

# 辽东湾海底铁、锰的氧化还原过程 及化学成岩作用\*

李延 宋金明 朱仲斌

(中国科学院海洋研究所, 青岛, 266071)

**提要** 于1988年6—7月在辽东湾进行了调查, 对其沉积物间隙水中  $Fe^{2+}, Mn^{2+}$  及有关参数的测定结果及相关分析表明, 铁、锰平面与垂直分布类型的不同是由于  $Fe^{2+}, Mn^{2+}$  氧化还原速率、扩散速度及控制体系不同的综合结果, 得出  $Fe(II, L) + S_4^{2-} \rightarrow FeS_2(s)$  和  $Mn(IV, s) \rightarrow Mn(II, L)$  是控制辽东湾间隙水中  $Fe^{2+}, Mn^{2+}$  浓度的主要体系, 并用氧化还原界面层的一种简单模式讨论了铁、锰转移与其浓度-深度分布形状的关系。本文还应用 Fick 第一定律直接计算了沉积物-海水界面间铁、锰扩散转移通量。

铁、锰的氧化还原行为典型, 在沉积物中的成岩反应明显, 所以许多学者对沉积物间隙水中的铁、锰行为的研究表现出极大的兴趣<sup>[1-9]</sup>。我国对海洋沉积物间隙水中铁、锰的研究并不多<sup>[1-3]</sup>, 特别是对铁、锰成岩机制的研究就更少, 其中对辽东湾沉积物间隙水中铁、锰的研究至今未见报道。本文通过对辽东湾沉积物间隙水(8个柱样)中  $Fe^{2+}, Mn^{2+}$  及有关沉积物特性参数的测试, 用理论模式及相关分析探讨了辽东湾间隙水中铁、锰的化学成岩作用机制。

## 一、调查与实验

1988年6—7月随“科学一号”调查船用XD箱式定向取样器取柱状样(约50cm)6根, 用重力活塞式取样器取柱样(约250cm)2根。样品取得后立即插入温度计测量泥温, 并立即分层, 而后插入玻璃电极、铂片电极、 $Ag-Ag_2S$ 膜电极和饱和甘汞电极测得沉积物的pH, Eh,  $E_s^*$ 。尽快用防污染压滤器配以0.45 $\mu m$ 滤膜压出间隙水用以测定  $Fe^{2+}, Mn^{2+}$  和  $SO_4^{2-}$ 。 $Fe^{2+}$ 系采用邻菲罗啉分光光度法测定,  $Mn^{2+}$ 的测定采用甲醛脲分光光度法<sup>[3]</sup>, 测定误差均小于 $\pm 5\%$ 。 $SO_4^{2-}$ 的测定采用EDTA容量法, 方法误差 $\pm 0.5\%$ 。取样站位见图1。

## 二、结果与讨论

### 1. 间隙水中铁、锰的分布特点

辽东湾是由秦皇岛—锦州—营口—大连围成的比较封闭的海湾, 水深多在40m以

\* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第1662号。国家自然科学基金资助项目, 编号: 4870284。  
收稿日期: 1989年8月1日。

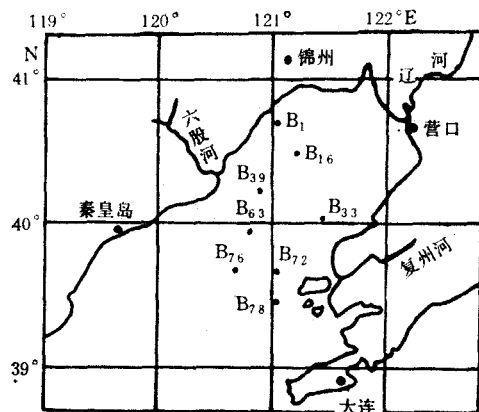
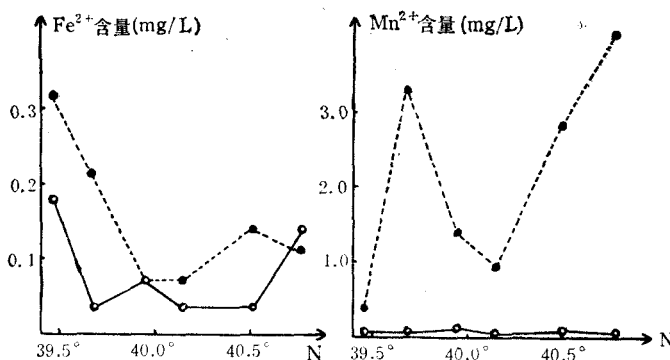


图1 沉积物间隙水取样站位

Fig. 1 Sampling stations of sediment interstitial water in Liaodong Bay

内;沿岸分布六股河、辽河、复州河等中小型河流,并且城市较多,较大量的工业污物、生活垃圾进入辽东湾,这些人为因素使得辽东湾海水、沉积物、间隙水中化学元素的地球化学过程比较复杂,尽管如此,某些元素仍具有一定的分布规律。

(1) 铁、锰的平面分布  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  在底层水和表层沉积物(0—5cm)间隙水中含量随南北向的分布曲线见图2。从图中可以看出,从南到北底层水及表层间隙水中  $\text{Fe}^{2+}$  逐渐降低,而  $\text{Mn}^{2+}$  有逐渐升高的趋势(在  $39^{\circ}40'N$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  在间隙水中为高值,可能与大连的物质排放有关)。在间隙水中  $\text{Fe}^{2+}$  浓度高于底层水 1—7 倍,而  $\text{Mn}^{2+}$  明显富集,富集因子达 10—102;在底层海水中贫  $\text{Mn}^{2+}$ ,仅为  $0.04\text{mg/L}$ ,这明显反映了  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的化学成岩机制的不同。从沉积物特性参数的测定结果可知,从南到北,底层水和沉积物的 Eh 值逐渐降低。 $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  均为还原性产物,一般 Eh 越低,即还原性越强, $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的含量应越高。从我们测得结果看, $\text{Mn}^{2+}$  即是如此,而  $\text{Fe}^{2+}$  则反之。这表明在辽东湾间隙

图2  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的南北向分布Fig. 2 Distributions of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  from S to N in Liaodong Bay

○ 底层水; ● 0—5cm 表层间隙水。

水中  $Mn^{2+}$  的成岩机制与氧化还原密切相关, 而  $Fe^{2+}$  则不然。

(2) 铁、锰的垂直分布  $B_1, B_{76}$  箱式样间隙水中  $Fe^{2+}$  的垂直分布见图 3。  $B_1, B_{39}$  箱式样间隙水中  $Mn^{2+}$  的垂直分布见图 4。 重力活塞样  $B_{63}$  间隙水中  $Fe^{2+}, Mn^{2+}$  的垂直分布见图 5。  $Fe^{2+}$  的垂直分布多在 5—25cm 处出现极大值, 而  $Mn^{2+}$  多在表层沉积物中

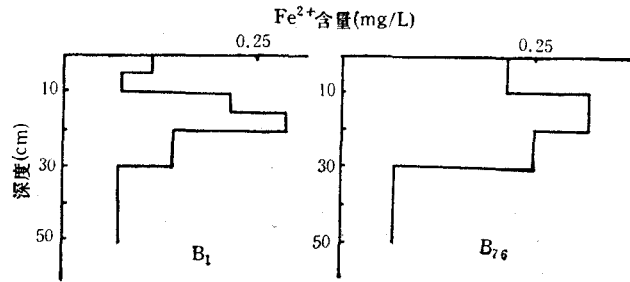


图 3 沉积物间隙水中  $Fe^{2+}$  的垂直分布

Fig. 3 Vertical distribution of  $Fe^{2+}$  in sediment interstitial waters of Liaodong Bay

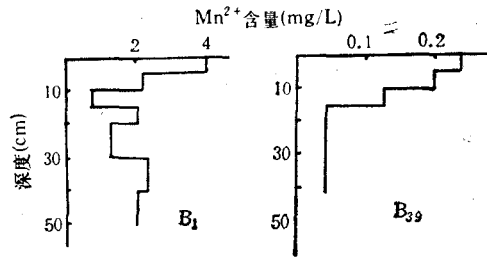


图 4 沉积物间隙水中  $Mn^{2+}$  的垂直分布

Fig. 4 Vertical distribution of  $Mn^{2+}$  in sediment interstitial waters of Liaodong Bay

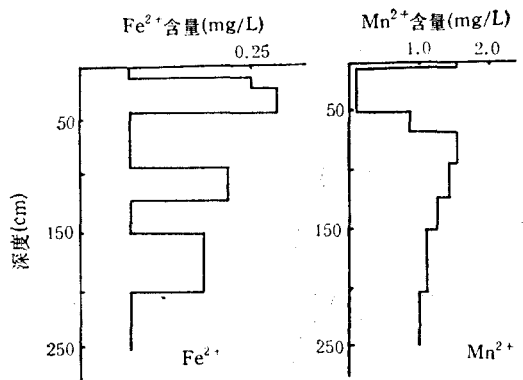


图 5  $B_{63}$  站间隙水中  $Fe^{2+}, Mn^{2+}$  的垂直分布

Fig. 5 Vertical distributions of  $Fe^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  of sediment interstitial waters in Liaodong Bay at core  $B_{63}$

出现最大值。B<sub>63</sub> 柱显示在 0—40cm 内 Mn<sup>2+</sup> 逐渐降低, 40—250cm, Mn<sup>2+</sup> 表现为较高值并保持相对恒定(约 1.4mg/L); Fe<sup>2+</sup> 在 0—40cm 内的 25cm 出现最大值, 40cm 以下 Fe<sup>2+</sup> 虽有波动, 但也较恒定(约 0.09mg/L)。总的说来, 在 0—40cm 内 Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 浓度-深度变化梯度大, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 的产生和转移机制就更为明显。

## 2. 沉积物-海水界面间铁、锰的化学交换

化学反应引起 Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 的溶出与转移, 从而产生浓度梯度, 进行分子扩散。根据 Fick 第一定律:

$$F = \varphi_0 D_i \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$$

式中,  $F$  为通过界面的分子扩散通量 [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ];  $\varphi_0$  为表层沉积物空隙度;  $D_i$  为总扩散系数;  $\left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0}$  为沉积物-水界面的浓度梯度, 可近似用  $\frac{\Delta C}{\Delta x}$  代替。

取  $\varphi_0 = 0.80$ , 对较粗沉积物取  $\varphi = 0.65^{[6]}$ , 据  $D_i = \varphi D_0^{[10]}$  ( $D_0$  为离子在溶液中的扩散系数), 在 25°C 时 Fe<sup>2+</sup> 的  $D_0 = 7.19 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ , Mn<sup>2+</sup> 的  $D_0 = 6.88 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ 。由此可计算出由于分子扩散作用引起的 Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 扩散转移通量(表 1)。

从表 1 可以看出 Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 均是从沉积物向海水扩散, 辽东湾 Fe<sup>2+</sup> 的平均通量为  $62.6 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , Mn<sup>2+</sup> 为  $994.3 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , 说明沉积物中有较大量的 Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 溶出, 且锰比铁高 15 倍。

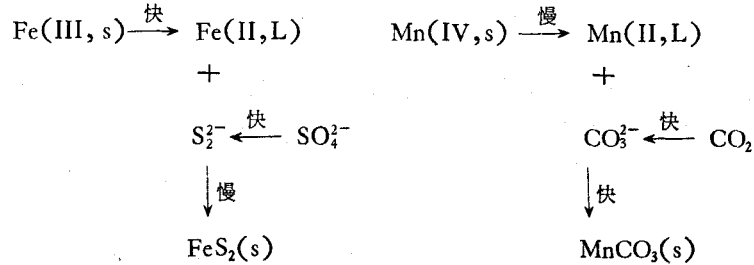
表 1 沉积物-海水界面间铁、锰扩散通量 [ $\mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ]

Tab. 1 Diffusion fluxes of Fe<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> across the sediment-water interface

$F_{diff}$	B <sub>1</sub>	B <sub>16</sub>	B <sub>39</sub>	B <sub>53</sub>	B <sub>63</sub>	B <sub>76</sub>	B <sub>72</sub>	B <sub>78</sub>	平均值
$F(\text{Fe}^{2+})$	-19.4	67.8	109.8	22.6	0	116.3	113.1	90.4	62.6
$F(\text{Mn}^{2+})$	2 497	1 743	6	569	816	2 027	74	222	994.3

## 3. 铁、锰的化学成岩作用

(1) 辽东湾间隙水中铁、锰的成岩控制反应 统计分析表明, 间隙水中 Fe<sup>2+</sup>-Mn<sup>2+</sup> 呈较强的负相关, 反映了 Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 由不同的体系控制; Fe<sup>2+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 有一定的正相关性, 而 Mn<sup>2+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 则呈负相关。一般地说, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度反映了沉积物还原程度的大小, 还原环境的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度小; 反之, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 浓度高。Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 均是还原作用的产物, Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 均应与 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 呈负相关, 而实际上 Fe<sup>2+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 是正相关, 说明 Fe<sup>2+</sup> 的成岩过程由非氧化还原控制, Mn<sup>2+</sup> 由氧化还原控制。-Es\*-Fe<sup>2+</sup> 呈正相关, 即 Fe<sup>2+</sup>-ΣS(-II) 呈正相关, 表明 Fe<sup>2+</sup> 由其硫化物的成岩反应控制。基于此考虑, 我们可以分别得出辽东湾间隙水中 Fe<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> 成岩反应的图解:



即在辽东湾间隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  成岩控制体系分别为  $\text{Fe(II, L)} + \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2(\text{s})$  和  $\text{Mn(IV, s)} \rightarrow \text{Mn(II, L)}$ 。

(2) 铁、锰的转移与其浓度-深度分布形状的关系 一般在沉积物-海水界面上为氧化区, 下为较强的还原区,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  在氧化还原界面层中转移的简单模式可用图 6 表示。颗粒铁、锰进入沉积物中被还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ , 可提供给底层水, 这种转移作用导致  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  浓度-深度分布在氧化还原界面层内存在最大值。由于铁、锰氧化还原速率不同,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的垂直分布也不相同。在富含有机质的近岸沉积物中, 由于可形成某些自生矿物如黄铁矿 ( $\text{FeS}_2$ )、菱锰矿 ( $\text{MnCO}_3$ ) 等, 铁、锰的垂直分布变得比较复杂。  $\text{Mn}^{2+}$  比  $\text{Fe}^{2+}$  稳定, 即更不易被氧化, 所以  $\text{Mn}^{2+}$  的高浓度值更接近氧化区(界面层), 而  $\text{Fe}^{2+}$  的高浓度值则比较远离界面氧化区。换句话说, 沉积物中还原产生的  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  向界面扩散, 在靠近界面氧化区  $\text{Fe}^{2+}$  消耗大, 而  $\text{Mn}^{2+}$  消耗小, 使  $\text{Mn}^{2+}$  在界面积累, 呈现最大值。锰在沉积物中被还原释放,  $\text{Mn}^{2+}$  较高的  $D_B$  值使其快速向底层水扩散, 相比而言,  $D_A$  则较小, 所以在界面区仅有少量的  $\text{Mn}^{2+}$  成为结合态。与之相反,  $\text{Fe}^{2+}$  到达界面区则倾向于形成结合态。所以在界面附近间隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  浓度-深度分布变为图 7 所示的形状。

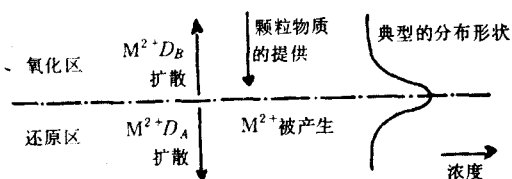


图 6 铁、锰在氧化还原界面层中转移的简单模式

Fig. 6 Illustration of a simple model for mass transfer of iron and manganese at a redox boundary

$D_A$  为  $\text{M}^{2+}$  向沉积物中扩散的系数,  $D_B$  为  $\text{M}^{2+}$  向海水中扩散的系数。

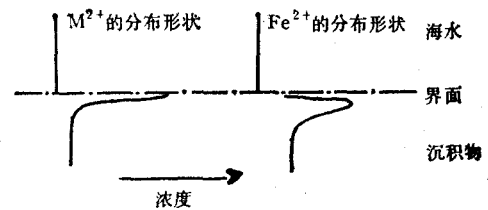


图 7 沉积物-海水界面铁锰的分布形状

Fig. 7 Schematic representation of profile shapes of dissolved iron and manganese species at a sediment-water interface

在典型的水环境中,  $\text{Mn}^{2+}$  被氧化比  $\text{Fe}^{2+}$  慢 50 倍<sup>[5]</sup>, 所以  $\text{Mn}^{2+}$  在被氧化之前比  $\text{Fe}^{2+}$  扩散得更远; 因而  $\text{Mn}^{2+}$  在界面层积累,  $\text{Fe}^{2+}$  则成为结合态。在沉积岩中,  $\text{Fe}^{2+}/\text{Mn}^{2+}$  平均值为 50:1<sup>[9]</sup>, 相反在界面层中  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  浓度相当或  $\text{Mn}^{2+}$  稍高, 这也说明  $\text{Mn}^{2+}$  比  $\text{Fe}^{2+}$  更不易被氧化。

### 三、结 语

1. 辽东湾铁、锰的平面分布表现为由南向北,  $\text{Fe}^{2+}$  降低,  $\text{Mn}^{2+}$  升高, 且  $\text{Mn}^{2+}$  在间隙水中明显富集, 说明  $\text{Mn}^{2+}$  与氧化还原关系密切, 而  $\text{Fe}^{2+}$  关系小。铁、锰的垂直分布表现为  $\text{Fe}^{2+}$  在 5—25cm 出现最大值,  $\text{Mn}^{2+}$  多在界面处出现最大值, 反映了  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  产生和转移机制的不同。

2. 直接应用 Fick 第一定律计算了沉积物-海水界面间铁、锰的扩散转移通量, 在辽东湾中  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  均是从沉积物向海水中扩散转移,  $\text{Fe}^{2+}$  为  $62.6 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  为  $994.3 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。

3. 辽东湾间隙水中  $\text{Fe}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}-\sum\text{S}(-\text{II})$  呈正相关, 而  $\text{Fe}^{2+}-\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$  呈负相关, 从而提出了  $\text{Fe}(\text{II}, \text{L}) + \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2(\text{s})$  和  $\text{Mn}(\text{IV}, \text{s}) \rightarrow \text{Mn}(\text{II}, \text{L})$  是控制辽东湾间隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  浓度的主要体系。

4. 用氧化还原界面层转移的一种简单模式, 阐明了辽东湾沉积物间隙水中  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  的垂直分布是由于  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  氧化还原速率、扩散速度及控制体系不同的综合结果。

### 参 考 文 献

- [1] 李延、王庆璋, 1981. 东海沉积物的氧化还原平衡分布. 海洋湖沼论文集. 科学出版社, 79—91页。
- [2] 鲍根德、黄德佩, 1985. 自生硫化铁与现代沉积速率. 海洋与湖沼 16(4): 274—283。
- [3] 宋金明、李延, 1991. 东海沉积物间隙水中的碳酸盐及铁锰的控制体系. 海洋与湖沼 22(2): 155—161。
- [4] Berner, R. A., 1980. Early Diagenesis. Princeton University Press, 241pp.
- [5] Davison, W., 1982. Sediment/Freshwater Interface. Dr. W. Junk Publisher, The Hague in The Netherlands, pp. 463—472.
- [6] Lerman, A., 1979. Geochemical Processes: Water and Sediment Environments. John Wiley & Sons Inc., 481pp.
- [7] Marshall, K. C., 1980. The role of surface attachment in manganese oxidation by freshwater hyphomicrobia. In Biogeochemistry of Ancient and Modern Environments. Springer-Verlag, pp. 333—337.
- [8] Spencer, D. W. and G. Brewer, 1971. Vertical advective diffusion and redox potentials as controls in the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black Sea. *J. Geophys. Res.* 76: 5 877—5 892.
- [9] Stumm, W. and J. J. Morgan, 1981. Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, Inc., pp. 465—471.
- [10] Ullman, W. J. and M. W. Sandstron, 1987. Dissolved nutrient flux from the near-shore sediment of Bowling Green Bay, Central Great Barrier Reef Lagoon (Australia). *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 24(3): 289—303.

## REDOX PROCESS AND CHEMICAL DIAGENESIS OF IRON AND MANGANESE AT THE SEA BOTTOM OF LIAODONG BAY\*

Li Yan, Song Jinming and Zhu Zhongbin  
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica, Qingdao, 266071*)

### ABSTRACT

This paper deals with the redox process and chemical diagenesis of iron and manganese in sediment interstitial waters of Liaodong Bay, Bohai Sea. Eight cores from this Bay were obtained in June and July 1988. The concentrations of  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  in interstitial waters and the parameters of sediments such as pH, Eh and  $\text{Es}^*$ , were determined. The main results are as follows:

1. Horizontal distributions of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  appear to decrease and increase with the raising of latitude. The interstitial waters are apparently richer in  $\text{Mn}^{2+}$  than the overlying seawater. The preliminary result indicates that concentrations of  $\text{Mn}^{2+}$  are effected by the redox potential of sediment, but those of  $\text{Fe}^{2+}$  are not. The vertical profiles of  $\text{Fe}^{2+}$  show that there is a maximum of  $\text{Fe}^{2+}$  concentrations in 5—25cm depth of cores, but the maximum of  $\text{Mn}^{2+}$  concentrations is found on the interface of sediment-water. This demonstrates that the addition and removal of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in interstitial waters are different.

2. From the concentration gradients of iron and manganese in interstitial water within the near-surface zone, the diffusion fluxes across the sediment-seawater interface were calculated by means of the Fick's first law modified for sediment.  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  are provided from sediment to overlying water. The fluxes of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  are  $62.6 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  and  $994.3 \mu\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ , respectively.

3.  $\text{Fe}^{2+}$  vs.  $\text{Mn}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  vs.  $\text{SO}_4^{2-}$  vary in positive correlation, but  $\text{Fe}^{2+}$  vs.  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\Sigma\text{S}$  vs.  $\text{Fe}^{2+}$  in negative correlation. The studies on chemical diagenesis show that the reactions of  $\text{Fe}(\text{II},\text{L}) + \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2(\text{s})$  and  $\text{Mn}(\text{IV},\text{s}) \rightarrow \text{Mn}(\text{II},\text{L})$  are the controlling reactions of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in interstitial waters of Liaodong Bay.

4. A simple model is proposed to describe the mass transfer of iron and manganese in the zone of redox boundary. The shapes of concentration-depth profiles of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  in interstitial waters of Liaodong Bay are discussed in terms of the model modified. The shapes of vertical profiles of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Mn}^{2+}$  are resulted from the comprehensive consequences of different rates of redox, diffusion and distinct controlling systems.

\* Contribution No. 1662 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.