

辽东湾海底沉积物 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值及其氧化还原作用的初步研究*

郭津年¹⁾ 李健博

(中国科学院海洋研究所)

1962年对辽东湾进行海洋调查时,在船上测定了沉积物表层和下层的380个样品以及7个柱状样品的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值。本文是对 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值及其沉积物氧化还原作用的初步研究。

一、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值的测定方法

许多研究者指出, Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值和铁的存在形式可有效地指示沉积物形成的氧化还原环境^[1-4]。同时指出, Fe^{3+} 与 Fe^{2+} 相等的介质为氧化还原环境的自然“零水平”^[1]。作者在研究辽东湾沉积物的氧化还原环境时,发现氧化还原分层的界面恰与 $Fe^{3+}/Fe^{2+}=1$ 的界面相重合,因此,以 $Fe^{3+}/Fe^{2+}=1$ 为氧化还原环境的自然“零水平”来区分氧化和还原环境,获得良好结果。

沉积物中的铁,大致可分为活性部分及非活性部分。前者参与沉积物的氧化还原作用,主要生成呈不同水化程度的氧化铁、铁的碳酸盐、硫化物、有机化合物以及其他可溶性盐和粘土矿物吸附的离子等。只有活性的 Fe^{3+}/Fe^{2+} 才能指示氧化还原环境。通常采用5%盐酸来提取活性铁^[5]。

为避免与空气接触以及由于环境的变化而改变原有的氧化还原状态,我们在船上分层取新鲜样品,每个样品约1立方厘米,并且用二氧化碳迅速隔绝空气立即进行测定全铁和亚铁。测定方法是,用5%盐酸煮沸5分钟,提取可溶部分,然后取两等分体积,分别用重铬酸钾进行滴定全铁和亚铁,以重铬酸钾消耗量求得 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值。测定过程中整个系统均充二氧化碳或氮气以隔绝空气。

二、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值与沉积物颜色的关系

铁的化合物是沉积物的主要着色剂之一,许多沉积物的颜色都以铁的氧化情况为转移,三价铁的氧化物为棕色,二价铁的硅酸盐(磷绿泥石、海绿石)为绿色,碳酸盐为灰色,而水陨硫铁 ($FeS \cdot nH_2O$) 则为黑色。因而也可以说,沉积物颜色的不同很大程度上取决于 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值,同时也取决于有机质的含量。

辽东湾沉积物的颜色与 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值的 关系,见图1。

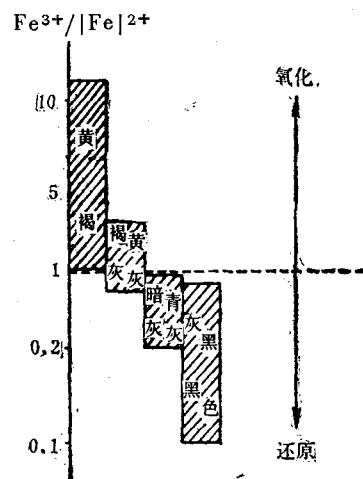


图1 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值与颜色的关系

黄褐色(包括褐黄、褐色)是氧化层沉积物的特征颜色, $Fe^{3+}/Fe^{2+}=1.11-11.00$,

* 本文蒙张文佑先生、张兆瑾先生审阅并提出宝贵意见,谨致谢忱。

1) 现在中国科学院物质结构研究所工作。

比值愈大颜色愈趋鲜褐色。此类沉积物的颜色相当于北极盆地、喀拉海、巴伦支海软泥的棕色 ($Fe^{3+}/Fe^{2+}=1.2-4.2$)^[2]。

黄灰、褐灰色代表弱氧化-弱还原环境, $Fe^{3+}/Fe^{2+}=0.51-2.61$, 相当于巴伦支海与莫托夫湾软泥的淡黄灰色 ($Fe^{3+}/Fe^{2+}=1.03, 1.41$)^[2]。

灰黑、青灰色是还原层和岩芯下部的特征颜色, 处于还原或强还原环境, $Fe^{3+}/Fe^{2+}=0.1-0.85$ 。此类沉积物均有腥臭味和 H_2S 味。有机质含量较多, 不仅大部分 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} , 同时也由于还原 SO_4^{2-} 而产生 H_2S 和水陨硫铁。有机质的分解和还原产物使沉积物的颜色变为暗色。此类沉积物的颜色相当于莫托夫湾、巴伦支海沉积物中的淡绿灰色 ($Fe^{3+}/Fe^{2+}=0.2-0.83$) 和带有黑色斑点的淡绿灰色、黑色 ($Fe^{3+}/Fe^{2+}=0-0.21$)^[2]。

由上述可知, 沉积物颜色的深浅与 Fe^{3+}/Fe^{2+} 的大小是一致的, Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值愈大颜色愈趋于褐色、棕色; 相反则愈趋于暗黑色。因此, 两者均可作为沉积物氧化还原环境的强度指标。总之, 颜色自褐→黑色, $Fe^{3+}/Fe^{2+} > 1 \rightarrow 0$, 环境自氧化→还原。

三、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值的区域分布和氧化还原分区

辽东湾表层沉积物 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值最高为8—11, 最低为0.67。等值线分布(图2)在辽东湾中部密集, 那里19个样品的平均比值为5.28, 是本区氧化最强的地区。除老铁山沿岸小于1外, 其他地区都大于1。若以 Fe^{3+}/Fe^{2+}

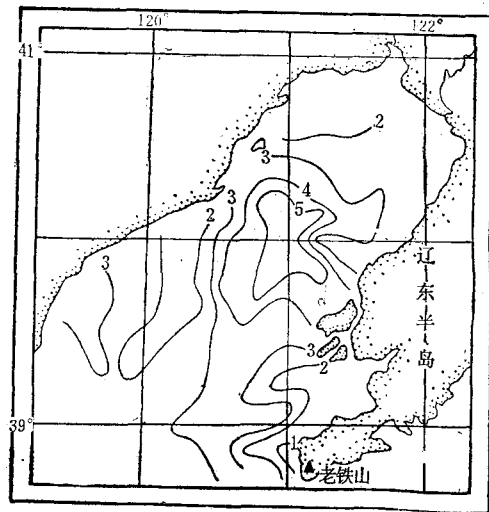


图2 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值等值线

表1 辽东湾表层沉积物氧化还原区的特征

特 征	氧化区 (I)	弱氧化区 (II)	还原区 (III)
Fe^{3+}/Fe^{2+}	> 3	1—3	< 1
氧化层厚度	4—9 cm	0.2—4 cm	0
氧化还原界面位置	沉积物中较深处	沉积物中较浅处	沉积物之上
有机质含量 (%)	< 1	1—1.5	0.5—1
颜 色	黄 褐	黄褐、褐灰、黄灰	灰 黑 色
沉 积 物 类 型	细砂、粉砂	粘土质软泥、粉砂质 粘土软泥、细粉砂	中 砂
H_2S 味	无	弱	强 (砾石、贝壳表面 有黑色水陨硫铁膜)
水 深 (m)	10—30	10—30 局部50—70	50—70

= 1 为氧化还原环境的自然“零水平”，那么除个别地区外，辽东湾海底沉积物表层都处于氧化或弱氧化环境。

根据比值的大小、氧化层的厚度（图3）及氧化界面的位置，并参考有机质含量、沉积物类型等，可将辽东湾表层沉积物分为氧化区（I）（ $Fe^{3+}/Fe^{2+} > 3$ ）、弱氧化区（II）

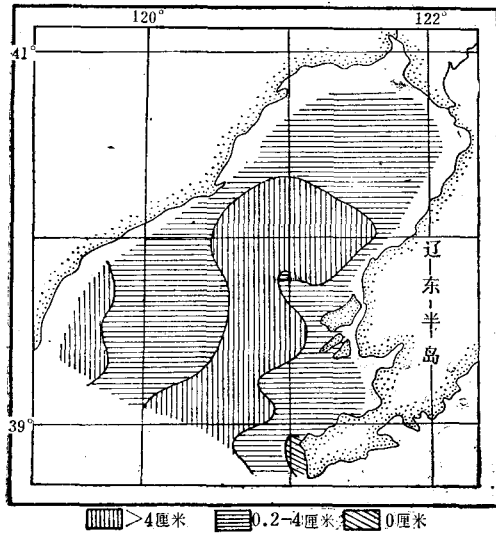


图3 氧化层厚度

（ $Fe^{3+}/Fe^{2+} = 1 - 3$ ）、还原区（III）（ $Fe^{3+}/Fe^{2+} < 1$ ）等区域（图4），其特征见表1。

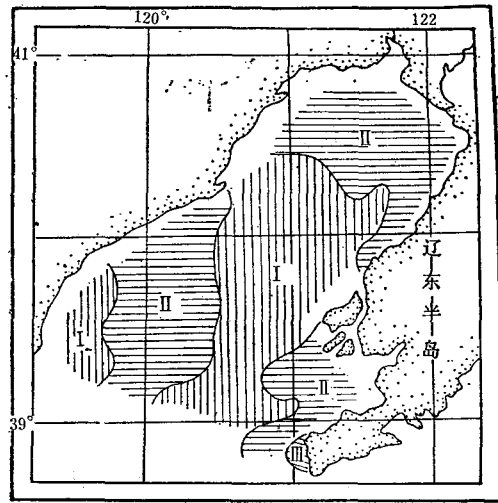


图4 氧化还原分区

四、 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值与沉积物类型及有机质的关系

从表2、3中可看出，同类沉积物中 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值随有机质含量的增加而变小；

表2 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值与有机质含量的关系

沉积物类型	有机质含量 (%)									
	<0.3		0.3—0.5		0.5—1.0		1.0—1.5		>1.5	
	样品数	平均值	样品数	平均值	样品数	平均值	样品数	平均值	样品数	平均值
细砂	4	5.22	5	3.44	34	3.20	2	2.58		
粗粉砂					16	3.40	1	1.19		
细粉砂					9	4.01	6	1.58		
粘土软泥					2	2.74	11	2.12	15	1.99
沉积物		5.22		3.44		3.21		1.92		1.99

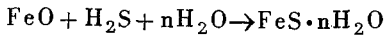
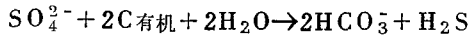
表3 Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值与沉积物类型的关系

沉积物类型	样品数	平均值
粘土质软泥	8	1.45
粉砂质粘土软泥	11	2.20
粉砂	13	2.90
细砂	44	3.82
砂	2	0.76

随沉积物的变粗而增加。这种关系表明， Fe^{3+}/Fe^{2+} 比值的大小主要依赖于有机质的含量和沉积物类型。

老铁山沿岸区，尽管该处沉积物较粗（中砂），测得有机质含量较少，然而却表现为还原的环境，沉积物呈灰黑色，强 H_2S 味，在砾石和贝壳表面有黑色水陨硫铁的薄膜。表明该处不仅大部分 Fe^{3+} 被还原为 Fe^{2+} ，同时也还原

SO_4^{2-} 而生成 H_2S 和 $\text{FeS}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。



H_2S 和 $\text{FeS}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的产生要消耗大量的有机碳，这只能在有机质强烈分解和微生物的作用所造成的还原环境中才有可能。因此，老铁山成为还原区，可能与有机质的强烈分解和微生物的积极活动有关。

不同的沉积物类型反映着不同的水动力状况。沉积物的粒度决定着海水在沉积物中循环的难易和深度。溶解氧能否不断供给沉积物却决定于海水的循环。因而，沉积物的透水性与海水垂直交换，会影响沉积物的氧化深度和程度。另一方面，沉积物类型与有机质含量有密切关系。颗粒细的沉积物，有机质含量多，微生物亦多。这就是沉积物类型与 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值之间存在着密切关系的道理所在。

除上述主要影响因素外，沉积速度、地形、水温变化等也直接或间接地影响 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 比值的大小。关于这方面的资料还很少，有待今后进一步研究。

五、氧化还原分界面及沉积后铁锰的迁移

在沉积物的垂直剖面上，存在着明显的氧化还原分带现象。以 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = 1$ 为氧化还

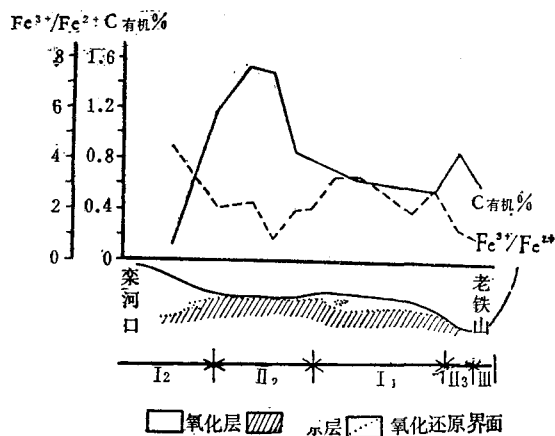


图5 辽东湾海底沉积物剖面氧化还原分带

原分界面，将氧化层和还原层分开，前者在氧化还原界面之上， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 1$ ；后者在界面之下， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} < 1$ 。它们代表着两个不同的地球化学作用带（图5）。

氧化层位于柱状剖面的最上部，与水体直接接触，是底栖生物群居的地方，沉积物中， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} > 1$ ，颜色为黄褐色，有褐色斑块，有时有小铁锰团块。氧化层厚度自零到几十厘米。

还原层位于氧化层下部，沉积物中，除有某些厌氧性微生物外，其他底栖生物不存在。沉积物中， $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} < 1$ ，即以 Fe^{2+} 化合物为主，随深度的增加比值趋于变小， Fe^{2+} 增多，颜色呈青灰、黄灰、灰黑和黑色，经常有有机质污染的黑色斑点和条纹，具有腥臭和 H_2S 味。

氧化还原界面是地球化学作用带的特殊界面。在沉积物中，当自氧化层进入还原层时，由于物理化学环境的改变， Fe^{3+} ， Mn^{4+} 被还原成为溶解度大的低价化合物，溶解进入软泥水中，造成软泥水中与海水中的铁锰浓度差，借浓差扩散作用铁锰向上层迁移，至氧化层后铁锰重新被氧化而沉淀。因此，氧化层铁锰的含量往往比还原层高。所测9个站位氧化层的 Fe ， Mn (Fe_1 ， Mn_1) 含量，均大于还原层 (Fe_2 ， Mn_2) 的含量。可以认为，在有氧化层及还原层存在时，铁锰总是要向氧化层迁移的，且锰的迁移能力比铁大 ($\text{Mn}_1/\text{Mn}_2 > \text{Fe}_1/\text{Fe}_2$) (见表4)。迁移能力的大小与元素本身的化学性质有关。

铁锰对氧化还原反应及其化合物溶解度是不同的。因此，铁锰在迁移过程中的迁移速度及在氧化层的富集量亦不同。由于 $\text{Mn}^{4+} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2\text{e}$ 体系的 $E^\circ = 1.33$ 伏； $\text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + \text{e}$ 体系的 $E^\circ = 0.771$ 伏，因而锰的化合物较铁易被还原，同时在弱碱弱酸环境中锰的低价化合物也比铁的低价化合物易于溶解。鉴于元素本身的这种化学性质所致，所以，在沉积物中，当从氧化层进入还原层时，锰首先还原而迁移，然后才是铁。

表4 氧化层及还原层 Fe, Mn 的含量 (%)

站 位	沉积物类型	Fe ₁ ¹⁾	Fe ₂ ²⁾	Mn ₁ ³⁾	Mn ₂ ⁴⁾	Fe ₁ /Fe ₂	Mn ₁ /Mn ₂
B-488	细 砂	2.19	1.96	0.046	0.036	1.12	1.28
B-560	粉 砂	3.15	2.83	0.171	0.099	1.11	1.73
Q ₁	粉 砂	3.65	3.43	0.085	0.050	1.06	1.70
B-160	细粉砂	4.20	3.71	0.095	0.060	1.13	1.58
B-480	细粉砂	4.25	3.56	—	—	1.19	—
Q ₄	细粉砂	2.62	2.94	0.097	0.050	0.89	1.94
B-581	粉砂质粘土软泥	5.15	4.71	0.191	0.176	1.09	1.09
B-425	粉砂质粘土软泥	4.38	4.24	0.115	0.065	1.03	1.77
B-418	粘土软泥	4.54	4.49	0.111	0.068	1.01	1.63

1), 2) Fe₁, Mn₁ 为氧化层的含量;
3), 4) Fe₂, Mn₂ 为还原层的含量。

六、Fe³⁺/Fe²⁺比值的垂直变化

Fe³⁺/Fe²⁺比值的垂直变化见图6。Q₁, B-584站位最表层的比值大于4, 而到二、三厘米深以下比值就急剧变小, 再向下略增大, 之后随深度的增加逐渐变小, 比值范围均小于

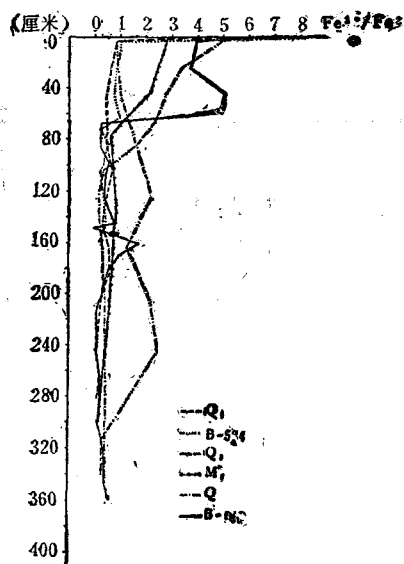


图6 Fe³⁺/Fe²⁺垂直变化曲线图

1。Q₄, B-431站位与上述情况相似, 唯比值在氧化层之下随深度的增加复又大于1, 到260和160厘米以下又小于1。Q₃, B-480, M₁站位在很大的一段深度内比值一直大于1, 到60, 70, 90厘米深以后才小于1, 随深度的增加有些增减, 然后逐渐变小。由上所述, 可看出柱状样品有一个共同特点: 自表层到下部, Fe³⁺/Fe²⁺比值变化曲线由氧化层至还原层有一突变点, 比值自大于1变为小于1, 然后随深度的增加有增减变化, 但整个柱状样品的总趋势是随深度的增加而变小, 即还原作用愈强烈。这种趋势大致可以说明成岩作用中氧化还原的进程。

参 考 文 献

- [1] 谢尔宾纳, B. B., 1949. 地球化学专辑, 第二辑. 地质出版社, 第209页。
- [2] 克莲诺娃, M. B., 1948. 海洋地质学. 地质出版社, 第391页。
- [3] Nicholls, G. D., 1963. *Science Progress* L I (201): 12—13.
- [4] Славин, П. С., 1959. Докл. АН СССР 130(4): 871—874.
- [5] Страхов, Н. М., 1957. Методы Изучения Осадочных пород. т. II. стр. 168.

冲绳海槽表层沉积物孢粉组合特征*

苟淑名

(中国科学院海洋研究所)

1981年我所在冲绳海槽进行两次底质调查。本文就其中8条剖面35个表层沉积物样品的孢粉分析结果,探讨其孢粉组分特征及物质来源。

一、表层沉积物中孢粉成分及其组合分区

分析表明,大部分样品孢粉的数量和种属都十分丰富,共发现有70余种属。主要有:松属(*Pinus*)、云杉属(*Picea*)、落叶松(*Larix*)、罗汉松属(*Podocarpus*)、油杉属(*Keteleeria*)、杉科(*Taxodiaceae*)、落羽杉属(*Taxodium*)、柏科(*Cupressaceae*)、柳属(*Salix*)、杨梅属(*Myrica*)、胡桃属(*Juglans*)、黄杞属(*Engelhardtia*)、榿木属(*Alnus*)、化香属(*Platycarya*)、桦属(*Betula*)、鹅耳枥属(*Carpinus*)、栎属(*Quercus*)、栲属(*Castanopsis*)、青岗栎(*Q. glauca*)、栗属(*Castanea*)、榆属(*Ulmus*)、桑属(*Morus*)、枫

香属(*Liquidambar*)、冬青属(*Ilex*)、槭树科(*Aceraceae*)、楝科(*Meliaceae*)、木犀科(*Oleaceae*)、椴属(*Tilia*)、桃金娘科(*Myrtaceae*)、香蒲属(*Typha*)、禾本科(*Gramineae*)、眼子菜科(*Potamogetonaceae*)、莎草科(*Cyperaceae*)、百合科(*Liliaceae*)、藜科(*Chenopodiaceae*)、胡颓子科(*Elaeagnaceae*)、荨麻科(*Urticaceae*)、忍冬科(*Caprifoliaceae*)、毛茛科(*Ranunculaceae*)、十字花科(*Cruciferae*)、豆科(*Leguminosae*)、大戟科(*Euphorbiaceae*)、狐尾藻属(*Myriophyllum*)、繖形科(*Umbelliferae*)、蒿属(*Artemisia*)、石松属(*Lycopodium*)、卷柏属(*Selaginella*)、里白科(*Gleicheniaceae*)、紫萁科(*Osmundaceae*)、海金沙科(*Lygodiaceae*)、碗蕨科(*Dennstaedtiaceae*)、凤尾蕨属(*Pteris*)、桫欏科(*Cyatheaceae*)、

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第767号。

A PRELIMINARY STUDY ON THE RATIO Fe^{3+}/Fe^{2+} AND THE OXIDATION-REDUCTION IN THE MARINE SEDIMENTS OF LIAODONG GULF

Guo Jinnian and Li Jianbo
(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

The distribution of the ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} and the character of the oxido-reduction in marine sediments of Liaodong Gulf are described.

The greater the ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} of the sediments, the more brownish is their color. Blackish if smaller. Most of sediments of Liaodong Gulf are oxidized or weakly oxidized. There is a clear boundary layer of oxido-reduction on the vertical section. Fe, Mn concentration in the oxidation layer is higher than in the reduction layer. The ratio Fe^{3+}/Fe^{2+} in sediments decrease with increase of its depth.