

藻源性黑水团环境效应:对水-沉积物界面处 Fe、Mn、S 循环影响

刘国锋^{1,2}, 何俊³, 范成新^{1*}, 张雷¹, 申秋实¹, 钟继承¹, 严少华²

(1. 中国科学院南京地理与湖泊研究所湖泊与环境国家重点实验室, 南京 210008; 2. 江苏省农业科学院资源与环境研究所, 南京 210014; 3. 无锡市农林局水产技术指导站, 无锡 214023)

摘要:通过室内静态实验培养装置模拟了蓝藻细胞大量聚集、沉降死亡后对水-沉积物界面处 Fe、Mn、S 循环的驱动作用. 结果表明, 藻细胞沉降到沉积物表面 50 min 内, 溶解氧就消耗殆尽, 形成厌氧、强还原环境, 使得界面处大量的铁锰氧化物和硫化物发生厌氧还原. 实验进行到第 4 d 沉积物-水界面处 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量达到峰值, 含量分别为 4.40 mg/L、2.35 mg/L; 实验结束时 Fe^{2+} 含量表现下降, 浓度仅为 3.37 mg/L; Mn^{2+} 急剧降低, 浓度为 0.97 mg/L. 而 S^{2-} 含量变化则表现为第 2 d 达到最高, 含量为 0.63 mg/L; 此后浓度一直降低, 实验结束后浓度为 0.12 mg/L. 在实验结束后测定的 0~1 cm 处沉积物的 ORP 值为 -150 mV, 表明沉积物处于强还原状态. 藻体死亡引起的黑水团现象, 在驱动沉积物中 Fe、Mn、S 发生强烈的生物地球化学过程的同时, 也将对水体生态环境产生极大的影响.

关键词:黑水团; 水-沉积物界面; 铁锰硫循环

中图分类号: X131.2 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)11-2652-09

Environment Effects of Algae-Caused Black Spots: Impacts on Fe-Mn-S Cycles in Water-Sediment Interface

LIU Guo-feng^{1,2}, HE Jun³, FAN Cheng-xin¹, ZHANG Lei¹, SHEN Qiu-shi¹, ZHONG Ji-cheng¹, YAN Shao-hua²

(1. State Key Laboratory of Lake & Environment, Nanjing Institute of Geography & Limnology, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2. Institute of Agricultural Resource and Environment, Jiangsu Academy of Agricultural Science, Nanjing 210014, China; 3. Fisheries Technical Guidance Station of Wuxi Municipal Bureau of Agriculture, Forestry, Wuxi 214023, China)

Abstract: The driving effects of algal cells settlement in the water-sediment interface on Fe, Mn, S biogeochemistry in laboratory through static cultivation device. Results showed that dissolved oxygen would be exhausted by algae cells in 50 min after the cyanobacteria cells settled to the sediment surface. Soon the water-sediment interface formed the severe anoxia and Fe-Mn oxides and sulfides were deoxidized quickly in the strong reducing environment. The Fe^{2+} , Mn^{2+} content in interface increased to the summit at the 4th day and their concentrations were 4.40 mg/L and 2.35 mg/L, respectively. When it comes to the end of the experiment, the Fe^{2+} content had a little reduction and Mn^{2+} reduced quickly, their concentrations were 3.37 mg/L and 0.97 mg/L at the end of experiment. However, S^{2-} concentration in interface reached the highest at the 2nd day and its content was 0.63 mg/L, and its concentration was only 0.12 mg/L at the end since it has been reduced. The ORP was -150 mV in the sediment surface and indicated that the sediment environment was a strong reducing environment. Phenomenon of algal cells induced black spots in water bodies was the main driving factors on Fe/Mn oxides and sulfides biogeochemistry cycle, and also the extreme anoxia environment would have great harm on the water body's ecology.

Key words: black spots; water-sediment interface; Fe-Mn-S cycle

近年来水体富营养化的最明显表现就是藻华的大规模、多频次暴发, 然而近年来频繁发生的因蓝藻大量堆积而形成的“黑水团”现象使得其对水体污染的影响发生了质的变化^[1-3]. 2007 年 5 月底, 主要因藻华聚集造成了无锡贡湖水厂取水口水质恶化, 进而发生“黑水团”的停产事件, 致使市民多日无饮用水供应, 引起了国内外的关注^[1]. 黑水团的发生最明显的感官现象就是由于自由铁离子与还原态硫结合形成黑色物质, 并导致水体发黑, 伴有刺激

性异味气体产生^[4,5]; 物化指标中溶解氧趋于零, 硫化物含量较高^[6]. 2008 年 5 月底以来, 太湖又一次发生黑水团现象, 其区域主要分布在太湖的竺山湖和西部的部分沿岸水域, 且形成的黑水区面积远大

收稿日期: 2009-12-15; 修订日期: 2010-04-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(50979102, 20907057); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2008CB418105); 江苏省社会发展项目(BE2009603)

作者简介: 刘国锋(1979~), 男, 博士, 主要研究方向为湖泊水环境污染治理, E-mail: gflu@niglas.ac.cn

* 通讯联系人, E-mail: cxfan@niglas.ac.cn

于 2007 年 5 月,对当地的生产和生活产生了极大的影响^[5,7]。由于黑水团形成后所形成的极度厌氧环境,对湖泊水土中敏感性元素 Fe、Mn、S 等物质的影响很大,而还原性硫与黑水团的最主要致黑物(重金属硫化物)的形成密切相关,铁的氧化与还原则对控制底泥磷的释放具有重要作用^[8]。因此,在异常环境条件下(比如藻体细胞大量沉降死亡后形成的黑水区)沉积物界面所发生物理、化学和生物作用对沉积物-水界面附近的物质行为影响较大,其中环境敏感性元素(Fe、Mn、S)以及与富营养化关系密切的物质形态(如磷酸根磷、氨氮)等最为引人关注。

在一般的沉积物中,同铁氧化物和硫酸盐相比,锰氧化物的浓度相对较低。锰氧化物作为电子接受体的重要性主要依赖于其可获得性和氧化物的反应性。锰氧化物的还原也可以与 Fe^{2+} ^[9] 或黄铁矿和铁的硫化物^[10] 的再氧化共同发生。铁氧化物是处于中间态的亚氧化的第 2 种电子接受体。沉积物中铁氧化物的浓度通常要比锰氧化物的浓度要高(大约高 10 倍左右)。在氧气、硝酸根和锰氧化物存在下,还原态的铁也可以被再氧化^[9]。在淡水沉积物中,铁氧化物是主要的厌氧电子接受体,也是很重要的厌氧分解的成分^[11]。但对于藻源性黑水团形成过程中,随着沉积物-水环境从好氧向厌氧环境的转变,沉积物转变为还原环境(表现为沉积物的 Eh 下降),间隙水中 Fe-Mn 状态及行为变化及黑水团形成过程中对其生物地球化学循环变化的影响尚不非常清楚。

目前在湖泊水环境中对湖体发生黑水团的研究还较少,对于其发生机制还不清楚;大量蓝藻细胞沉降到沉积物表面上对沉积物-水界面间的 Fe、Mn、S 影响及其动态变化,尚鲜见报道。因此本研究的目的是利用自制的静态模拟实验培养和沉积物间隙水连续抽取装置,探讨藻华细胞沉降到沉积物界面后在静态条件下对沉积物-水界面间 Fe、Mn、S 动态变化的影响及驱动作用,以期能够了解在此种极端条件下 Fe、Mn、S 的动态变化及响应过程;能更好认识藻源性黑水团对水体生态系统产生的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

为了减少人为影响及外界对实验效果的干扰,并能更好地与实际情况更符合,本实验中实验材料全部取自太湖。沉积物样品采用大口径柱状重力采样器(Rigo Co. $\phi 100 \times 500$)于太湖鼋头渚附近样

点($31^{\circ}31'33.9''\text{N}$, $120^{\circ}12'35.2''\text{E}$)采集若干扰动极小的柱状沉积物样,用橡胶塞将柱状样塞紧保存;湖水利用 25 L 的塑料桶进行灌装;同时用浮游生物网现场捞取蓝藻细胞,装入小塑料桶中;同其他样品在较少扰动下一同运回实验室。

1.2 实验方法及样品分析

把取回的沉积物柱状样小心地切掉底层沉积物,保留表层 20 cm 的沉积物于管子中;同时保持表层底泥被上覆水覆盖以防氧化,然后在无扰动下添加上覆水的高度 30 cm 止。随后把沉积物间隙水抽滤装置(Rhizon, 荷兰)小心地插入每根管子中预留的小孔中,每相邻 2 个小孔的垂直间隔距离为 1 cm(其中 0 cm 表示为沉积物-水界面处上覆水样,1~9 cm 为沉积物间隙水样)。然后静置 2 h,以使保留在管子中的沉积物及上覆水达到一个动态平衡。整个实验温度控制在 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 。

把取回来的藻液小心地装入离心杯中,然后在 1 500 r/min 下离心 5 min,去掉湖水,取出经过离心的新鲜藻体装入 3 根沉积物柱状样中,每根柱子加藻量为 25.0 g;另取 3 根没有加藻的柱状沉积物设为对照组。在沉积物表面加入藻体前,水-沉积物界面间的溶氧用溶氧微电极(PreSens, 德国)^[12],探针在沉积物表面 2 mm 处进行测定;同时在添加藻体细胞于沉积物表面后开始用溶氧电极进行测定,直至溶氧为 0 时为止。

从添加藻细胞开始,在 N_2 的保护下每天定时用 Rhizon 抽滤间隙水,用 Eppendorf 移液枪移取 4 mL 水样于小离心管中,加入 1 滴 1 mol/L HCl 溶液保存,用来测定间隙水中 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 的含量;做好编号后进行保存,实验结束后一并测试。根据上覆水中藻细胞的变化及水体发黑、发臭的程度确定实验进程。实验结束后,沉积物分层后的样品在 N_2 保护下利用便携式氧化还原电位计(Eh)测定沉积物的氧化还原电位值。

溶解性 Fe^{2+} 用 Ferrozine 比色法测定^[13]; Mn^{2+} 、 S^{2-} 的含量测定按照文献[14]的方法;根据上覆水中藻细胞的变化及水体发黑、发臭的程度确定实验进程。数据分析及绘图采用 Excel 2003 和 Origin 8.0 进行处理。实验结果以其平均值来表示,实验误差控制在 10% 以内。

2 结果与分析

2.1 水-沉积物界面处溶解氧(DO)含量变化

沉积物表层在藻类静态覆盖作用下,自加入藻

细胞后,水-沉积物界面间的溶氧从 5.0 mg/L 起快速下降,大约在 50 min 时达到 0 mg/L 水平. 在这一过程中,水-沉积物界面经历了一个从好氧-缺氧-厌氧的急剧转变过程,使沉积物表面进入厌氧、强还原环境. 在较高的温度作用下,各种生物及藻体的新陈代谢活动都大大增强,在水-沉积物界面处,沉积物中部分有机质的矿化分解也要消耗氧气,藻体细胞的呼吸和新陈代谢及有机质的协同作用,使得水体中溶氧消耗大大加快(图 1). 而在对照组中,虽然受到水-沉积物中生物和有机质矿化的影响,微界面处溶解氧含量稍有下降,但其总的浓度变化趋势比较平稳,即使经过 12 h,溶氧的变化幅度也不大. 这说明大量藻细胞堆积后对水体中的溶氧、特别是对含量较小的沉积物界面处的影响特别大,大量藻细胞是驱动水-沉积物界面处溶氧快速消耗殆尽的最主要的驱动因素. 如果水体中溶氧缺少,水体和沉积物中将会发生一系列的生物化学变化,水体环境也从氧化条件下转变为还原环境.

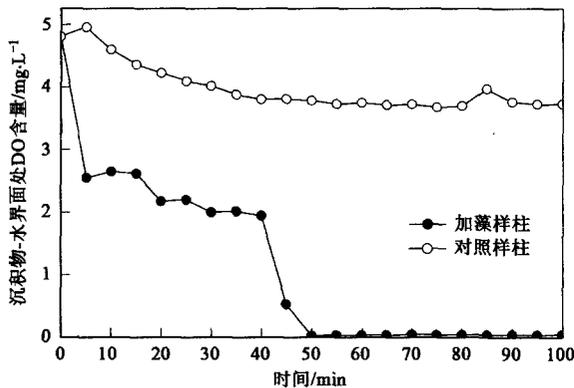


图 1 静态模拟实验中水-沉积物界面间溶氧含量变化
Fig. 1 Changes of DO concentration in interface of water-sediment in still simulation experiments

2.2 沉积物中氧化还原电位值(Eh)的变化

在加入藻细胞到沉积物表面处 50 min 后,水体中溶氧就消耗完毕(见图 1),使得水和表层沉积物环境较快地从有氧到缺氧、厌氧环境转变. 在加入藻细胞后形成黑水区的沉积物中氧化还原电位值(ORP)变化如图 2 所示. 图 2 中表明即使在沉积物表层 1 cm 处,其 ORP 值也在 -200 mV 左右,而在 1 cm 以下的沉积物中其 ORP 值也仅有稍微的变化;而从对照实验组中可以发现在 1 cm 处其 ORP 值基本在 200 mV 左右,甚至在上部水体可以达到 280 mV;而在底层 5 cm 附近其 ORP 值才趋近一致.

通过实验组和对照组中 ORP 的变化情况,表明

大量聚集的藻细胞在短期内由于消耗掉水体中的溶氧,使得原来为氧化状态的水环境快速转变为低溶氧、高 ORP 的强还原环境;在厌氧环境中,由于在水-沉积物中发生一系列的与好氧环境不同的生物、化学变化,因此这种厌氧、强还原环境对藻细胞的存活产生了较大的影响. 实验中发现加入藻细胞 2 d 后,沉积物表面显现出微黑色的现象,而且水体中散发出一种 H_2S 的气味,随后这种发黑发臭的情况变的更为强烈,整个水体及沉积物泥样都表现出黑色现象.

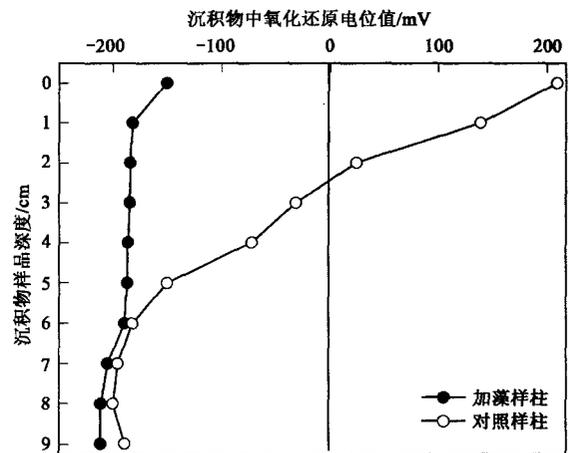
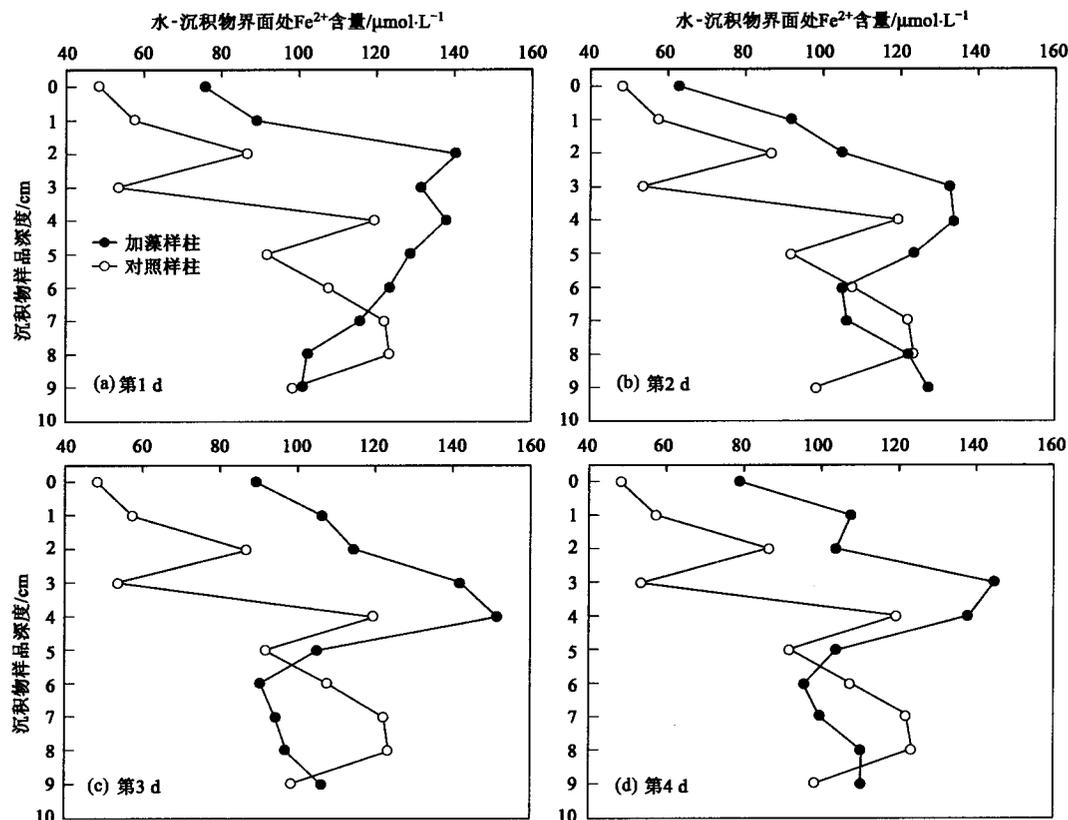


图 2 沉积物不同深度处氧化还原电位值
Fig. 2 Redox potential in different sediment depths after loaded algae cells

2.3 水-沉积物界面处 Fe^{2+} 含量变化

加入藻细胞后,水-沉积物界面处 Fe^{2+} 的含量随时间的延长表现为不同的变化情况. 在实验的第 1 ~ 4 d 中,加入藻细胞于沉积物表面 1 d 后,水-沉积物界面处的 Fe^{2+} 的含量有明显增加的趋势,且从表层 0 ~ 1 cm 处向 2 ~ 3 cm 处增加幅度较大,沉积物 4 cm 下其增加幅度开始下降(见图 3);在第 2 d 后,其表层 0 ~ 1 cm 处含量有稍微下降的趋势,但在 2 ~ 5 cm 处其含量比第 1 d 的含量有明显增加. 实验进行到第 3、4 d 后其含量仍然表现出持续增加的趋势,而且在 3 ~ 5 cm 处 Fe^{2+} 的浓度比实验的前 2 d 增加了 $10 \mu\text{mol/L}$;在表层 0 ~ 1 cm 处 Fe^{2+} 的含量呈现出波动情况,而在 5 cm 以下其含量同对照组相比反而下降.

实验进行到第二阶段(5 ~ 8 d),即在整体水-沉积物系统发黑发臭现象非常严重、整个水体呈现黑色的时候(加入藻体 5 d 后到实验结束期间),表层 0 ~ 2 cm 处 Fe^{2+} 的含量(见图 4)同实验的 1 ~ 4 d 相

图3 加入藻细胞1~4 d后水-沉积物界面处 Fe^{2+} 含量变化Fig. 3 Changes of Fe^{2+} concentration in interface of water-sediment after loaded the algae cells (1-4 d)

比,有较明显的降低趋势,在实验进行的前4 d,表层0~2 cm处 Fe^{2+} 的平均浓度为 $76.57 \mu\text{mol/L}$,而在5~8 d期间其平均浓度为 $68.78 \mu\text{mol/L}$,平均下降了 $10.79 \mu\text{mol/L}$;而且在沉积物的3~4 cm处,其含量从实验开始时就处于较高的含量,虽然中间稍微有所波动,3、4 cm深处 Fe^{2+} 最高含量达到 $148.47 \mu\text{mol/L}$ 和 $151.10 \mu\text{mol/L}$ (第5 d),随后就开始降低.而在5 cm处以下,其含量有类似的趋势,也是在实验前期较高(5 cm处为 $128.70 \mu\text{mol/L}$),到实验后期逐渐降低(5 cm处降为 $81.26 \mu\text{mol/L}$).这种情况极有可能是由于在厌氧、强还原环境下,表层沉积物中 Fe^{2+} 通过向上覆水扩散及与沉积物和水体中形成的 S^{2-} 产生硫化物减少了其含量后,底层沉积物中 Fe^{2+} 向表层沉积物中扩散而导致^[5].

2.4 水-沉积物界面处 Mn^{2+} 含量变化

由于高价态的锰(Ⅲ、Ⅳ)的溶解性较差,锰氧化物在沉积物中主要是以固体形态存在.还原态的、能溶解的锰主要存在于间隙水中;但也有部分锰可以吸附到沉积物表面上.锰氧化物作为电子接受体的重要性主要体现在有大量的及可矿化分解的有机

质时能够快速氧化有机质.藻细胞添加到沉积物表面上后,沉积物和水体中的溶氧很快就消耗完毕,表层沉积物很快就从有氧向厌氧状态转变(图2).在厌氧环境下,锰氧化物作为一种电子受体,由于大量的有机质矿化分解和其他一些物质的还原,从而使得高价态锰被氧化而变成低价态的锰. Mn^{2+} 在水-沉积物界面间的变化趋势如图5、图6所示.在实验的前期(加入藻体1~4 d),间隙水中 Mn^{2+} 的含量呈现逐渐增加的趋势.在实验进行到第4 d达到最高值,表层(0~2 cm)间隙水中的 Mn^{2+} 含量表现为急剧增加的状态,从 1.13 mmol/L 增加到 2.55 mmol/L .而且底层沉积物间隙水中的 Mn^{2+} 也表现为逐渐增加的趋势. Mn^{2+} 含量的增加,表明是由于大量藻细胞沉积到沉积物表面形成藻席后,造成了沉积物厌氧、强还原的环境,为 Mn^{2+} 的形成提供了条件.由于间隙水取样是逐日进行,因此,间隙水中 Mn^{2+} 的浓度变化就动态地反映了沉积物中在厌氧、强还原环境下发生的生物地球化学变化.同实验组相比,对照组沉积物间隙水中 Mn^{2+} 的含量变化不明显,基本上表现为表层(0~1 cm)含量极低,底

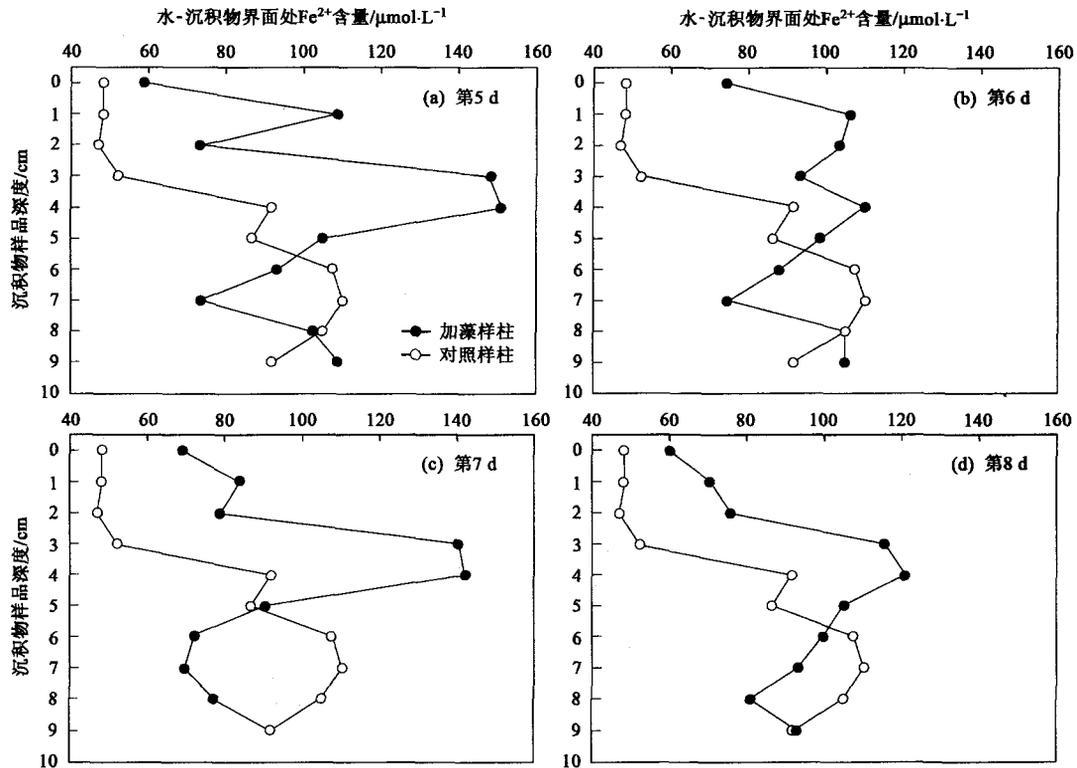


图 4 加入藻细胞 5~8 d 后水-沉积物界面处 Fe^{2+} 含量变化

Fig. 4 Changes of Fe^{2+} concentration in interface of water-sediment after loaded algae cells(5-8 d)

层沉积物(2 cm 以下)中含量较高,而且深度愈深,其含量愈高的变化趋势,这也与实际情况下深层沉积物中处于厌氧和强还原环境下较利于锰氧化物的还原相符。

实验的第二阶段(加入藻体 5~8 d 后,见图 6),水体发黑发臭的现象非常严重时,可以发现表层 0~2 cm 间隙水中 Mn^{2+} 的含量反而有轻微下降的趋势,其含量分别从实验的第 4 d 的 2.55 mmol/L 和 2.27 mmol/L 下降到实验结束时的 0.98 mmol/L 和 0.84 mmol/L;虽然在第 5 d 和第 6 d 其 0~2 cm 和 0~1 cm 处含量较高(分别为 3.05 mmol/L 和 2.05 mmol/L),但总的变化趋势仍然是呈现下降趋势。而在 3 cm 以下的沉积物间隙水中, Mn^{2+} 的含量则一直表现为增加的趋势,特别是在实验结束时沉积物 5 cm 以下其含量高达 4.27 mmol/L。这种变化趋势表明在藻细胞沉降到沉积物表面后形成的厌氧、强还原环境,使得沉积物中一些物质如含硫无机物(如金属硫化物、 SO_4^{2-} 等)、 NO_3^- 、有机质等的还原分解过程加速,从而提供了较多的自由电子,为 Mn^{2+} 和 Fe^{2+} 的形成提供了条件;且由于表层沉积物间隙水中其含量的降低,因离子的浓度梯度作用而

向上扩散,从而表现出沉积物底层间隙水中 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 浓度较高。

2.5 水-沉积物界面处 S^{2-} 含量变化

沉积物中 S^{2-} 的浓度变化趋势如图 7、图 8 所示。从中可见,在实验的第一阶段(加入藻细胞后的 1~4 d),从加入藻细胞至沉积物表面后的第 1 d,表层沉积物(0~1 cm)间隙水中 S^{2-} 的浓度急剧增加到 12.11 mmol/L,而同期对照样仅为 0.64 mmol/L,即增加了近 18 倍。表明在形成厌氧后很短时间内沉积物中含硫化合物就转变为 S^{2-} 。而且 1 cm 以下的沉积物中其含量也表现为持续增加,沉积物 1 cm、2 cm 深度处 S^{2-} 浓度在实验进行 2 d 后分别从 4.34 mmol/L 和 5.40 mmol/L 增加到 23.95 mmol/L 和 34.02 mmol/L。而在 4 cm 以下深度处的间隙水中 S^{2-} 含量则低于同期对照实验中的 S^{2-} 含量。

从实验第 3 d 开始,水-沉积物界面处 S^{2-} 的含量有稍微下降的趋势,从第 2 d 的 19.83 mmol/L 下降为第 3 d 的 11.05 mmol/L。且随着实验时间的延长,其表层含量继续下降,即使进行到实验第二阶段直至实验结束,该趋势没有改变。同时,2 cm 以下的间隙水中 S^{2-} 含量很低,基本在 2 mmol/L 以下的水

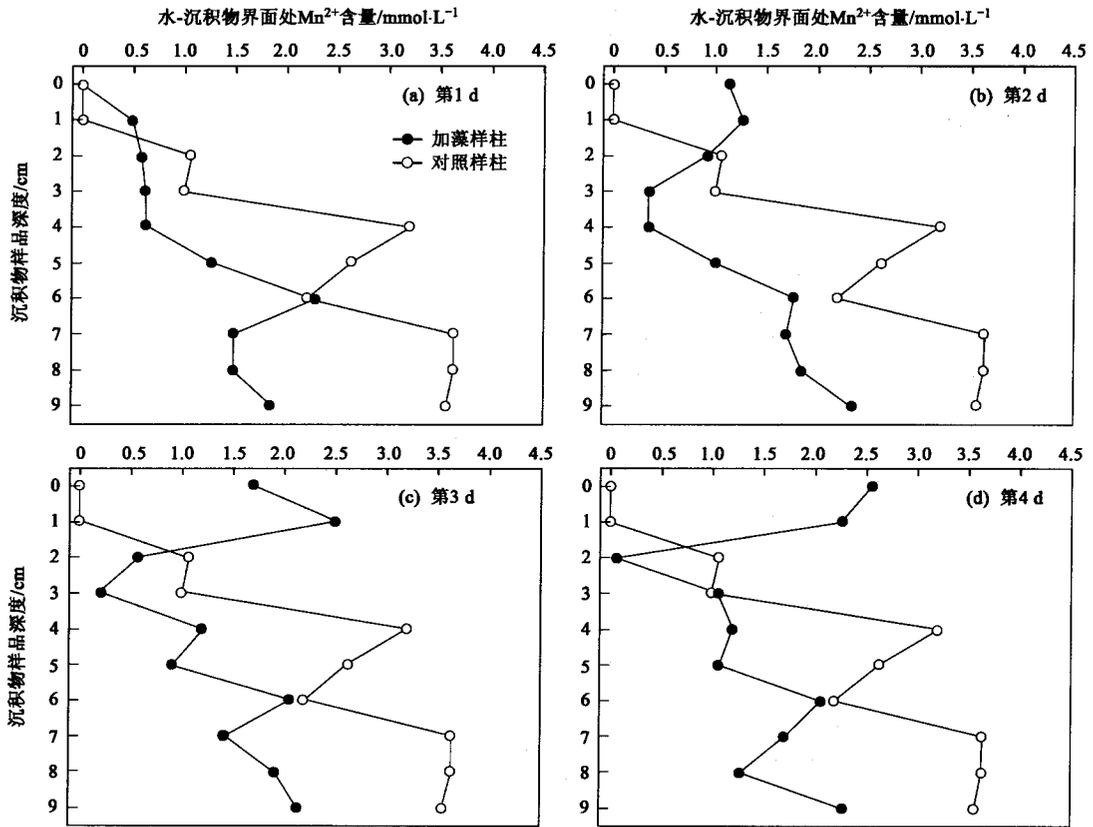


图 5 加入藻细胞 1~4 d 后水-沉积物界面处 Mn²⁺ 含量变化

Fig. 5 Changes of Mn²⁺ concentration in interface of water-sediment after loaded algae cells(1-4 d)

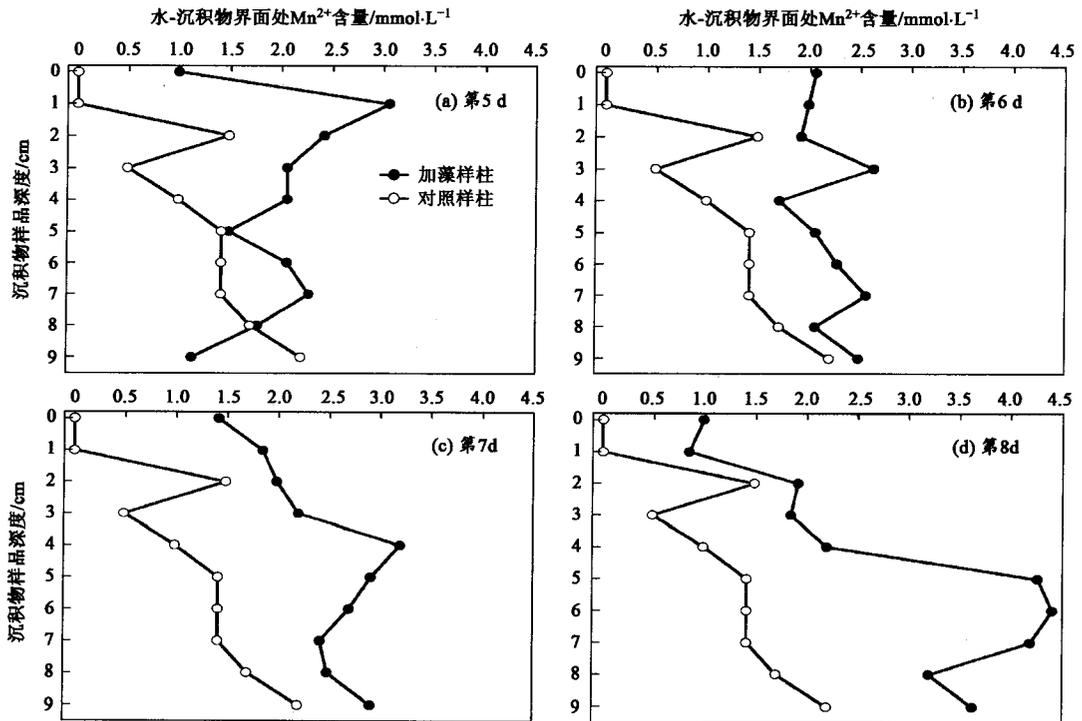


图 6 加入藻细胞 5~8 d 后水-沉积物界面处 Mn²⁺ 含量变化

Fig. 6 Changes of Mn²⁺ concentration in interface of water-sediment after loaded algae cells(5-8 d)

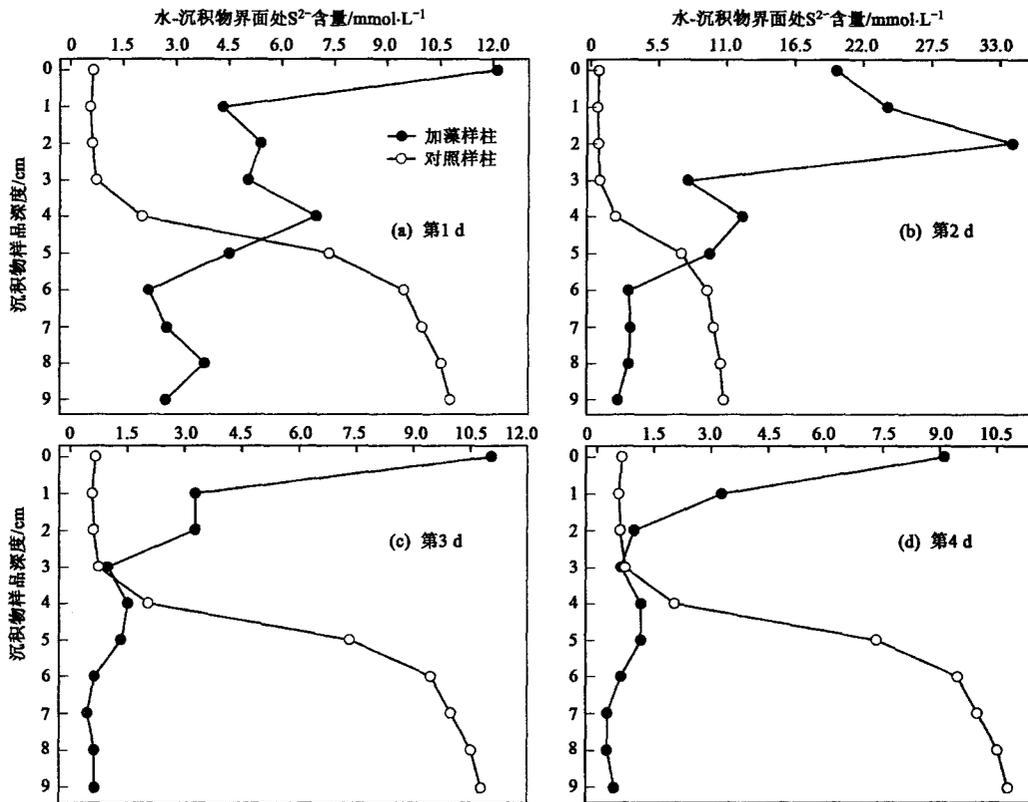


图7 加入藻细胞1~4 d后水-沉积物界面处 S²⁻ 含量变化

Fig. 7 Changes of S²⁻ concentration in interface of water-sediment after loaded algae cells(1-4 d)

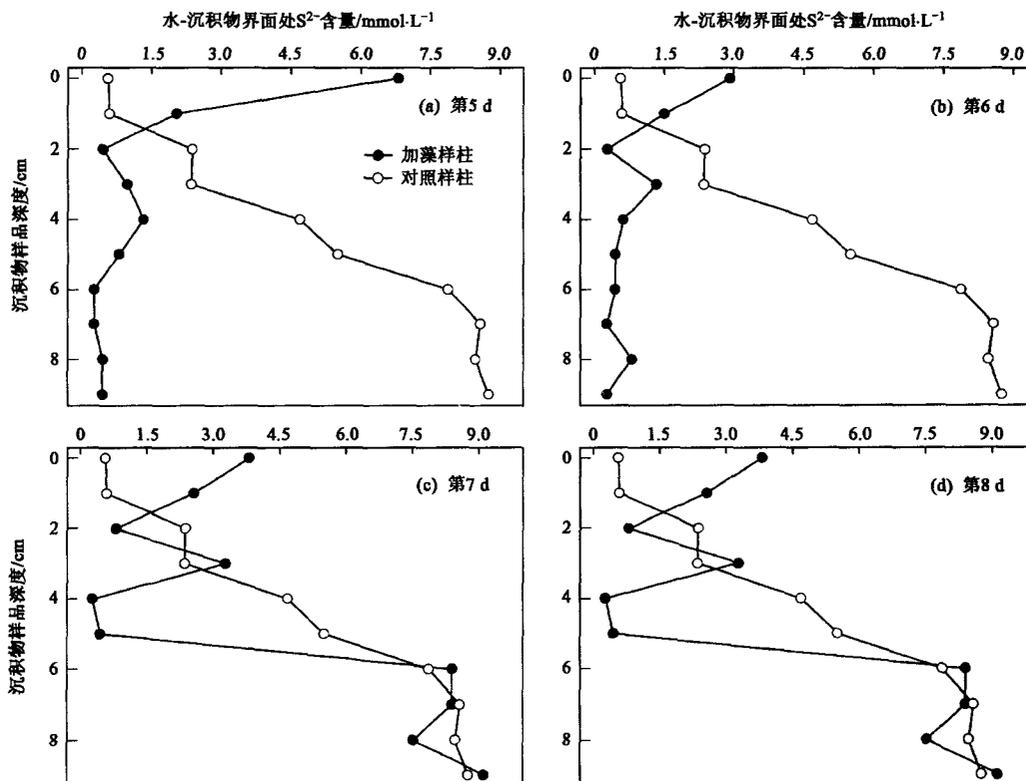


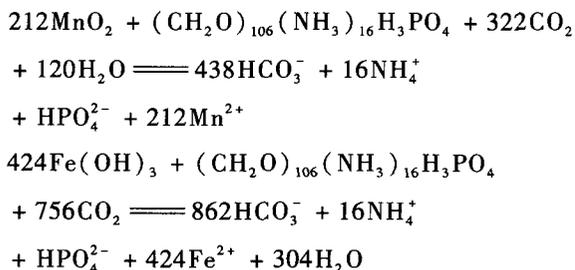
图8 加入藻细胞5~8 d后水-沉积物界面处 S²⁻ 含量变化

Fig. 8 Changes of S²⁻ concentration in interface of water-sediment after loaded algae cells(5-8 d)

平. 到了实验第二阶段(加藻后的 5~8 d), 这种表层和底层沉积物间隙水中 S^{2-} 持续下降的趋势仍未改变. 即使到了实验的末期, 即实验的第 7、8 d, 沉积物间隙水中 S^{2-} 的浓度开始增加, 且从表层至底层间隙水中的 S^{2-} 表现出较为一致的增加趋势, 从 0~1 cm 处和 5 cm 处的 2.92 mmol/L 和 0.48 mmol/L 增加到 7.60 mmol/L 和 9.28 mmol/L, 在实验的末期表现为强劲的增加趋势. 这种情况可能是受沉积物氧化还原环境的影响, 底层沉积物中硫化化合物的分解和 SO_4^{2-} 还原造成的. 在整个实验过程中, 实验结果表现为 S^{2-} 的含量变化呈现为开始高、中间低、末期又增加的变化. 在实验的开始含量增加, 可能是由于厌氧环境的形成及沉积物氧化还原电位值的降低, 加上藻细胞的死亡残体的沉降, 增加了有机质的供给, 从而促进了 S^{2-} 的形成. 而 S^{2-} 在水体中多以 H_2S 形式存在, 极易逸散到大气中, 因此表现为含量在极高情况下突然降低, 且空气中充满臭味.

3 讨论

Fe、Mn、S 作为对氧化还原环境的变化非常敏感的元素, 在沉积物中的生物地球化学变化过程受沉积物的 Eh 影响非常大; 沉积物间隙水中浓度变化反映了沉积物环境的氧化-还原环境的动态变化. 在厌氧淡水沉积物中, 铁氧化物是最丰富的电子受体, 也是很重要的厌氧分解的成分^[11]. 在好氧条件下, 还原反应在沉积物中变化较慢, 特别是锰的变化受到水-沉积物中氧化还原电位值的影响较大, 而汪福顺等^[15]研究表明, 锰的还原作用要快于铁的还原, 而且其再迁移的能力较强. 在厌氧环境下, 大量的 Fe、Mn 氧化物在有藻细胞的残体作为有机质输入的情况下成为电子受体后会发生如下反应^[16,17]:



因此沉积物间隙水中的 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量在有机质丰富时开始增加(加入藻细胞 1 d 后 Fe^{2+} 和 2 d 后 Mn^{2+} 表层沉积物间隙水中含量分别升高到 75.67 μ mol/L 和 1.13 mmol/L), 对照实验中分别为 48.32 μ mol/L 和 0.98 mmol/L. 也即在藻细胞残体

大量输入后, 增加了铁锰氧化物的还原进程, 同时沉积物-水体系统的氧化还原环境的形成, 更有利于铁锰氧化物发生还原反应, 因此其外在表现上就是沉积物间隙水中 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 含量持续、快速增加. 在实验进行到第 4 d 分别达到最高值(表层间隙水中含量分别为 78.62 μ mol/L 和 2.55 mmol/L), 随后其浓度开始下降. 这种出现一个单峰的变化趋势, 表明在加入藻细胞形成厌氧环境后沉积物中出现了一个非常强烈的还原反应, 这也可以从即使在表层 Fe^{2+} 和 Mn^{2+} 含量下降后, 底层沉积物中含量仍在持续增加的情况得以确证.

近年来受工农业发展及农田径流的影响, 水体中存在大量的 SO_4^{2-} , 在藻细胞聚集、死亡后引起的黑水团现象, 造成了水体、沉积物处于厌氧状态, 增加了 SO_4^{2-} 的厌氧还原, 大量的 SO_4^{2-} 的还原产生大量的 HS^- , 从而使得表层沉积物及水体中 S^{2-} 含量增加^[18]. 浅海及淡水沉积物中硫酸盐还原的主要途径是形成 H_2S . 在沉积物中存在大量的 Fe^{2+} 时, 大部分的 H_2S 是通过与 Fe^{2+} 结合形成 FeS 和 FeS_2 , 它们或多或少会永久存留在沉积物中^[19,20]. 另一方面, 当缺乏 Fe^{2+} 时, 自由硫离子(HS^-) 会从还原态的沉积物中扩散到氧化层, 在有电子接受体(如 O_2 、 Mn^{4+} 、 NO_3^- 、 Fe^{3+}) 存在情况下并经过一系列复杂的化学和生物反应后, 硫离子被氧化成硫酸根离子^[21-23]. 如果沉积物中进行的新陈代谢反应较为强烈造成氧化区较为狭窄时, 一些单质硫会以 H_2S 的形式逸散到上覆水中; 其他的一些经由复杂的生物降解、化学光催化和化学氧化过程而形成的含硫气体, 比如二甲基硫[(CH_3)₂S]、碳酰硫(COS)和二硫化碳(CS_2), 也会逸散到上覆水^[24]. 如 Neria 等^[25] 通过把藻细胞埋藏在沉积物下面, 发现藻细胞死亡后水体、沉积物处于强厌氧状态且发生严重的发黑现象, 同时沉积物中向上覆水体中扩散大量的 S^{2-} . 这种厌氧环境造成了底栖动物种类大大减少, 也解释了为何在 2007 年和 2008 年太湖发生大面积黑水团现象后水体会出现严重异味的原因^[4].

4 结论

(1) 蓝藻细胞大量沉降、死亡后形成黑水团现象, 对水-沉积物界面处的 Fe、Mn、S 变化具有很大的驱动作用, 黑水团形成后造成水体严重缺氧. 沉积物氧化还原电位测定结果表明, 沉积物处于强还原状态, 使得水-沉积物界面附近发生剧烈的厌氧还原反应, 而 Fe、Mn、S 厌氧还原的结果就是大量高价态

的被还原为低价态的以 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 S^{2-} 为表现形式,并向表层水体中不断的释放,从而打破了铁锰氧化物和硫化物正常的生物地球化学过程。

(2) 由于藻源性黑水团现象是一个新的水体极端污染现象,仍然有较多的未知因素需要探索,因此,通过本实验的研究结果,只是探索了其在理想条件下的变化现象,而在实际水体的变化过程,因受到较多物理、化学因素(比如风浪、温度、潮流、底泥性质、藻类不同生活阶段等)影响,有可能出现较多的变化情况,尚需要进一步的研究。同时,水体和沉积物中 SO_4^{2-} 的含量也会因厌氧环境而对上覆水体中 S^{2-} 含量变化产生较大影响。

参考文献:

- [1] Guo L. Ecology: Doing battle with the green monster of taihu lake [J]. *Science*, 2007, **317**: 1166.
- [2] Robert J D, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems[J]. *Science*, 2008, **321**: 923-929.
- [3] Middelburg J J, Levin L A. Coastal hypoxia and sediment biogeochemistry[J]. *Biogeosciences Discuss*, 2009, **6**: 3655-3706.
- [4] Yang M, Yu J, Li Z L, *et al.* Taihu Lake not to blame for Wuxi's woes[J]. *Science*, 2008, **319**: 158.
- [5] 刘国锋, 钟继承, 何俊, 等. 太湖竺山湾藻华黑水团区沉积物中 Fe、S、P 的含量及其形态变化[J]. *环境科学*, 2009, **30** (9): 2520-2526.
- [6] Kristensen E B, Jensen M H, Rennenberg H, *et al.* Sulfur cycling of intertidal Wadden Sea sediments (Konigshafen, Island of Sylt, Germany): sulfate reduction and sulfur gas emission [J]. *Journal of Sea Research*, 2000, **43**: 93-104.
- [7] 太湖流域水资源保护局. 太湖湖区黑水团成因及危害分析 [EB/OL]. 健康太湖, 2009. http://www.tba.gov.cn:89/news/news_show.jsp?fileId=196805.
- [8] Rozan T F, Martial T, Trouwborst R E, *et al.* Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms[J]. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**: 1346-1354.
- [9] Postma D. Concentration of Mn and separation from Fe in sediments -I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved $\text{Fe}(\text{II})$ at 10°C [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, **49**: 1023-1033.
- [10] Schippers A, Jorgensen B B. Oxidation of pyrite and iron sulfide by manganese dioxide in marine sediments [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2001, **65**: 915-922.
- [11] Roden E E, Wetzel R G. Organic carbon oxidation and suppression of methane production by microbial $\text{Fe}(\text{III})$ oxide reduction in vegetated and unvegetated freshwater wetland sediments[J]. *Limnology and Oceanography*, 1996, **41**: 1733-1748.
- [12] 王建军, 沈吉, 张路, 等. 湖泊沉积物-水界面氧气交换速率的测定及影响因素[J]. *湖泊科学*, 2009, **21**(4): 474-482.
- [13] Stookey L L. Ferrozine: A new spectrophotometric reagent for iron[J]. *Analytical Chemistry*, 1970, **42**: 779-781.
- [14] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [15] 汪福顺, 刘丛强, 梁小兵, 等. 铁锰在贵州阿哈湖沉积物中的分离[J]. *环境科学*, 2005, **26**(1): 135-140.
- [16] 宋金明. 中国近海生物地球化学[M]. 济南: 山东科学技术出版社, 2004.
- [17] Yamanaka M, Nakano T, Tasec N. Sulfate reduction and sulfide oxidation in anoxic confined aquifers in the northeastern Osaka Basin, Japan[J]. *Journal of Hydrology*, 2007, **335**: 55-67.
- [18] Rusch A, Topken H, Böttcher M E, *et al.* Recovery from black spots: results of a loading experiment in the Wadden Sea [J]. *Journal of Sea Research*, 1998, **40**: 205-219.
- [19] Howarth R W, Jørgensen B B. Formation of ^{35}S -labelled elemental sulfur and pyrite in coastal marine sediments (Limfjorden and Kysing Fjord, Denmark) during short-term $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ reduction measurements [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1984, **48**: 1807-1818.
- [20] Moeslund L, Thamdrup B, Jørgensen B B. Sulfur and iron cycling in coastal sediment: radiotracer studies and seasonal dynamics [J]. *Biogeochemistry*, 1994, **27**: 129-152.
- [21] Aller R C, Rude P D. Complete oxidation of solid phase sulfides by manganese and bacteria in anoxic sediments[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1988, **52**: 751-765.
- [22] Fossing H, Jørgensen B B. Oxidation and reduction of radiolabeled inorganic sulfur compounds in an estuarine sediment, Kysing Fjord, Denmark [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, **54**: 2731-2742.
- [23] Thamdrup B, Finster K H J W. Bacterial disproportionation of elemental sulfur coupled to chemical reduction of iron and manganese[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1993, **59**: 101-108.
- [24] Kim K H, Andreae M O. Carbon disulfide in the estuarine, coastal, and oceanic environment [J]. *Marine Chemistry*, 1992, **40**: 179-197.
- [25] Neira C, Michael R. Black Spots produced by buried macroalgae in Intertidal sandy sediments of the Wadden Sea: Effects on the meiobenthos [J]. *Journal of Sea Research*, 1996, **36**(4): 153-170.