

# 南沙群岛海域泻湖及礁外沉积物 间隙水中的-2价硫\*

宋金明 李鹏程

(中国科学院海洋研究所, 青岛 266071)

**提要** 于1993年5月和1994年3—4月通过调查, 用硫离子选择电极法研究南沙群岛海域泻湖及礁外沉积物间隙水中的  $\Sigma S(-II)$  及  $SO_4^{2-}$ , 探讨泻湖内及礁外间隙水中-2价硫的分布特征, 沉积物-海水界面间硫的扩散转移通量和-2价硫的热力学平衡控制体系。结果表明, 该海区  $\Sigma S(-II)$  含量, 泻湖间隙水中远比礁外高, 人为活动剧烈的礁内泻湖高于人为活动少的泻湖, 离礁近的礁外间隙水中的高于远离礁的间隙水中的。在礁外沉积物间隙水中-2价硫含量呈垂向增加的趋势, 沉积物-海水界面间  $HS^-$ ,  $S^{2-}$  均是从沉积物向上覆海水扩散,  $SO_4^{2-}$  反之。礁内泻湖的扩散量远高于礁外的,  $HS^-$  扩散总平均为  $61.34 \mu mol / (m^2 \cdot d)$ ,  $SO_4^{2-}$  为  $-0.41 mmol / (m^2 \cdot d)$ ; 礁外泻湖的  $HS^-$  总平均为  $14.96 \mu mol / (m^2 \cdot d)$ ,  $SO_4^{2-}$  为  $-0.35 mmol / (m^2 \cdot d)$ 。该海区的-2价硫主要由  $S + 2e \rightarrow S^{2-}$  氧化还原电对控制, 平衡时 Eh 计算值与实测值接近, 单质硫作为亚稳态可存在于沉积物中, 并可与溶解铁继续形成自生黄铁矿( $FeS_2$ )沉淀。

**关键词** -2价硫 间隙水 扩散通量 -2价硫的控制体系 南沙群岛海域泻湖

南海作为中国最大的边缘海, 其南沙群岛海域沉积物间隙水化学的研究还是空白。本文主要研究了南沙群岛海域礁内泻湖及礁外沉积物间隙水中-2价硫和  $SO_4^{2-}$ , 探讨了-2价硫在泻湖内外间隙水中的分布特征, 沉积物-海水界面间扩散转移通量, 间隙水中-2价硫的热力学平衡等, 为深入研究该海域元素地球化学循环提供重要的科学依据。

## 1 取样与分析

于1993年5月和1994年3—4月两次乘“实验3号”调查船对南沙群岛海域进行调查, 用南森采水器采集礁内泻湖的水样, 用 Rosette 自动采水装置采集礁外水样。用小、大型大洋50抓泥斗采集礁内外的沉积物样品, 礁外大洋50抓泥斗采集的沉积物样品, 插入  $d=5cm$  的塑料管, 每5cm为一层, 分为4—5层, 即礁外取垂直样品, 礁内泻湖仅取表层沉积物样品, 取得沉积物样品后, 立即插入玻璃电极、Pt 电极、 $Ag-Ag_2S$  膜电极和饱和甘汞电极, 分别测得沉积物的 pH, Eh, Es,  $Es - \log \Sigma S(-II)$  工作曲线法测得  $\Sigma S(-II)$ ,  $\Sigma S(-II) = H_2S + HS^- + S^{2-}$  (宋金明, 1990, 1992, 1993; 宋金明等, 1994; 李廷等,

\* 国家自然科学基金资助项目, 49576291号。宋金明, 男, 出生于1964年4月, 副研究员。

收稿日期: 1995年3月28日, 接受日期: 1996年6月14日。

1991)、再据  $H_2S$  平衡计算  $HS^-$ ,  $H_2S$ ,  $S^{2-}$  ( $PS = -\log a_{S^{2-}}$ ) 浓度。在测得 pH, Eh, Es 后, 立即用 CP-1 防污染间隙水压滤器配以  $0.45\mu m$  的醋酸纤维素膜压得间隙水样品, 间隙水样品于  $-20^\circ C$  冰柜保存, 带回实验室用比浊度法测定间隙水中的  $SO_4^{2-}$ , 分析误差为  $\pm 1\%$ 。在礁内泻湖采得的沉积物基本上为直径大于  $1mm$  的白色珊瑚砂, 有明显臭味; 礁外采集的沉积物多为灰色粉砂质泥或泥质粉砂。沉积物样品经  $60^\circ C$  烘干研磨过 60 目筛, 用  $K_2Cr_2O_7-Fe^{2+}-F^-$  容量法测定有机碳 ( $C_{org}$ , %) 含量。泻湖  $C_{org}$  为  $0.003\% - 0.283\%$ , 礁外为  $0.046\% - 0.889\%$ , 取样站位见图 1。

## 2 结果与讨论

### 2.1 泻湖及礁外沉积物间隙水中的硫

礁外间隙水中 -2 价硫的垂直分布见图 2, 海域泻湖及礁外沉积物间隙水中硫的测定结果见表 1。从图 2 和表 1 可以看出, 该海域间隙水中的硫有以下特点。

(1) 两年度的调查发现, 礁内泻湖沉积物间隙水中的  $\Sigma S(-II)$  高于礁外沉积物间隙

水。原因可能是礁内泻湖是高营养、高生产力海域, 生物的大量生长、繁殖、排泄造成沉积物还原性增强, 如在半月礁内出现了 Eh 为  $5mV$ , 信义礁 Eh 出现了  $-26mV$ , 说明泻湖内环境还原性较强, 有利于 -2 价硫的产出, 刚取得的泻湖沉积物有明显的臭味证明了这一点。

(2) 礁内泻湖间隙水中的  $\Sigma S(-II)$ , 总的趋势是愈往南部纬度愈低, 则  $\Sigma S(-II)$  浓度愈趋向降低, 如在 1993 年 5 月航次, 最北部的渚碧礁  $\Sigma S(-II)$  达  $235.06\mu mol/L$ , 1994 年 3 - 4 月航次最北部的永暑礁  $\Sigma S(-II)$  达  $353.12\mu mol/L$ ; 而最南部的皇路礁  $\Sigma S(-II)$  仅为  $3.90\mu mol/L$ , 相差达 90 倍。另一趋势是自西向东礁内泻湖内  $\Sigma S(-II)$  趋向降低, 即随着经度增加, 泻湖间隙水中  $\Sigma S(-II)$  趋向减少。

(3) 在礁外沉积物间隙水中的  $\Sigma S(-II)$ , 愈靠近礁体, 含量愈高; 远离礁体, 则含量降低, 如 1993 年 5 月最靠近永暑礁的 93-6 站,  $\Sigma S(-II)$  达  $135.14\mu mol/L$ 。靠近三角礁的 93-6A 站亦达  $36.55\mu mol/L$ , 都比其它远离礁体高。1994 年 3 - 4 月的 94-16 站半月礁附近,  $\Sigma S(-II)$  达  $29.92\mu mol/L$ , 亦是此次调查礁外站中最高的。

(4) 礁外沉积物间隙水中  $\Sigma S(-II)$ ,  $HS^-$ ,  $H_2S$  等在垂向分布上呈增加趋势, 愈深的沉积物还原性愈强, Eh 在 94-23 站从表层的  $333mV$  降低到 20cm 深的  $218mV$  就证明了这一点。

(5) 礁内外沉积物间隙水中的  $SO_4^{2-}$  在某些站有稍微还原, 如 1993 年 5 月的 93-4D,

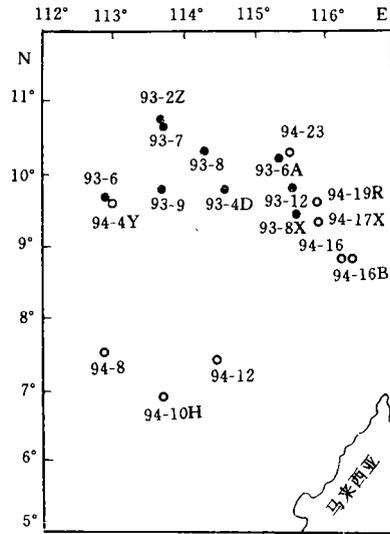


图 1 南沙群岛海域沉积物取样站位

Fig. 1 Sediment sampling sites in the water region of Nansha Islands, South China Sea

● 1993 年站位; ○ 1994 年站位。

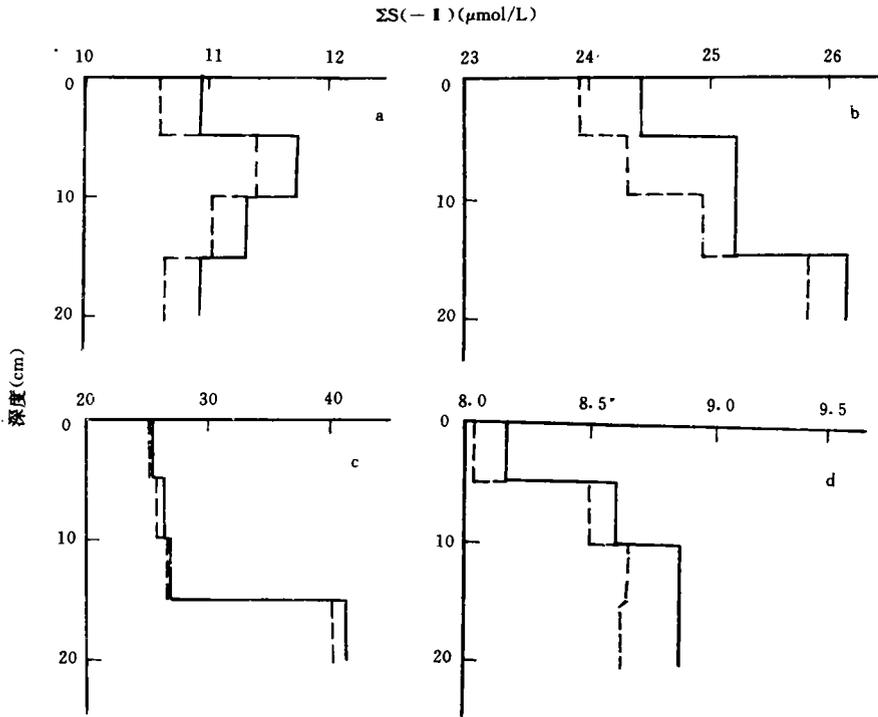


图2 南沙群岛海域礁外沉积物间隙水中-2价硫的垂直分布

Fig. 2 Vertical profiles of -2 valence sulfur in off-reef sediment interstitial waters in the water region of Nanshan Islands, South China Sea

a. 94-8站; b. 94-12站; c. 94-16站; d. 94-23站。实线为ΣS(-II); 虚线为HS<sup>-</sup>。

93-8X, 93-7, 93-8, 93-6A, 93-9等站; 1994年3—4月的94-10H, 94-17X, 94-16等站均低于上覆海水的2.72g/L, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>有一定程度的还原。但由于海水及间隙水中SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>是大量的, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>在数值上变化并不明显。

(6) 人类活动剧烈的礁内泻湖中, 间隙水ΣS(-II)远高于人类活动少的礁, 如在渚碧礁和永暑礁ΣS(-II)分别达235.06μmol/L和353.12μmol/L, 比其它礁高1—2个数量级, 相比而言永暑礁人为活动比渚碧礁剧烈。永暑礁泻湖ΣS(-II)含量比渚碧礁的高, 这是由于人类活动大量的生活污水排入泻湖所致, 污物中的有机物沉入泻湖发生分解, 造成底部环境还原, -2价硫大量产出。

2.2 沉积物-海水界面间硫的扩散转移通量 沉积物-海水界面间硫的扩散通量可用Fick第一定律计算得到, 具体计算方法见宋金明等(1994)。硫扩散通量计算结果(见表2)。可知, 在两个年度的调查中, 虽然礁内泻湖S的扩散量各不相同, 但两个年度HS<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>平均扩散量很相近, 分别为60.56, 62.12和-0.39, -0.43。但在礁外则有较大差异, 尤其是HS<sup>-</sup>, 1993年5月扩散量为1994年3—4月的3倍, 其原因是1993年5月调查主要集中于群岛北部(9°N以北), 1994年3—4月主要集中于南部(主要是9°N以南)。再一个重要原因是1993年5月礁外有两个站在礁旁, 其HS<sup>-</sup>扩散量远高于远

表1 南沙群岛海域泻湖及礁外沉积物间隙水中的硫

Tab. 1 Sulfur of interstitial waters in lagoon and off-reef sediments in the water region of Nansha Islands, South China Sea

采样日期 (年.月)	站名 及均值	样品数	$\Sigma S(-II)$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$\text{HS}^-$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	$\text{H}_2\text{S}$ ( $\mu\text{mol/L}$ )	PS <sup>a)</sup>	$\text{SO}_4^{2-}$ (g/L)
1993.05	93-2Z	4	235.06	232.00	2.93	10.41	2.80
	93-4D	1	21.03	20.78	0.25	11.35	2.65
	93-8X	1	22.97	22.85	0.12	10.96	2.60
	泻湖平均	6	93.02	91.88	1.14	10.91	2.68
	93-6	5	135.14	133.46	1.68	10.86	2.76
	93-7	5	27.56	27.21	0.35	11.27	2.68
	93-8	3	30.77	30.33	0.44	11.26	2.59
	93-6A	4	36.55	35.86	0.69	11.31	2.61
	93-9	1	35.74	35.37	0.37	11.07	2.63
	93-12	1	26.23	25.93	0.30	11.23	2.90
	礁外平均	19	48.67	48.03	0.64	11.17	2.70
1994. 03-04	94-4Y	4	353.12	349.96	3.16	10.00	2.88
	94-10H	5	3.90	3.84	0.06	12.28	2.57
	94-16B	2	14.50	14.40	0.10	11.28	2.91
	94-17X	2	31.66	31.62	0.04	10.22	2.64
	94-19R	2	9.55	9.48	0.07	11.44	2.76
	泻湖平均	15	82.75	81.86	0.89	11.04	2.75
	94-8	4	11.25	10.96	0.29	11.96	2.84
	94-12	4	25.24	24.74	0.50	11.41	2.72
	94-16	4	29.92	29.46	0.46	11.58	2.66
	94-23	4	8.61	8.48	0.13	11.83	2.76
	礁外平均	16	18.76	18.41	0.35	11.70	2.74

PS =  $-\text{Log}_{a_2}$ ,  $a_2$  单位为 mol/L.

离礁的站(93-6和93-6A的 $\text{HS}^-$ 扩散分别达96.46和12.13 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ,造成平均值偏高。

泻湖内和礁外沉积物-海水界面间 $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ 均是从沉积物向上覆海水扩散转移, $\text{SO}_4^{2-}$ 则正好相反,表明南沙群岛海域沉积物间隙水还原性明显比上覆水强,尤其是泻湖内沉积物还原性更为强烈。 $\text{HS}^-$ 扩散转移远比东海高(宋金明等,1994;李延等,1991),如仅以 $\text{HS}^-$ 或 $\text{SO}_4^{2-}$ 扩散转移上看,沉积物的还原性则有:泻湖(1994年3-4月)>泻湖(1993年5月)>礁外(1993年5月)>礁外(1994年3-4月)。 $\text{HS}^-$ 扩散量

表 2 南沙群岛海域沉积物-海水界面硫的扩散通量

Tab. 2 Diffusion fluxes of sulfur across sediment-seawater interface in the water region of Nansha Islands, South China Sea

采样日期 (年. 月)	站名 及均值	HS <sup>-</sup> [ $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ]	S <sup>2-</sup> [ $\text{pmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ]	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> [ $\text{mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ]
1993. 05	93-2Z	181.60	0.28	-0.72
	93-4D	-0.90	-1.90	0.63
	93-8X	0.99	3.71	-1.08
	泻湖平均	60.56	0.70	-0.39
1994. 03—04	94-4Y	297.32	80.96	-1.44
	94-10H	-5.32	-52.70	1.35
	94-16B	3.89	0.92	-1.71
	94-17X	18.71	46.66	-0.72
	94-19R	-0.39	-2.33	0.36
	泻湖平均	62.12	14.70	-0.43
1993. 05	93-6	96.46	6.67	-0.36
	93-7	4.66	-1.47	0.36
	93-8	7.35	-1.37	-1.17
	93-6A	12.13	-1.88	-0.99
	93-9	11.71	1.24	-0.81
	93-12	3.55	-1.02	0.82
	礁外平均	22.64	0.36	-0.36
1994. 03—04	94-8	0.83	-1.22	-1.08
	94-12	12.74	1.21	0.00
	94-16	16.81	0.10	-0.54
	94-23	-1.31	0.88	0.35
	礁外平均	7.27	0.22	-0.33

(↑):  $62.12 > 60.56 > 22.64 > 7.27$ ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的扩散是 (↓):  $|-0.43| > |-0.39| > |-0.36| > |-0.33|$ 。

2.3 -2 价硫的热力学平衡 海水及沉积物中的 -2 价硫来自 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 在细菌作用下的还原已被大量事实证明 (Anderson et al., 1988; Cutter et al., 1988; Luther et al., 1990; Skei, 1988), 其反应可写为:  $2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \xrightarrow{\text{细菌}} \text{H}_2\text{S} + 2\text{HCO}_3^-$ , CH<sub>2</sub>O 代表有机物。从方程式上看, 有机物的减少与 -2 价硫的增加应有一个计量关系或相关性。礁外沉积物中有机碳含量与间隙水中的  $\Sigma\text{S}(-\text{II})$  含量的关系见图 3。可以看出, 二者有明显的负

相关,即随着沉积物中  $C_{org}$  的减少,间隙水中的  $\Sigma S(-II)$  增加,更加证明了海洋环境的  $\Sigma S(-II)$  来自于  $SO_4^{2-}$  被有机质还原。

在该海域所取的沉积物  $pH=7.28-8.67$ ,  $Eh=-242-333mV$ 。观测表明,  $SO_4^{2-}$  占总硫含量的 90%—99.8%,  $SO_4^{2-}$  是其中存在量最大的硫化物。由  $SO_4^{2-}$  产生总-2价硫为一还原反应,在海洋沉积物中这种还原反应往往被细菌大大加速,  $SO_4^{2-}$  从+6价变为-2价,其中间产物有  $S_2O_5^{2-}(+5)$ ,  $SO_3^{2-}(+4)$ ,  $S_4O_5^{2-}(+2.5)$ ,  $S_2O_3^{2-}(+2)$ ,  $S(0)$ 。根据环境的不同,这种还原反应可以每次经过一中间价态,也可越过一个或几个中间产物直接生成一个低价态。通过计算得知,氧化还原电对  $S+2e \rightarrow S^{2-}$  平衡时的  $Eh$ ,其计算结果与实际观测最为接近(表3)。从表3可以看出,  $Eh$  计算值与实测值较为接近。所以南沙群岛海域沉积物间隙水中的-2价硫由  $S+2e \rightarrow S^{2-}$  电对控制,也就是说从+6价  $SO_4^{2-}$  到单质  $S$  的反应均很快,均可在短时间内完成,而从  $S$  到-2价硫则很慢,这个很慢的电对反应控制了-2价硫的产出。0价单质  $S$  作为亚稳态在海洋沉积环境中自生,在许多海域均已发现。据此可推知,南沙群岛海域沉积物中应有单质硫存在,由于底质间隙水中  $\Sigma S(-II)$  较高,在某些站位  $S^{2-}$  可与  $Fe^{2+}$  产生  $FeS$  沉淀,  $FeS$  继而与亚稳态的单质硫作用形成自生黄铁矿( $FeS_2$ )沉淀,自生黄铁矿在南沙群岛海域沉积物中的形成存在已被证实。

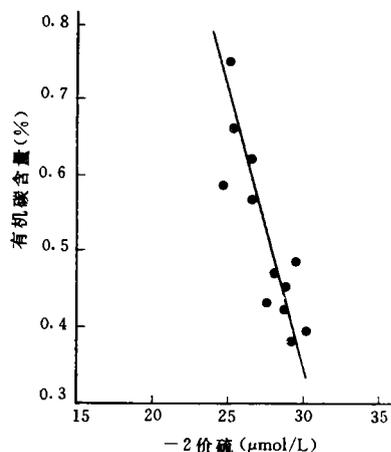


图3 南沙群岛海域礁外沉积物中  $C_{org}$  与间隙水中  $\Sigma S(-II)$  的相关性

Fig. 3 Relation of organic carbon ( $C_{org}$ ) and  $\Sigma S(-II)$  of interstitial waters of the off-reef sediments in the water region of Nansha Islands, South China Sea

表3  $S/S^{2-}$  电对反应平衡时  $Eh$  值与实测  $Eh$  比较(V)

Tab. 3 Comparison of  $Eh$  values calculated from  $S/S^{2-}$  redox pair and  $Eh$  values measured (V)

电位	渚碧礁	93-6	93-7	93-8	93-6A	半月礁	仁爱礁	94-12	94-16	94-23
$Eh_{计}$	-0.175	0.050	0.055	0.050	0.102	0.260	0.340	0.225	0.210	0.235
$Eh_{测}$	-0.119	0.010	0.025	0.060	0.061	0.203	0.327	0.163	0.196	0.292

### 3 结语

3.1 南沙群岛海域  $\Sigma S(-II)$  含量在泻湖沉积物间隙水中远高于礁外间隙水中的,人为活动剧烈的礁泻湖远高于人为活动少的礁泻湖,靠近礁的礁外沉积物间隙水中的比远礁的含量高,自北向南泻湖间隙水中  $\Sigma S(-II)$  含量趋向降低,在礁外沉积物间隙水中,  $\Sigma S(-II)$  呈垂向增高的趋势。

3.2 沉积物-海水界面间硫的扩散转移,  $HS$ ,  $S^{2-}$  均是从沉积物向上覆海水扩散,  $SO_4^{2-}$

则反之。礁内泻湖-2价硫的扩散量远高于礁外的,且以永暑礁的为最高,HS<sup>-</sup>达297.32 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ ;渚碧礁次之,HS<sup>-</sup>达到181.60 $\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$ 。礁内、外沉积物的还原性明显比上覆海水强。

3.3 间隙水中的-2价硫来自于SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>的还原, S+2e<sup>-</sup>→S<sup>2-</sup>是控制-2价硫的氧化还原对。沉积物中可能存在亚稳态的单质硫,并可进一步形成自生黄铁矿(FeS<sub>2</sub>)沉淀。上述电对平衡时的Eh计算值与实测值接近。

### 参 考 文 献

- 李延、宋金明, 1991, 第四次中国海洋湖沼科学会议论文集, 科学出版社(北京), 94—99。  
宋金明, 1990, 环境化学, 9(6): 59—64。  
宋金明, 1992, 环境化学, 11(5): 27—32。  
宋金明, 1993, 环境化学, 12(1): 29—35。  
宋金明等, 1994, 海洋科学集刊, 35: 106—113。  
Anderson, L. G. et al., 1988, *Mar. Chem.*, 23(3/4): 283—293。  
Cutter, G. A. et al., 1988, *Mar. Chem.*, 23:311—327。  
Luther, G.W. et al., 1990, *Mar. Chem.*, 31(1—3):137—152。  
Skei, J. M., 1988, *Mar. Chem.*, 23:345—352。

## -2 VALENCE SULFUR OF LAGOON AND OFF-REEF SEDIMENT INTERSTITIAL WATERS OF NANSHA ISLANDS, SOUTH CHINA SEA

Song Jinming, Li Pengcheng

(*Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071*)

**Abstract** -2 valence sulfur and sulfate of lagoon and off-reef sediment interstitial waters of Nansha Islands, South China Sea, were studied for the first time in May, 1993 and in March and April, 1994 by using exploration, including distribution characteristics of -2 valence sulfur of interstitial waters in lagoon and off-reef sediments, diffusion fluxes across sediment-water interface and thermodynamic equilibrium system of -2 valence sulfur. The main results were as follows:

Concentrations in lagoon interstitial waters were much higher than those in offreef sediment interstitial waters. Concentrations in interstitial waters in the lagoons with human activity were much higher than that those in interstitial waters in lagoons without human activity, and in near-reef sediment interstitial waters were much higher than those in off-reef sediment interstitial waters. Concentrations tended to increase with depth of off-reef sediment interstitial waters.  $\text{HS}^-$  and  $\text{S}^{2-}$  diffused from sediment to overlying seawater, but it was opposite for  $\text{SO}_4^{2-}$ . The diffusion flux in the lagoon was higher than that off-reef. The average diffusion flux of  $\text{HS}^-$  in the lagoons was  $61.34\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  and was  $-0.41\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  for  $\text{SO}_4^{2-}$ . The average diffusion flux of  $\text{HS}^-$  off-reef sediments was  $14.96\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  and  $-0.35\mu\text{mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$  for  $\text{SO}_4^{2-}$ . -2 valence sulfur was controlled by the  $\text{S}+2\text{e} \rightarrow \text{S}^{2-}$  redox pair in sediment interstitial waters of the water region of Nansha Islands. The Eh values calculated from the redox pair corresponded to the measured Eh values. Sulfur as substable form can exist in sediments, and induce pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) precipitation.

**Key words** -2 valence sulfur Interstitial water Diffusion flux Controlling system of -2 valence sulfur Water region of Nansha Islands