

奥地利 Wallersee 沉积物 - 水界面铁锰的循环和迁移特征

罗莎莎¹, 万国江¹, Roland Schmidt²

(1. 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, 贵州 贵阳 550002;

2. Institute of Limnology, Austrian Academy of Sciences)

摘要: 对奥地利 Wallersee 沉积物中铁、锰的分布特征进行了分析, 说明 Wallersee 沉积物中铁的循环比锰微弱, 铁氧化物的还原作用受到了溶解氧和锰氧化物的双重控制。输入沉积物中的铁大部分都保存于沉积物中。锰氧化物的还原虽然也受到溶解氧的制约, 但其还原作用仍比较激烈, 孔隙水中有特征的还原峰, 只不过峰位下移, 所以铁对环境的敏感程度比锰高, 沉积物中的铁具有环境记录意义, 而锰不具有环境记录意义。铁氧化物中无定形铁氧化物优先还原, 晶体铁氧化物可以向无定形铁氧化物转化, 参与各种反应。

关键词: 铁 - 锰循环、迁移; 沉积物 - 水界面; Wallersee

中图分类号: X132 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0267(2001)03-0137-04

Characters of Cycle and Transference of Iron and Manganese at Interface Between Sediment - Water in Wallersee, Austria

LUO Sha-sha¹, WAN Guo-jiang¹, Roland Schmidt²

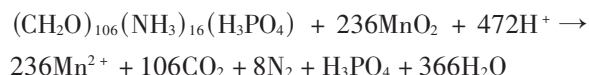
(1. State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002 China; 2. Institute of Limnology, Austrian Academy of Sciences)

Abstract: The characters of distribution of iron and manganese in sediment of Wallersee, Austria was evaluated, revealing that at the sediment of Wallersee, Mn - cycle is more apparent than Fe - cycle, reduction of oxidation - reduction for iron is controlled by dissolved oxygen (DO) and Mn - oxide. Although the reduction of Mn - oxide is controlled by DO, but its action is stinging. There is characteristic reduction - peak at the pore water. It has been indicated that Fe is capable of recording environmental changes, nor is Mn. Since the reactiveness of Fe is a factor to control Fe - oxidation - reduction, formless oxides of Fe are superior to be reduced. Furthermore, the crystal Fe can be changed into formless oxides of Fe, facilitating active reaction.

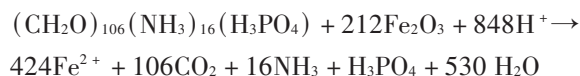
Keywords: Fe - Mn cycle and transference; sediment - water interface; Wallersee

湖泊水体中的微粒通过不断沉降而进入沉积物。沉积物作为环境变化的敏感指示器受到人们的重视。但是在湖泊沉积物 - 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, 包括有机质的降解, 矿物组分的溶解和新矿物的生成等, 其结果导致沉积物中的某些组分在横向或纵向上的重新分布^[1]。其中有机质降解是早期成岩作用的主要驱动力。在沉积物早期成岩过程中, 有机质降解和氧化还原状况的变化导致还原物质转入溶液并且扩散。当沉积物中溶解氧耗尽, 沉积物呈现还原环境时, 铁、锰氧化物参与有机质降解过程, 形成溶解态铁、锰进入

孔隙水。



$$\Delta G = -3090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$



$$\Delta G = -1410 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

铁、锰在沉积物 - 水界面及其附近的迁移行为既反映了氧化还原条件的变化, 同时, 由于铁、锰氧化物对微量元素具有吸附作用, 铁、锰界面循环在不同程度上影响着微量金属元素的迁移, 所以揭示铁、锰的界面循环对认识元素循环和水源保护具有重要价值。

Wallersee 是阿尔卑斯山间盆地中的一个湖泊,

收稿日期: 2000-06-13

基金项目: 受中国科学院院级国际合作项目“湖泊沉积记录”及国家自然科学基金(49333040)资助

作者简介: 罗莎莎(1973—), 女, 中国科学院地球化学研究所博士。

位于奥地利 Salzburg 城郊, 是人为活动强烈、富营养化的一个湖泊。湖区海拔 505 m, 湖泊水面面积 6.39 km², 汇水面积 110 km², 最大水深 24 m, 平均水深 11.3 m, 库容 0.072 km³, 湖水寄宿时间为 2 年。本文通过对 Wallersee 沉积物 - 水界面铁、锰分布特征的分析, 揭示了铁、锰在早期成岩过程中的循环迁移规律, 就铁、锰氧化物还原作用的差异与联系进行了讨论。

1 样品的采集与分析

1997 年 9 月在 Wallersee 湖区采集沉积物柱芯 (WA970918-2)。沉积物表层和界面水未受扰动, 界面水清澈透明, 沉积物规则的沉积韵律层清晰可见。沉积物柱芯在野外现场按 1.0 cm 间隔分截, 装入塑料袋中分成 2 份, 密封保存。一份经高速离心, 离心后的上层清液用 0.45 μm 微孔滤膜过滤获得孔隙水。界面水进行化学全分析, 孔隙水中的铁、锰用原子吸收火焰法直接测定; 另一份沉积物作铁、锰的形态分析: 0.3 g 沉积物在氮气保护下用提取剂 (草酸铵 28 g · L⁻¹ - 草酸 15 g · L⁻¹) 提取 16 h, 上层清液用比色法测 Fe²⁺, 原子吸收火焰法测 Mn²⁺; 0.3 g 沉积物用 DCB 法 (联二亚硫酸钠 50 g · L⁻¹ - 柠檬酸钠 0.2 mol · L⁻¹ - 醋酸 0.35 mol · L⁻¹) 提取 1 h, 上层清液用原子吸收火焰法测总铁、总锰。总铁与 Fe²⁺, 总锰与 Mn²⁺ 之差即

得 Fe³⁺ 和 Mn⁴⁺ [2]。

沉积物中铁氧化物分为无定形铁氧化物 (FeO) 和晶体铁氧化物 (FeC)。前者主要包括水铁矿和纤铁矿, 后者主要包括针铁矿和赤铁矿等。用原子吸收火焰法测草酸盐提取后的上层清液中的铁含量, 即得 FeO, Fe³⁺ 与 FeO 之差即为 FeC。

沉积物中硫的存在形式有黄铁矿、单硫化物等。利用不同化学试剂分别将不同硫化学相转化成 H₂S 形式, 达到分离提取的目的 [3]。

沉积物中总碳用元素分析仪测定, 无机碳用化学滴定法测定 [4], 二者之差即为有机碳含量。

2 实验结果分析

2.1 Wallersee 沉积物界面水化学特征

Wallersee 界面水中, Ca²⁺、Mg²⁺ 为主要的阳离子, 阴离子以 HCO₃⁻ 为主, 表现出典型的碳酸盐侵蚀特征, 见表 1。根据阿列金水化学分类法, Wallersee 水型为 HCO₃⁻ - Ca 水, 属于 Ca 组。和我国云贵高原的典型湖泊洱海和泸沽湖比较, 洱海沉积物界面水中 SO₄²⁻ 为 8.45 mg · L⁻¹, Fe³⁺ 为 0.008 mg · L⁻¹; 泸沽湖界面水中 SO₄²⁻ 为 5.38 mg · L⁻¹ [1]。Wallersee 沉积物界面水中 SO₄²⁻ 较低, 而 Fe³⁺ 浓度却相对较高。反映了在 Wallersee 沉积物界面存在着铁氧化物的还原作用。

表 1 Wallersee 沉积物界面水化学分析结果

Table 1 Analytical data of the interface between sediment and water in Wallersee

mg · L ⁻¹	Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Fe ³⁺	Fe ²⁺
Wallersee	71.34	7.61	1.68	2.64	247.13	4.95	0.040	0.0004	0.301	0.045

2.2 Wallersee 沉积物孔隙水中铁、锰的分布特征

沉积物孔隙水的化学组成是早期成岩过程的敏感指示剂。固相沉积物中一些不易察觉的变化体现在孔隙水的化学组成上却会有质的显著变化。沉积物 - 水界面附近的铁、锰在孔隙水中的化学行为表现为两个方面: 一是铁、锰的高价物和低价物相互转化的氧化还原转变过程; 二是铁锰化合物, 主要是自身的碳酸盐、硫化物的溶解沉淀转移行为, 这些行为还受到铁锰的扩散速度、区域沉积速率、氧化还原反应速率等因素的影响, 使铁、锰的孔隙水化学行为变得复杂化 [5]。

图 1 为 Wallersee 沉积物孔隙水中总溶解态铁、锰含量的剖面分布。Wallersee 沉积物孔隙水中铁、锰的行为很独特。铁的浓度很低, 在 20 μg · L⁻¹ 左右。锰却相反, 浓度较高, 在 0.03—2.73 mg · L⁻¹ 之间。Mn/Fe 大于 1, 这似乎暗示着在 Wallersee 中, 锰是很

重要的有机质分解的氧化剂, 而铁却与之相反。另外, 孔隙水中铁并没有形成特征的峰值分布。而锰自界面处浓度呈上升趋势, 并分别在 5、12、15 cm 深度处形成峰值, 表明还原作用达到最大值。在 15 cm 深度下, 锰分布平稳, 此时锰受控于平衡矿物。铁、锰的差异与其氧化还原性质有关。锰的氧化还原电位比铁高, 因而锰总是比铁优先充当有机质分解的氧化剂而还原进入孔隙水。不过 Wallersee 中锰并未在界面处形成特征峰, 主要原因可能就是溶解氧的影响。Wallersee 是一个含氧性湖泊, 氧化还原边界层位于沉积物中, 好氧降解是界面处有机质氧化的主要过程。

但是在探讨铁的地球化学循环特征时, 往往只考虑到溶解铁的形成, 未认识到许多 Fe(II) 进入固相中而沉淀下来。在湖泊沉积物中, 硫酸盐也是有机质分解的氧化剂之一。并且硫酸盐还原与铁氧化物还原具

①罗莎莎, 湖泊沉积物早期成岩过程中铁 - 锰 - 硫体系的研究。中国科学院地球化学研究所硕士论文, 1998。

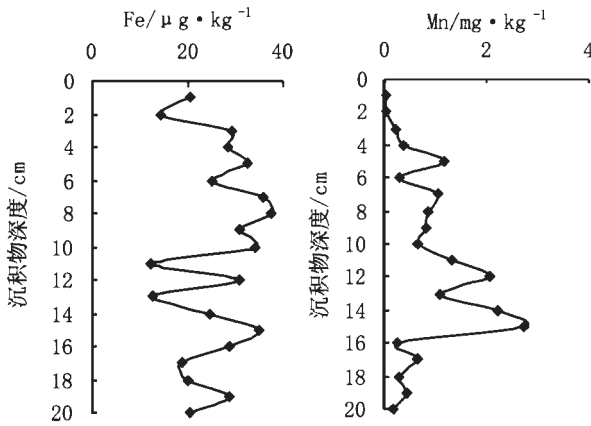


图 1 Wallersee 沉积物孔隙水中总溶解态铁、锰的剖面分布

Figure 1 Profile of totally dissolved iron and manganese in pore – water of the sediment in Wallersee

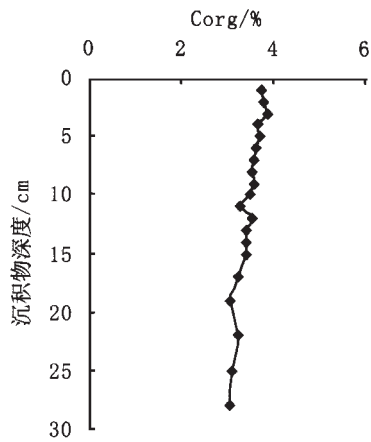
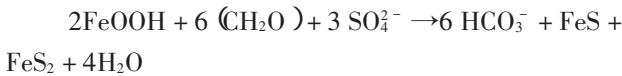


图 2 Wallersee 沉积物有机质的剖面分布

Figure 2 Profile of distribution of organic matters in the sediment in Wallersee

有紧密联系。Berner [6]曾提出下列成岩模式来表示硫酸盐还原作用的控制意义。



铁硫化物是硫酸盐及铁氧化物还原后主要的沉积形式，因此，我们还必须从铁硫化物的分布来探讨铁氧化物的还原特征。

2.3 Wallersee 沉积物中铁、锰氧化物的还原

湖泊中铁、锰围绕着沉积物 – 水界面形成的循环，由还原 – 扩散 – 氧化 – 沉积 4 个环节组成。有机质降解是这一过程的主要驱动力。沉积物中一定深度上的铁、锰氧化物因充当有机质降解的主要氧化剂而被还原溶解，这些溶解态铁、锰通过孔隙水向上覆水体扩散迁移，在沉积物表面重新被氧化成铁、锰氧化物而沉淀在界面上，形成微粒态铁、锰氧化物富集。

图 2 为 Wallersee 沉积物中有机质含量的垂直剖面。从图 2 可以看出，界面处有机质含量较高，达 3.8%，然后随深度逐渐降低，体现了 Wallersee 沉积物中存在强烈的早期成岩作用。进入沉积物中的有机质有两个来源，一个是从外面径流而来的，另一个是水体本身产生的。对于 Wallersee 这种富营养湖泊，大量有机质进入水底沉积物，那里是水体营养物矿化的主要场所。除一薄层有氧表层外，大部分沉积物中均为无氧和还原条件，所以在水体沉积物中有机质主要在无氧环境中矿化 [7]。

图 3 为 Wallersee 沉积物中铁、锰形态分布的垂直剖面特征。Wallersee 中 Fe²⁺ 含量很低，绝大部分是 Fe³⁺。Fe³⁺ 在 3、7、14 cm 处形成较明显的谷值，反映了铁自沉积物向水体释放过程的发生。但是在湖水含氧性较好时，铁的界面循环是比较微弱的，铁在界面的

富集程度很小，由湖水输入沉积物的铁绝大部分都作为沉积记录保存于沉积物中。相对来说，锰的分布比较复杂，Mn⁴⁺ 与 Mn²⁺ 的分布基本呈互补关系，即总锰的含量没有大的变化。Mn⁴⁺ 在 5—9 cm 深度含量增高，形成富集，而此时 Mn²⁺ 却显著降低。如前所述，Wallersee 中溶解氧含量较高，还原溶解的 Mn²⁺ 向上扩散时，遇氧被氧化成 Mn⁴⁺ 氧化物而沉降下来。这也是 Wallersee 沉积物中 Mn⁴⁺ 与 Mn²⁺ 的分布呈互补关系的重要原因。因此说，在氧化环境条件下，铁、锰处于高价态而形成难溶化合物，迁移能力很低，逐步沉积于沉积物表层。从图 3 还看出，在 Wallersee 沉积物中，铁的含量比锰高出一个数量级，但孔隙水中铁的浓度却远远低于锰。一方面由于铁的还原要受到湖泊含氧性的影响，另一方面铁氧化物的还原与其活性有密切联系。

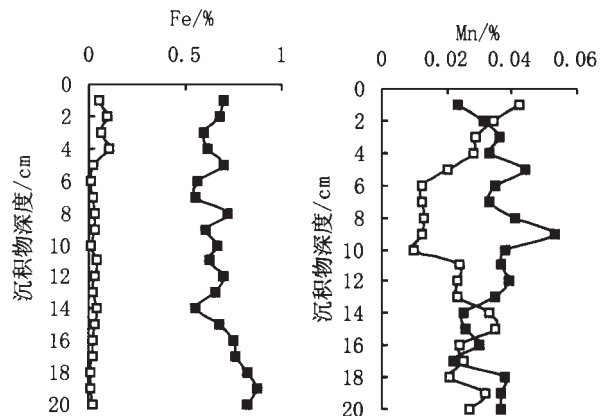


图 3 Wallersee 沉积物中铁锰形态的剖面分布

(—■— Fe³⁺、Mn⁴⁺；—□— Fe²⁺、Mn²⁺)

Figure 3 Profile of distribution of iron and manganese – forms in the sediment in Wallersee

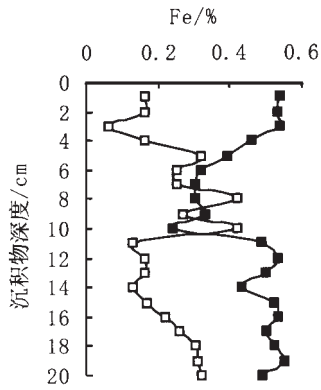


图 4 Wallersee 沉积物中铁氧化物的剖面分布
(—■— FeO ; —□— FeC)

Figure 4 Profile of distribution of oxides of iron in the sediment in Wallersee

图 4 为 Wallersee 沉积物中铁氧化物的垂直剖面。沉积物中分离出的细菌能氧化大量有机质,利用铁氧化物作为电子接受体。当铁是含水铁氢化物如铁氢矿时铁还原细菌特别活跃。曾经用同位素证明,在微生物活动中,无定形铁氧化物 (FeO) 优先于晶体铁氧化物 (FeC) 而被还原^[8]。从图 4 可以看出,从界面 3—8 cm, FeO 含量逐渐降低。8—12 cm FeO 含量又逐渐上升。从 12 cm 后, FeO 含量分布又趋于平稳。看来在界面处,铁氧化物参与了有机质的还原溶解作用。

另外,我们发现在 Wallersee 中, FeO 和 FeC 呈互补关系, FeO 随深度逐渐增高, FeC 却随深度逐渐降低,由此说明铁氧化物作为电子受体参与有机质分解的过程中,水铁矿和纤铁矿等 FeO 首先被还原而溶解出来,同时针铁矿和赤铁矿等晶体铁氧化物可以向水铁矿和纤铁矿转化,从而参与反应。

根据 Berner 的成岩模式,铁氧化物还原通过铁硫化物形式沉积下来。图 5 为 Wallersee 沉积物中不同化学相硫的垂直剖面。可以看出黄铁矿形式的硫占了很大的比例,约在 0.3% 左右。而 FeS 含量非常低,表明大部分 FeS 已经转化成黄铁矿。FeS₂ 是稳定的铁硫沉积形式, FeS₂ 的峰值位于沉积物中,在表层含量逐渐增加,10 cm 后又趋于平稳。看来在 Wallersee 沉积物界面,部分硫酸盐被还原为硫离子,还原态铁向上覆水体扩散时,铁与硫结合形成铁的硫化物,从而抑制了孔隙水铁向上覆湖水的释放,扩散边界层这种选择性屏蔽效应虽然制约了氧化还原状况的改变,但更显示了地质界面在元素运移转化中的重要影响^[9]。

铁、锰都是沉积物中的氧化还原敏感性元素。湖泊沉积物中铁、锰丰度较高,因此铁、锰是湖泊沉积物

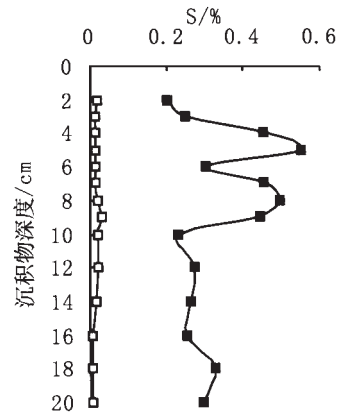


图 5 Wallersee 沉积物中不同化学相硫的剖面分布
(—■— FeS₂ ; —□— FeS)

Figure 5 Profile of distribution of sulfur with different chemical - phase in the sediment in Wallersee

中氧化还原体系的主要控制因素,铁、锰因充当有机质降解的氧化剂而不断被还原释放。

Wallersee 沉积物中的锰虽然含量较低,却是很重要的氧化剂。湖泊的含氧性对锰的界面循环影响很小,所以 Mn_T 指标不能指示沉积物氧化还原环境的变化。由于氧化还原性质的差异,铁的界面行为与锰不同,并且比锰更复杂。由于铁的氧化还原电位比锰低,所以铁总是比锰滞后充当有机质分解的氧化剂。与锰不同的是,在含氧性良好的湖泊,铁的循环是比较微弱的。输入沉积物中的铁绝大部分都保存于沉积物中,所以 Fe_T 指标可以很好地来指示沉积物的氧化还原环境,具有良好的示踪价值。

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.
- [2] Canfield D E. The anerobic degradation of organic matter in Danish Coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1993, 57: 3867 - 3883.
- [3] 储雪蕾, 赵瑞, 藏文秀, 等. 煤和沉积岩中各种形式硫的提取和同位素样品的制备[J]. *科学通报*, 1993, 38(20): 1887 - 1890.
- [4] 李酉年. 土壤农业化学常规分析方法[M]. 北京: 科学出版社, 1983.
- [5] 宋金明. 中国近海沉积物 - 海水界面化学[M]. 北京: 海洋出版社, 1997.
- [6] Berner R A. A new geochemical classification of sedimentary environments[J]. *Sediment Petrology*, 1981, 51: 359 - 365.
- [7] 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.
- [8] 于天仁. 土壤化学原理[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [9] 万曦, 万国江. 阿哈湖季节性铁锰污染的生物地球化学[A]. 见: 地球化学进展[C], 贵阳: 贵州科技出版社, 1996.