖泊沉积物中,硫酸盐还原与铁氧化物还原有紧密联系。但是无法进行铁氧化物的放射性示踪实验来描述铁还原速率,因为 Fe(III)和 Fe(II)之间要发生快速的同位素交换<sup>[15]</sup>,所以,铁氧化物的还原机制及其与硫的相互作用有待进一步探讨。

实际上,湖泊沉积物中硫的迁移循环主要发生在沉积物—水界面处。因为界面具有两相性这种特殊性质,所以元素在界面附近都具有很强的活动性。另外,由于在界面处,微生物活动很频繁,所以微生物与硫之间的具体联系,也对我们研究硫在沉积物中的循环特别有益。彻底研究沉积物中硫的循环,可以对沉积物的环境记录作出更精细的解说。

### 参考文献

- [1] 万国江. 环境质量的地球化学原理[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988年.
- [2] 万国江. 沉积物环境界面地球化学研究进展[M]. 见: 欧阳自远, 章振根主编. 80年代地质地球化学进展, 重庆: 科学技术文献出版社, 1990年.
- [3] A.G. Ryaboshapko, V. V. Sukhenko and S.G. Paramonov, Assessment of wet sulphur deposition over the former USSR. [J] Tellus, 1994, 46(B): 205~219.
- [4] 文相华, Hebert E. Allen, 乐安江沉积物酸可挥发硫化物含量及降解氧对重金属释放特性的影响[J]. 环境科学, 1997, 18(4): 32~34.
- [5] 陈文新. 土壤和环境微生物学[M]. 北京: 北京农业大学出版社, 1990年.
- [6] Else Henneke, Sulfur speciation in anoxic hypersaline sediments from the eastern Mediterranean Sea[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(2): 307~321.
- [7] Dieke Postma and Rasmus Jakobsen, Redox zonation: equilibrium constraints on the Fe(III)/SO<sub>4</sub> reduction interface [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1996, 60(17): 3169~3175.
- [8] Berner R.A., new geochemical classification of sedimentary environments[J]. Sediment Petrology, 1981, 51: 359~365.
- [9] 吴丰昌, 万国江. 湖泊沉积物顶部铁、硫化合物间的相互作用[J]. 物理化学力学进展, 1997, 8(2): 169~175.
- [10] Philipp Steinmann and William Shotyk., Chemical composition, pH, and redox state of sulfur and iron in complete vertical porewater profiles from two sphagnum peat bogs, Jura Mountains, Switzerland [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1997, 61(6): 1143~1163.
- [11] Jean-Remi Mossmann., Geochemistry of inorganic sulphur in organic-rich sediments from the Peru Margin[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55: 3581~3595.
- [12] 吴丰昌, 万国江, 黄荣贵等. 湖泊水体中硫酸盐增高的环境效应研究[J]. 环境科学学报, 1998, 18(1): 28~33.
- [13] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [14] Carignan, R. and Tessier, A., The co-diagenesis of sulfur and iron in acid lake sediments of southwestern Quebec [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1988, 52: 1179~1188.
- [15] Roden E.E. and Wetzel R.G., Organic carbon oxidation and suppression of methane production by microbial Fe(III) oxide reduction in vegetated and unvegetated freshwater wetland sediments [J]. Limnol Oceanogr, 1996, 41(8): 1733~1748.
- [16] 倪建宇, 贵州晚二叠世煤中硫及微量元素的组成特征[D]. 中国科学院地球化学研究所博士论文, 1997.

## 洗涤剂污染

洗涤剂的出现给人们的生活提供了极大的便利,目前,各种洗涤剂如洗衣粉等已成为人们生活中必不可少的日用品。在这些洗涤剂中,洗涤剂跟其他洗涤剂,且使用方便,深受消费者欢迎。洗涤剂人们就洗涤剂的概念已不陌生,洗内、外衣等各种衣物,而且还不需各种器具,殊不知这就造成了污染,影响生态环境,影响人体健康。洗涤剂及洗衣粉主要成分为三聚磷酸钠、硅酸钠、羧酸盐、荧光增白剂。其实,这些

都是有害有毒的物质,三聚磷酸钠排出去污染水,全国每天排放多少可想而知;硅酸钠具有腐蚀性,对皮肤有强烈的刺激作用,活性剂是毒品,大剂量进入人体会致死,即使少量进入,长期积累,也会诱发肝癌等疾病;荧光增白剂会使人体细胞发生突变,诱发癌症,使皮肤过敏、瘙痒,引发皮炎,甚至还会影响生育能力。大量使用的各种洗涤剂,形成了巨大的污染源,已成为不可忽视的公害。

江苏省盐都县环境保护局 单永贵供稿