

冷扩散法提取沉积物中的酸可溶硫化物及其在中国边缘海区的应用

蒲晓强^{1,2,3}, 钟少军¹, 刘飞¹, 徐丽君¹, 瞿成利¹, 刘刚¹, 陶小晚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.广东海洋大学, 广东 湛江 524088)

摘要: 为了快速而有效地对中国边缘海区沉积物中的酸可溶硫化物 (AVS) 进行研究, 冷扩散法被引入。用冷扩散法提取不同体积硫化物溶液中的 AVS, 所得到的 AVS 含量与所加溶液体积的相关性较好, 说明此方法具有较好的提取效果。在中国边缘海不同典型海域的浅表层沉积物中, 利用冷扩散法对 AVS 进行了分析: 胶州湾李村河口 AVS 的浓度在 0.4~120.1 $\mu\text{mol/g}$ 之间; 南黄海西北部陆架在 0~11.1 $\mu\text{mol/g}$ 之间; 南海北部陆坡一柱状样沉积物中多数样品 $<1 \mu\text{mol/g}$ 。结果显示不同典型海域沉积物中 AVS 的分布差别较大, 符合不同环境沉积物中 AVS 含量的一般规律。因此冷扩散法作为一种有效的 AVS 提取方法, 值得在研究中使用与推广。

关键词: 沉积物; 冷扩散法; 酸可溶硫化物 (AVS); 中国边缘海

中图分类号: P743 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2006)11-0093-04

不同沉积环境中的沉积物以及伴随埋藏的硫化物和有机碳, 它们的相对丰度及再分配是决定过去大气含氧水平的关键因素^[1]。在海洋沉积物中硫酸盐还原氧化 ($\text{SO}_4^{2-} + 2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$) 所消耗的有机碳占有机碳氧化总量的 50% 以上^[2,3]。在沉积物中硫化物通常被划分为两类: 酸可挥发硫化物 (AVS) 和黄铁矿硫化物 (FeS_2)。AVS 一般多存在于现代沉积物中, 是硫酸盐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重要作用^[4]。因此, 准确地分离和测定沉积物中不同的还原态无机硫组分, 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。

通常多数无机硫化物的分离方法都是以蒸馏过程为基础。在蒸馏过程中, 沉积物样品在高温 (通常是混合试剂的沸点) 及通氮气的条件下, 与强酸反应将还原态的硫转化为硫化氢气体, 并由氮气携带通过吸收液以金属硫化物的形式沉淀。由于在蒸馏过程中需要加热和冷凝, 因此一次只能处理有限数量的样

品。但是为使沉积物中的硫化物被氧化的危险降到最低, 这些样品却必须尽可能快的处理与分析。

冷扩散法^[5]的出现可以解决这一问题。由于冷扩散法去掉了蒸馏过程所需的加热、冷凝以及对反应持续的关注, 从而使得处理大量的新鲜缺氧样品成为可能。冷扩散法尤其适合对那些需要立即同时处理的数量较多的现代沉积物样品。虽然整个试验需要的时间较多, 但是对每一个样品进行操作所需关注的时间却只有几分钟^[6]。在中国边缘海区沉积物硫循环及生态环境等方面的深入研究中, 大量沉积物样品 AVS 含量的分析是必需的, 因此冷扩散法被引入。

收稿日期: 2004-11-01; 修回日期: 2005-10-18

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX3-SW-219)

作者简介: 蒲晓强 (1974-), 男, 山东淄博人, 博士, 从事海洋地质与环境地球化学研究, E-mail: puxq2005@yahoo.com.cn

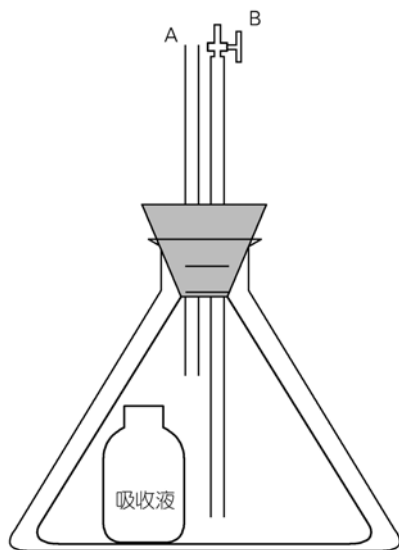


图1 冷扩散法反应装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of cold diffusion method

1 实验器材及操作步骤

扩散法所用实验仪器(图1)包括: 250 mL 磨口玻璃烧瓶; 带两个玻璃管出口的磨口玻璃(或橡胶)瓶塞, 管口A用作氮气的进口以及与压力补偿注射器的连接口, 管口B连接一塑胶旋塞阀, 用作氮气的出口及盐酸的注入口; 20 mL 塑料小瓶; 60 mL 注射器与 25 mL 注射器。由于实验过程中强酸的使用, 所以要求所有实验器材均为非金属材料。扩散法所需实验试剂包括: (1)3%的碱性锌溶液; (2)6 mol/L 盐酸溶液; (3)1 mol/L 抗坏血酸(AA)溶液。

实验步骤: (1)取新鲜沉积物样品 5~10 g 放入 250 mL 玻璃烧瓶中, 同时放入装有 15 mL 碱性锌溶液(无氧)的塑料小瓶; (2)盖上瓶塞通氮气驱氧 30 s(将氮气源连接到管口A); (3)关闭管口B上的旋塞阀, 并将一注射器(60 mL)连接到管口A; (4)用 25 mL 注射器由管口B的旋塞阀注入 15 mL 无氧 HCl(6 mol/L)及 2 mL AA(1 mol/L)溶液, 最后关闭旋塞阀, 取下注射器。加入的 HCl 与沉积物样品中的硫化物反应, 所生成的硫化氢气体通过扩散被小瓶中的碱性锌溶液吸收, 形成硫化锌沉淀。整个操作完成后, 将反应器烧瓶置于室温下反应 18 h。18 h 之后, 打开反应器烧

瓶, 取出装有碱性锌溶液的塑料小瓶。对其中的硫化锌沉淀用碘量法测其含量, 换算后可得到沉积物中 AVS 的浓度。最多可回收 1 500 μmol 的 AVS。

使用 AA 是为了防止加酸后生成的 AVS 被沉积物中的三价铁矿物所氧化。已有的研究表明在有三价铁矿物存在时, 热蒸馏法测得的 AVS 被低估^[7]。导致低估的原因推测是由于三价铁矿物在强酸中溶解, 使得溶解的三价铁氧化硫化物。大部分的三价铁矿物在海水或是中性淡水中是完全不溶的, 并且能同硫化物在缺氧沉积物中一起长期保存。因此三价铁矿物对沉积物中 AVS 分析的干扰可能是十分普遍的。在热蒸馏过程中为使铁对 AVS 的氧化降到最低, 在混合物中加入 SnCl_2 的方法被提出。然而已有的研究表明, 在热酸中 SnCl_2 能引起某些有机硫、元素硫、二硫化物及硫酸盐不同程度的还原为硫化物^[7]。因此, 对于现代沉积物的分析不建议采用 SnCl_2 保护措施。而 AA 的使用即可以有效地防止三价铁矿物对 AVS 的氧化, 也不存在对二硫化物的分解现象^[8]。

注意事项: 样品中如含有较多的碳酸盐, 那么应注意控制好盐酸注入的速度, 使快速生成的 CO_2 有充足的时间被吸收, 而不致短时生成大量的气体将反应器瓶塞顶开。也可在注入 HCl 前先用注射器抽出等体积的气体, 然后再注入酸液, 以使压力平衡。

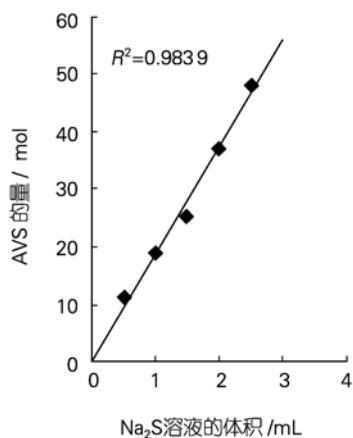


图2 冷扩散法测得 AVS 与所加硫化物含量的相关分析

Fig.2 Relative analysis of sulfide and their AVS by cold diffusion method

2 冷扩散法对硫化物的提取效率及其优点

为检验冷扩散法对硫化物的提取效率,配制一定浓度的硫化物(Na_2S)溶液,然后,对等差加入的不同体积硫化物溶液,以冷扩散法分别提取溶液中的硫化物(AVS)。对所测得的AVS的量与所加入硫化物溶液的体积做相关分析(如图2所示),结果显示两者具有很好的相关性。这说明此方法具有很好的提取效果,完全能满足对沉积物中AVS的测量要求(提取的上限)。与热蒸馏法相比,冷扩散法具有如下优点:(1)所需要的实验仪器与器材简单易得,并且实验操作也比较简易;(2)由于样品很快地保存于氮氛中,以及对新鲜缺氧沉积物样品中AVS的测定基本可与分样同时进行,因此样品被氧化的可能性被减到最小;(4)试剂(多数是危险品)进溅的危险大为减小,实验操作过程更为安全^[6]。

3 冷扩散法在中国边缘海典型海域沉积物硫循环研究中的应用

利用冷扩散法对胶州湾李村河口、黄海及南海下部陆坡等多个海区柱状样及短柱状样沉积物中的AVS进行了分析。发现不同海区沉积物中AVS的含量及垂向变化形式差异较大。例如胶州湾李村河口采集的13个短柱状样(长10~42 cm)沉积物中AVS的量浓度在0.4~120.1 $\mu\text{mol/g}$ 之间,平均值为20.5 $\mu\text{mol/g}$ ^[9],与锦州湾沉积物中AVS量浓度(3.02~126 $\mu\text{mol/g}$)^[10]相近,高于胶州湾养殖海区AVS的平均值11.41 $\mu\text{mol/g}$ ^[11]。多数(10个站位)在表层(0~2 cm)即具有明显的AVS异常(>1 $\mu\text{mol/g}$),其中6个柱状样表层AVS的量浓度大于10 $\mu\text{mol/g}$;垂向上各柱状样AVS的最大值在8.9~198.4 $\mu\text{mol/g}$ 之间,平均55.2 $\mu\text{mol/g}$,反映了一种较为富硫的沉积环境。

南黄海西北部陆架采集的12个短柱状样(长16~40 cm)沉积物中AVS的量浓度在0~11.1 $\mu\text{mol/g}$ 之间,多数小于4 $\mu\text{mol/g}$,平均1.19 $\mu\text{mol/g}$ 。这一数值范围明显小于胶州湾李村河口沉积物中AVS的量浓度范围,而介于中国东海南部陆坡沉积物AVS的量浓度(0~25 $\mu\text{mol/g}$,多数小于7 $\mu\text{mol/g}$)^[12]和陆架沉积物中AVS的量浓度(<1 $\mu\text{mol/g}$)之间^[13]。在垂向上AVS异常多表现为表层低值(<1 $\mu\text{mol/g}$),随深度增加AVS值逐渐升高,在5~21 cm之间达到最高

值,然后又逐渐下降。

南海北部陆坡下部一柱状样(长约6 m)沉积物中AVS的量浓度较低(多数<1 $\mu\text{mol/g}$),只是在底部4~6 m之间具有几个明显的AVS异常(最大5.2 $\mu\text{mol/g}$),这与胶州湾及黄海陆架沉积物中AVS异常最大值通常出现在浅表层的垂向变化模式不同。造成这一现象的原因很可能是沉积物中存在由下而上的甲烷通量,是碳循环异常在硫循环上的表现。随后对沉积物中黄铁矿含量及其硫同位素的数据(未发表)也均证实存在碳循环的异常。

上述三个典型海域沉积物中AVS分布差别较大,各研究区中AVS含量相比具有胶州湾>南黄海陆架>南海陆坡的关系,反映了沉积物中有机质含量对硫化物形成的控制,符合不同环境沉积物中AVS含量的一般规律。通常近岸水体由于陆源有机质的输入较大,因此沉积物中的有机质含量较高,有机质分解生成的硫化物的含量也较高。

总之,在对中国边缘海区沉积物中硫循环的研究中,冷扩散法为大量新鲜沉积物中AVS的快速测量提供了很好的分析手段。而大量可靠的AVS数据的获得,为硫循环及生态环境等方面的进一步深入研究提供了可能。因此冷扩散法作为一种有效的AVS提取方法,值得我们在今后的研究中使用与推广。

参考文献:

- [1] Lin S, Huang K M, Shin-Kuan Chen. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in the southern East China Sea continental slope sediment[J]. *Deep Sea Research Part I*, 2002, 49: 1 837-1 852.
- [2] Jorgensen B B. Mineralization of organic matter in the sea bed-the role of sulfate reduction [J]. *Nature*, 1982, 296: 643-645.
- [3] Canfield D E. Organic matter oxidation in marine sediments[A]. Wollast R. Interaction of C,N,P and S Biogeochemical Cycles [C], Berlin: Springer, 1993. 333-363.
- [4] Meriane E. Metal and aquatic contamination workshop [J]. *Environ Sci Technol*, 1994, 28(3): 144-146.
- [5] Hsieh Y P, Yang C H. Diffusion methods for the determination of reduced inorganic sulfur species in sediments [J]. *Limnol Oceanogr*, 1989, 34: 1 126-1 130.
- [6] Hsieh Y P, Shieh Y N. Analysis of reduced inorganic sulfur

- by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies [J]. **Chemical Geology**, 1997, 137: 255-261.
- [7] Morse J W, Cornwell J C. Analysis and distribution of iron sulphide minerals in recent anoxic sediments [J]. **Marine Chemistry**, 1987, 22: 55-69.
- [8] Hsieh Y P, Chung S W, Tsau Y J, *et al.* Analysis of sulfides in the presence of ferric minerals by diffusion methods [J]. **Chemical Geology**, 2002, 182: 195-201.
- [9] 刘飞, 钟少军, 蒲晓强, 等. 胶州湾李村河口沉积物中重金属分布特征及其控制因素 [J]. **海洋科学**, 2006, 30(4): 31-35.
- [10] Hansen D J, Berry W J, Boothman W S, *et al.* Predicting the toxicity of metal-contaminated field sediments using interstitial concentration of metals and acid-volatile sulfide normalizations [J]. **Environmental Toxicology and Chemistry**, 1996, 15(2): 2 080-2 094.
- [11] 霍文毅, 李文全, 马锡年. 胶州湾养殖海区沉积物中酸可挥发性硫的研究 [J]. **地理科学**, 2001, 21(2): 12-15.
- [12] Lin S, Huang K M, Chen S K. Sulfate reduction and iron sulfide mineral formation in the southern East China Sea continental slope sediments [J]. **Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers**, 2002, 49: 1 837-1 852.
- [13] Lin S, Huang K M, Chen S K. Organic carbon deposition and its control on iron sulfide formation of the southern East China Sea continental shelf sediments [J]. **Continental Shelf Research**, 2000, 20: 619-635.

A cold diffusion method to analyse acid volatile sulfide and its application to analysis of sediments in the Chinese marginal seas

PU Xiao-qiang^{1,2,3}, ZHONG Shao-jun¹, LIU Fei¹, XU Li-jun¹, QU Cheng-li¹, LIU Gang¹, TAO Xiao-wan¹

(1. Institute of Oceanology, the Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China; 3. Guangdong Ocean University, Zhanjiang 524088, China)

Received: Nov., 1, 2004

Key words: sediments; cold diffusion method; acid volatile sulfide (AVS); Chinese marginal seas

Abstract: In order to study rapidly and efficiently the acid volatile sulfide (AVS) in the sediments of the Chinese marginal seas, a cold diffusion method was imported. AVS in a set of sulfide resolutions with different volumes was analyzed by diffusion method and the data of AVS have a good relationship with the volumes of solution. It illustrates the good AVS extraction efficiency of cold diffusion method. This method was used in the analysis of shallow and surface sediments in the different Chinese marginal seas. The AVS value range is 0.4~120.1 μmol/g, 0~11.1 μmol/g, and <1 μmol/g in the areas of Jiaozhou Bay, the Yellow Sea, the South China Sea, respectively. These results show that the distribution of AVS in sediments is quite different in different sea areas. It gets a good application to the research of AVS in the areas of the Chinese marginal seas and it accords with the general rule of AVS distribution in different sediment deposit environments. So, the cold diffusion method, as an effective AVS separating method, is deserved being used and generalized in the future research.

(本文编辑:刘珊珊)