

黄河口北部海域硫的地球化学特征*

宋金明 李鹏程 侯宝荣 郭公玉 詹滨秋

(中国科学院海洋研究所)

硫作为海洋生物地球化学循环中的重要元素,在本学术领域内备受重视。研究表明,硫的化合物是许多海域海水、沉积物、间隙水中重金属、氧化还原环境等的控制性因素(宋金明, 1990, 1991, 1992a, 1992b, 1993; Andreae, 1990; Fossing et al., 1992; Kiene, 1992; Lerman, 1979)。黄河口附近海域是我国著名的渔场,特别是近年来近海发现了油气田,使此区域成为近海河口区研究的典型场所,因而该海域的建港和油气田开发前期的评价等急需与之相关项目的调查研究。近年来,我所的研究人员对渤海的辽东湾、南黄海、冲绳海槽以及东海等海区硫的体系做了较为系统的调查研究(宋金明, 1990, 1991, 1992a, 1992b, 1993; 李延等, 1991),其中重点研究了间隙水中的硫酸盐和-2价硫化物,结果发现,硫酸盐是海洋沉积物中重要的氧化剂,硫化物是控制间隙水中重金属的重要体系。

本文通过对黄河口北部海域的海水、沉积物中间隙水的调查取样分析,讨论了海水和间隙水中 SO_4^{2-} 、 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 和 S^{2-} 在该海域的分布特征,估算了沉积物-海水界面附近硫的扩散转移通量,对该海域元素的地球化学过程和腐蚀环境研究均具有重要的意义。

一、取样与分析

1992年6月随“黄河86”调查船用南森采水器采集海水样品。用新型轻便防污染管状沉积物采样器(自制)在黄河口北部海域24个测站取得长约40—60cm的沉积物样品(图¹),而后立即分层,0—30cm内每5cm为一层,30cm以下以10cm分层,然后立即插入玻璃电极、Ag-Ag₂S膜电极和饱和甘汞电极测得沉积物的pH和E_s值。测后的沉积物样品立即密封,带回陆地实验室用稀释法取得间隙水样品,海水样品-17℃冷冻保存,以备分析 SO_4^{2-} 等。

海水及间隙水中的 SO_4^{2-} 等采用BaCl₂间接容量法测得,误差为±0.5%;总-2价硫用E_s- $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 工作曲线法测得;-2价硫的活度($a_{\text{S}^{2-}}$)用实际测得的pH和 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 根据H₂S体系的平衡计算得到(宋金明, 1992a, 1993)。

*中国科学院海洋研究所调查研究报告第2248号,
收稿日期:1993年7月30日。

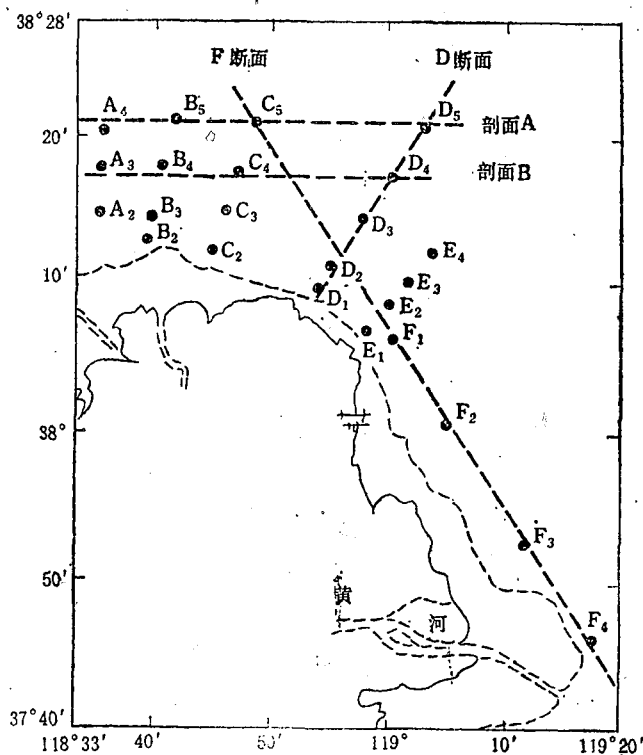


图1 黄河口北部海域海水及沉积物取样站位

二、硫的分布特征

(一) 海水中硫的分布

1. 平面分布

从图2可以看出, SO_4^{2-} 具有近岸低而远岸高的分布特点。黄河故道外为 SO_4^{2-} 的高值区, 这可能与近岸淡水径流输入及渤海中央水的侵入有关; 在表层水的5号桩附近为 SO_4^{2-} 的低值区, 可能与该区附近有大量污水排入, 从而造成该区海水还原性增强有关。作为海水中主要成份之一的硫酸盐, 参与诸多的反应过程, 首先表现在较强的缺氧环境中, SO_4^{2-} 可充当氧化剂, 使还原性物质(如有机质等)氧化, 进而进一步影响海水的生物和化学体系。

$\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 亦呈近岸低, 远岸高的分布特点, 在黄河故道外有一明显的 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 较低值区, 这表明在该区域水质交换良好, 海水的氧化性较强。 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 的另一低值区出现在5号桩外到黄河口附近的近岸区(带状浅水域), 这一区域海水的溶解氧含量高, 海水氧化性强, 因而 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 值也较低。

$a_{\text{S}^{2-}}$ 亦呈近岸低, 远岸高的分布特点, 且黄河故道外和5号桩外也有其低值区, 这与 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 的分布特点是一致的。总的说来, 本区海水中 $a_{\text{S}^{2-}}$ 的变化不大, 就相对而言,

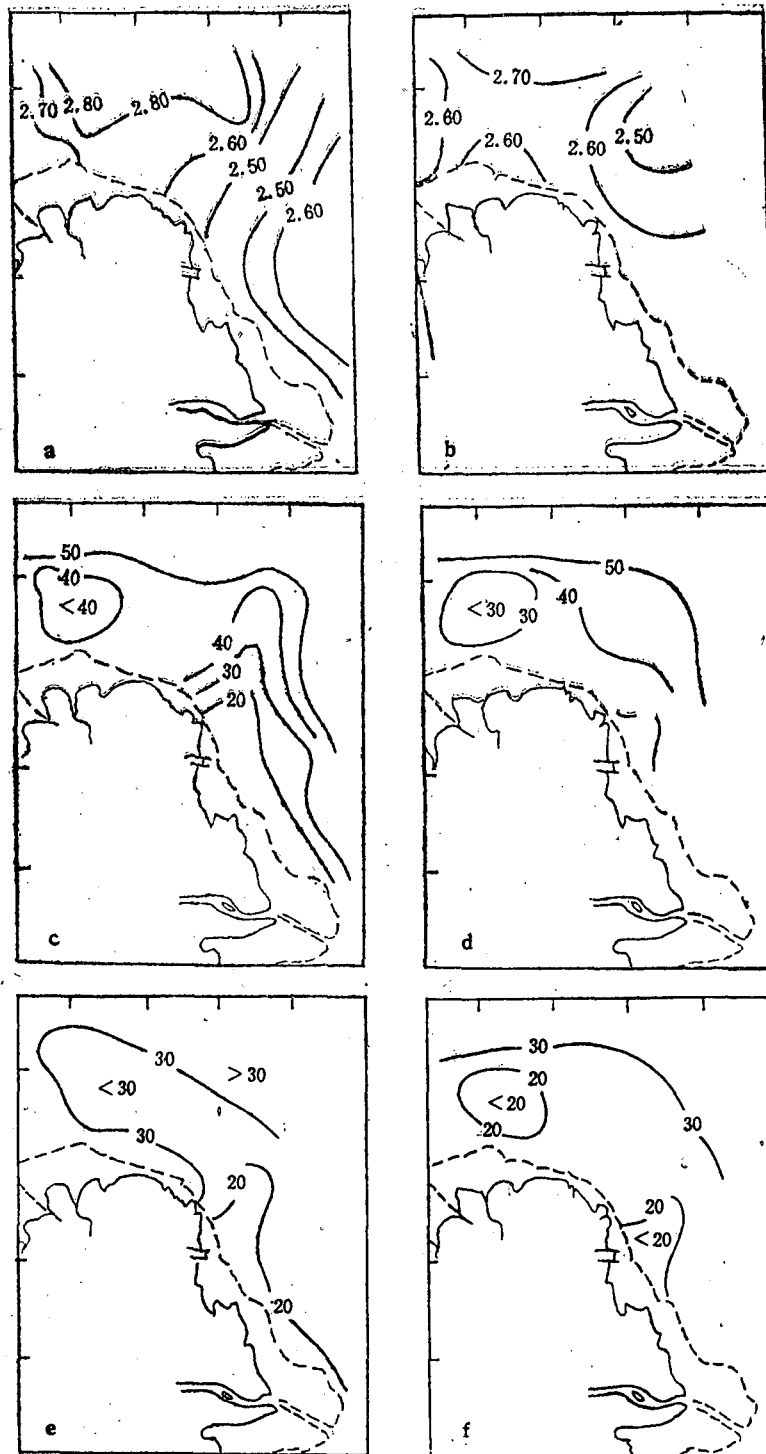


图2 黄河口北部海域海水中 SO_4^{2-} 、 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 、 S^{2-} 的分布

a. 表层水中的 SO_4^{2-} (g/L); b. 底层水中的 SO_4^{2-} (g/L); c. 表层水中的 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ ($\mu\text{mol/kg}$);
d. 底层水中的 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ ($\mu\text{mol/kg}$); e. 表层水中的 $a_{\text{S}^{2-}}$ (pmol/kg); f. 底层水中的 $a_{\text{S}^{2-}}$ (pmol/kg)

此区的 $\Sigma S(-II)$ 和 a_{s2} -比辽东湾及东海 (宋金明, 1990, 1992a, 1992b) 为高, 这是由本区的浅水环境所决定的。

$\Sigma S(-II)$ 和 a_{s2} -由海水中的 E_h 和 pH 决定, 其含量的多少决定海水中 -2 价硫的多少, 在一定程度上也反映了海水的氧化还原状态。

2. 垂直分布

从图 3 可以看出, 由于此区域水浅, 在垂向分布上 SO_4^{2-} 和 $\Sigma S(-II)$ 的变化较小。

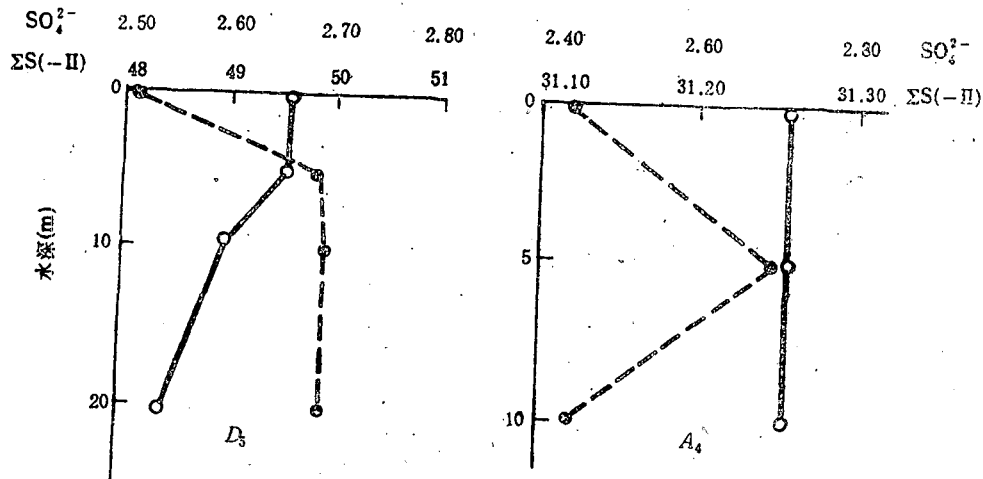


图 3 黄海口北部海域 D₃, A₄ 站海水中 SO_4^{2-} , $\Sigma S(-II)$ 的垂直分布

• SO_4^{2-} (g/L); ○ $\Sigma S(-II)$ (μmol/kg) (下同)

表层水中的 SO_4^{2-} 含量较低, 次下层较高, 再往下又趋于降低; $\Sigma S(-II)$ 基本呈垂向降低分布。 SO_4^{2-} 的垂向分布与溶解氧相似, 均是在次表层出现最大值。

(二) 沉积物间隙水中硫的分布特征

1. 平面分布

从图 4 可以看出, SO_4^{2-} 呈明显的近岸低、远岸高的分布特点, 其最小值出现在近岸的浅水沉积区, 较高值出现在稍深的远岸沉积区, 在表层 (0—5cm) 的 5 号桩外 SO_4^{2-} 分布较复杂, 这与本区每年的清淤有关。 $\Sigma S(-II)$ 的分布在表层表现为近岸高而远岸低, 而在 30—40cm 层则分布趋势完全相反, 说明表层与 30—40cm 层内 -2 价硫的控制体系完全不同。众所周知, $\Sigma S(-II)$ 主要来源于 SO_4^{2-} 的还原, 可以这样认为, 在近岸表层中, SO_4^{2-} 的还原强烈与浅水环境和水温高有关, 而在深水中, SO_4^{2-} 的还原则与深水沉积的矿化作用 (主要是有机质的氧化) 增强有关。在表层沉积物 (0—5cm) 中, 浅水的还原作用比深水的矿化作用强, 所以 $\Sigma S(-II)$ 呈近岸高远岸低的分布特点; 而在较深层的沉积物 (30—40cm) 中, 深水的矿化作用比浅水还原作用强, 所以 30—40cm 层间隙水的 $\Sigma S(-II)$ 呈近岸低远岸高的分布特点, 这两种还原强度的不同使 0—5cm 和 30—40cm 层中 $\Sigma S(-II)$ 的分布完全相反。 a_{s2} -的分布表现为在 0—5cm 层内近岸高而

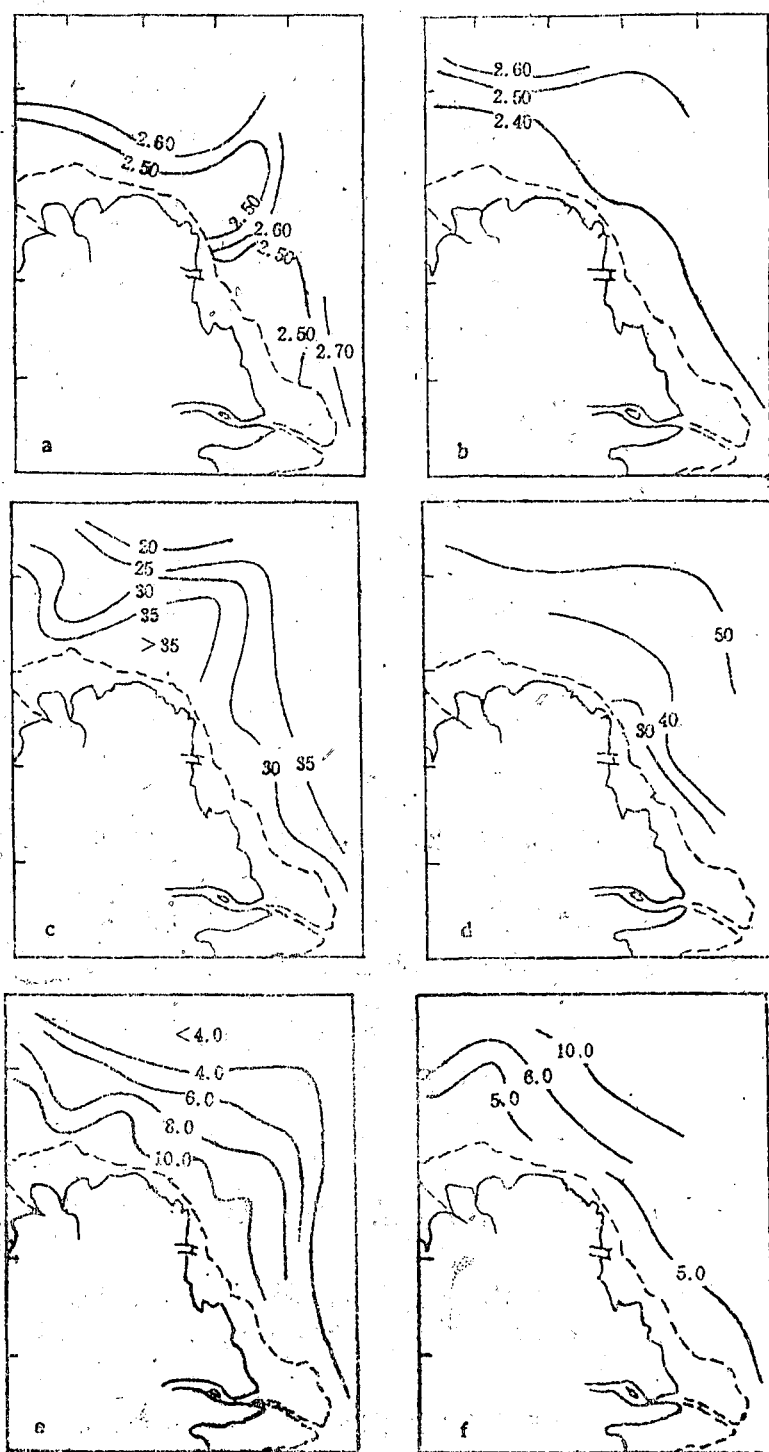


图4 黄河口北部海域沉积物间隙水中 SO_4^{2-} 、 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 、 S^{2-} 的平面分布

a. 0—5cm 间隙水中 SO_4^{2-} (g/kg); b. 30—40cm 间隙水中 SO_4^{2-} (g/kg); c. 0—5cm 间隙水中 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ ($\mu\text{mol/kg}$); d. 30—40cm 间隙水中 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ ($\mu\text{mol/kg}$); e. 0—5cm 间隙水中 $a_{\text{S}^{2-}}$ (Pmol/kg); f. 30—40cm 间隙水中 $a_{\text{S}^{2-}}$ (Pmol/kg)

远岸低,而在 30—40cm 层内则近岸低远岸高,这与 $\Sigma S(-II)$ 的分布完全一致,说明在该区域沉积物中 $H_2S-HS^-S^{2-}$ 体系的平衡已建立,在此平衡中 $a_{S^{2-}}$ 不仅受 $\Sigma S(-II)$ 的控制,还受到 pH 的控制,所以二者平面分布亦有差异。

2. 垂直分布

图 5 显示了 SO_4^{2-} 呈垂向降低分布,而 $\Sigma S(-II)$ 呈垂向增高分布,二者完全相反,

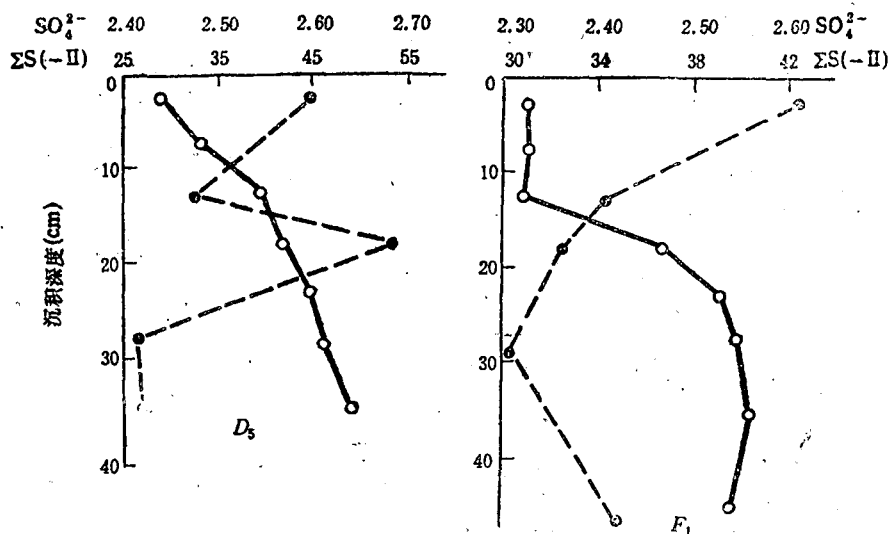
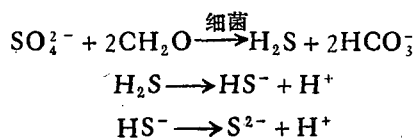


图 5 黄河口北部海域沉积物间隙水 D_5 , F_1 站 SO_4^{2-} , $\Sigma S(-II)$ 的垂直分布

表明该区域沉积物愈往下还原性愈强,而氧化性愈弱,二者的反向分布再一次证明 SO_4^{2-} 在细菌作用下被有机质(用 CH_2O 表示)还原产生 H_2S 这一生物地球化学过程,即:



三、沉积物-海水界面附近硫的化学质量转移

由浓度梯度产生的沉积物-海水界面附近的物质扩散通量,在一定程度上反映了界面附近的氧化还原信息。硫作为海洋中重要的氧化还原体系,研究其在沉积物-海水界面间的扩散转移就显得非常重要。

元素在界面层内非均匀分布而产生的浓度梯度所引起的扩散转移可用 Fick 定律来计算:

$$F_d = \varphi_0 D_s \left. \frac{\partial C}{\partial X} \right|_{x=0}$$

式中 F_d 为通过沉积物-海水界面间的扩散通量, φ_0 为表层沉积物的孔隙度,对泥质沉

积物取 $\varphi_0 = 0.80$ (Lerman, 1979), D_i 为包括沉积物颗粒排列不规则的弯曲效应在内的分子扩散系数, 当 $\varphi < 0.7$ 时 $D_i = \varphi \cdot D_0$ 。

$\varphi \geq 0.7$ 时 $D_i = \varphi^2 \cdot D_0$ (李延等, 1991)

D_0 为无限稀溶液中的理想扩散系数, 15°C 时的 D_0 : SO_4^{2-} : $8.2 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$

$\Sigma\text{S}(\text{HS}^-)$: $14.8 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$

S^{2-} : $7.9 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$

对泥质沙沉积物取 $\varphi = 0.65$ (E_1, E_2, F_1, F_2, F_4 等站), 对泥质沉积物取 $\varphi = 0.75$ ($A_4, B_5, C_4, C_5, D_3, D_4, D_5$ 等站)。我们用上三层 (0—15cm) 的 $\frac{\Delta C}{\Delta X}$ 的算术平均值作为 $\frac{\partial C}{\partial X} \Big|_{x=0}$ 的近似值, 这样可以计算出黄河口北部海域沉积物-海水界面间 SO_4^{2-} , HS^- , S^{2-} 的扩散转移通量 (表 1)。

表 1 黄河口北部海域沉积物-海水界面间硫的扩散转移通量

F_d / 站名	A_4	B_5	C_4	C_5	D_3	D_4	D_5	E_1	E_2	F_1	F_2	F_4
SO_4^{2-} (mmol/m ² ·d)	2.225	2.417	-1.765	0.155	-0.346	-1.842	-0.921	0.155	1.805	3.990	2.608	-3.415
HS^- (μmol/m ² ·d)	3.916	11.332	6.996	9.324	4.476	2.148	6.550	0.852	0.220	0.286	4.742	-0.206
S^{2-} (pmol/m ² ·d)	2.002	0.064	0.089	0.759	0.195	0.050	1.040	0.195	0.089	2.229	0.039	-0.111

注: 正值表示扩散方向从沉积物向上覆海水, 负值反之(下同)。

我们把 $A_4, B_5, C_4, C_5, D_3, D_4, D_5$ 作为远岸区站, 把 E_1, E_2, F_1, F_2, F_4 作为近岸区站, 分别取其算术平均值作为远岸区和近岸区的扩散通量; 并与东海进行比较 (李延, 宋金明, 1991), 结果见表 2。

表 2 东海中国近海与黄河口北部硫扩散转移通量的比较

F_d / 海区	黄河口北部		南 黄 海	冲绳海槽	温州外海
	近 岸 区	远 岸 区			
SO_4^{2-} (mmol/m ² ·d)	-1.614	-0.648	-0.153	-0.911	0.423
HS^- (μmol/m ² ·d)	1.090	8.950	0.262	0.040	0.150
S^{2-} (pmol/m ² ·d)	0.667	0.660	0.033	0.005	0.019

由表 2 可知, SO_4^{2-} 除温州外海外均是从海水向沉积物扩散, 而 HS^- 和 S^{2-} 都是从沉积物向上覆海水扩散, 明显表明这两种元素沉积物的还原性比上覆水强。 HS^- 扩散转

移通量的大小,在很大程度上反映了沉积物还原性的强弱,从 HS^- 的扩散转移通量上看,沉积物的还原性是黄河口远岸区>黄河口近岸区>南黄海>温州外海>冲绳海槽,这个顺序主要决定于陆源物质,特别是有机质含量的多少,和沉积物中有机碳的含量基本一致,从总体上看,黄河口北部海域远岸区的还原性比近岸区高。

四、结 语

1. 黄河口北部海域海水中 SO_4^{2-} 、 HS^- 、 S^{2-} 的分布具有明显的近岸特点,表现为近岸低、远岸高,且垂向分布变化不大,表明该区域海水交换良好。

2. 在沉积物间隙水中, SO_4^{2-} 的分布表现为近岸低,远岸高;而 $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ 和 S^{2-} 表现为表层近岸高、远岸低,30—40cm层则近岸低而远岸高,表明了沉积物垂向分布的差异。在表层近岸一般有机质含量较高,加之水温高, SO_4^{2-} 还原较为强烈,而在深层矿化作用的增强亦导致 SO_4^{2-} 还原强烈,这两种因素引起 SO_4^{2-} 还原强度的不同使得表、下层 HS^- 和 S^{2-} 的分布差异, SO_4^{2-} 一般呈垂向降低,而 HS^- 和 S^{2-} 呈垂向增高的垂直分布。

3. 黄河口北部海域 SO_4^{2-} 均是自上覆海水向沉积物扩散,在近岸区 SO_4^{2-} 扩散达 $-1.614\text{mmol/m}^2\cdot\text{d}$; HS^- 和 S^{2-} 均是以沉积物间隙水向上覆海水扩散,在远岸区 HS^- 的扩散达 $8.950\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{d}$ 。比较发现,黄河口北部海域沉积物的还原性比南黄海、冲绳海槽、温州外海均强,沉积物的还原性比海水强,远岸区的还原性比近岸区强。

参 考 文 献

- 宋金明, 1990, 海洋环境中硫的存在形式, 环境化学, 9(6): 59—64。
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。
宋金明, 1992a, 南黄海沉积物间隙水中重金属(Fe, Mn, Cu, Co, Ni)的地球化学特征, 环境化学, 11(5): 27—32。
宋金明, 1993, 海底铁锰氧化还原过程的模拟研究, 环境化学, 12(1): 29—35。
李延、宋金明, 1991, 东海沉积物——海水界面间化学质量转移的研究, 第四次中国海洋湖沼科学会议论文集, 科学出版社, 94—99。
Andreae, M. O., 1990, Ocean-atmosphere interactions in the global biogeochemical sulfur cycle, *Mar. Chem.*, 30: 1—29。
Fossing, H., S. Thode-Andersen and B. B. Jørgensen, 1992, Sulfur isotope exchange between ^{34}S -labeled inorganic sulfur compounds in anoxic marine sediment, *Mar. chem.*, 38: 117—132。
Kiene, R. P., 1992, Dynamic of dimethyl sulfide and dimethylsulfoniopropionate in oceanic water samples, *Mar. Chem.*, 37: 29—52。
Lerman, A., 1979, Geochemical Processes: Water and Sediment Environments, John Wiley & Sons Inc. 73—120。
Song Jinming, 1992b, Thermodynamic behaviour and enrichment characteristics of iron and manganese in sediment interstitial waters of the East China Sea, Proceedings of the 2nd international symposium on marine Science of the Yellow Sea, Qingdao Ocean University Press, 49—55。

GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF SULFUR IN THE HUANGHE RIVER ESTUARY'S NORTHERN DISTRICT*

Song Jinming, Li Pengcheng, Hou Baorong, Guo Gongyu and Zhan Binqiu
(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

Abstract

This paper deals with the distribution features of SO_4^{2-} , $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, S^{2-} in seawater and sediment interstitial water, and diffusion flux of sulfur near the sediment-seawater interface in the Huanghe River Estuary's northern district. SO_4^{2-} , $\Sigma\text{S}(-\text{II})$, and S^{2-} concentrations in seawater are high inshore and low offshore, and the vertical changes are small. In sediment interstitial waters SO_4^{2-} concentrations are low inshore and high offshore; in surface interstitial water $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and S^{2-} concentrations are high inshore and low offshore; in 30—40cm layer of interstitial waters, $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and S^{2-} are low inshore and high offshore and change strongly in vertical distribution. In general, SO_4^{2-} tends to decrease, $\Sigma\text{S}(-\text{II})$ and S^{2-} tend to increase in vertical profiles. SO_4^{2-} diffusion near the sediment-seawater interface is from overlying water to sediment; and the diffusion flux is $-1.614\text{mmol/m}^2\cdot\text{d}$ inshore, but HS^- and S^{2-} diffusions are from sediment (interstitial water) to overlying water, and the diffusion flux of HS^- is $8.950\mu\text{mol/m}^2\cdot\text{d}$ offshore.

* Contribution No. 2248 from Institute of Oceanology, Academia Sinica.