

# 一个还原性沉积物的间隙水化学特征

顾德宇

N.依里凯宁 H.特雷夫里

(国家海洋局第三海洋研究所, 厦门)

(美国佛罗里达理工学院海洋和海洋工程系)

## 摘 要

用箱式采样器采集了美国佛罗里达州东海岸奥·伽利河口的沉积物柱状样, 分析了间隙水的氯度、pH、Eh、5项植物营养盐、碱度、硫酸根、硫离子和锰。Eh 小于零, 硝酸根在整个沉积物中被耗尽, 硫酸根在 9cm 处耗尽, 硫离子浓度较高, 说明整个沉积物处在还原性环境中; 营养盐的再生过程进行的很激烈。离子活度积的计算结果说明, 硫离子在控制间隙水中金属离子浓度方面起着重要的作用。

河口沉积物常常含有大量的间隙水。由于间隙水是沉积物与水体进行物质交换的重要媒介, 因此对它的研究有助于了解沉积物中进行的多种化学和生物过程。对河口沉积物研究最多的是其有机质的分解反应。分解产物进入间隙水后, 部分通过扩散作用或掘穴动物的泵输作用而进入上覆水, 部分参与其他反应而发生进一步的变化。有机质的分解有赖于生物活动和微生物的调节。在氧化状态或富氧条件下, 分解受好氧菌的调节按表1的方程(1)进行。

表1 沉积物有机质的氧化反应<sup>(1)</sup>

- 
- (1)  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 138O_2 = 106CO_2 + 16HNO_3 + H_3PO_4 + 122H_2O$
  - (2)  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 94.4HNO_3 = 106CO_2 + 55.2N_2 + H_3PO_4 + 177.2H_2O$
  - (3a)  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 236MnO_2 + 472H^+ = 106CO_2 + 8N_2 + H_3PO_4 + 236Mn^{2+} + 336H_2O$
  - (3b)  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 212MnO_2 + 424H^+ = 101CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 212Mn^{2+} + 318H_2O$
  - (4)  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 212Fe_2O_3$  (或  $424FeOOH$ )  $+ 848H^+ =$   
 $106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 424Fe^{2+} + 530H_2O$  (或  $742H_2O$ )
  - (5)  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 53SO_4^{2-} = 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 53S^{2-} + 106H_2O$
  - (6)  $(CH_2O)_{106}(NH_3)_{16}H_3PO_4 + 53CO_2 = 106CO_2 + 16NH_3 + H_3PO_4 + 53CH_4$
- 

在缺氧以至无氧状态下, 就由厌氧菌调节分解过程, 此时被还原的不再是溶解氧, 而是硝酸根、氧化锰、氧化铁、硫酸根或二氧化碳, 如表1中的方程2—6。

河口地区沉积物受陆源排放和高生产力的影响, 其有机质含量往往较高, 强烈进行的分解反应常常使这部分环境处在还原状态中, 影响底栖生物的生态组成, 在严重的情况下可以完全改变其生态学性质。

本文于1987年9月17日收到, 修改稿于1988年1月14日收到。

奥·伽利河是流入印第安河泻湖西侧的一条河,该泻湖位于美国佛罗里达州东海岸,南北长约200km,东西宽十几至几十公里,对该州的水生生态系具有重要的意义.本文介绍对奥·伽利河口沉积物间隙水的地球化学的研究结果.

## 一、方 法

### (一) 采样

采样地点在奥·伽利河口,距最近的泻湖与大西洋入口处约30km,水深2m(见图1).用50×50×40 cm 不锈钢箱式采样器采样沉积物,将直径7.6cm的聚丙烯塑料管插入沉积物中得到两个不受扰动的柱状样,长约35 cm.其中一个样的塑料管壁上已钻有小孔并用塑料胶片封住,供pH和Eh测定用.采样后塑料管两头用塑料盖套封.

### (二) 间隙水分离方法

用压滤法获得间隙水,压滤器用聚四氟乙烯制成,用氮气钢瓶提供压力.分离工作在有机玻璃制的调温式氮气保护罩内进行,罩内氧的浓度小于1 ppm.在压滤的同时水样经过0.45 μm 孔径的 Nuclepore 滤膜过滤,共得到13个间隙水样品.

### (三) 水样分析

间隙水经分离后,立即测定其硫离子、氨、硝酸根、亚硝酸根、磷酸根、硅酸根和碱度.剩余的水样置于4℃的暗处,在完成上述测定后测定其氯度和硫酸根,然后向剩余水样中加入100 μl 重蒸浓硝酸酸化以测定锰.在压滤间隙水的同时测定第2个柱状样的pH和Eh及其表、底层的温度.硫离子用亚甲基蓝法测定<sup>[2]</sup>,但用电位法标定;氨用次溴酸钠法<sup>[3]</sup>;硅酸根用硅钼蓝法<sup>[4]</sup>;硝酸根、亚硝酸根、磷酸根用美国标准法<sup>[5]</sup>;硫酸根用浊度法<sup>[5]</sup>;碱度用pH法,但盐酸用硼砂标定;锰用无火焰原子吸收分光光度法.分析精度为S<sup>2-</sup>——5%, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>——2%, Alk——3%, Si(OH)<sub>4</sub>——3%, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>——1%, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>——2%, Cl<sub>‰</sub>——10%, Mn——1%.

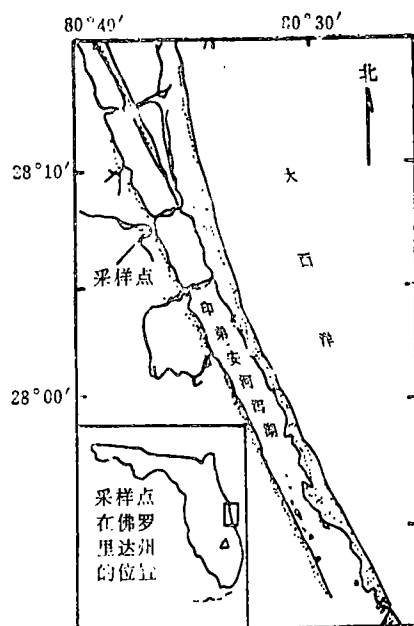


图1 采样点位置示意图

## 二、结果和讨论

采得的沉积物样品颗粒微细,呈黑色,可闻到强烈的硫化氢刺激味,没有发现掘穴动

物；间隙水呈浅黄色，说明含有多量可溶性有机质。

间隙水的氯度由表层的10.7‰几乎呈线性地降至底部的3.5‰(见图2)，采样点附近泻湖水的氯度为6—11‰。间隙水氯度随深度线性下降的现象，说明有地下水渗入到沉积物中，而且地下水水位较低，这种现象与Matisoff等对切萨皮克湾沉积物的研究结果是类似的。他们发现沉积物采样点的水层较浅时，间隙水的氯度可由表层的6—10.5‰降至20 cm深处的2‰，他们认为表层间隙水的氯度变化是由淡水输入的季节性变化引起，而其随深度的变化则是淡水、地下水渗入所致。氯度的这种变化说明，河口水与淡水在沉积物中进行保守性混合，还意味着地下水影响到泻湖水的盐度。

间隙水 pH 的变化不大，平均值为  $7.10 \pm 0.06$ ，与 Nissenbaum<sup>[7]</sup> 的计算结果一致。

氧化还原电位 Eh 均为负值，由 4 cm 处的 -1 mV 下降至 33.5 cm 处的 -131 mV，在 7—12 cm 处下降迅速(见图3)。虽然天然水尤其是充氧海水的氧化还原电位较不稳定，其理论解释也较困难，但是还原反应所进行的顺序仍然可以从氧化还原电位的变化范围进行预测和推断<sup>[8]</sup>。当 Eh 小于  $\pm 250$  mV 时，氧开始消失，Eh 更低时，硝酸根和氧化锰开始被还原(表1中方程2和3)，在 100 mV 以下时，氧化铁被还原，在更低的 Eh 时，硫酸根开始被还原。Matisoff 等<sup>[9]</sup> 发现，切萨皮克湾沉积物间隙水的 Eh 与本文的相似，并且硫酸根还原过程发生在 0—100 mV 的急剧变化阶段。

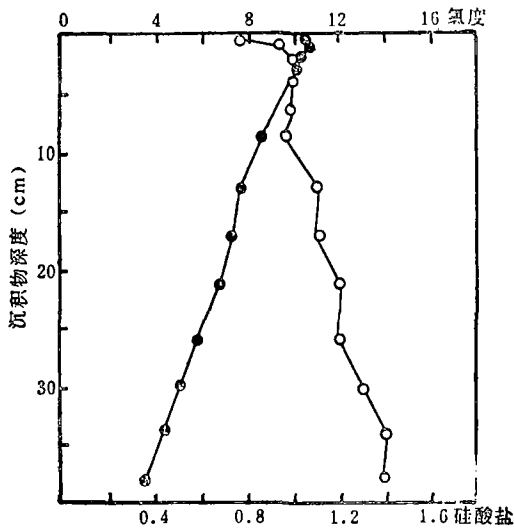


图2 氯度(空心点)和硅酸盐(实心点)随深度的变化  
(单位分别为g/kg和mmol/l)

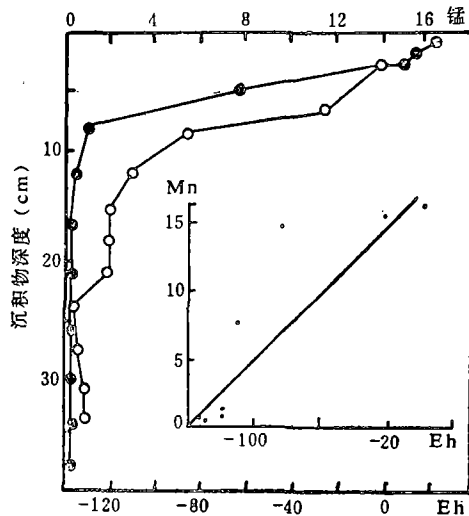


图3 锰离子浓度(实心点)和氧化还原电位(空心点)随深度的变化  
(单位分别为 $\mu\text{mol/l}$ 和mV)

硝酸根和亚硝酸根浓度在检出限以下( $0.2 \mu\text{mol/l}$ )，这说明细菌催化的有机质分解反应是在缺氧或无氧条件下进行的，从沉积物表层开始，分解反应已不是表1中的方程1，而是方程3或4，这是由于奥·伽利河口有大量有机质输入，而河口水体的运动又弱所致。

在缺氧或还原状态下,氮以氮气或氨的形式得到再生.在本研究中,氨的浓度很高,从表层的1.1 mmol/l 增至39 cm 处的5.3 mmol/l, 平均为 $4.1 \pm 1.7$  mmol/l; 在上部12 cm 内,其变化率最大(见图4). 在10 cm 附近,硫酸根已全部还原,氨的增加速率大大降低.氨的浓度虽高,但与其他研究者对高度还原性沉积物的研究结果是一致的(表2).

碱度随有机质的分解而增加,由表层的7.8 meq/l 增至12—14 cm 处的 23 meq/l, 平均为 $20 \pm 6$  meq/l (图4), 约为大洋海水碱度的7倍, 与其他地区的间隙水相当.

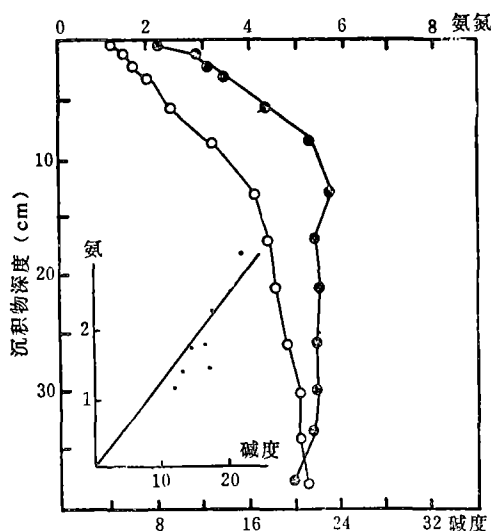


图4 氨氮(空心点)和碱度(实心点)随深度的变化  
(单位分别为mmol/l和meq/l)

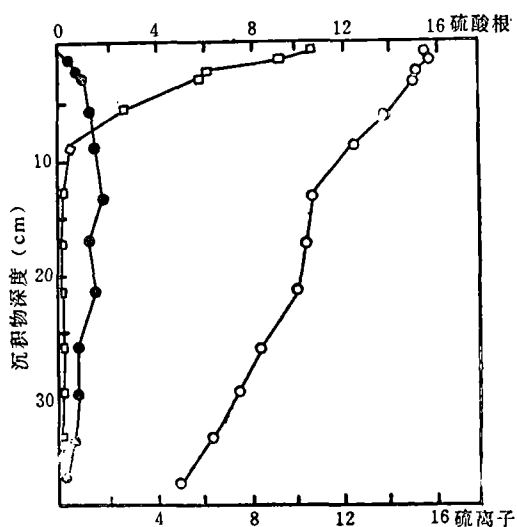


图5 硫酸根(方形点)和硫离子(实心点)随深度的变化  
(实心点为理论硫酸根曲线, 单位为mmol/l)

表2 海水和几种沉积物间隙水中某些成分的浓度

成 分	海 水	间 隙 水		
		印第安河泻湖	切萨皮克湾	长岛海峡
磷酸根(mmol/l)	0.002	$0.8 \pm 0.1$	0.1—0.8	0.01—0.3
氨(mmol/l)	0.005	$4.1 \pm 1.7$	1—6	0.1—2.7
硅酸根(mmol/l)	0.1	$1.2 \pm 0.2$	0.5—0.9	—
碱度(meq/l)	2.44	$20 \pm 6$	5—40	4—45
锰( $\mu$ mol/l)	0.01	$2.4 \pm 8.1$	400—900	10—300

氨与碱度在上部9 cm 内成线性关系( $r=0.98$ , 斜率为6.1), 说明在沉积物的这一部分, 氨和碱度受相同的有机质分解过程控制; 在13 cm 以下, 碱度不再增加, 但氨的浓度继续增加, 说明有机质分解仍在进行, 而分解机制已变, 最可能的是生成甲烷, 但在本

研究中没有测定甲烷, 故对此不能确定。

有机质分解的同时还使磷酸根得到再生, 其浓度范围为0.66—0.97 mmol/l, 平均为 $0.79 \pm 0.12$  mmol/l, 10—100倍于河口水的浓度, 与强还原性河口沉积物的一致(见表2)。控制间隙水磷酸盐浓度的机理比氮化合物更复杂, 因为它还涉及到磷酸盐矿物的溶解和沉淀。

硅酸盐浓度由于生物碎屑和硅酸盐矿物的溶解而增加, 它还受温度、pH、沉积物组成和粒径的影响。在本研究中, 其值在上部2 cm内迅速增加, 然后较缓慢地增加至底部的1.4 mmol/l(图2), 平均为 $1.2 \pm 0.2$  mmol/l, 比河水高得多, 也比其他一些河口间隙水略高(表2), 但仍低于无定形溶解性二氧化硅的溶解度2 mmol/l。

间隙水硫酸盐浓度的降低是河口沉积物还原状态的极好指示剂, 在硫酸根还原过程中生成有毒的硫化氢。这里, 硫酸根浓度从表层的10.4 mmol/l降至9 cm处的近似为零(图5), 即使在沉积物的最上部, 硫酸根浓度也比由氯度计算的值低得多, 图5还给出了硫酸根的理论曲线。

硫离子浓度由未检出增至13 cm处的1.7 mmol/l, 不过, 生成的硫离子是高度活泼的, 仅从硫离子浓度无法说明硫酸根的还原程度。在沉积物中硫离子既可以以硫化氢形式扩散, 也可以与金属离子生成矿物质而沉淀, 尤其是硫化锰和硫化铁, 所以被还原的硫酸根的摩尔数比测得的硫离子摩尔数要高。从图5来看, 硫离子在沉淀物中向下扩散, 或者地下水中的硫离子输入到沉积物中, 因为硫离子存在的位置延续到硫酸根消失的位置以下约30 cm。

在水中, 锰、铁等金属以氧化物或水合氧化物的形式作为胶体或颗粒物的表面涂层存在<sup>[8]</sup>。在还原状态下, 这些金属转化成氧化态较低的形式, 而更易溶于水, 锰在有机质含量较高的还原性环境中, 特别容易被还原和溶解。在所研究的间隙水中, 氧和硝酸根在沉积物表层即已耗尽, 氧化锰一开始就用作供氧剂来分解有机质, 在表层9.5 cm处出现锰的最大值, 达到 $16 \mu\text{mol/l}$ , 并迅速随深度而降低, 在6—7 cm处降至 $1 \mu\text{mol/l}$ , 在6 cm以下, 浓度基本保持不变, 只有 $0.2—0.5 \mu\text{mol/l}$ 。锰的这些值比其在海水中的浓度高得多, 但与其他一些沉积物间隙水相比要低得多(表2), 其原因是在间隙水中还有其他化学反应在影响和控制着锰的存在形式和浓度, 例如生成锰的氧化物或其他锰矿物质。

为了了解控制间隙水中锰离子浓度的因素, 计算了硫化锰和磷酸锰的饱和度指数SI, 另外还估算了碳酸锰的SI值范围。

$$SI = \log(TAP/K_{sp})$$

式中, IAP为计算的离子活度积,  $K_{sp}$ 为该离子的某化合物的溶度积。当SI为负值时, 间隙水中的离子是不饱和的, 当SI为正值时, 该离子是过饱和的。MnS、 $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$ 和 $\text{MnCO}_3$ 的溶度积各为 $10^{-17.8}$ 、 $10^{-36.46}$ 、 $10^{-10.4}$ ; 离子活度系数为: 磷酸根 $(2.55—30.6) \times 10^{-5}$ , 硫离子0.11—0.29, 锰离子0.29—0.4, 碳酸根为 $10^{-2}$ 数量级。图6为硫化锰和磷酸锰的饱和度指数曲线, 可以看出, 磷酸锰饱和度指数是负值, 小于-2, 而碳酸锰的SI估计值小于-1, 它们不可能生成沉淀; 而硫化锰的饱和度指数在沉积物上部2—8 cm之间, 为-0.2—0.5, 说明它在间隙水中由稍不饱和转为过饱和状态,

硫离子沉淀越高，饱和程度也越高，硫化锰的沉淀越强烈，所以锰离子的浓度由硫离子控制，与Suess<sup>[9]</sup>和Aller<sup>[10]</sup>的工作很一致。

高浓度硫离子的存在导致金属硫化物的沉淀，从而降低和限制了溶解态金属离子的浓度，锰是这样，镉、铜和汞也是这样，这已经由Elderfield<sup>[11]</sup>等对纳拉甘西特湾的研究得到证实，也就是说，从高有机质含量沉积物中释放出重金属的可能性较小，从而使这类沉积物成为很好的重金属积聚地，这对研究污染物在环境中的迁移变化具有重要意义，也是了解有害重金属在环境中的容量所不可少的。

### 三、结 语

奥·伽利河口沉积物由于河水输入大量有机质和河口水所处水域与大西洋交换不良而处于溶解氧、硝酸根被耗尽的状态，在缺氧至无氧的有机质分解过程中，沉积物有机质含有大量再生形成的氨氮、磷酸根和硅酸根。由于只有硫酸根和锰、铁氧化物供应有机质分解需要的氧，间隙水中的硫酸根被大量消耗，并生成高浓度硫离子；在硫离子的控制下，溶解在间隙水中的锰离子浓度由于生成硫化物而被大大地抑制。

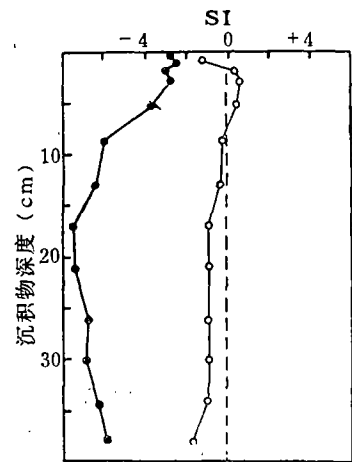


图6 硫化锰(空心点)和磷酸锰(实心点)的饱和度指数SI

- [1] Froelich, P.N. *et al.*, Early oxidation of organic matter in pelagic sediments of the eastern equatorial atlantic; anoxic diagenesis, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43(1979), 7, 1075—1090.
- [2] Fonselius, S.H., Determination of hydrogen sulfide, in: Grasshoff, K. (ed.), *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 1976, 71—78.
- [3] 郭水火、顾德宇, 次溴酸钠法测定海水中的氨氮, 台湾海峡, 2 (1983), 1, 37—41.
- [4] Koroleff, F., Determination of silicon, and determination of ammonia, in: Grasshoff, K. (ed.), *Methods of Seawater Analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, 1979, 145—181.
- [5] Rand, M., *Standard Methods for Water and wastewater analysis*, Am. Public Health Assoc., Washington, 1975, 397—420.
- [6] Matisoff, G., *et al.*, Spatial and temporal variations in the interstitial water chemistry of Chesapeake Bay sediments, in: Church, T.M. (ed.), *Marine Chemistry in the Coastal Environment*, Am. Chem. Soc., Washington, D.D., 1975, 343—394.
- [7] Nissenbaum, A., *et al.*, Early diagenesis in a reducing fjord, saanich inlet, british columbia—I, Chemical and isotopic changes in major components of interstitial water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36 (1972), 9, 1007—1027.
- [8] Stumm, W. and J.J. Morgan., *Aquatic Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New York, 1981, 418—495.
- [9] Suess, E., Mineral phases formed in anoxic sediments by microbial decomposition of organic matter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 43 (1979), 3, 339—352.
- [10] Aller, R.C., Diagenetic process near the sediment-water interface of Long Island Sound II, Fe and Mn, in: Saltzman, B. (ed.), *Advances in Geophysics*, Vol. 22, Academic Press, New York, 1980, 351—415.
- [11] Elderfield, H., *et al.*, Chemical diagenesis in Narragansett Bay sediments, *Am. J. Sci.*, 281 (1981), 9, 1021—1055.