

# 云南洱海沉积物—— 水界面铁、锰的分布和迁移特征

罗莎莎,万国江,黄荣贵

(中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室,贵阳 550002)

**摘 要:**洱海是一永久性含氧湖泊。对洱海沉积物中铁、锰的分布特征进行了分析,说明洱海沉积物中铁的循环比锰微弱的多,铁氧化物的还原作用受到了溶解氧和锰氧化物的双重控制。输入沉积物中的铁大部分都保存于沉积物中。锰氧化物的还原虽然也受到溶解氧的制约,但其还原作用仍很激烈,所以锰对环境的敏感程度比铁高,沉积物中的铁具有环境记录意义,而锰不具有环境记录意义。

**关键词:**铁-锰循环、迁移,氧化还原作用,沉积物-水界面,洱海

**中图分类号:**X142      **文献标识码:**A      **文章编号:**1001-2141-(2000)06-0019-03

## Characteristics of Distribution and Removal of Fe and Mn at the Sediment-water Interface of Erhai Lake, Yunnan Province

Luo Shasha, Wan Guojiang, Huang Ronggui

(State Key Lab. of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese  
Academy of Sciences, Guiyang 550002)

**Abstract:** Erhai is a permanent oxygen containing lake. At the sediment of Erhai Lake, Mn-cycle is more apparent than Fe-cycle. Fe-oxide reduction is controlled by DO and Mn-oxide. Although Mn-oxide reduction is controlled by DO, it's still severe, So Fe can record environmental changes.

**Key words:** Fe-Mn cycle and removal, Redox action, Sediment-water interface, Erhai Lake.

湖泊沉积物-水界面上不仅发生着沉积作用,而且发生着沉积后作用,即早期成岩作用,其结果导致沉积物中的某些组分在横向或纵向上的重新分布<sup>[1]</sup>。而有机质降解是早期成岩作用的主要驱动力。在沉积物早期成岩过程中,有机质降解和氧化还原状态的变化导致还原物质转入溶液并扩散。由于铁锰都是氧化还原敏感性元素,因而在早期成岩过程中相当活跃。铁锰氧化物充当有机质降解过程的氧化剂,铁锰在沉积物-水界面及其附近的迁移行为反映了氧化还原条件的变化,同时,由于受铁锰氧化物对微量元素的吸附作用的影响,铁锰界面循环在不同程度上影响着微量金属元素的迁移,所以揭示铁锰的界面循环对认识元素循环和水源保护具有重要价值。本文通过对云南洱海沉积物-水界面铁锰分布特征的分析,揭示了铁锰在早期成岩过程中的循环迁移规律,并就铁锰氧化物还原

作用的差异与联系进行了讨论。

### 1 湖区自然地理概况

洱海位于云南省大理市北郊,为滇西最大的断陷湖,属澜沧江水系,海拔 1974m。湖泊呈耳状分布,南北长而东西窄,湖水面积 250km<sup>2</sup>,汇水面积 2470km<sup>2</sup>,补给系数为 10.0。湖泊最大水深 21m,平均水深 10.2m,库容面积 25.6 亿 m<sup>3</sup>。湖区年平均气温 15℃,年均降水量 1060mm,72%集中于 6~9 月,干湿两季分明。湖泊寄宿时间为 2.8 年。

湖区基岩以沉积岩和变质岩为主,广泛发育片岩,片麻岩、大理岩,灰岩,表土类型多样,以红壤,水稻土和冲积土为主。洱海湖区人口稠密,工农业生产发达,旅游兴旺,人为活动扰动较大。

### 2 样品的采集和分析

1997 年 6 月在洱海湖区用自制的沉积物-水界面采样装置<sup>[2]</sup>采集沉积物柱芯(EH970611-3)。沉积物表层和界面水未受扰动,界面水清澈透明,沉积物规则的沉积韵律层清晰可见。界面水按 5~10cm 间距取

收稿日期:2000-04-07

作者简介:罗莎莎(1973-),女,博士生,现从事环境地球化学工作。

样。沉积物柱芯在野外现场按 1.0cm 间隔分截,装入塑料袋中分成 2 份,密封保存。一份经高速离心,离心后的上层清液用 0.45um 微孔滤膜过滤获得孔隙水。界面水和孔隙水中的铁锰用原子吸收火焰法直接测定;另一份沉积物作铁锰的形态分析:0.3g 沉积物在氮气保护下用提取剂(草酸铵 28g/l—草酸 15g/l)提取 16h,上层清液用比色法测  $Fe^{2+}$ ,原子吸收火焰法测  $Mn^{2+}$ ;0.3g 沉积物用 DCB 法提取 1h,上层清液用原子吸收火焰法测总铁、总锰。总铁与  $Fe^{2+}$ ,总锰与  $Mn^{2+}$ 之差即得  $Fe^{3+}$  和  $Mn^{4+}$  [3]。

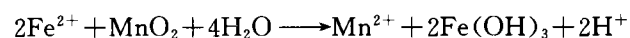
沉积物中铁氧化物分为无定性铁氧化物( $Fe_o$ )和晶体铁氧化物( $Fe_c$ )。前者主要包括水铁矿和纤铁矿,后者主要包括针铁矿和赤铁矿等。用原子吸收火焰法测草酸盐提取后的上层清液中的铁含量,即得  $Fe_o$ ,  $Fe^{3+}$  与  $Fe_o$  之差即为  $Fe_c$ 。

### 3 实验结果分析

#### 3.1 洱海沉积物孔隙水中铁锰的垂直剖面特征

图 1 为洱海沉积物孔隙水中总溶解态铁,锰含量的剖面分布。铁浓度在 0.3~0.7ppm 之间,而锰含量很低,在 3~30ppb 之间。铁的分布较平稳。界面处铁浓度较高,为 0.51ppm,在 2cm 处下降为 0.36ppm,但是界面处并未形成非常明显的溶解态铁富集。并且在 6,10,15cm 深度有小的谷值,在 17cm 深度形成一个较宽的峰;锰在 9cm 深度处形成一个高峰,在峰位上下锰的分布较平稳。铁锰的特征峰反映了早期成岩过程中发生了铁锰氧化物的还原,溶解作用,但峰位不同。铁锰峰位的差异与铁锰的氧化还原性质有关。锰的氧化还原电位比铁高,因而锰总是比铁优先充当有机质分解的氧化剂而还原进入孔隙水。不过,洱海是永久性含氧湖泊,即使在夏季,湖水中溶解氧含量仍较高,在 5mg/l 以上,氧化还原边界层位于沉积物中,因此界面附近是由溶解氧充当有机质降解的氧化剂,所以孔隙水中的铁锰峰都位于沉积物较深处。

从图 1 还可以看出,在洱海沉积物中,铁的还原作用并不是象锰那样十分显著。一方面是刚才所提到的溶解氧的影响。铁的氧化还原电位比锰低,氧化速度快,所以向上扩散的  $Fe^{2+}$  极易被溶解氧氧化,形成铁氧化物进入沉积物。另外一方面,除了溶解氧之外,锰氧化物也可以氧化铁。



$Fe^{2+}$  可以非常容易与锰氧化物反应 [4-6],因此铁氧化物的还原作用受到溶解氧和锰氧化物的双重控制。沉积物—水界面抑制了孔隙水中铁向上覆湖水的释放。

#### 3.2 洱海沉积物中铁锰的形态分布

洱海沉积物中总铁含量在 5% 左右,且几乎都以  $Fe^{3+}$  的形式存在,  $Fe^{2+}$  的含量非常低,见图 2a。一方面,沉积物的陆源输入中铁大部分是以  $Fe^{3+}$  化合物的形式输入;另一方面,说明洱海沉积物呈非常明显的氧化环境。从图 2 可以看出,  $Fe^{3+}$  的分布是比较平稳的,只是在 16cm 处形成一个谷值,由此进一步说明洱海沉积物中铁氧化物并不是重要的氧化剂。所以在沉积物—水界面附近并不是总存在着激烈的铁的循环再迁移过程。在湖泊含氧性较好时,铁的界面循环比较微弱,铁在界面的富集程度很小,由湖水输入沉积物的铁大部分都作为沉积记录保存于沉积物中。

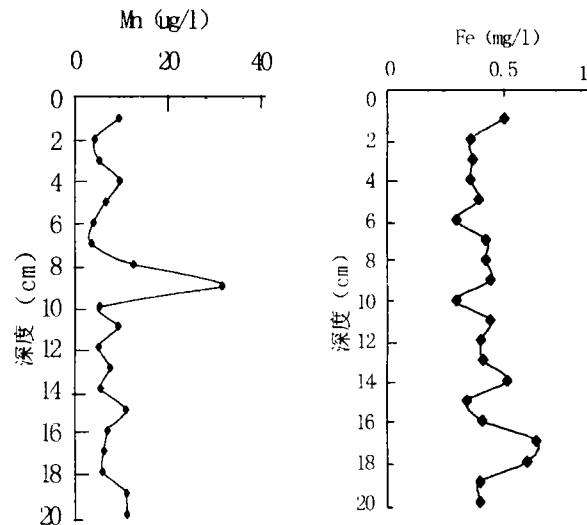


图 1 洱海沉积物孔隙水中铁、锰的垂直剖面

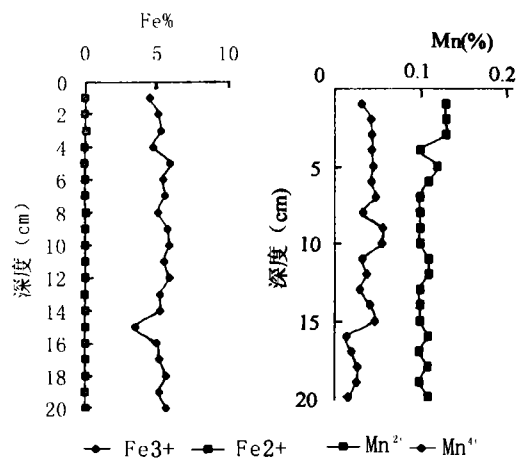


图 2 洱海沉积物中铁锰的形态分布剖面

同时,铁氧化物的还原是与其存在形态相关的。曾用同位素证明,在微生物活动中,无定形铁氧化物( $Fe_o$ )优先于晶体铁氧化物( $Fe_c$ )而被还原,无定形铁氧化物是游离氧化铁中活性较高的一部分 [7]。从图 3 可以看出,洱海沉积物中  $Fe_o$  和  $Fe_c$  呈互补关系。 $Fe_o$  含量随深度增加逐渐增高,而  $Fe_c$  含量随深度增加却

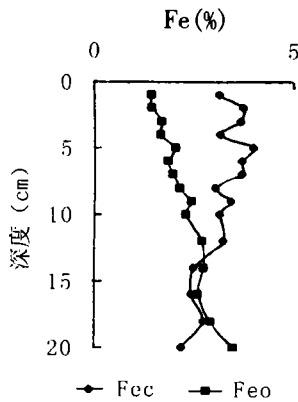


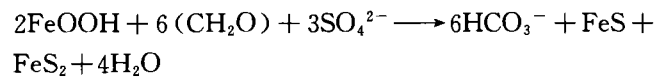
图3 洱海沉积物中铁氧化物的垂直剖面

逐渐降低,并且 Fec 的剖面变化较之 Feo 更不规则,由此说明铁氧化物作为电子受体参与有机质的过程中,水铁矿和纤铁矿等首先被还原而溶解出来。同时,Feo 和 Fec 是可以互相转化的。针铁矿和赤铁矿等晶体铁氧化物可以向水铁矿和纤铁矿转化,从而参与各种反应。另外,从图 3 观察到,在 15cm 处 Fec 含量突然大幅度下降,而 Feo 的含量仍保持平稳变化,说明在此深度,铁含量的衰减并不是由于铁氧化物的激烈还原作用造成的,可能是由于陆源输入的关系。

与铁不同的是,洱海沉积物中锰的含量较低,在 0.15% 左右,且  $Mn^{2+}/Mn > 0.5$ ,见图 2b。说明洱海沉积物中自生  $Mn^{2+}$  化合物背景值比较高。虽然洱海沉积物中  $Mn^{4+}$  含量很低,使其含量呈现随深度下降的趋势,说明沉积物中锰氧化物是很重要的有机质降解的氧化剂。锰与铁的行为很不同,即使是在沉积物含氧性较好的情况下,锰的沉积后再迁移过程仍然很明显,但是同时锰还原还是要受到湖泊含氧状况的制约。洱海沉积物中  $Mn^{4+}$  含量基本上在 7cm 深度之内呈现平稳分布,7cm 深度以下才出现较大的变化,也就是说锰氧化物的还原作用主要发生在沉积物中 7cm 深度以下,界面处由于溶解氧的渗透,有机质大部分是以好氧降解的方式进行。而在季节性缺氧湖泊中,如阿哈湖,在缺氧季节,沉积物—水界面存在明显的溶解态锰的释放特征<sup>[8]</sup>。所以,虽然铁锰氧化物都能充当有机质厌氧降解的氧化剂,但其还原作用有很大的区别。如前所述,洱海是永久性含氧湖泊,湖底溶解氧丰富,氧化还原边界层处于沉积物中,锰在距界面较远处待溶解氧消耗完才开始充当有机质降解的氧化剂,释放出的溶解锰在孔隙水中形成特征的峰值分布,并且由沉积物向界面处纵向迁移。无论湖泊含氧性如何,锰氧化物的还原作用都比较显著。许多湖泊中沉降微粒的 Mn/Fe 比为 1/10,但沉积物的 Mn/Fe 比下降为 1/50,原因之一就是由湖水输入沉积物的锰通过还原作用释放进入

上覆湖水流失,只有 20% 左右最终归宿于沉积物中<sup>[8]</sup>。因此锰指标不能指示沉积物氧化还原环境的变化;与锰不同的是,在含氧性良好的湖泊,铁的循环是比较微弱的,输入沉积物中的铁绝大部分都保存于沉积物中,所以铁指标可以很好地来指示沉积物的氧化还原环境,具有良好的示踪价值。

在湖泊沉积物中,随着沉积物深度增加,锰氧化物,铁氧化物,硫酸盐依次作为氧化剂来参与有机质厌氧降解反应。若以这样的顺序进行反应,在沉积物中就应存在一个明显的氧化还原分区带,但实际上这种分带现象在许多沉积物中并未明显观察到<sup>[9]</sup>。在洱海沉积物—水界面存在强烈的硫酸盐还原作用,硫酸盐还原作用并未受到湖泊中溶解氧的抑制。Berner<sup>10</sup>曾提出下列成岩模式来表示硫酸盐还原作用的控制意义:



所以硫酸盐还原作用对沉积物中铁的沉积后再迁移过程具有重要的控制作用,并且它制约了溶解态铁向上覆水体扩散<sup>[11]</sup>,使得孔隙水中铁的行为更显复杂。因此有必要进一步探讨湖泊沉积物中铁—锰—硫厌氧降解体系的循环迁移特征,以揭示沉积物中氧化还原分带的异常现象,更深地认识湖泊沉积物中氧化还原环境的变化规律。

#### 4 参考文献

- 万国江. 环境质量的地球化学原理. 北京: 中国环境科学出版社, 1988
- 袁自强, 吴德殊, 黄荣贵等. 湖泊沉积物—水界面系列采样装置的研制. 环境科学, 1993, 14(1): 70~73
- Canfield D. E. The anerobic degradation of organic matter in Danish Coastal sediments: iron reduction, manganese reduction, and sulfate reduction, *Geochimica et Cosmochica Acta*, 1993, 57: 3867~3883
- Postma D. Concentration of Mn and separation from Fe in sediments. I: Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe at 10, *Geochimica et Cosmochica Acta*, 1985, 49: 1023~1033
- Mayer C. R and Rice O. L. Early daigenesis of protein: A seasonal study, *Limnol Oceanogr*, 1992, 37(2): 280~295
- Lovley D. R and Phillips E. J. P. Mn inhibition of micribical Fe reduction in anaerobic sediments, *Geomicrobical. J.*, 1988, 6: 145~155
- 于天仁主编. 土壤化学原理. 北京: 科学出版社, 1987
- 陈振楼, 普勇, 黄荣贵等. 阿哈湖沉积物—水界面 Fe, Mn 的季节性释放特征. 科学通报, 1996, 41(7): 629~632
- Jan Sorensem and Jorgensen B. B. Early diagenesis in sediments form Danish waters: Microbial activity and Mn-Fe-S geochemistry, *Geochimica et Cosmochica Acta*, 1987, 51: 1583~1590
- Berner R. A. A new geochemical classification of sedimentary environments, *Sediment Petrology*, 1981, 51: 359~365
- 万曦, 万国江, 黄荣贵等. 阿哈湖 Fe, Mn 沉积后再迁移的生物地球化学机理. 湖泊科学, 1997, 9(2): 129~134