

# 马克斯威尔湾和阿得米拉达湾底部 硫的早期化学成岩

王成厚 程先豪

(国家海洋局第二海洋研究所, 杭州)

**摘要** 根据南极半岛西部海区两个海湾的三个站位沉积物样品分析测定结果指出,  $\text{SO}_4^{2-}$  的还原作用及迁移转化具有明显地区特点并受环境控制。在  $M_1$  和  $R_2$  站海底,  $\text{SO}_4^{2-}$  被还原为硫化物。在  $M_6$  站表层沉积物中, 硫化物被氧化为  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

## 一、样品的采集与分析

在南极半岛西部海区的马克斯威尔湾和阿得米拉达湾的三个箱式取样站(图1), 用大型箱式取样器取得不扰动的沉积物样品, 再以一定直径的塑料圆筒取副样, 同时观察岩芯的颜色、层理、粒度和容易鉴别的小动物。然后进行分层、离心、过滤、以及在氮气下将

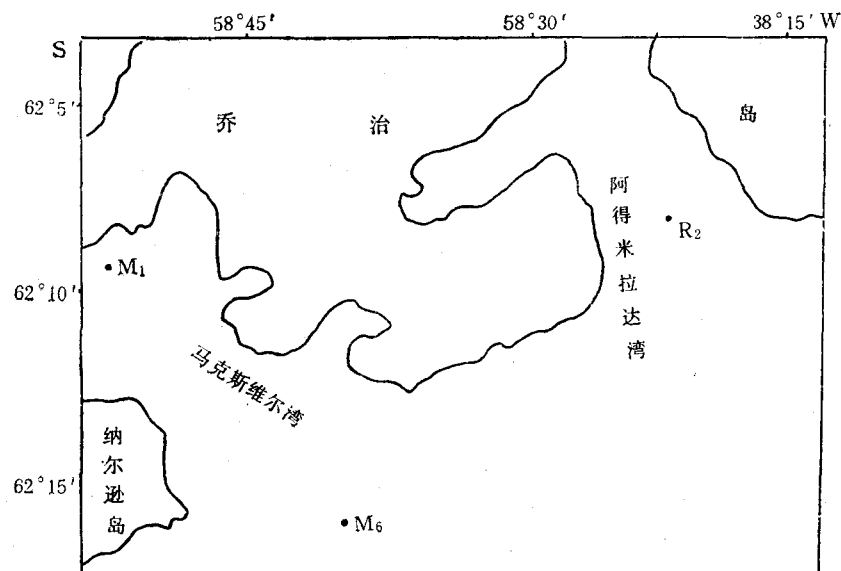


图1 马克斯威尔湾(M)和阿得米拉达湾(R)取样站位

Fig. 1 The sampling stations of Maxwell and Admiralty Bays in north west Antarctic Ocean

沉积物密封和冷冻保存。过滤得的间隙水和上覆水样,一部分以超纯化 HCl 酸化至 pH~2,以备带回陆上实验室进行有关项目的分析。另外,保留一部分天然沉积物,以备进行含水量等项目的测定。

间隙水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度是用  $\text{BaSO}_4$  重量法测定,标准误差  $< 0.5\text{mmol/L}$ ; 碱度以 pH 电位法测定,相对偏差  $< 1\%$ ;  $\text{Fe}^{2+}$  以二乙基二硫代氨基甲酸钠盐络合,经甲基异丁酮萃取后,用 703 型无火焰原子吸收光谱仪测定,标准误差为 3.5%; 间隙水  $\text{Ca}^{2+}$  用无火焰原子吸收法测定,误差为 5%。

沉积物中酸挥发性硫化物和可溶性硫化物以吸收比色法测定,其相对误差为 20% 左右。残余硫化物以燃烧法测定,相对误差约 20%。

沉积物中有机碳含量是在加热条件下用标准重铬酸钾-硫酸氧化,并以亚铁标准液回滴的容量法测定的;全氮含量则是在催化剂参与下,以  $\text{H}_2\text{SO}_4$  消煮,加碱蒸馏,再以硼酸吸收,最后用标准 HCl 滴定的容量法测定。两者相对偏差均  $< 1\%$ 。

## 二、结果讨论

### 1. $\text{SO}_4^{2-}$ 还原的地区特点和形态转化关系

位于马克斯维尔湾和阿得米拉达湾近岸的  $M_1$  和  $R_2$  站,自其底部界面往下,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度随深度而不断降低;而位于 M 湾远岸并邻近外海的  $M_6$  站,其情况则不然,在沉积物表层 10cm 深度以浅,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度随深度表现增加,在 10cm 深度以深,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度随深度表现减少(图 2a)。人们的研究已经认为,  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度随深度而不断降低的现象为  $\text{SO}_4^{2-}$  还原。 $M_1$ 、 $M_6$  和  $R_2$  站的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原剖面反映了明显的地区规律,从  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度随深度而降低的梯度看,  $R_2$  站的梯度 ( $0.108\text{mmol/L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 最高,其次为  $M_1$  站 ( $0.082\text{mmol/L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ),  $M_6$  站的梯度 ( $0.045\text{mmol/L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) 则是最低的(图 2a),后者出现  $\text{SO}_4^{2-}$  还原的深度是在 5—10cm 层次以下,因此,计算这个站的梯度是从这个层次以下开始的。

仅从  $\text{SO}_4^{2-}$  梯度的变化关系还难以判断其还原强度的大小,这是由于底栖生物扰动也会导致间隙水  $\text{SO}_4^{2-}$  梯度的改变。为此,还必须通过对现场的还原产物,即各种形态硫化物剖面的地区关系进行观察对比,方可对  $\text{SO}_4^{2-}$  还原强度作出更加客观的判断。图 2c, d, e 表明,在  $M_6$  站海底 10cm 深度以浅的沉积物中,可溶性硫化物含量极微,且随深度而恒定, FeS 和  $\text{FeS}_2$  含量甚至随深度呈减少的趋势,说明该段中并无  $\text{SO}_4^{2-}$  还原的迹象;在 20cm 深度以下,根据其  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度的明显减小,可溶性硫和 FeS 含量的明显增加,可以认为出现了明显的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原。在  $M_1$  和  $R_2$  站表层 2cm 以深的 2—5cm, 5—10cm 或 10cm 以下各段  $\text{SO}_4^{2-}$  还原较为明显,可溶性硫、FeS 或者  $\text{FeS}_2$  含量一般随深度而不同程度地增加。人们已知这 3 种硫化物分别是  $\text{SO}_4^{2-}$  还原的最初、转化和最终产物。因此,这 3 类硫化物的存在无疑是  $\text{SO}_4^{2-}$  还原以及硫化物相互转化的结果。在 5 或 10cm 以深,  $M_1$  站的可溶性硫虽趋向减少,但在同一深度上 FeS 含量却急剧地增加。另外,在  $R_2$  站上述深度间隔内, FeS 含量的快速减少亦和  $\text{FeS}_2$  以及可溶性硫大幅度增加相对应。这些现象显然表明了这 3 类形态硫化物之间的转化。

为了较好地评价这 3 站的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原强度的大小,通过加权统计,计算最表层 (0—2cm) 以下层次中所产生的硫化物硫平均增量 ( $\Delta S$ ), 计算中由于可溶性硫含量过低而忽

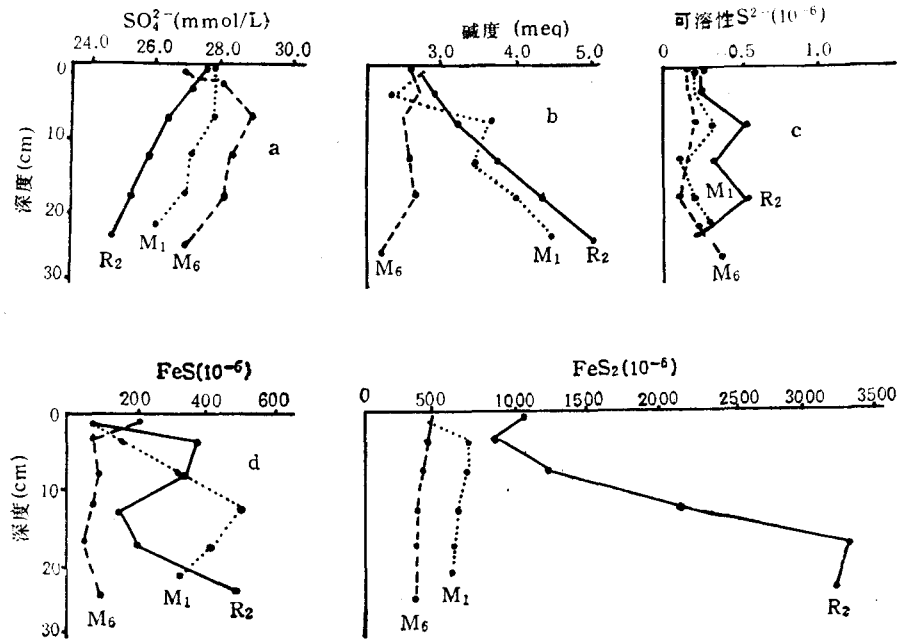


图2 M<sub>1</sub>, M<sub>6</sub>, R<sub>2</sub> 站沉积物和间隙水中 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、碱度、ΣH<sub>2</sub>S, FeS 和 FeS<sub>2</sub> 含量的剖面分布 (右下图为e)

Fig. 2 The profiles of SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, alk, ΣH<sub>2</sub>S in interstitial water and FeS, FeS<sub>2</sub> in sediment in west Antarctic Ocean

●.....● M<sub>1</sub> 站; ----● M<sub>6</sub> 站; ●——● R<sub>2</sub> 站。

略不计;

$$\Delta S = \left( \frac{\sum S_{FeS}}{Z} + \frac{\sum S_{FeS_2}}{Z} \right) - (S_{0FeS} + S_{0FeS_2}) \quad (i)$$

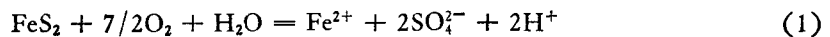
式中, ΔS(10<sup>-6</sup>) 为最表层以下每 cm 间隔内所产生的硫化物硫平均增量。ΣS<sub>FeS</sub> 为岩芯最表层以下间隔内产生的 FeS 硫总量。ΣS<sub>FeS<sub>2</sub></sub> 为岩芯最表层以下间隔内产生的 FeS<sub>2</sub> 硫总量。Z 为岩芯最表层以下的间隔厚度。S<sub>0</sub> 为最表层内硫化物硫的平均含量。

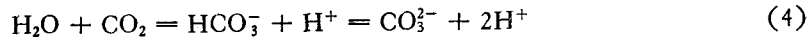
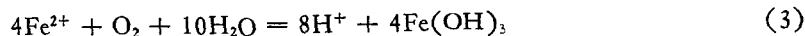
计算的结果为:

$$\begin{aligned} \Delta S_{R_2} (1403.3 \times 10^{-6}/\text{cm}) &> \Delta S_{M_1} (512.6 \times 10^{-6}/\text{cm}) \\ &> \Delta S_{M_6} (-204 \times 10^{-6}/\text{cm})。 \end{aligned}$$

这就是说在 R<sub>2</sub> 站, 由于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原而产生的平均硫化物含硫量最高, M<sub>1</sub> 站的其次, 而在 M<sub>6</sub> 站不但未产生硫化物, 甚至最表层原有的硫化物也在以后的作用过程中被消耗, 这种情况和前述这 3 站 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 梯度的变化关系完全吻合。因此, R<sub>2</sub> 站 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 还原强度最高, M<sub>1</sub> 站的其次, 而在 M<sub>6</sub> 站则可能有硫化物被氧化成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>。

关于沉积物表层中 FeS 和 FeS<sub>2</sub> 被氧化的问题已有不少学者进行过报道, 一般认为, 在沉积物-水界面附近, Fe<sup>2+</sup> 通过 FeS 和 FeS<sub>2</sub> 的氧化从固相中释放出来, 该过程中还伴随着 H<sup>+</sup> 的增加(或 pH 减小), SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度的增加和碱度的下降, 反应式如下:





由图 3a, b 可见, 在  $M_6$  站沉积物 0—10cm 表层中, 间隙水  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度在随深度而增加的同时,  $\text{Fe}^{2+}$  浓度的增加几乎与其平行同步; 另外, 该站的 pH 值又是 3 个站中最低的, 从其垂直变化来看(图 3c), 正是在 10cm 深度以浅的表层中最低, 充分说明了在  $M_6$  站的表层间隔中  $\text{FeS}$  或  $\text{FeS}_2$  被氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$ , 并释放出  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{H}^+$  于水相中, 如反应式(1), (3)所示。 $M_6$  站的碱度特低(图 2b) 且垂直变化恒定, 反映了硫化物氧化时所释放的过剩  $\text{H}^+$  对消了所产生的碱度, 如反应式(4)。此外, 从  $M_6$  站可溶性硫、 $\text{FeS}$  和  $\text{FeS}_2$  含量的垂直变化可见, 从表层 2cm 以下明显减少(图 2c—e), 这是由于其本身被氧化而消耗的结果。

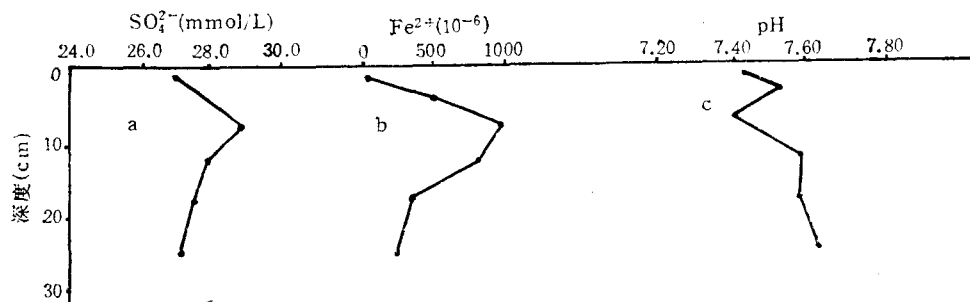


图 3  $M_6$  站沉积物间隙水中  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  和 pH 垂直变化

Fig. 3 The vertical change of  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  and pH in  $M_6$  interstitial water

然而在  $M_6$  站沉积物 0—2cm 表层中还存在有含量明显的  $\text{FeS}$  和  $\text{FeS}_2$  (前者为  $186 \times 10^{-6}$ , 后者达  $450 \times 10^{-6}$ ), 作为强还原相的硫化物竟存在于氧化作中较强的沉积物环境中, 这是自相矛盾的, 这种矛盾的一个解释就是底栖生物类对固相物质的搬运, 由于测区底质表层中有大量的底栖生物类, 通过其中的底栖食泥类生物的消化、运输和向上排泄, 把  $\text{SO}_4^{2-}$  还原带的固相产物  $\text{FeS}$  和  $\text{FeS}_2$  向上垂直输送到比较氧化的表层中, 在那里被氧化和消耗。

## 2. $\text{SO}_4^{2-}$ 还原参数的区域对比和它对环境的指示意义

从还原硫含量的区域对比(表 1)来看, 在美国长岛海峡  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  和  $\text{FeS}_2$  的含量最高, 南极半岛西部测区其次, 而东海陆架最低。由于  $\text{SO}_4^{2-}$  还原只发生在缺氧的底质环境中, 因而作为  $\text{SO}_4^{2-}$  还原产物的还原性硫化物的产生量可以反映环境的缺氧程度。因此, 东海陆架底部的环境较为氧化。美国长岛底部的环境较为还原, 而南极半岛西部测区的环境则处于二者之间。这种考虑和这 3 者底部 0—2cm 表层环境 Eh 情况(东海 135 站 0—1cm 为 330mV, 1—2cm 为 202mV; 长岛 Deep-1 站 0—1cm 为 30mV, 1—2cm 为 45mV; 南极半岛西部  $M_1$  站为 271mV  $M_6$  站为 311mV,  $R_2$  站为 270mV)吻合。

## 3. 夏季沉积物-水界面附近 $\text{SO}_4^{2-}$ 的扩散

本文对化学物质扩散通量的估测采用梯度法<sup>[4]</sup>, 结果见表 2。近岸区  $M_1$  和  $R_2$  站的  $\text{SO}_4^{2-}$  通量均为正值, 即  $\text{SO}_4^{2-}$  是从上覆水体向沉积物扩散。远岸区的  $M_6$  站则不然, 在

表 1  $\text{SO}_4^{2-}$  还原参数的区域比较Tab. 1 The areal comparison of  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction parameters

海区站位	南极半岛西部测区			东海长江口外陆架区			长岛海峡区域①	
	$M_1$	$M_6$	$R_2$	135	136	8105	Foam 1	Deep 1
$\Sigma\text{H}_2\text{S}$	0.3	0.2	0.4	0.3	0.1	0	1.4	—
S-FeS	209.0	98.0	272.0	17.1	95.7	12.9	405.0	505.8
S-FeS <sub>2</sub>	648.0	407.0	1099.0	288.9	235.0	600.0	5290.0	2144.0

① 根据文献[2]等资料换算。单位 $10^{-6}$ 。表 2  $M_1, M_6, R_2$  站海底  $\text{SO}_4^{2-}$  的扩散通量 ( $\text{m mol/m}^2 \cdot \text{d}^{-1}$ )Tab. 2 The  $\text{SO}_4^{2-}$  diffusion flux in sea floor of  $M_1, M_6, R_2$  stations

$M_1$	$R_2$	$M_6$	
沉积物-水界面附近	沉积物-水界面附近	表层 10cm 深度以浅	表层 10cm 深度以深
0.138	0.140	-0.280	0.091

沉积物表层 10cm 深度以浅,  $\text{SO}_4^{2-}$  通量为负值, 即  $\text{SO}_4^{2-}$  是从沉积物向上覆水体扩散, 这是硫化物在表层可能遭受氧化的结果, 在 10cm 深度以深的情况则相反, 这里的  $\text{SO}_4^{2-}$  通量是指向沉积物的, 这与深层中  $\text{SO}_4^{2-}$  还原有联系。

#### 4. $\text{SO}_4^{2-}$ 还原的环境控制

(1) 沉积物 C/N 比值的变化 深水区(504m)  $M_6$  站沉积物中有机碳、氮含量最低(分别为 0.50% 和 0.041%);  $R_2$  站水深较浅(430m), 沉积物中有机碳、氮含量(0.64% 和 0.046%)较高; 最浅水(106m) 区的  $M_1$  站沉积物有机碳、氮含量(0.74% 和 0.065%) 则是最高的(图 4)。水深与沉积物有机碳、氮含量呈负相关, 反映了活性有机质通过水层时的分解耗失。这一现象说明了同一 M 湾中  $M_1$  站  $\text{SO}_4^{2-}$  还原强度和碱度高于  $M_6$  站的原因, 即因为水愈深, 沉降时间愈长, 而耗失愈大, 从而在沉积物中残留活性有机质的分解释放也愈少, 提供给  $\text{SO}_4^{2-}$  还原的能量源当然也由此减少了。

对于处于另一湾的  $R_2$  站, 虽然其水深大于  $M_1$  站, 沉积物中的有机质总量也少于  $M_1$  站, 但从界面到 20cm 左右的沉积物深度处,  $R_2$  站的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原强度和碱度的增长值却大于  $M_1$  站, 由于在碳酸盐普遍饱和的间隙水环境(表 3) 中碱度增长和有机质分解的联系, 上述矛盾现象说明: 有机质分解过程中的  $\text{SO}_4^{2-}$  还原并不完全受控于水深和沉积物有机质的量, 还有更重要的制约因素。

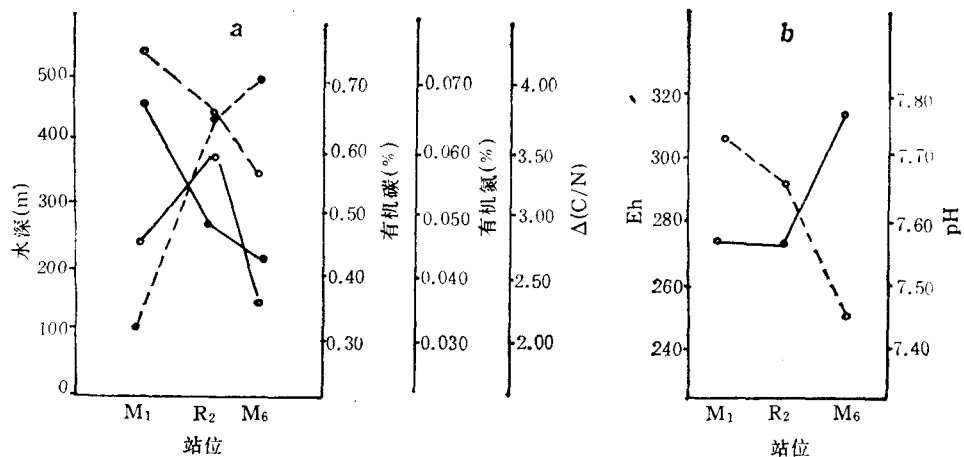
由图 4a 可见,  $R_2$  站沉积物中 C/N 比值的增长最大, 其次为  $M_1$  站和  $M_6$  站。鉴于成岩过程中含氮有机组分(如氨基酸等) 一般优先分解, 因此, 可以通过 C/N 比值的变化来衡量有机质的活性及其比例。  $R_2$  站沉积物有机质总含量虽低于  $M_1$  站, 但  $R_2$  站有机质中活性部分的比例却比后者的大得多。由于  $\text{SO}_4^{2-}$  还原是通过活性有机质, 首先是含氮活性有机质的分解来提供能量的, 这就可以理解  $R_2$  站  $\text{SO}_4^{2-}$  还原强度高于  $M_1$  站的原因。

表 3  $M_1, R_2$  站各层间隙水  $CaCO_3$  的 IAPTab. 3 The IAP of  $CaCO_3$  in interstitial water of various layer of  $M_1, R_2$  stations

站号	层次 (cm)	$CaCO_3$ 的 IAP	$CaCO_3$ 的 $K_{sp}$ ①
$M_1$	0-2	$1.26 \times 10^{-8}$	$3.80 \times 10^{-9}$
	2-5	$6.90 \times 10^{-9}$	
	5-10	$6.43 \times 10^{-9}$	
	15-20	$6.26 \times 10^{-9}$	
	20-22	$7.45 \times 10^{-9}$	
$R_2$	0-2	$1.48 \times 10^{-8}$	$3.80 \times 10^{-9}$
	2-5	$1.88 \times 10^{-8}$	
	5-10	$1.98 \times 10^{-8}$	
	10-15	$1.78 \times 10^{-8}$	
	15-20	$1.52 \times 10^{-9}$	
	20-25	$8.88 \times 10^{-8}$	

①  $25^\circ C$  和  $1atm$  下,  $r_{Ca^{2+}} = 0.21 - 0.22r_{CO_3^{2-}} = 2.1 \times 10^{-2} a_{Ca^{2+}} \cdot a_{CO_3^{2-}} = K_{sp} = 3.80 \times 10^{-9}$

(2) 环境 Eh 和 pH 的制约作用 从图 4b 可见,  $M_6$  站沉积物表层的 Eh 值最高,  $M_1$  站 Eh 值较低, 而  $R_2$  站最低环境 Eh 值和  $SO_4^{2-}$  还原强度的地区分布正好呼应, 从而反映了环境 Eh 对  $SO_4^{2-}$  还原的制约作用。

图 4 沉积物中有机碳、氮、 $\Delta(C/N)$ 、水深 Eh 和 pH 的地区特点Fig. 4 The areal characteristics of organic carbon nitrogen,  $\Delta(C/N)$ , Water deep, Eh and pH in sediment

a. ●---●水深; ○---○有机碳, ●—●有机氮,  
○—○ $\Delta(C/N)$ ; b. ----pH; —Eh.

环境 pH 的地区分配和 Eh 值的分配次序相反, 与图 2d, e 中  $FeS$  与  $FeS_2$  含量的地区分配模式大体吻合, 这种情况表明, 较碱性的环境中有利于向  $FeS$  和  $FeS_2$  转化聚集。

从式

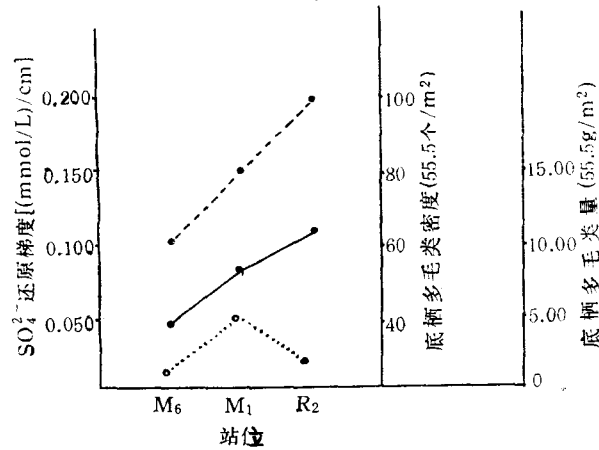
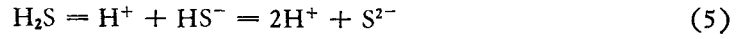


图 5 底栖多毛类密度和生物量对  $\text{SO}_4^{2-}$  还原梯度的影响

Fig. 5 The influence of beathic polychaeta density and biomass to  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction gradient

●-----●密度；○-----○生物量；●——●还原梯度。

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{a_{\text{H}^+}^2 \cdot a_{\text{S}^{2-}}}{P_{\text{H}_2\text{S}}} \quad (6)$$

可见,  $\text{H}^+$  浓度的减少导致  $\text{H}_2\text{S}$  更多地转化为  $\text{S}^{2-}$ , 从而形成  $\text{FeS}$  沉淀。

根据自由能的计算<sup>[2]</sup>,  $\text{FeS}$  最终将慢慢向  $\text{FeS}_2$  转化。

(3) 底栖生物的影响 按照  $\text{M}_6$ — $\text{M}_1$ — $\text{R}_2$  站的次序,  $\text{SO}_4^{2-}$  还原梯度和底栖多毛类动物密度同时增长(图 5), 反映了多毛类对  $\text{SO}_4^{2-}$  还原和有机质分解的促进作用。底栖生物的粪便团和粘液是活性有机质的蓄集所, 粪便团还可蓄集细菌, 从而有利于有机质分解过程中  $\text{SO}_4^{2-}$  还原。

底栖类生物的另一作用还表现在对于固相  $\text{FeS}$  和  $\text{FeS}_2$  以及上覆水  $\text{SO}_4^{2-}$  的垂直搬运上, 就  $\text{M}_6$  站来说, 在 10cm 深度以浅的硫化物氧化带内, 硫化物 ( $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$ ,  $\text{FeS}_2$ ) 被氧化成  $\text{SO}_4^{2-}$  进入间隙水中, 从而形成指向上覆海水的  $\text{SO}_4^{2-}$  梯度和通量。至于氧化带内的  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{FeS}$  和  $\text{FeS}_2$  的来源, 主要由于底栖生物的垂直搬运以及  $\Sigma\text{H}_2\text{S}$  的扩散作用。

上覆水中的  $\text{SO}_4^{2-}$  也可能借助于底栖生物扰动的灌溉作用而越过氧化带进入还原层中。

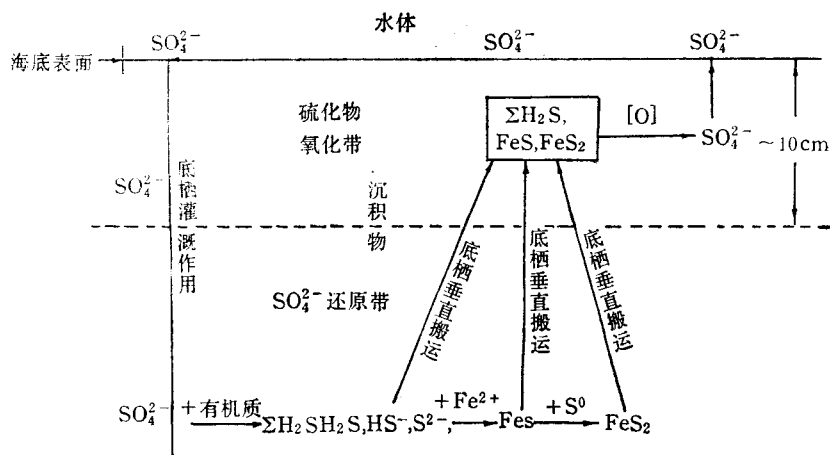
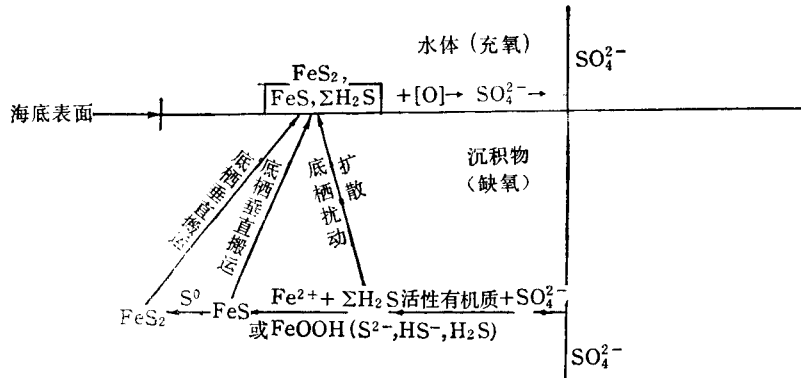


图 6  $M_1, R_2, M_6$  站区域硫循环示意图

Fig. 6 The imply figure of sulfur cycle on  $M_1, R_2, M_6$  area

a.  $M_1$  和  $R_2$  站区域; b.  $M_6$  站区域。

[O] 代表把硫化物氧化为  $SO_4^{2-}$  的氧化剂。

图 6 为根据上述讨论提出的  $M_1$  站、 $R_2$  站和  $M_6$  站等区域的硫循环示意模式图。正是由于古海洋中存在这种硫的循环,从而使  $SO_4^{2-}$  含量在海洋中保持恒定。

### 参 考 文 献

- [1] 王成厚,1986. 东海陆架近岸区  $SO_4^{2-}$  扩散通量的初步研究. 沉积学报 44(1): 110—116.
- [2] 孙作为、李鹏九,1979. 物理化学. 地质出版社, 1--194页.



## THE EARLY CHEMICAL DIAGNOSIS OF SULFUR IN MAXWELL AND ADMIRALTY BAYS OF ANTARCTIC

Wang Chenghou and Cheng Xianhao

(*Second Institute of Oceanography, SOA, Hangzhou*)

### ABSTRACT

Three box corer sample were taken from Maxwell and Admiralty Bays of the First Expedition to Southern Ocean of China.  $\text{SO}_4^{2-}$  and dissolved sulfide from interstitial water were determined with the gravimetric and colorimetric methods.

$\text{FeS}$  and  $\text{FeS}_2$  from solid sediment are separately determined with the adsorption colorimetric and combustion methods. The differences of deposition environment of three areas are also studied together with characteristics of the area and the date of various species of sulfids etc.

The transformation regularity from  $\text{SO}_4^{2-}$  to sulfids, and the controlling relation between these regularities and environment factors are also discussed based on the data of various species of sulfur compound.

The important influence of benthic fauna bioturbation on geochemistry of sediment and interstitial water is also studied, such as the "irrigation" of benthic fauna bioturbation, the acceleration of benthic fecal pellet to geochemical reaction, and the vertical transportation of benthic fauna to solid sediment etc.

The results suggest preliminarily that the areal characteristics of  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction and transformation is significant on account of the connexion between these characteristics and environmental control. The  $\text{SO}_4^{2-}$  reduction is distinct at the sea floor of  $M_1$  and  $R_2$  station where the  $\text{SO}_4^{2-}$  is transforming into sulfide, but the sulfur diagenesis is opposite in surficial sediment of  $M_6$  station, where sulfide is oxidized to  $\text{SO}_4^{2-}$  owing to the oxidizing deposition environment. The graph model of sulfur cycle in these study areas is also studied.