

# 向海湿地全硫与有效硫垂向分布

王国平, 刘景双, 张玉霞

(中国科学院 东北地理与农业生态研究所, 吉林 长春 130012)

**摘 要:** 选取霍林河下游向海沼泽湿地为研究对象, 采用重力沉积芯采样钻孔采样方法, 采集了 2 个沉积柱芯共 78 个样品, 对不同粒级沉积物全硫与有效硫及 TOC, pH 在剖面中的分布进行高分辨率研究。结果表明, 芦苇沼泽与沼泽化草甸沉积物全硫与有效硫平均含量高值均出现在细粒, 即粉砂与黏土粒级中。向海湿地沉积物全硫接近于世界土壤中硫的平均含量 700 mg/kg。虽然程度不同, 但不同粒级沉积物除剖面特殊层序外均呈现出一定的分层性: 即从上到下, 全硫的含量呈递减趋势, 并且硫主要富集在草根层。沉积物中有机质含量对沉积物中硫的贡献起着十分重要的作用, 一般而言, 有机质含量高, 总硫、有效硫含量也高, 反之亦然。但随沉积环境不同, 并非每种粒级沉积物中硫与有机质都有很大相关性。

**关键词:** 全硫; 有效硫; TOC; 沉积物; 向海湿地

文献标识码: A

文章编号: 1000-288X(2003)02-0005-04

中图分类号: S153.61

## Vertical Distribution of Total Sulfur and Available Sulfur in Xianghai Wetlands

WANG Guo-ping, LIU Jing-shuang, ZHANG Yu-xia

(Northeast Institute of Geography and Agricultural Ecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130012, Jilin Province, China)

**Abstract:** A case study to the Xianghai marsh wetlands at downstream of the Huolin river is conducted. Core samples were taken with a gravity corer. Two cores and 78 samples were taken and studied with high-resolution to total sulfur, available sulfur, TOC and pH in different grain size sediments. Results displayed that the high values of total sulfur and available sulfur all existed at granule (silt and clay) in both reed marsh and gleying grassland. Average contents of total sulfur in Xianghai wetlands were close to 700 mg/kg—the average content of total sulfur in world soils. From the top down, contents of total sulfur presented decrease by degrees in different grain size sediments and enriched in the layer of grass roots. Generally speaking, total sulfur and available sulfur increased with TOC.

**Keywords:** total sulfur; available sulfur; TOC; sediments; Xianghai wetlands

湿地沉积物中硫是控制氧化还原体系的重要元素之一。硫在湿地中存在着几种不同的氧化态, 它可通过由微生物调控的几条途径来进行转化。尽管湿地中硫的浓度很少达到限制植物或消费者生长的浓度值, 但湿地中还还原性沉积物特有的  $H_2S$  对植物和微生物非常有害<sup>[1]</sup>。有许多不同来源的硫化物输入湿地, 包括大气沉降、废水排放、沥滤液和地表径流等。

进入湿地沉积物中的硫除地质输入外, 硫酸盐是其主要输入成分之一。湿地常年处于还原环境, 或氧化—还原交替但还原环境占主导地位。硫酸盐还原主要形成黄铁矿和有机硫, 黄铁矿的生成要受到沉积物中硫酸盐、有机质以及铁氧化物活性的控制。单硫化物不稳定, 并且会影响沉积物中重金属的迁移<sup>[2]</sup>。

受水源、淹没频率和半干旱环境等自然因素影

响, 霍林河下游湿地具有特殊的沉积环境。沉积物处在特殊的氧化还原及弱碱性 ( $pH > 8.0$ ) 条件下, 将影响存在于沉积物中硫化物的地球化学特性。

我国农田土壤全硫及有效硫研究较多, 湖泊与海岸红树林湿地硫循环也有研究, 但内陆淡水沼泽湿地全硫与有效硫的研究报导较少。本文首次对处于半干旱地带的向海湿地沉积物中的全硫与有效硫进行研究, 对填补区域空白具有一定意义。

## 1 研究区概况

霍林河下游进入松嫩平原南段的吉林省西部向海地区形成无尾河, 河水漫流于沙丘间, 形成面积大小不同的众多湖泊洼地沼泽与河滩湿地。向海湿地面积为 361 km<sup>2</sup>, 包括水域 125 km<sup>2</sup> 和沼泽 236 km<sup>2</sup>。其

收稿日期: 2002-08-12

资助项目: 中国科学院创新工程项目 (KZCX2-302), (KZCX3-SW-332)

作者简介: 王国平 (1964—), 男 (汉族), 吉林省人, 副研究员, 在读博士; 研究方向为湿地过程与环境。电话 (0431) 5542339, E-mail: wangguoping@mail.neigae.ac.cn.

地理坐标为  $44^{\circ}55' - 45^{\circ}09'N$ ,  $122^{\circ}05' - 122^{\circ}31'E$ 。向海 1989 年被列为国家级自然保护区,并于 1992 年列入国际重要湿地名录<sup>[3]</sup>。

霍林河中上游处于半干旱地带,上游分布着霍林河煤矿(全国 5 大露天煤矿之一),中游分布着铜矿、铁、锌、铅银矿等,中上游土地亦有 200 a 左右的开发史,物源区的某些矿物质随着地表径流排入霍林河,在一定条件下沉积在下游河道、河漫滩和洪泛湿地中。霍林河下游处于半干旱向半湿润过渡地带,河尾形成的湿地沿河分布。

## 2 样品的采集与分析

### 2.1 样品采集

于 2000 年 5 月进行野外采样。在霍林河下游左岸河尾漫散形成的向海湿地,选择近岸回水区的河漫滩与洪泛沼泽布设 2 个采样区,付老文泡(FLWP:  $45^{\circ}00'36.2''N$ ,  $122^{\circ}17'35.8''E$ ; 芦苇沼泽)与二百方子(EBFZ:  $44^{\circ}56'19.4''N$ ,  $122^{\circ}10'42.0''E$ ; 沼泽化草甸),二者在不同水期与霍林河有一定的水力联系,但具有不同的地势与淹水条件<sup>[4]</sup>。选取典型沉积剖面(GPS 定位)进行高分辨率(样品以高密度分割)研究。沉积样品的采集使用重力沉积芯采样钻钻孔采

样。视沉积柱芯情况以 2~4 cm 切割,FLWP 切割 36 个样品,EBFZ 切割为 42 个样品,盛于聚乙烯塑料袋中,运回实验室。

### 2.2 样品分析

沉积物样品带回实验室后,置于塑料薄膜上,趁半干状态把土块捏碎,去除残根杂质,铺成薄层,经常翻动,在无硫污染的阴凉处慢慢风干。风干后的沉积物样品按  $>60$  目、 $60 \sim 120$  目、 $120 \sim 240$  目和  $<240$  目依次分成 4 份。采用常规方法分别测定其全硫、有效硫、有机质和 pH 值。全硫:硝酸镁氧化—硫酸钡比浊法;有效硫(包括易溶硫、吸附性硫和部分有机硫):磷酸盐—乙酸浸提—硫酸钡比浊法;有机质:高温外热重铬酸钾氧化—容量法;pH 值:电位法<sup>[5]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同粒度沉积物全硫与有效硫的分布

付老文泡(FLWP)与二百方子(EBFZ)沉积剖面  $>60$  目( $>250\mu\text{m}$ )、 $60 \sim 120$  目( $250 \sim 125\mu\text{m}$ )、 $120 \sim 240$  目( $125 \sim 63\mu\text{m}$ )和  $<240$  目( $<63\mu\text{m}$ )沉积物中全硫(TS)、有效硫(AS)、总有机碳(TOC)、pH 的平均值(Mean)、分布范围与相对标准偏差(SD)列于表 1。

表 1 沉积剖面全硫、有效硫、总有机碳、pH 的平均值(Mean)与相对标准偏差(SD)

项 目	付老文泡(N=36)				二百方子(N=42)			
	Mean	Minimum	Maximum	SD	Mean	Minimum	Maximum	SD
$>250\mu\text{mTS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	160.25	91.00	760.00	128.49	143.90	86.00	740.00	161.35
$125 \sim 250\mu\text{mTS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	151.08	92.00	830.00	130.71	144.38	90.00	750.00	153.23
$63 \sim 125\mu\text{mTS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	139.03	89.00	410.00	86.27	181.26	87.00	780.00	176.80
$<63\mu\text{mTS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	208.47	90.00	550.00	127.20	289.76	100.00	770.00	167.28
$\text{TS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	658.83	385.00	1520.00	330.66	759.31	374.00	3030.00	623.81
$>250\mu\text{mAS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	45.69	11.67	123.47	29.47	21.48	6.67	153.03	32.81
$125 \sim 250\mu\text{mAS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	47.17	7.59	125.52	29.95	22.98	5.37	170.88	37.57
$63 \sim 125\mu\text{mAS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	59.23	14.68	143.39	37.04	30.33	6.22	239.48	45.41
$<63\mu\text{mAS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	103.87	42.01	274.41	57.87	44.19	5.82	158.12	42.34
$\text{Total AS}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	255.96	128.46	591.30	125.10	118.98	26.07	717.61	150.06
$>250\mu\text{m TOC}/\%$	0.43	0.08	1.55	0.34	0.78	0.16	5.61	1.28
$125 \sim 250\mu\text{m TOC}/\%$	0.38	0.08	0.96	0.21	0.88	0.13	5.26	1.17
$63 \sim 125\mu\text{m TOC}/\%$	0.49	0.11	1.66	0.30	1.20	0.51	5.94	1.24
$<63\mu\text{m TOC}/\%$	0.67	0.16	2.04	0.38	1.73	0.42	4.67	1.19
$\text{Total TOC}/\%$	1.98	1.03	3.74	0.65	4.59	2.11	21.48	4.47
pH	8.96	8.67	9.51	0.22	8.61	8.33	8.86	0.10

根据较常用的温德华粒度分级标准,沉积物粒度分级如下: $>250\mu\text{m}$  粒径代表中砂以上粒级; $125 \sim 250\mu\text{m}$  粒径代表细砂粒级; $63 \sim 125\mu\text{m}$  粒径代表极细砂粒级; $<63\mu\text{m}$  粒径代表粉砂与黏土粒级<sup>[6]</sup>。

由表 1 可见,FLWP 剖面全硫平均含量:粉砂与黏土  $>$  中砂以上  $>$  细砂  $>$  极细砂,规律不明显,说明

全硫平均含量可能受物源影响;有效硫是指易溶硫、吸附性硫和部分有机硫,FLWP 有效硫平均含量:粉砂与黏土  $>$  极细砂  $>$  细砂  $>$  中砂以上,有效硫平均含量随沉积物粒径变小而增加,说明有效硫平均含量可能受沉积环境中某些物理化学机制所控制。EBFZ 剖面全硫与有效硫平均含量:粉砂与黏土  $>$  极细砂  $>$  细

砂>中砂以上,平均含量随沉积物粒径变小而增加,全硫与有效硫规律一致,可否说明全硫规律被有效硫同化,并与沼泽化草甸(EBFZ)沉积物埋藏年代大于芦苇沼泽(FLWP)且沉积速率较低的一般规律相符,此方面还有待研究尺度的扩展及进一步深入探讨。

FLWP 剖面各种粒径沉积物中全硫的平均值为 658.8 mg/kg,EBFZ 剖面为 759.3 mg/kg。全硫在 2 种类型沼泽沉积物中的含量均显著高于金泰龙的研究结果<sup>[7]</sup>,而接近于世界土壤中硫的平均含量 700 mg/kg<sup>[8]</sup>。此外,EBFZ 剖面的全硫平均含量大于 FLWP 剖面,而有效硫则相反,说明二者的沉积环境不同。

### 3.2 全硫与有效硫的垂直分异

沼泽湿地不同沉积层的物质组成及其物理、化学条件,如温度、积水深度、有机质、pH 值等较大的差异,因此硫在沉积剖面垂直方向上产生分异<sup>[9]</sup>。

付老文泡(FLWP)与二百方子(EBFZ)沉积剖面不同粒径沉积物中全硫(TS)、有效硫(AS)垂直分布见图 1—4。

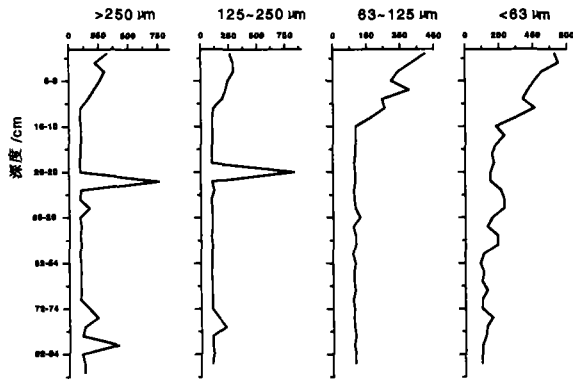


图 1 FLWP 剖面全硫(mg/kg)垂向分布

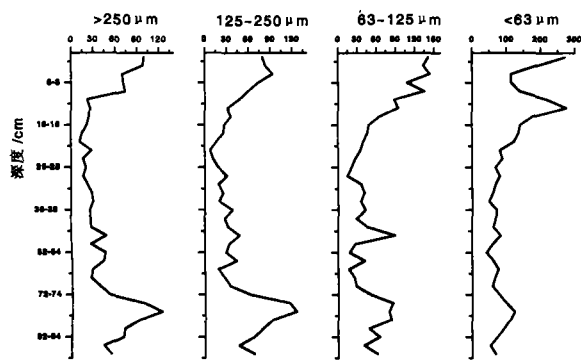


图 2 FLWP 剖面有效硫(mg/kg)垂向分布

由图中可见,FLWP 剖面全硫在粉砂与黏土及极细砂中最大值出现在表层,全硫含量随剖面深度增加逐渐降低;而细砂及中砂以上粒径沉积物中全硫的最大含量并非出现在表层,而是在 26~30 cm 处。

EBFZ 剖面全硫在粉砂与黏土、极细砂、细砂、中砂以上粒径沉积物中最大值均出现在表层,8~10 cm 以下随深度的增加开始迅速降低,大部分值呈平滑趋势,仅粉砂与黏土全硫在 104~106 cm 处呈现小的凸起。虽然程度不同,但不同粒径沉积物除剖面特殊层序外均呈现出一定的分层性:即从上到下,全硫的含量呈递减趋势,并且硫主要富集在草根层。全硫这种由上而下的递减趋势与金泰龙在三江平原的研究结果一致<sup>[7]</sup>。

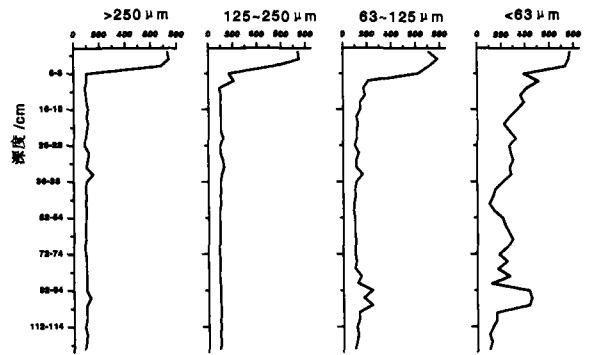


图 3 EBFZ 剖面全硫(mg/kg)垂向分布

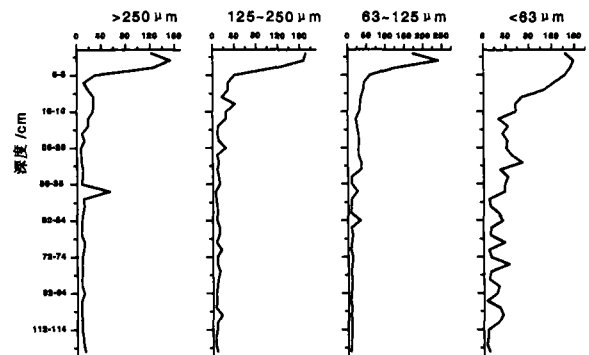


图 4 EBFZ 剖面有效硫(mg/kg)垂向分布

沉积剖面特殊层序硫的增加表明沉积环境中氧化还原条件的特殊改变及水中溶解氧的缺乏,同时也表明了硫酸盐微生物还原作用的增强<sup>[10]</sup>。

有效硫指易溶、吸附和部分有机硫。FLWP 剖面细砂、中砂以上粒径沉积物中有效硫含量最大值出现在 80~82 cm 处(位于潜育层),但在表层 8—10 cm 以上亦呈现高值;粉砂与黏土、极细砂粒径沉积物中有效硫含量最大值出现在表层附近。EBFZ 剖面有效硫在粉砂与黏土、极细砂、细砂、中砂以上粒径沉积物中最大值均出现在表层,8—10 cm 以下随深度增加开始迅速降低,大部分值呈平滑趋势,仅粉砂与黏土粒级呈现峰值不大的波动。EBFZ 剖面全硫与有效硫垂直分布趋势一致,可推测全硫的部分在转化成有效硫时,环境扰动较 FLWP 剖面要小。

### 3.3 全硫、有效硫与 TOC 的相关分析

相关系数  $r$  表示的是 2 个变量之间的线性关系。如果将相关系数平方,得到的结果 ( $R^2$  决定系数)则表示两变量共同方差比例(相关的强度或大小),可以用来估计变量之间的关联程度。应用 STATISTICA 5.5 统计软件(Stat Soft, Inc. 1999),对付老文泡(FLWP)与二百方子(EBFZ)沉积剖面不同粒径沉积物中全硫(TS)、有效硫(AS)与同一粒级中有机质(TOC)相关分析,得出如下结果。

付老文泡(FLWP)沉积剖面不同粒径沉积物中全硫(TS)与同一粒级中有机质(TOC)相关性比较:粉砂与黏土>细砂(负相关)>极细砂>中砂以上粒级;有效硫(AS)与同一粒级中有机质(TOC)相关性比较:粉砂与黏土>中砂以上>细砂>极细砂。

二百方子(EBFZ)沉积剖面不同粒径沉积物中全硫(TS)与同一粒级中有机质(TOC)相关性比较:中砂以上>细砂>极细砂>粉砂与黏土;有效硫(AS)与同一粒级中有机质(TOC)相关性比较:极细砂>细砂>中砂以上>粉砂与黏土。

相关性比较,不同粒径沉积物中全硫(TS)、有效硫(AS)与同一粒级中有机质(TOC)相关性均为二百方子(EBFZ)沉积剖面>付老文泡(FLWP)。

## 4 结 论

(1) 芦苇沼泽与沼泽化草甸沉积物全硫与有效硫平均含量高值均出现在细粒,即粉砂与黏土粒级中。向海湿地沉积物全硫接近于世界土壤中硫的平均含量 700 mg/kg。

(2) 虽然程度不同,但不同粒径沉积物除剖面特殊层序外均呈现出一定的分层性:即从上到下,全硫的含量呈递减趋势,并且硫主要富集在草根层。

(3) 沉积物中有机质含量对沉积物中硫的贡献

起着十分重要的作用,一般而言,有机质含量高,总硫、有效硫含量也高,反之亦然。但随沉积环境不同,并不一定每种粒径沉积物中硫与有机质都有很大相关性。

(4) 湿地沉积物中的硫的变化十分复杂,表象性得出的只能是初步认识,很多现象有待深入研究。

### [参 考 文 献]

- [1] Mitsch W J, Gosselink J G. Wetlands, 3rd Ed [M]. John Wiley & Sons, New York. 2000. 155—204.
  - [2] 罗莎莎,万国江. 湖泊沉积物中硫的地球化学循环机制研究[J]. 四川环境, 2000, 19(3): 1—3.
  - [3] 赵魁义,孙广友,杨永兴,等. 中国沼泽志[M]. 北京: 科学出版社, 1999. 255—261.
  - [4] 王国平,刘景双,高峰. 向海湿地沉积芯重金属对流域环境污染示踪[J]. 地理科学, 2001, 21(6): 549—554.
  - [5] 中国土壤学会编. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
  - [6] 成都地质学院陕北队编. 沉积物粒度分析及其应用[M]. 北京: 地质出版社, 1978.
  - [7] 金泰龙. 三江平原沼泽生态环境的化学特征[A]. 见: 黄锡畴主编, 中国沼泽研究[C]. 北京: 科学出版社, 1988. 145—153.
  - [8] 刘英俊. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
  - [9] 郝庆菊. 三江平原典型湿地开垦前后硫的含量及形态分布. 硕士论文: 中国科学院东北地理与农业生态研究所, 2002.
  - [10] LUTHER, III GEORGE W, CHURCH, THOMAS M. An overview of the environmental chemistry of sulphur in wetland systems[A], R. W. Howarth, J. W. B. Stewart & M. V. Ivanov eds: SCOPE 48 Sulphur Cycling on the Continents; Wetlands, Terrestrial Ecosystems, and Associated Water Bodies[C], Wiley, U. K. 1992, 376.
- 
- (上接第 4 页)
- [参 考 文 献]
- [1] 张桃林,王兴祥. 土壤退化研究的进展与趋向[J]. 自然资源学报, 2000, 15(3): 280—284.
  - [2] 步丰骥,等. 河北省土壤退化及其防治对策[J]. 地理学与国土研究, 1996, 12(4): 28—33.
  - [3] 张殿发,林年丰. 吉林西部土地退化成因分析与防治对策[J]. 长春科技大学学报, 1999, 29(1): 354—359.
  - [4] 吉林省白城地区土壤普查办公室. 白城土壤[Z]. 1988. 112—124.
  - [5] 裘善文,孙百合,等. 松嫩平原盐碱地与风沙地农业综合研究[M]. 北京: 科学出版社, 1997. 15—20.
  - [6] 李秀军,邓伟. 松嫩平原西部土地盐碱化与农业可持续发展[J]. 地理科学, 2000, 20(1): 51—55.
  - [7] 罗先香,邓伟. 松嫩平原西部土壤盐渍化动态敏感性分析与预测[J]. 水土保持学报, 2000, 14(3): 36—40.
  - [8] 林年丰,汤洁. 东北平原第四纪环境演化与荒漠化问题[J]. 第四纪研究, 1999, 1(5): 448—455.
  - [9] 白效明,等著. 吉林省生态环境及生态省建设的研究[M]. 长春: 吉林大学出版社, 2000. 21—22.
  - [10] 张荣群,刘黎明,等. 我国土壤退化的机理与持续利用管理研究[J]. 地域研究与开发, 2000, 19(3): 52—54.
  - [11] 刘兴土,等. 松嫩平原退化土地整治与农业发展[M]. 北京: 科学出版社, 2001. 210—211.