

文章编号:1673-5005(2007)06-0027-07

胶州湾李村河口区沉积物酸可挥发硫化物的环境响应

于雯泉^{1,2,3}, 钟少军¹, 蒲晓强⁴, 刘飞⁵, 徐丽君¹

(1. 中国科学院海洋研究所, 山东青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100039; 3. 中国石油大学地球资源与信息学院, 山东东营 257061; 4. 广东海洋大学工程学院, 广东湛江 524088; 5. 中国国家海洋局北海分局, 山东青岛 266033)

摘要:酸可挥发硫化物(AVS)是沉积物中的单硫化二价金属部分,是研究碳循环与硫循环的重要介质。从AVS的控制因素入手,对青岛市胶州湾李村河口区4个沉积柱状样中的AVS和有机质与活性铁含量进行了科学检测,探讨了其环境响应特征。结果表明,该区沉积物中的AVS含量较高(198.41 $\mu\text{mol/g}$),与一些热带港湾的富硫酸盐含量接近,这与该区的高有机质、高沉积速率和高活性铁含量相关。沉积环境是控制AVS含量的内因,不同的沉积环境能够导致AVS生成的制约因素发生变化,近河口区的AVS生成受到活性铁含量的制约,而远离河口区则受到有机质含量的制约,其制约能力从高到低的排列顺序为有机质含量与来源、活性铁含量、氧化还原电位、沉积速率、硫酸盐含量。另外,由于近河口处的高AVS含量及活性铁的控制,导致AVS成为重金属的主要附存方式,这将为重金属的再循环(毒性)研究提供重要的参考依据。

关键词:胶州湾;三角洲;酸可挥发硫化物;有机碳;活性铁;控制因素

中图分类号:P 736.4

文献标识码:A

Environmental response of acid volatile sulfide in sediments of Licun estuary in Jiaozhou Bay

YU Wen-quan^{1,2,3}, ZHONG Shao-jun¹, PU Xiao-qiang⁴, LIU Fei⁵, XU Li-jun¹

(1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, Shandong Province, China;

2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China;

3. Faculty of Geo-Resource and Information in China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong Province, China;

4. Engineering College in Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, Guangdong Province, China;

5. North China Sea Branch of the State Oceanic Administration, Qingdao 266033, Shandong Province, China)

Abstract: The acid volatile sulfide (AVS) is the fraction of monosulfuring divalent metal. It is important medium for carbon cycle and sulfur cycle. By reseaching AVS controlling factors, the AVS, organic matter and reactive Fe contents of four sediment cores collected from the Licun estuary of the Jiaozhou Bay near Qingdao, China, were examined, and the environmental response of AVS was discussed. The results show that the AVS content of 198.41 $\mu\text{mol/g}$ is relatively high and approaches that of some tropic rich sulfate bays, which relates to the high organic matter, rate of deposition and reactive Fe content. The sedimental environment was the inherence causation of the AVS content. AVS near the estuary was restrained by reactive Fe content, but that faraway the estuary was restrained by organic content. And the controlling factors in descending order of constraint capability are organic content and source, reactive Fe content, E_h , sedimentation rate, sulfate content. The high content of AVS and the control of reactive Fe make the reactive faction of heavy metals adhere to AVS near the estuary. This can provide an important basis for the recirculation study of heavy metals.

Key words: Jiaozhou Bay; delta; acid volatile sulfide(AVS); organic carbon; reactive Fe; controlling factor

收稿日期:2007-05-08

基金项目:国家自然科学基金项目(40376038);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-219)

作者简介:于雯泉(1977-),男(汉族),山东莱州人,博士,现从事油气地质、海洋地球化学、沉积学等的博士后研究。

在三角洲和陆架区等近海区域,由河流所带来的大量有机质导致其沉积物中的有机质含量增加,硫酸盐还原反应的相对重要性也随之增加^[1-2]。在缺氧沉积物中,硫酸盐还原作用是有机碳矿化的主要途径之一,所消耗的有机碳占有有机碳氧化总量的 50% 以上^[3-5],因此其对碳循环的影响是显而易见的。硫酸盐还原作用对有机碳氧化并产生硫化物可视为沉积物中硫循环的开始。在硫循环过程中,硫酸盐还原所生成的硫化氢可向上扩散到水柱或沉积物的氧化带内,然后被氧化^[6],生成硫酸盐以及中间价态的硫类^[3,7,8];也可以与碎屑矿物或矿物表层化学还原生成的二价铁反应,以单硫化铁的形式沉淀,或进一步反应完成黄铁矿形成的过程^[9-10]。硫酸盐还原作用所生成的硫化物通常被划分为酸可挥发硫化物(acid volatile sulfide, AVS)和黄铁矿硫化物。AVS 一般多存在于现代沉积物中,是硫酸盐中的硫向黄铁矿硫转化的不稳定中间产物。AVS 在控制重金属在沉积物-间隙水的分配、重金属生物毒性效应和制定沉积物质量基准等方面都起着重要作用^[11]。因此,准确地分离和测定缺氧沉积物中不同的还原态无机硫组分并探讨影响其生成的因素对于硫循环和碳循环在地质学和生态学上的研究是十分重要的。笔者对青岛市胶州湾李村河口区的 4 个沉积柱样中的 AVS、有机质和铁的活性部分进行检测,研究 AVS 在海陆交互作用最显著的港湾内河口三角洲中的环境响应。

1 材料与方法

1.1 沉积物的采集与保存

沉积物样品于 2003 年 9 月在胶州湾李村河口区用柱状塑料管直接在海底底质上采样取得。采样后马上转移到实验室,按 2 cm 间距分割,分别装入干净的 Zip-Lock 塑料袋中密封,并置于冰柜中冰冻保存。采样站位位置与柱样情况见表 1。

表 1 采样站位柱状样参数

编号	站号	北纬 (N)	东经 (E)	水深 h/m	柱长 L/cm
1	JZB2	36°09.465'	120°20.846'	6	50
2	JZB4	36°09.343'	120°20.484'	3.8	34
3	JZB5	36°09.101'	120°20.433'	3.8	19
4	JZB6	36°08.891'	120°20.337'	5	30

1.2 样品处理和测试分析方法

1.2.1 酸可挥发硫化物的检测

酸可挥发硫化物(AVS)运用冷扩散法^[12-13]进行检测(图 1)。称取约 10 g 湿样品放入 250 mL 的

反应瓶中,加入 2 mL 的 1 mol 抗坏血酸,再放入一个盛有 15 mL 3% 醋酸锌溶液的塑料小瓶(做捕集器);通 30 s 的氮气后向反应瓶中加入 15 mL 6 mol 的 HCl,密封反应 18 h;对反应后塑料小瓶(捕集器)中液体进行碘量法滴定,得到 AVS 数据。

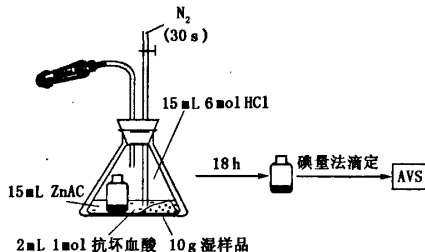


图 1 AVS 检测方法示意图

1.2.2 有机碳(氮)的检测

沉积物样品中的有机碳(氮)采用目前国际通用方法进行检测^[14-16]。将样品真空冻干后用玛瑙研钵研磨成粉末,将约 0.2 g 的干燥样品放入事先称重的玻璃瓶中,加入 2 mL 1 mol 的 HCl 反应 18 h,以去除无机碳酸盐;将样品放入真空冻干机中进行冻干处理,研磨后用 Thermo 公司的 Flash EA 1112 型 CHN 元素分析仪进行测定。

在总有机碳含量 TOC 的计算过程中,由于酸的加入与无机碳酸盐的去除将导致样品质量发生变化,须对其进行质量校正^[17-18]:

$$TOC = w(C) W_r / W_i$$

式中, W_r 为酸化后的沉积物总干重; W_i 为酸化前的沉积物总干重; $w(C)$ 为元素分析仪所测碳含量。

1.2.3 活性铁的检测

活性铁的检测采用三步逐级提取法^[19]:对沉积物用 1 mol HCl 进行处理,将其中的活性金属组分溶出,然后加入 HF 将硅酸盐组分中的金属溶出,最后加入浓硝酸氧化溶解沉积物中的黄铁矿,得到黄铁矿化组分的金属。上述实验所得溶液中金属含量的检测均采用中国海洋大学元素与同位素分析实验室的 ICP-AES(PerkinElmer Optima 4000 DV 型)进行测定。在本文中主要讨论铁的活性部分。

1.2.4 沉积物粒度的检测

本文中所用的粒度数据为法国产 Cilas 940L 型激光粒度仪测定的结果。

2 结果分析

通过上述试验,共测定了 4 个沉积柱样的粒度、有机碳(氮)、AVS 和铁的活性部分,各数据如图 2

所示。

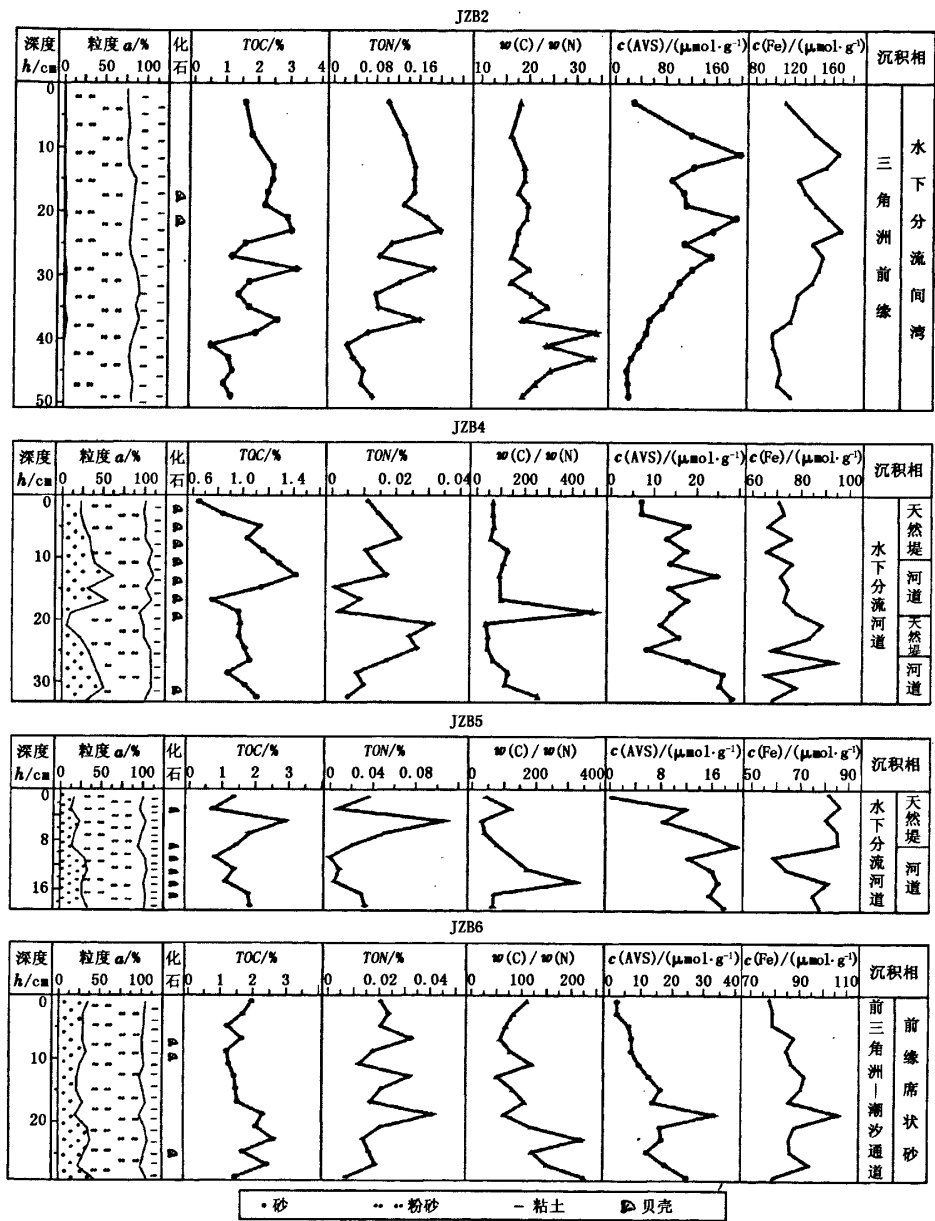


图2 沉积柱样的综合测试结果

2.1 柱样沉积特征

李村河是青岛城区最大的水系,在胶州湾东岸入海,河道上游常年干涸,中下游成为市区的工业和生活污水排放沟。其河流比降大(7.13%),年平均含沙量高(2.76 kg/m³),河流搬运的泥沙主要沉积在李村河口3.14 km²的三角洲内^[20]。由于李村河径流量低(0.34 m³/s),并贴近沧口水道,因此,河口

附近受潮汐水动力影响很大,只有在入海口处才主要受河水动力控制(图3)。

(1) JZB2 柱样粒度分析发现其成分与其他3个站位明显不同,整个柱样以粉砂为主,约占60%~70%,粘土含量约占30%~40%,为泥质粉砂,颜色为黑色,贝壳很少。因此,JZB2 站位虽然靠近河口,却是处于水动力不强的水下分流间湾沉积。

(2) JZB4 柱样粒度较粗,砂含量较高(20% ~ 50%),在其中可以看到两个由下向上变细的正韵律,颜色以灰黑色为主,局部较浅,存在大量的贝壳,处于水下分流河道沉积。

(3) JZB5 柱样砂含量为20% ~ 30%,也具有两个沉积正韵律,颜色以灰黑色为主,存在大量贝壳,也处于水下分流河道沉积,因其离河口比 JZB4 站位稍远,故粒度比 JZB4 站位的细,水动力条件也较弱。

(4) JZB6 柱样以粉砂为主,约占 50% ~ 60%,砂含量为 15% ~ 25%,沉积韵律不明显,颜色以黑色为主,存在少量贝壳。该站位在 4 个站位中离河口最远,距沧口水道最近,属前三角洲亚相,不过因受潮汐影响较大,沉积物粒度比 JZB2 站位的粗。

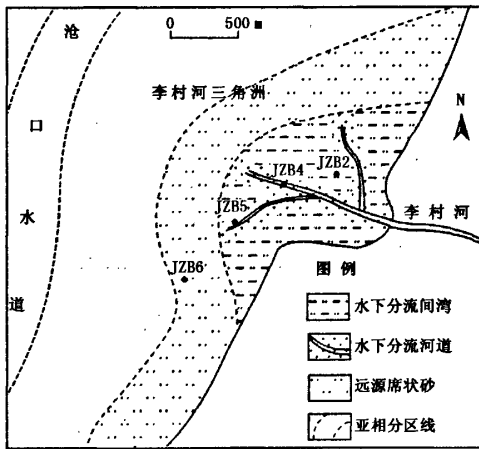


图3 各柱样沉积相位置

2.2 沉积有机质的分布与特征

由图2可以看出:

(1) JZB2 柱样有机碳含量最高,平均达 1.87%,这是由于李村河向胶州湾中输入大量的有机污染物所造成的,且有机氮(有机氮是指样品通过酸化干燥后所测得的有机质中氮的含量)含量高,碳氮比最低,其有机质来源主要是陆源。

(2) JZB4 柱样有机碳含量最低,平均为 1.03%,具有两个韵律,与沉积韵律相吻合,碳氮比多大于 50。该站位有机碳含量与粗粒度一致,这与正常环境下细粒沉积物含有机质较多是相反的,主要与特殊的物源环境有关。由于李村河所携带的污染物中有较多的有机质,河水流速较慢,且受胶州湾潮汐的影响,河水携带的有机质主要沉积在河道中,致使三角洲前缘的分流河道中有机质含量高,水下天然堤部位含量低。碳氮比变化趋势与有机碳的局部一致,但与有机氮的几乎完全相反,尤其是在第二

韵律上部表现出极高的峰值,这表明该站位还受到海源有机质的影响,而且天然堤相带主要沉积海源有机质。

(3) JZB5 柱样有机碳含量平均为 1.516%,碳氮比也较高,其有机碳含量也与粒度有对应关系,与 JZB4 站位的情况相似,但 JZB5 站位更加远离河口,受胶州湾潮汐的影响更显著。当处于水下分流河道时,沉积有机质受陆源和海源共同影响,其中以陆源为主,而处于水下天然堤相带时则基本受海源控制。

(4) JZB6 柱样有机碳含量平均达 1.74%,且全段该值变化不大,碳氮比值最高,其变化趋势与有机碳和有机氮的趋势几乎完全相反。该站位离河口距离相对最远,处于前三角洲前缘席状砂体上,受潮汐影响较大,沉积有机质主要来源于海洋,陆源有机质较少。

在 4 个柱样中, JZB2 的有机碳含量最高,较细的粒度、较弱的水动力以及高陆源输入都有利于有机碳的埋藏与保存。JZB4 和 JZB5 的有机碳含量较低,粒度也较粗,且有机碳含量的变化与沉积韵律有良好的正相关性,这是由于陆源的有机碳在离河口稍远处主要沉积在水下分流河道中,故而含量高值与粒度较粗部分吻合。JZB6 的粒度较粗,起伏平缓,有机碳含量较高,该站位的有机碳应是受到陆源与海源的双重影响^[21]。有机碳氮比随着离河口距离的变远呈现增大趋势,说明沉积有机质中氮主要来源于陆源,这与李村河含有较高的含氮有机质是吻合的^[22-23]。

2.3 酸可挥发硫化物(AVS)的分布与特征

由图2可以看出:

(1) JZB2 柱样的 AVS 含量最高,平均达 92.45 $\mu\text{mol/g}$,具有较大的起伏变化,表现出“低—高一低”的变化趋势。主要是由于沉积物中 AVS 的产生受硫酸盐还原菌调控,表层的沉积物具有较高的氧化性,硫酸盐还原菌活性不强,而导致 AVS 含量较低;随着沉积物还原性质增强,AVS 含量也逐渐增大;由于硫酸盐还原菌主要活跃在沉积物表层,随着深度的进一步增加,其活性会变弱,而且由于埋藏时间的增加,AVS 向 FeS_2 转化增多,从而导致 $c(\text{AVS})$ 值下降。

(2) JZB4 柱样 $c(\text{AVS})$ 平均值为 16.5 $\mu\text{mol/g}$,在其中可以看出两个韵律,并与沉积韵律以及有机碳含量韵律吻合,这说明 AVS 与有机碳有着较强的正相关性。

(3) JZB5 柱样 $c(\text{AVS})$ 平均值为 13.4 $\mu\text{mol/g}$,其总体趋势是由上到下逐渐增大。值得注意的是,

在 9 cm 处的最高值对应着粘土含量的最高值,其变化也与粘土含量有较好的正相关性。

(4)JZB6 柱样 AVS 含量变化起伏较大,平均值为 13.3 μmol/g,在 19 cm 处有异常高值,为 33.25 μmol/g,该峰对应着一个较高的有机碳含量峰和最高的总有机氮含量峰,表明在该层位有大量陆源有机质的存在(陆源含氮有机质更易被硫酸盐还原菌所利用)。

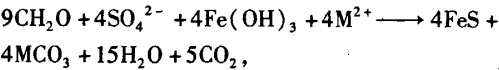
胶州湾李村河口区域的 $c(\text{AVS})$ 值为 0.43 ~ 198.41 μmol/g,平均为 41.37 μmol/g,远高于胶州湾养殖海区 AVS 含量的平均值(11.41 μmol/g)。对比其他港湾与河口区(表 2),胶州湾李村河口区的 AVS 含量与富硫酸盐沉积的热带港湾地区接近,而高于同纬度地区,这主要是因为该区有机质丰富,沉积速率快,活性铁含量高,且陆源有机质含氮高。

表 2 其他港湾与河口 AVS 含量的对比

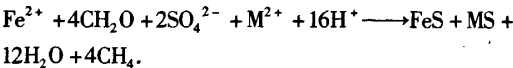
港湾与河口	$c(\text{AVS})/(\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1})$
胶州湾李村河口区	0.43 ~ 198.41
胶州湾养殖海区	11.41
美国 Great Marsh	500
美国 St. Andrew 湾	40 ~ 252
葡萄牙 Tagus 河口	225
巴西 Guanabara 湾	245
东湖	25
锦州湾	3.02 ~ 126
莱州湾	1.57
荷兰 Meuse River	52.5

3 讨论

沉积物中 AVS 的产生主要受硫酸盐还原菌的调控(图 4),而硫酸盐还原菌在较低的氧化还原条件下($E_h < -100 \text{ mV}$)活性较高^[24]。众多有关水体沉积物中硫循环的研究结果表明,在低氧化还原电位条件下,沉积物中有机质、硫酸盐、氧化铁和二价金属离子在硫酸盐还原细菌的参与下可发生以下反应(M^{2+} 代表二价金属离子):

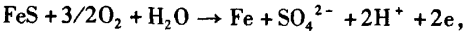


或



在自然条件下,生成的单硫铁由于其热动力不稳定性可再结晶生成 FeS_2 , FeS_2 是沉积物中硫的主要存在形式,但 FeS 向 FeS_2 转变是一个缓慢的过程^[8,25-26],因此沉积物中才有较多的 FeS 存在。当沉积物受生物因素干扰或周期性干燥时,导致溶解

氧含量增加,氧化还原电位升高,会使沉积物中硫化物氧化, H_2S 和 FeS 的氧化可由诸如 O_2 , NO_3^- , MnO_2 和 FeOOH 等氧化剂来完成,并发生下列反应:



或

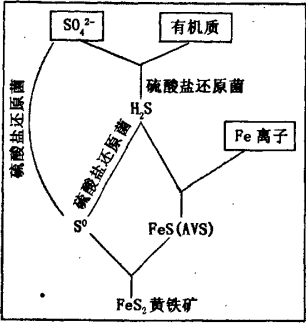
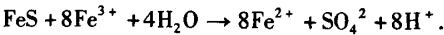


图 4 沉积物早期成岩作用示意图 (Berner, 1972)

由此可见,AVS 是沉积物硫循环过程中的一个过渡性产物,氧化还原电位是影响其含量的关键因素^[27-28]。除了硫化物形成所需物质的控制因素外,沉积速率等环境因素对硫化物的形成也具有重要影响。在氧化还原界面附近还原硫类遭受部分氧化所生成的单质硫,可以促进 AVS 向黄铁矿的转化;而快速的沉积物堆积速率则减少了还原硫类在界面附近停留的时间,不利于 AVS 向黄铁矿的转化。在这种情况下,有机质的快速埋藏将会刺激硫酸盐还原并形成 AVS^[26]。

因此,在一定的沉积环境中,控制沉积物中 AVS 含量的因素主要有氧化还原电位、有机质含量与来源、活性铁含量,硫酸盐含量、沉积速率等。

(1)硫酸盐不可能成为李村河口区 AVS 形成的主控因素。因为海水中含有大量硫酸盐(典型值为 2.7 g/L),且本区沉积物埋藏浅,孔隙度高,孔隙水中的 SO_4^{2-} 被消耗后,底层海水中的 SO_4^{2-} 就会沿浓度梯度及时补充。各柱样孔隙水中 SO_4^{2-} 浓度的测试结果显示,除 JZB2 的 SO_4^{2-} 浓度较低外(约 4 ~ 7 mmol/L),其他站位的 SO_4^{2-} 浓度都大于 20 mmol/L,但都没有出现缺乏状况。

(2)沉积速率对本区 AVS 含量的影响不大。按河流输沙量估算,李村河口三角洲地区的平均沉积速率为 0.5 cm/a,三角洲顶部地带沉积速率在 1 cm/a 以上,而对于一个具有高有机质输入的河口三角洲来说,大于 0.5 cm/a 的沉积速率已足以让硫酸

盐还原反应顺利进行。

(3) AVS 对上层水体氧化还原状况较为敏感。河口区接受了大量陆源有机质的输入,有机质致使氧气、硝酸根、铁锰氧化物等氧化剂很快被消耗尽,硫酸盐还原反应得以在较浅的深度上发生。由于水体较浅,水动力较强,很容易使表层沉积物被再次悬浮,悬浮体中的有机质消耗底层水中的氧,使得沉积物中的氧化还原界面上移,硫酸盐还原反应发生的起始深度也随之上移。由于有机质和硫酸盐的供应十分充足,因此生成了大量的 H_2S 。由于活性铁的供应有限,因此 H_2S 不能被有限的活性铁全部固定,多余的 H_2S 向上覆水体扩散,可被水体中的氧和铁锰的氧化物所氧化,进一步加剧了水体中的缺氧状况,并增加了水体中的二价铁离子的含量。当河流的流量增加,或在波浪潮汐的作用下水体交换作用增强,使水体中的含氧量增加时,沉积物中的氧化还原界面就会下移,相应的硫酸盐还原菌最活跃的深度也下移,从而在较深处产生另一 AVS 的峰值。因此受复杂水动力的影响,河口沉积物中 AVS 含量波动剧烈,常出现多个 AVS 的峰值(如 JZB2 站位)。在海湾距离河口稍远处,河流的影响减弱,有机质的输入减少,AVS 变化趋于正常。底层水含氧量增加,且水动力条件比较稳定,沉积物-水界面处为较弱的还原环境。AVS 在 0~3 cm 内开始生成,说明硫酸盐还原在表层已开始。活性铁的含量足以将生成的 H_2S 全部捕获,有机质成为硫化物生成的控制因素。AVS 含量随深度增加而逐渐增加,反映了硫化物随着硫酸盐还原反应时间的增加而累积(如 JZB4, JZB5, JZB6 站位)。

(4) 各站位沉积物中活性铁的含量在 $58.9 \sim 169.3 \mu\text{mol/g}$ (图 2),数值变化较大,可以成为 AVS 形成的制约因素。观察沉积物中活性铁与 AVS 的相关性可以发现, JZB2 站位的活性铁与 AVS 显著正相关,而其他站位的活性铁与 AVS 相关性较差。JZB2 站位所在的位置距离河口较近,河水携带的有机质在河口区迅速沉淀下来,大量的有机质与 SO_4^{2-} 发生硫酸盐还原反应,生成了大

量的 H_2S , H_2S 与孔隙水中的 Fe^{2+} 反应生成 FeS 沉淀。虽然 JZB2 站位沉积物中活性铁的含量较高,但并不足以将生成的 H_2S 全部沉淀下来,由沉积物中强烈的 H_2S 气味可判断沉积物中含有大量过剩的 H_2S 。因此,活性铁的含量显然是这个近河口站位 AVS 的主控因素,而距离河口较远的站位,活性铁的含量大多是 AVS 含量的 5 倍(JZB2 站位活性铁的含量不超过 AVS 含量的 2 倍),不再是 AVS 形成的主控因素。

(5) 有机质含量与来源是影响 AVS 生成的最重要因素。这主要是因为有机质是硫酸盐还原反应的物质基础。在整个反应过程中,有机质是作为电子供应体存在的,因此,在硫酸盐供应充足、温度适宜的条件下,有机质的含量直接影响了该反应的速度与量。大量研究表明,不同的有机质化学活性不同,被硫酸盐还原菌的利用能力也不同,含氮量高的有机质相对不稳定,更易于被硫酸盐还原菌所利用。

李村河口区的碳氮比呈现出特殊性。在正常的海陆交互相沉积中,有机质中的氮主要来源于海相,陆源有机质中氮含量较低,通常认为海源的新鲜藻类有机碳与总氮比为 3~8,而来自于脉管类陆生高等植物有机碳与总氮比为 20,甚至更高^[29]。虽然本文中的氮为沉积物样品酸化后所测的有机氮,但有机碳氮比也同样反映了有机质的物源。对比各站位碳氮比的数值与其所处相带,发现胶州湾李村河口区的有机碳氮比并不符合上述规律,随着与河口距离的变远,碳氮比呈现明显增高趋势,说明来自陆源的有机质含氮量远大于海源的。据青岛环保局监测,李村河水质中有 7 项污染物超标,主要是悬浮物、化学需氧量、生化需氧量、溶解氧、挥发酚、氨氮和石油类,5 a 总超标率在 80% 以上,氨氮类有机质明显偏高。李村河口区的有机碳氮比与正常的海陆交互相沉积物中的碳氮比规律是相反的。在本区,有机碳氮比越高,说明其海源有机质越多;有机碳氮比越低,说明其陆源有机质越多。胶州湾李村河口区各站位的 AVS 环境响应列于表 3。

表 3 胶州湾李村河口区 AVS 环境响应

站位	沉积环境	氧化还原电位	有机质含量	有机质物源	活性铁含量	沉积速率	AVS 含量
JZB2	水下分流间湾	低	高	陆源为主	高	较低	高
JZB4	水下河道	较高	较低	陆源、海源	较低	高	较高
JZB5	水下河道	较低	较低	海源、陆源	较低	较高	较高
JZB6	前缘席状砂	较低	较高	海源为主	较高	较高	较低

另外,通过对比各柱样的活性铁与 AVS 含量可

以看出,在 JZB4, JZB5, JZB6 柱样中,铁的活性部分

与 AVS 基本上没有相关性,这说明 AVS 并不是铁的活性部分在沉积物中的主要附存方式。但是在 JZB2 柱样中则存在着截然不同的情况,该柱样活性铁含量最高,并且与 AVS 有着良好的正相关性,这说明 AVS 含量很高时($w(\text{AVS}) > 40 \mu\text{mol/g}$),可成为活性铁的主要附存形态。同样,其他的重金属元素,尤其是二价(变二价)金属元素的活性部分在沉积物中具有与铁相似的化学响应^[28],在高 AVS 含量时,AVS 也将成为它们的主要附存状态,而这将对重金属的毒性再循环研究具有重要意义。

4 结 论

(1)胶州湾李村河口区沉积物中的酸可挥发硫化物含量较高($198.41 \mu\text{mol/g}$),与一些热带港湾的富硫酸盐含量接近,这与高有机质、高沉积速率和高活性铁含量相关,而且具有远离河口其含量逐渐降低的趋势。

(2)当有机质含量较高、氧化还原电位较低、且有机质含氮较高时,AVS 更易生成,并能出现活性铁不足的现象,从而导致活性铁含量成为制约 AVS 生成的主要因素。在有机质含量较低、氧化还原电位较高、且有机质含氮较低时,有机质含量则为制约 AVS 生成的主要因素。

(3)沉积环境是控制 AVS 含量的内在原因,不同的沉积环境能够致使控制 AVS 生成的主要因素发生变化。

(4)制约胶州湾李村河口区沉积物中的酸可挥发硫化物含量的因素,从高到低的排列顺序为有机质含量与来源、活性铁含量、氧化还原电位、沉积速率、硫酸盐含量。

(5)由于近河口处的高 AVS 及活性铁的控制性,导致 AVS 成为重金属的主要附存方式,这将对重金属的再循环(毒性)研究提供重要的参考依据。

参考文献:

- [1] BERENER R A. Early diagenesis [M]. Princeton, New Jersey: Princeton University Press, 1980.
- [2] 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]. Mar Chem, 2001, 74(4): 261-278.
- [3] JORGENSEN B B. The sulfur cycle of freshwater sediments: role of thiosulfate [J]. Limnol Oceanogr, 1990, 35(6): 1329-1342.
- [4] JORGENSEN B B. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulfate reduction [J]. Nature, 1982, 296(15): 643-645.
- [5] CANFIELD D E. Organic matter oxidation in marine sediments [M]. Berlin: Springer Berlin, 1993: 333-363.
- [6] JORGENSEN B B. Bacterial sulfate reduction within reduced microinches of oxidized marine sediments [J]. Marine Biology, 1977, 41(5): 7-17.
- [7] CLINE J D, RICHARDS F A. Oxygenation of hydrogen sulfide in seawater at constant salinity, temperature, and pH, Environ [J]. Sci Technol, 1969, 3: 838-843.
- [8] CHEN K Y, MORRIS J C. Kinetics of oxidation of aqueous sulfide by O [J]. Am J Sci, 1972, 6: 529-537.
- [9] BERNER R A. Iron sulfides from aqueous solution at low temperatures and atmospheric pressure [J]. J Geol, 1964, 72(3): 293-306.
- [10] BERNER R A. Sedimentary pyrite formation [J]. American Journal of Science, 1970, 268(1): 1-23.
- [11] LASORSA B, CASAS A. A comparison of sample handling and analytical methods for determination of acid volatile sulfides in sediment [J]. Marine Chemistry, 1996, 52(3/4): 211-220.
- [12] HSIEH Y P, YANG C H. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments [J]. Limnol Oceanogr, 1989, 34(6): 1126-1130.
- [13] HSIEH Y P, SHIEH Y N. Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies [J]. Chem Geol, 1997, 137(3): 255-261.
- [14] TUNG J W T, TANNER P A. Instrumental determination of organic carbon in marine sediments [J]. Marine Chemistry, 2003, 80(2/3): 161-170.
- [15] KING P, KENNEDY K, NEWTON P P, et al. Analysis of total and organic carbon and total nitrogen in settling oceanic particles and a marine sediment: an interlaboratory comparison [J]. Marine Chemistry, 1998, 60(3/4): 203-210.
- [16] 于雯泉,钟少军.海洋沉积物有机碳分析方法中干燥预处理过程人为误差的发现及其意义[J].环境科学学报, 2007, 27(5): 23-29.
YU Wen-quan, ZHONG Shao-jun. Freeze-drying pretreatment improves organic carbon determinations of marine sediments [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2007, 27(5): 23-29.
- [17] HEDGES J I. Carbon and nitrogen determinations of carbonate-containing solids [J]. Limnological Oceanography, 1984, 29(5): 657-663.

(下转第 39 页)

- [10] 毕丽飞,李振春,王延光,等. 转换波处理中共转换点的定位[J]. 勘探地球物理进展,2005,28(5):353-356.
BI Li-fei, LI Zhen-chun, WANG Yan-guang, et al. Positioning of common converted point in the processing of converted-wave data[J]. Progress in Exploration Geophysics, 2005,28(5):353-356.
- [11] DAI H, LI X. Anisotropic migration and model building for 4-C seismic data: a case study from Alba[C]//Soc Expl Geophys 71st Ann Int Mtg, c2001:795-798.
(编辑 修荣荣)
-
- (上接第33页)
- [18] IPEREN V J, HELDER W A. Method for the determination of organic carbon in calcareous marine sediments [J]. Marine Geology, 1985,64(4):179-187.
- [19] MORSE J W, LUTHER G W. Chemical influences on trace metalsulfide interactions in anoxic sediments [J]. Geochemica et Cosmochemica Acta, 1999,62(19):3373-3378.
- [20] 刘福寿,王揆洋. 胶州湾沿岸河流及其地质作用 [J]. 海洋科学,1992(1):25-28.
LIU Fu-shou, WANG Kui-yang. The geologic function and rivers of the coast near the Jiaozhou Bay [J]. Marine Science, 1992(1):25-28.
- [21] 于雯泉. 胶州湾李村河口区沉积物有机碳、酸可挥发硫化物及重金属的环境响应[D]. 青岛:中国科学院海洋研究所,2006.
- [22] 李学刚,宋金明,李宁,等. 胶州湾沉积物中氮与磷的来源及其生物地球化学特征[J]. 海洋与湖沼,2005,36(6):562-571.
LI Xue-gang, SONG Jin-ming, LI Ning, et al. Source and biogeochemical characteristics of nitrogen and phosphorus in Jiaozhou Bay sediments [J]. Oceanology and Limnolgy Sinica, 2005,36(6):562-571.
- [23] 李广玉,叶思源,高宗军,等. 胶州湾底层水营养盐的分布特征及有机污染状况分析[J]. 世界地质,2005,24(2):194-199.
LI Guang-yu, YE Si-yuan, GAO Zong-jun, et al. Nutrient distributional characteristics and organic pollution analysis in bottom water in Jiaozhou Bay [J]. World Geology, 2005,24(2):194-199.
- [24] HOWARD D E, EVANS R D. Acid-volatile sulfide(AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: seasonal and spatial change in sediment AVS [J]. Environmental Toxicology and Chemistry, 1993,12(6):1051-1057.
- [25] JEROEN W M, JACK J M, PETER M J, et al. Sulfur and iron speciation in surface sediments along the north-western margin of the Black Sea[J]. Marine Chemistry, 2001,74(4):261-278.
- [26] MIDDELBURG J J. Organic carbon, sulphur, and iron in recent semi-euxinic sediments of Kau Bay, Indonesia [J]. Geochemica et Cosmochemica Acta, 1991,55(3):815-828.
- [27] MACKAY A P, MACKAY S. Spatial distribution of acid-volatile sulphide concentration and metal bioavailability in mangrove sediments from the Brisbane River, Australia [J]. Environmental Pollution, 1996,93(2):205-209.
- [28] 贾振邦,梁涛,林健枝,等. 酸可挥发硫对香港河流沉积物中重金属的毒性作用[J]. 北京大学学报:自然科学版,1998,34(2/3):379-385.
JIA Zhen-bang, LIANG Tao, LIN Jian-zhi, et al. The role of acid-volatile sulfide for Toxicity of heavy metals in sediment of rivers in Hong Kong [J]. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 1998,34(2/3):379-385.
- [29] MEYEM P A. Preservation of elemental and isotopic source identification of sedimentary organic matter [J]. Chemical Geology, 1994,144(3/4):289-302.
(编辑 刘艳荣)