

陈吉吉,荆红卫,沈秀娥,等.北京潮白河中下游第四系沉积物还原性无机硫分布特征及其影响因素[J]. 中国环境科学, 2025,45(5):2735-2744.

Chen J J, Jing H W, Shen X E, et al. Distribution characteristics and influencing factors of RIS in Quaternary sediments in the middle and lower reaches of Chaobai alluvial-proluvial fan, in Beijing [J]. China Environmental Science, 2025,45(5):2735-2744.

北京潮白河中下游第四系沉积物还原性无机硫分布特征及其影响因素

陈吉吉^{1,2},荆红卫^{1,2},沈秀娥^{1,2},郭婧^{1,2},杨庆³,席玥^{1,2},徐苏士^{1,2},郭华明⁴,高志鹏⁴,陶蕾^{1,2*} (1.北京市生态环境监测中心,北京 100048; 2.国家环境保护河流全物质通量重点实验室,北京 100871; 3.北京市地质环境监测所,北京 100195; 4.中国地质大学(北京)水资源与环境学院,北京 100083)

摘要: 基于岩芯采样、室内连续分级提取、沉积物、地下水关联分析,以及水体矿物饱和度指数(SI)等,探究潮白河中下游地区第四系沉积物还原性无机硫(RIS)含量分布、赋存形态及影响因素.结果表明:研究区域第四系沉积物 RIS 各组分含量自高到低分别为黄铁矿硫(CRS)>单质硫(ES)>酸可挥发性硫化物(AVS),CRS、ES 和 AVS 含量分别占 RIS 的 80.1%、13.4%和 5.56%,67%的点位 CRS/AVS>3.中上游地区沉积物中 RIS 含量低于下游,四个含水层中 RIS 含量自浅向深分别为 84.3、37.4、39.1 和 10.5mg/kg,整体呈降低趋势.RDA 和相关性分析结果显示,沉积物 TOC 含量、CRS/AVS 值、含水率是影响研究区域 RIS 含量和赋存形态的重要因素,前者同时受地下水 pH 值、铁/硫比,以及水文地质条件的影响,后者同时受地下水 COD_{Mn} 和 ORP 值的影响.地下水中 FeS 的 SI 值在零值附近浮动,FeS₂ 的 SI>0.研究区域沉积物中 RIS 基本不受人为扰动影响,硫化物活性和生物有效性低,沉积物主要通过 AVS 沉淀/溶解以及 ES 歧化反应影响地下水中 SO₄²⁻、硫化物、Fe、As 的浓度水平.

关键词: 还原性无机硫; 空间分布; 赋存形态; 第四系沉积物; 地下水; 潮白河冲洪积扇

中图分类号: X523;P641 文献标识码: A 文章编号: 1000-6923(2025)05-2735-10

Distribution characteristics and influencing factors of RIS in Quaternary sediments in the middle and lower reaches of Chaobai alluvial-proluvial fan, in Beijing. CHEN Ji-ji^{1,2}, JING Hong-wei^{1,2}, SHEN Xiu-e^{1,2}, GUO Jing^{1,2}, YANG Qing³, XI Yue^{1,2}, XU Su-shi^{1,2}, GUO Hua-ming⁴, GAO Zhi-peng⁴, TAO Lei^{1,2*} (1.Beijing Municipal Ecological and Environment Monitoring Center, Beijing 100048, China; 2.State Environmental Protection Key Laboratory of All Materials Flux in Rivers, Beijing 100871, China; 3.Beijing Geological Environment Monitoring Institute, Beijing 100195, China; 4.School of Water Resources and Environment, China University of Geosciences (Beijing), Beijing 100083, China). *China Environmental Science*, 2025,45(5): 2735-2744

Abstract: Based on core sampling, sequential extraction procedure in the laboratory, correlation analysis between sediments and groundwater, and mineral saturation index (SI) of groundwater, this paper explored the distribution, form and influencing factors of RIS in Quaternary sediments in the middle and lower reaches of Chaobai alluvial-proluvial fan, in Beijing. Results showed that the content of RIS in the study area followed a descending order of: Pyrite-S (CRS) > essential sulfur (ES) > acid volatile sulfide (AVS), among which CRS accounting for 80.1%, ES and AVS accounting for 13.4% and 5.56% respectively. 67% of samples had CRS/AVS value higher than 3. The RIS content in sediments in the upper reaches was lower than that in the lower reaches, and RIS contents in the four aquifers from shallow to deep were 84.3, 37.4, 39.1 and 10.5mg/kg respectively, showing an overall decreasing trend. The results of RDA and correlation analysis indicated that the TOC content, CRS/AVS value and water content in sediments were crucial factors affecting the content and form of RIS in the study area. Specifically, the content of RIS was also affected by the groundwater pH value, iron/sulfur ratio and hydrogeological conditions, and the form of RIS was affected by the COD_{Mn} and ORP of groundwater. The SI value of FeS in groundwater fluctuated around 0, and the SI value of FeS₂>0. In summary, RIS in the sediments of the study area is basically unaffected by human disturbance, and the activity and bioavailability of sulfide are low. The sediments may affect the concentrations of sulfate, sulfide, iron and arsenic in groundwater mainly through AVS precipitation/dissolution and ES disproportionation reaction.

Key words: reduced inorganic sulfur; spatial distribution; form; Quaternary sediment; groundwater; Chaobai alluvial-proluvial fan

收稿日期: 2024-10-09

基金项目: 北京市平原区地下水环境背景值调查研究项目;国家重点研发计划(2021YFC1809000)

* 责任作者, 正高级工程师, taolei@bjmemc.com.cn

沉积物是自然过程和人类活动影响的产物,不仅能反映地层中不同元素的地球化学过程,还能反映赋存其中的地下水环境状况。硫元素作为继氮、磷、钾之后的第四位营养元素,其价态多,极易受到水文条件变化和外来物质输入的影响而发生复杂转化,是地下水地球化学循环的重要元素之一^[1]。硫酸盐是地下水的主要超标指标^[2],近年来地下水硫化物超标现象也逐渐引起关注^[3],还原性无机硫(RIS)作为沉积物硫最活跃的组分,耦合制约着铁、砷、硫等的环境地球化学行为^[4-5],对识别地层沉积物中硫转化、地下水中硫酸盐/硫化物来源,进而保障地下水资源可持续利用及合理开发具有重要意义。

RIS 包括酸可挥发性硫(AVS)、黄铁矿硫(CRS)和单质硫(ES)。在早期成岩过程中,三种不同形态的无机硫随着氧化还原环境变化而相互转化,在硫还原菌的参与下,硫酸盐、氧化铁等还原为热动力不稳定的 FeS,这是 AVS 最主要的成分^[4],也是 CRS 和 ES 重要的前驱体^[6]。随着氧化性增强,FeS 逐渐转化为稳定的黄铁矿硫(FeS₂),FeS₂ 是硫化物中热力学最稳定的形式,也是 CRS 最主要的成分^[4,6]。单质硫(ES)是沉积物中的硫化亚铁(FeS)、二硫化铁(FeS₂)和硫氢根离子等被铁锰氧化物、氧气、硝酸盐不完全氧化后生成的中间产物^[7],既可以在碱性条件下发生歧化反应,生成 SO₄²⁻和 S²⁻,又可以与 S²⁻反应生成多硫化物,参与 CRS 的形成^[6,8]。近年来,沉积物 RIS 的迁移转化重点聚焦在入海口^[6,9]、河流^[4]、湖泊^[10]、水库^[11]等水体的浅层沉积物中,在 TOC、氧化还原环境、含水率、pH 值等多变条件下,地层沉积物硫迁移转化及分布格局很难被准确描述,致使地层沉积物中 RIS 分布特征、迁移转化、主要影响因素等鲜有报道。

本研究以北京市潮白河中下游地区 5 个 100~300m 深的钻孔为研究对象,通过探讨沉积物 RIS 的含量水平、赋存形态及分布规律,分析其与其他沉积物、地下水指标间的相互关系,识别 RIS 的地球化学特征和生态风险,揭示 RIS 与地下水中硫、铁、砷等的耦合机制,以期为全市地下水资源可持续利用和合理开发提供参考、为地下水监测和有效管理提供科学依据。

1 研究区域概况

研究区域位于潮白河冲洪积扇的中下游,中游

和下游的界限大致与通州和顺义区的行政边界一致,中游地层为砂砾、粗砂和黏土、亚黏土的多层结构,下游地层含水层颗粒更细,基本为细砂、粉砂与黏土、亚黏土互层的多层含水层结构^[12],水文地质剖面信息详见图 1b。在这一界限的北部,受新构造运动的影响,形成后沙峪凹陷中心,第四系最大厚度达 1000m 左右^[13];在这一界限的南部,第四系厚度显著增加,最厚处位于张家湾一带,达到 600 余 m^[12]。

依据地层沉积规律、时代特征,地下含水层结构,并结合地下水开发利用现状、水质状况,在垂向上将研究区域划分成四个主要含水层^[14]。其中,第一含水层组为第四纪全新世冲洪积层,底部深度为 50m,第二含水层组为第四纪上更新世冲洪积层,底部深度为 80~120m;第三含水层组为第四纪中更新世冲洪积层,底部深度约为 180m;第四含水层组为第四纪下更新世冲洪积层,具有多层结构,底部深度约为 260~300m^[13,15]。

平原区浅层地下水主要以垂直入渗补给为主,接受大气降水和灌溉水入渗补给。平原区深层地下水的补给,在天然条件下以侧向径流补给为主,开采条件下有垂向越流补给^[14]。

2 材料与方法

2.1 沉积物样品的采集与测试分析

选取研究区域内 K01(昌平小汤山地区)、K02(顺义后沙峪地区)、K03(顺义仁和地区)、K04(通州潞城地区)和 K05(通州张家湾地区)共 5 个钻孔开展不同深度的沉积物取样工作(图 1),钻孔深度分别为 300, 300, 100, 100 和 300m,共采集不同深度沉积物样品 90 份,其中 K01、K02、K03、K04 和 K05 沉积物样品分别 21、16、19、15、19 份,第一、二、三、四含水层沉积物样品 35、19、17、19 份。现场采集的沉积物样品先后用保鲜膜、锡纸包裹,然后将未干扰样品在厌氧(高纯氮气环境)、低温(4℃)、避光条件下保存在无菌袋中送至实验室-80℃超低温冰箱保存,并在两周内进行分析测试。

沉积物中含水率的测定采用烘干法,通过计算 105℃恒温干燥箱烘干前后的沉积物质量变化,计算出含水率。采用冷扩散三步连续提取方法,提取沉积物中的 AVS、CRS 和 ES,采用亚甲基蓝分光光度法,测定 3 种形态还原性无机硫的含量。沉积物用量

为 3g,详细分析方法见文献[7].Fe、Mn 和 As 采用手持便携式 XRF 仪(XL3t800, Thermo Niton)进行测定,样品测试方法详见文献[16].采用重铬酸钾氧化法,测定沉积物样品的 TOC 含量^[7].沉积物可交换态铵氮、硝氮的测定流程为:冷冻干燥后的沉积物与 2mol/L KCl 溶液以 1:5 的比例置于 PE 离心管中(本次实验使用了 8g 沉积物、40mL 2mol/L KCl 溶液),25 °C 以 150r/min 转速震荡 1h,然后以 1500r/min 转速离心 20min,离心后,取上清液用 0.22 μm 纤维滤膜过滤,运用分光光度计测试溶液中铵态氮、硝酸盐氮的含量.使用 X 射线粉晶衍射光谱(XRD, ART-XRAY, Thermo)分析沉积物中的矿物组成,新鲜沉积物样品经冷冻干燥后用玛瑙研钵研磨至 300 目,制成电镜薄片,在加速电压为 3~10kV 的条件下,采用蔡斯 Supra 35VP 扫描电镜确定沉积物中矿物的镜下形态.

2.2 地下水样品的采集与处理

每个钻孔的每个含水层各采集一个地下水样品,共采集地下水样品 16 个,其中 K01、K02、K03、K04 和 K05 钻孔地下水分别 4、4、2、2、4 个.地下水样品采集和流转严格按照《地下水环境监测技术规范》(HJ 164-2020)^[17]进行.采样前先进行洗井,洗井抽出水量达到井内水体积的 3~5 倍时,结束洗井并测试水温、pH 值、氧化还原点位(ORP)等现场指标,随后开始采样(Fe、Mn 水样过 0.45μm 滤膜),样品采集完成后置于 4°C 恒温箱中保存,并于当天送至实验室进行测试分析.

所有地下水样品测试其水温、pH 值、ORP、总硬度(TH)、溶解性总固体(TDS)、HCO₃⁻、Cl⁻、SO₄²⁻、Ca²⁺、Mg²⁺、K⁺、Na⁺、Fe、Mn、As、硫化物、NH₄⁺-N、NO₃⁻-N 等指标.分析测试方法详见《地下水质量标准》(GB/T 14848-2017)^[18].

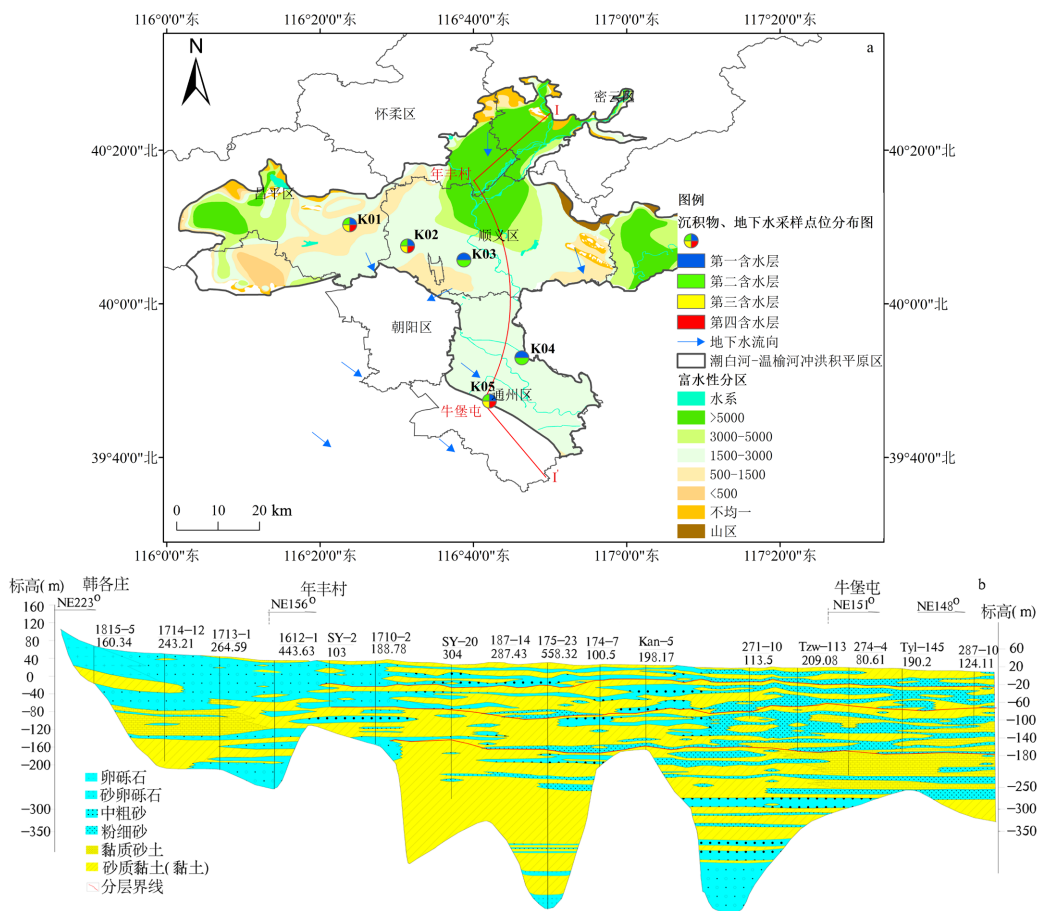


图 1 取样点位分布图(a)与 I—I'水文地质剖面(b)

Fig.1 Distribution of sampling sites (a) and I—I' hydrogeological section (b) in the study area

2.3 数据处理分析

实验数据采用 ArcMap 10.2、Sigmaplot 12.5 作

图;利用 Canoco 5 进行 RDA 分析;通过 PHREEQC 软件进行地球化学模拟,计算矿物溶解沉淀过程结果的饱和指数(SI);利用 SPSS 20.0 分析软件进行相关性、显著性分析.

Cl⁻是地下水中极为保守的离子,其在淡水环境下基本不参与化学反应和离子交换^[19].据此,在研究地下水中硫酸盐和硫化物时,利用 Cl⁻的保守性,通过计算硫酸盐、硫化物的相对含量(SO₄²⁻/Cl⁻、硫化物/Cl⁻)来消除稀释和蒸发影响.

3 结果与分析

3.1 沉积物 RIS 含量水平

在潮白河中下游地区,第四系沉积物中 RIS 含量范围为 1.65~423mg/kg,均值为 50.3mg/kg,其中 AVS 的含量范围为 0.044~26.4mg/kg,均值为 2.79mg/kg; CRS 的含量范围为 0.041~418mg/kg,均值为 40.7mg/kg; ES 的含量范围为 0.046~243mg/kg,

均值为 6.76mg/kg. CRS/AVS 值介于 0.002~716.3 之间,均值为 21.6,67%的点位 CRS/AVS>3.总体上,沉积物中各组分含量自高向低为:CRS>ES>AVS,其中 CRS 占 RIS 的 80.1%,ES 和 AVS 含量分别占 RIS 的 13.4%和 5.56%.

3.2 沉积物岩性及其矿物学特征

与前人研究结果一致^[12],自中游向下游,研究区域含水层颗粒逐渐变细、厚度变小,黏土、亚黏土互层现象增多.

矿物相测定结果显示,研究区沉积物矿物相组成主要以斜长石、石英、钾长石为主(表 1), 70%以上样品同时含有方解石、伊利石、闪石; 41%以上样品含有绿泥石,极少数样品(少于 8%)含有赤铁矿、伊蒙混层、黄铁矿.其中,赤铁矿分布在 K01 钻孔的 170~278m,伊蒙混层样品分布在 K01 钻孔的 190 和 278m、K05 钻孔的 270m;黄铁矿分布在 K05 的 30m, 150 和 200m 处.

表 1 五个钻孔矿物物相及其占比汇总(%)

Table 1 Summary of mineral phases and their proportion in five boreholes(%)

项目	石英	斜长石	钾长石	方解石	伊利石	闪石	绿泥石	赤铁矿	伊蒙混层	黄铁矿
范围	17~58	9~67	7~30	0.5~29	0.5~15	0.5~5	0.5~5	0.5~1	5~38	1~2
均值	36.7	41.9	15.3	2.3	2.7	1.4	1.6	0.7	22.3	1.3

3.3 不同钻孔 RIS 形态及分布特征

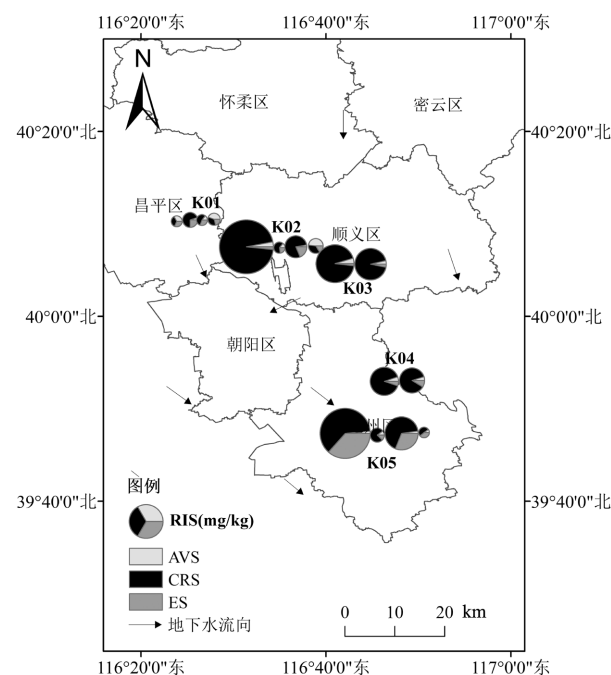


图 2 研究区域 RIS 赋存形态及分布特征

Fig.2 Form and distribution characteristics of RIS in the study area

由图 2 和表 2 可见,位于冲洪积扇中上游地区的 K01 钻孔 RIS 含量最低,平均含量为 9.84mg/kg,该点位 CRS 占比最低,为 47.24%,ES 和 AVS 占比分别为 26.45%和 26.31%.K02、K03、K04 和 K05 钻孔 RIS 含量整体较高,平均含量分别为 41.94, 86.85, 52.20 和 63.97mg/kg,四个钻孔中 K02、K03 和 K04 钻孔 ES 和 AVS 占比均<9.00%,而 K05 钻孔 ES 和 AVS 占比分别为 34.0%和 2.00%.

受沉积物空间异质性影响,不同钻孔的含水率、TOC 和 RIS 在垂直方向上的规律性表现不突出(图 3).考虑到北京市平原区含水层组划分和地下水采样情况,依据取样深度将沉积物划分成四个含水层组,沉积物中不同含水层相关指标的浓度水平见表 3.

由表 3 可见,RIS 平均含量自浅向深分别为 84.3, 37.4, 39.1 和 10.5mg/kg,整体呈降低趋势.第一、二、三含水层 CRS 占 RIS 的比例介于 68.63%~88.33%之间,AVS 占 RIS 的比例<5.00%,ES 占 RIS 的比例分别为 11.01%、6.90%和 28.06%.第四含水层 CRS 占

RIS 的比例相对较低,为 39.42%,AVS 和 ES 占 RIS 比例较高,分别为 36.43%和 24.15%。与矿物相分析结

果一致,K05 钻孔在第一、三含水层出现明显的 RIS 含量峰值。

表 2 不同钻孔沉积物中相关指标含量汇总

Table 2 Content of relevant indicators in sediments from different boreholes

样品	含水率(%)	TOC(g/kg)	RIS(mg/kg)	CRS/AVS	硝酸盐氮(mg/kg)	氨氮(mg/kg)	铁(mg/kg)	砷(mg/kg)
K01	5.43	0.72	9.84	5.00	0.80	0.99	27287.6	6.6
K02	14.77	1.36	41.94	51.1	0.45	1.54	17621.1	4.0
K03	17.03	1.81	86.85	20.6	0.71	2.21	24775.8	7.3
K04	14.89	1.58	52.20	21.0	0.90	2.19	20226.9	5.6
K05	13.36	2.91	63.97	16.6	0.73	0.96	20268.1	10.8

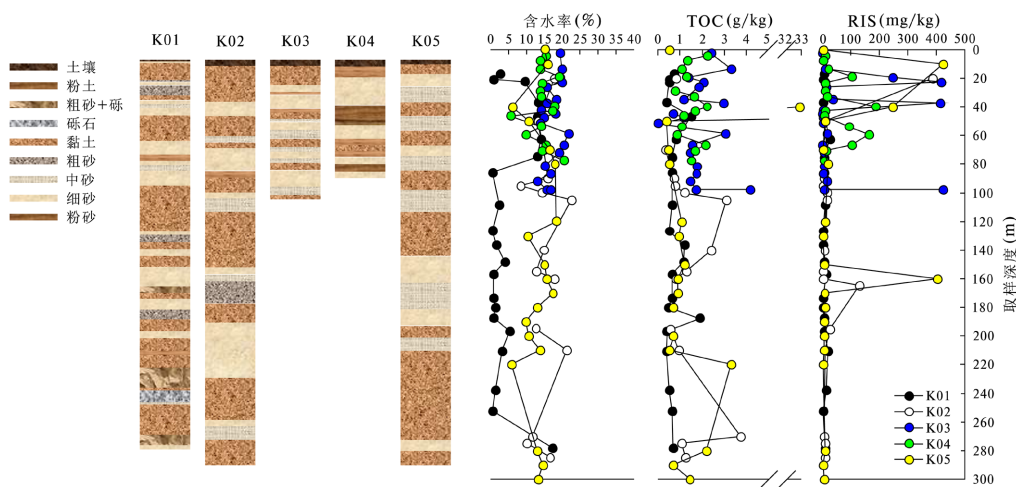


图 3 不同钻孔沉积物剖面含水率、TOC 和 RIS 的垂直变化

Fig.3 Vertical changes of sediment water content, TOC and RIS in different borehole profiles

表 3 沉积物剖面相关指标含量汇总

Table 3 Content of relevant indicators in sediments in profile

样品	含水率(%)	TOC(g/kg)	RIS(mg/kg)	CRS/AVS	硝酸盐氮(mg/kg)	氨氮(mg/kg)	铁(mg/kg)	砷(mg/kg)
第一含水层	14.19	2.38	84.32	19.93	0.76	1.70	22710	9.51
第二含水层	14.83	1.34	37.41	12.94	0.75	1.68	19887	3.97
第三含水层	10.51	1.13	39.12	53.84	0.73	1.21	22354	7.54
第四含水层	9.60	1.19	10.48	4.61	0.66	1.13	26063	4.65

3.4 沉积物、地下水中相关指标的关联分析

为了进一步分析沉积物中各组分来源,选取沉积物中 RIS、AVS、CRS、ES、硝酸盐氮、氨氮、锰、铁、砷等 9 项指标作为响应变量,选取沉积物采样深度、含水率、TOC,以及地下水水温、pH 值、ORP 值、COD_{Mn} 等 7 项指标作为环境变量,所有指标进行标准化后,分析沉积物中各组分来源、以及环境变量对 RIS 含量及组分的影响情况(图 4)。

RDA 分析结果显示,不同钻孔或不同含水层样品没有明显的聚类关系,沉积物中 AVS、CRS 同

源,ES、砷和 TOC 同源,铁、锰同源(图 4)。所有变量中,沉积物的 TOC 含量,地下水 COD_{Mn} 和 ORP 值,是影响研究区域沉积物组分的显著环境变量 ($P<0.05$)。

相关性分析结果显示,沉积物 RIS 含量与沉积物 TOC 含量($r=0.555, P<0.05$)、沉积物砷含量($r=0.570, P<0.05$)显著正相关,与取样深度显著负相关($r=-0.555, P<0.05$);沉积物 ES 含量与沉积物 TOC 含量($r=0.920, P<0.01$)、砷含量($r=0.949, P<0.01$)显著正相关。沉积物 AVS 含量与地下水 COD_{Mn}($r=0.573,$

$P<0.05$)显著正相关;沉积物 CRS 含量与地下水 pH 值($r=-0.508,P<0.05$)显著负相关,与地下水 COD_{Mn} ($r=0.518,P<0.05$)显著正相关.沉积物含水率与 CRS 占比显著正相关($r=0.677,P<0.01$),与 ES 占比显著负相关($r=-0.584,P<0.05$),与 AVS 占比负相关($r=-0.469,P>0.05$).

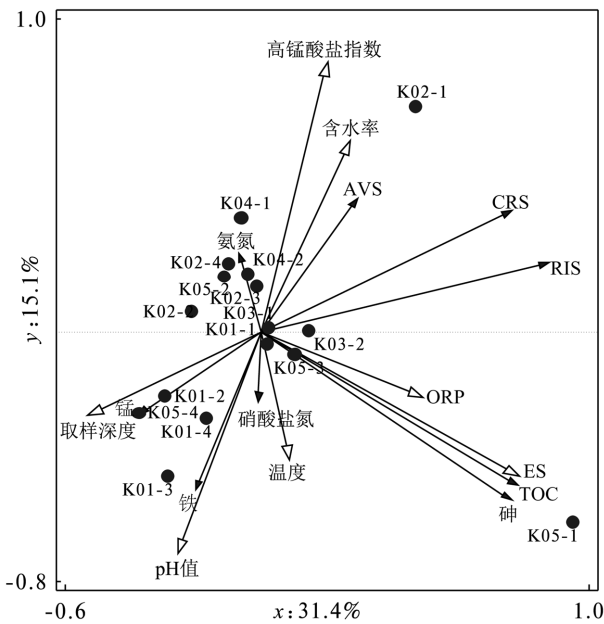


图4 沉积物与地下水中相关因子的RDA分析

Fig.4 RDA analysis of related factors in sediments and groundwater

4 讨论

4.1 RIS 转化过程的生态风险

除 K02 的 20~25m、K03 的 22~23m、37~38m

和 97~98m,以及 K05 的 10~20m 和 150~160m 外,研究区域其余 84 个样品的 RIS 含量均在海洋沉积物硫化物第一类标准以内($\leq 300\text{mg/kg}$)^[20],沉积物中 RIS、AVS 含量普遍低于入海口^[6,9]、河流^[4]、湖泊^[10]、水库^[11]等沉积物中含量水平(表 4).研究区域沉积物 TOC 含量为 ND~32.9g/kg,平均值为 1.60g/kg,低于世界大陆架的平均值 0.75%^[9];地下水 TOC 浓度范围为 ND~15.30mg/L,均值为 3.56mg/L,硫酸盐含量范围为 0.05~111.00mg/L,均值为 34.69mg/L^[15],与表 4 中研究对象相比,沉积物中偏低的 TOC 含量不利于沉积物中硫酸盐在早期成岩过程下的还原^[4],地下水中偏低的碳、硫含量不利于 AVS 生成,两者共同作用导致研究区域沉积物中 RIS、AVS 含量普遍偏低.K02、K03 和 K05 钻孔个别层位偏高的 RIS 含量则可能与南口—孙河断裂带第四纪以来强烈活动,接受了大量巨厚的第四纪沉积物有关^[21],较快的沉降和沉积有利于有机质的保存.RIS 组成特征亦可反映沉积物受人为扰动的影响程度^[11,22-25],由表 4 可见,北部湾、九龙江、黄海北部等沉积物均呈现 $\text{CRS}>\text{AVS}>\text{ES}$,巢湖沉积物的 RIS 则以 AVS 为主,仅三峡库区 RIS 赋存形态与本次研究相同,为 $\text{CRS}>\text{ES}>\text{AVS}$.一般认为有机质含量高、极端厌氧的水环境中,AVS 很难与沉积物中的 S^0 发生氧化反应,从而导致 AVS 积累^[11,22-23],未受污染的湖泊沉积物中各形态硫含量较低^[23],AVS 含量范围为 128.2~416.9mg/kg^[11,25].偏低的 RIS 含量、AVS 含量及占比,指示研究区域的沉积物基本不受人为扰动影响.

表 4 不同研究区沉积物 RIS 含量对比(mg/kg)

Table 4 Comparison for inorganic sulfur contents in sediments from different studies(mg/kg)

研究区	取样深度(m)	AVS	CRS	ES	参考文献
北部湾	0.04	169.65~638.5(448.0)	431.3~1078.8(707.5)	69.9~155.5(107.8)	[6]
九龙江	表层沉积物	0.3~124.1	17.7~1608.7	2.1~83.2	[4]
黄海北部	37	12.14~40.26 (26.47±7.75)	21.27~1155.6 (305.1±328.7)	8.17~87.06 (30.8±21.9)	[9]
巢湖沉积物	0.33	55.7~142.2(94.7)	5.8~36.6(18.5)	-	[10]
三峡库区	0.05	1.92~20.84(7.7)	30.78~562.5(154.3)	16.03~53.23(15.1)	[11]

注: ()内为均值.

CRS/AVS 普遍被用来衡量沉积环境的稳定性,当该值 <3 时,代表 AVS 不能被高效地转化为稳定的黄铁矿(CRS),沉积物中硫化物的活性和对生物的有

效性高^[5];当 $\text{CRS/AVS}>3$,则表明 AVS 能有效转化为稳定的黄铁矿,不易释放亚硫酸盐或者重金属^[6,19,26-28].研究区域偏高的 CRS/AVS 值,说明潮白

河中下游地区第四系沉积物中 RIS 主要是以稳定的 CRS 存在,沉积物中硫化物活性和生物有效性低,沉积环境较稳定。

4.2 研究区域 RIS 的生物地球化学转化

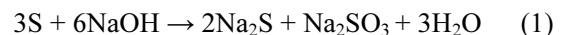
H₂S 在硫酸盐还原带形成之后就标志着成岩作用的硫循环开始^[28]。生成的 H₂S 一部分与氧化铁等反应生成 FeS(AVS),另一部分被 O₂、硝酸盐、锰氧化物、铁氧化物等氧化为中间价态的 S⁰(ES)/SO₃²⁻/S_n²⁻或硫酸盐,中间价态的硫不仅会发生歧化反应、氧化反应,还会与 FeS(AVS)结合生成 FeS₂(CRS)。与前人研究结果一致^[10],研究区域沉积物中 RIS、ES 没有与铁显示出同源性或相关性,可能是由于沉积物中的铁主要以铁(氢)氧化物矿物存在,而非铁硫化物,且沉积物中铁(氢)氧化物含量显著高于砷和硫。砷和 ES 同源,说明研究区域铁硫化物矿物可能是控制砷分布的重要因素,砷会通过原子取代黄铁矿中的 S 而进入其晶格结构,且从动力学角度 As 更倾向于与 S 结合而不是与铁结合^[29]。

地下水中 S、As、Fe 等的相互关系对沉积物中 RIS 的赋存形态有重要的指示作用^[29]。研究区域地下水中硫化亚铁(FeS)SI 值介于-7.52~0.30 之间,均值为-1.09,FeS 的 SI 值在在零值附近浮动,为近饱和状态。AVS 与地下水中硫化物/Cl⁻($r=0.455, P=0.077$)正相关,受水体 COD_{Mn} 的显著影响($P<0.05$),表明略微的地层环境变化,特别是水体有机碳(COD_{Mn})浓度的波动,会显著影响 FeS 的溶解或沉淀,进而影响沉积物中 AVS 含量水平,同时,除沉积物硫酸盐还原外,地下水中硫化物浓度同样是影响 AVS 含量的重要因素。

尽管本次研究中 RIS 与地下水中 Fe、As 无明显的相关性,但 CRS 与地下水中 Fe($r=0.046$)、As($r=0.367$)均呈较弱的正相关关系,说明水体中较高含量的 Fe、As 对 CRS 的生成有促进作用。研究区域黄铁矿(FeS₂)SI 值介于 16.29~31.48 之间,均值为 21.02,ES($r=0.342$)、AVS($r=0.426$)均与 CRS 呈弱正相关关系,且 CRS 和 AVS 同源(图 4),指示在缺氧或 ES 存在时,水体中 AVS 会进一步转化为黄铁矿(CRS)沉淀,这与研究区域沉积物中偏高的 CRS/AVS 值指示意义一致。

ES 与地下水中 Fe($r=-0.185$)、As($r=-0.137$)均呈较弱的负相关关系,指示研究区域可能存在单质

硫的歧化反应^[30](式 1),生成的 S²⁻与 As 共沉淀、或是与 Fe 等沉淀同时吸附 As,导致地下水中 Fe、As 浓度降低^[31],ES 含量越高,越有利于该反应的进行,进而出现沉积物中 ES 与砷同源(图 4)、呈显著正相关关系的现象。研究区域地下水中硫化物和 SO₄²⁻呈正相关关系($r=0.495, P=0.051$)亦可证实该观点,一方面,SO₄²⁻的增加可以刺激硫酸盐还原菌等微生物的生长,从而使地下水中硫化物浓度处于较高水平^[32-33];另一方面,ES 的歧化反应,也会导致地下水中硫化物和 SO₄²⁻浓度同时升高。



4.3 沉积物硫分布格局及其影响因素

4.3.1 RIS 含量分布格局及其影响因素 与其他点位相比,平面上研究区域 K01 钻孔、垂向上第四含水层 RIS 含量较低(表 2 和表 3)。根据沉积物、地下水中相关指标浓度水平及相关性,推测控制研究区域 RIS 含量分布的因素主要包括:(1)沉积物中 TOC 含量。与前人研究结果一致^[6,9],研究区域 RIS 与沉积物中 TOC 含量正相关,偏低的 TOC 不利于 K01 钻孔和第四含水层沉积物中硫酸盐的还原。沉积物早期成岩作用的主要驱动力为机质降解,TOC 含量降低的同时伴随着 O₂、硝酸盐、锰、铁、硫酸盐等的还原^[28],随着深度增加,地层中 DO 浓度降低,TOC 消耗速率降低,硝酸盐、锰氧化物、铁氧化物等的还原对硫酸盐还原产生竞争抑制作用^[9,34],RIS 含量随之降低。(2)CRS/AVS 比值。一般认为该比值<3 时,AVS 不能被高效地转化为稳定的黄铁矿(CRS)得到贮存^[6,19,26-27]。与其他点位相比,K01 钻孔、垂向上地四含水层 CRS/AVS<5.00,远低于研究区域其他钻孔/含水层的 CRS/AVS 值(表 2 和表 3),意味着生成的 AVS 不能像研究区域其他点位一样有效转化为稳定态的 CRS 得到积累。该指标可能也是导致第三、四含水层在相近的沉积物 TOC 含量、地下水铁/硫比条件下,RIS 含量出现显著差异的最主要原因。(3)沉积物含水率。较低的含水率一般伴随着较小的 RIS 含量(表 2 和表 3)。前期调查结果亦显示,与其他钻孔相比,K01 钻孔所在区域富水性较差(图 1a)。(4)地下水的 pH 值、铁/硫比等。研究区域 pH 值和 CRS 含量显著负相关,以上 RIS 偏低的钻孔/含水层整体呈现地下水中 pH 值偏高的现象。同时,RIS 含量偏低的点位铁/硫比偏低(表 5 和表 6),极低的铁/硫比意味着没

有足够的铁生成 AVS^[11]。(5)水文地质条件.五个钻孔中仅 K01 钻孔检出赤铁矿,偏氧化的环境不利于地层中硫酸盐矿物还原,可能也是 K01 钻孔 RIS 含量偏低的重要原因.同时,研究区域沉积物中砷和 RIS 显著正相关,沉积物中 As 主要与含 Fe 矿物共存^[29],而黏土层中铁含量普遍高于非黏土层^[15],中下游地区偏高的黏土比重为 RIS 富集提供了有利条件^[4,29].此外,与其他钻孔相比,K01 钻孔位于中上游地区,较好的水动力条件不利于沉积物中 RIS 富集^[4].

表 5 不同钻孔地下水中相关离子浓度汇总

Table 5 Concentrations of relevant ion in groundwater from different boreholes

样品	pH 值	ORP(mV)	铁/硫化物	铁/硫酸盐	Fe(mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)
K01	8.00	-96.5	1.73	0.002	0.07	1.13
K02	7.54	-60.95	66.38	2.02	0.26	2.35
K03	7.91	-69.75	83.33	3.65	1.56	1.5
K04	7.55	-173.55	70.67	0.13	4.83	2.7
K05	8.20	197.13	35.80	0.01	0.71	0.75

表 6 垂向上地下水中相关离子浓度汇总

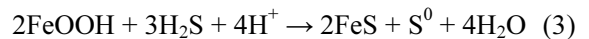
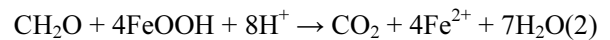
Table 6 Vertical changes of related ion concentrations in groundwater

样品	pH 值	ORP(mV)	铁/硫化物	铁/硫酸盐	Fe(mg/L)	COD _{Mn} (mg/L)
第一含水层	7.67	6.26	102.72	1.28	1.62	2.28
第二含水层	7.93	-0.52	38.71	0.49	1.48	1.5
第三含水层	7.78	-30.63	1.66	2.28	0.34	0.87
第四含水层	8.18	-88.23	3.85	0.004	0.12	1.27

采用多元线性回归分析进一步定量沉积物中 TOC、CRS/AVS 和含水率对 RIS 含量的影响程度,结果显示,回归方程显著($F=33.82, P<0.001$)、无共线性问题($VIF<1.10$).TOC($B=8.57, P<0.001$)和 CRS/AVS($B=2.75, P<0.001$)均能够显著正向预测 RIS 含量,含水率不能预测 RIS 含量($B=2.03, P=0.121$),这些变量共解释 RIS 含量 54.30%的变异.三个自变量中,TOC 回归系数最大,影响程度最高,CRS/AVS 次之.研究区域内沉积物含水率与 RIS 含量呈对数关系($y=2.345\ln x+4.879, R=0.559$),可能是导致分析结果中含水率不能预测 RIS 含量的主要原因.

4.3.2 RIS 赋存形态分布格局及其影响因素 沉积物中 RIS 相似的赋存形态表明其可能存在类似的沉积历史环境和无机硫转化过程.K01 钻孔和第四含

水层类似,均呈现 ES 和 AVS 占比同时偏高的现象,一方面,该钻孔/含水层含水率相对偏低且 CRS/AVS<5,含水率与 ES、AVS 占比呈明显的负相关关系,偏低的 CRS/AVS 比值意味着随着外界氧化还原条件的波动,AVS 易转化为中间产物 ES,而非 CRS.另一方面,沉积物中 Fe(III)的减少主要通过微生物还原(式 2)和硫化物等的化学还原(式 3)^[9],K01 钻孔和第四含水层沉积物中 TOC 含量偏低(表 2 和表 3),Fe(III)的微生物还原途径可能受到抑制,主要表现为化学还原^[9],进而出现沉积物中 ES 和 AVS 占比同时偏高的现象.



K05 钻孔和第三含水层类似,均呈现仅 ES 占比偏高的现象.以上钻孔/含水层 CRS/AVS>5,意味着一旦生成 AVS,其将有效被转化为 CRS 进行贮存.同时,研究区域地下水中 COD_{Mn}和 AVS 显著正相关,沉积物中 AVS 的大量积累一般伴随着充足的有机质含量^[10],以上钻孔/含水层偏低的 COD_{Mn}浓度(表 5 和表 6)不利于 AVS 的形成和积累.波动的 ORP 值也是影响 RIS 赋存形态的重要因素(图 4)^[7,28],第三含水层 ORP 值介于第四含水层和第一、二含水层之间(表 6),K05 钻孔沉积物 TOC 含量(表 2)、地下水 ORP 值(表 5)普遍高于其他点位,较高的 TOC 为沉积环境提供了充足的电子,地下水中偏高的 ORP 值为其 RIS 形态变化提供了一定的自由氧,导致沉积物中硫酸盐还原产物 H₂S 更倾向于被氧化为中间价态的 S⁰(ES).此外,与其他钻孔相比,K05 钻孔 FeS 的 SI 值最低,介于-7.52~-0.70 之间,指示该点位 FeS 处于溶解状态,与其沉积物极低的 AVS 含量一致.K05 钻孔特殊的地层环境可能与断裂带(南口-孙河断裂东段)、历史地下水超采共同作用形成的地下水降落漏斗有关,该钻孔位于朝阳黑庄户至通州城区-张家湾-台湖-次渠沉降区^[13],地下水开采以深层地下水为主,历史最大沉降速度超过 2~3m/a^[35].

5 结论

5.1 RIS 各组分含量自高到低分别为 CRS>ES>AVS.偏低的 RIS 含量、AVS 含量及占比,偏高的 CRS/AVS 值,表明研究区域的沉积物基本不受人为扰动影响,RIS 主要是以稳定的 CRS 存在,沉积物中

硫化物活性、生物有效性低。

5.2 研究区域 AVS 含量受 FeS 沉淀/溶解的控制, 略微的地层环境变化,特别是水体有机碳(COD_{Mn})浓度的波动,会显著影响其含量水平;CRS 主要来自铁硫化物沉淀,基本无溶解现象;ES 与砷同源,可能通过歧化反应影响地下水中硫酸盐、硫化物浓度水平.沉积物主要通过 AVS 沉淀/溶解,以及 ES 歧化反应影响地下水中 SO₄²⁻、硫化物、Fe、As 的浓度水平。

5.3 沿地下水流向,中上游地区沉积物中 RIS 含量 低于下游;自浅向深,RIS 含量呈降低趋势.沉积物 TOC 含量、CRS/AVS 值和含水率是影响研究区域 RIS 含量、赋存形态的重要因素,前者同时受地下水 pH 值、铁/硫比,以及水文地质条件的影响,后者同时受地下水 COD_{Mn} 和 ORP 值的影响。

参考文献:

- [1] 王禹△.北大港湿地沉积物硫形态分布研究 [J]. 价值工程, 2023, 42(4):149-151.
Wang Y S. Study on sulfur speciation distribution in sediments of Beidagang wetland [J]. Value Engineering, 2023,42(4):149-151.
- [2] 中华人民共和国生态环境部.中国生态环境状况公报 [R]. 2022. Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. China ecological environment status bulletin [R]. 2022.
- [3] 柴成繁,邢恩文,李 泰,等.天津市地下水监测井硫化物超标规律与成因分析 [J]. 海河水利, 2023,(12):32-36.
Chai C F, Xing E W, Li T, et al. Regularity exceeded and cause of sulfide in groundwater monitoring wells in Tianjin [J]. Haihe Water Resources, 2023,(12):32-36.
- [4] 李 松,余居华,王 丽,等.九龙江流域丰水期表层沉积物还原性无机硫分布特征及其水库驱动机制 [J]. 环境科学学报, 2023,43(11): 125-133.
Li S, Yu J H, Wand L, et al. Distribution patterns of reduced inorganic sulfur in surface sediments and its reservoir driving mechanism during the flooding season in Jiulong River, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023,43(11):125-133.
- [5] 毛 立,孙志高,李亚瑾,等.闽江福州段湿地沉积物无机硫沿程分布特征及其影响因素 [J]. 环境科学学报, 2023,43(4):467-477.
Mao L, Sun Z G, Li Y J, et al. Spatial distribution of inorganic sulfur and its key influencing factors in wetland sediments in Fuzhou reach of the Min River [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2023,43(4): 467-477.
- [6] 陈 波,覃子东,王 峰,等.滨海酸性硫酸盐土壤湿地沉积物中还原性无机硫和活性铁的耦合特性及环境意义 [J]. 热带海洋学报, 2023,42(5):45-55.
Chen B, Qin Z D, Wang F, et al. Coupling characteristics of reduced inorganic sulfur and reactive iron in coastal acidic sulfate soil wetland and its environmental significance [J]. Journal of Tropical Oceanography, 2023,42(5):45-55.
- [7] 杨云斐,杨继松,刘 学,等.黄河口沼泽土壤中三种形态还原性无机硫含量及其影响因素研究 [J]. 湿地科学, 2022,20(2):205-215.
Yang Y F, Yang J S, Liu X, et al. Contents of three forms of reduced inorganic sulfur in soil in marshes of the Yellow River estuary and their influencing factors [J]. Wetland Science, 2022,20(2):205-215.
- [8] Lin Q, Wang J S, Fu S Y, et al. Elemental sulfur in northern South China Sea sediments and its significance [J]. Science China Earth Sciences, 2015,58(12):2271-2278.
- [9] 姜 明,赵国强,李兆冉,等.烟台夹河口外柱状沉积物还原性无机硫、活性铁的变化特征及其相互关系 [J]. 海洋科学, 2018,42(8): 90-97.
Jiang M, Zhao G Q, Li Z R, et al. Distribution characteristics and relationship between reduced inorganic sulfur and reactive iron in core sediments outside the mouth of the Jiahe River in Yantai [J]. Marine Sciences, 2018,42(8):90-97.
- [10] 陈 茜,宁成武,汪 杰,等.巢湖沉积物磷铁硫形态记录及其环境变化指示 [J]. 中国环境科学, 2021,41(6):2853-2861.
Chen X, Ning C W, Wang J, et al. Fractions of phosphorus, iron and sulfur in lake sediments of Chaohu and its implication for environmental changes [J]. China Environmental Science, 2021,41(6): 2853-2861.
- [11] 王 耀,茅昌平,贾志敏,等.三峡库区沉积物还原性无机硫形态的分布特征,控制因素及对内源磷释放的影响 [J]. 湖泊科学, 2023, 35(2):460-472.
Wang Y, Mao C P, Jia Z M, et al. Distribution characteristics and controlling factors of reduced inorganic sulfur forms in Three Gorges Reservoir sediment and its influence on the release of endogenous phosphorus [J]. Journal of Lake Sciences, 2023,35(2):460-472.
- [12] 郭高轩,侯泉林,许 亮,等.北京潮白河冲洪积扇地下水水化学的分层分带特征 [J]. 地球学报, 2014,35(2):204-210.
Guo G X, Hou Q L, Xu L, et al. Delamination and zoning characteristics of quaternary groundwater in Chaobai Alluvial-proluvial Fan, Beijing, based on hydrochemical analysis [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2014,35(2):204-210.
- [13] 雷坤超.南水北调前后北京平原区地下水和地面沉降演变特征 [J]. 地质学报, 2024,98(2):591-610.
Lei K C. Characteristics of groundwater and land subsidence evolution before and after the South-to-North Water Diversion Project in Beijing, China [J]. Acta Geologica Sinica, 2024,98(2):591-610.
- [14] 杨巧凤,徐庆勇,江 岳,等.《北京市平原区地下水环境监测网运 2023 年年度报告》[R]. 北京:北京市水文地质工程地质大队, 2023.
Yang Q F, Xu Q Y, Jiang Y, et al. Annual report of Beijing plain area groundwater environment monitoring network 2023 [R]. Beijing: Beijing Hydrogeology Engineering Geology Group, 2023.
- [15] 陈吉吉,陶 蕾,席 玥,等.北京潮白河冲洪积扇中下游地下水铁锰来源解析及成因分析 [J]. 中国环境科学, 2024,44(9):5016-5025.
Chen J J, Tao L, Xi Y, et al. Quantitative source apportionment and origin analysis of Fe and Mn in the middle and lower reaches groundwater of Chaobai alluvial-proluvial fan, Beijing [J]. China Environmental Science, 2024,44(9):5016-5025.
- [16] 陈吉吉,陶 蕾,刘保献,等.北京市平原区地下水铁锰分布特征及成因分析 [J]. 水文地质工程地质, 2024,51(6):198-207.

- Chen J J, Tao L, Liu B X, et al. Distribution characteristics and origin analysis of iron and manganese in groundwater in Beijing Plain Area [J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2024,51(6):198-207.
- [17] HJ164-2020 地下水环境监测技术规范 [S].
HJ164-2020 Technical specification for groundwater environmental monitoring [S].
- [18] GB/T14848-2017 地下水质量标准 [S].
GB/T 14848-2017 Groundwater quality standard [S].
- [19] 肖勇,莫培,尹世洋,等.北京南郊平原地下水化学特征及成因分析 [J]. *环境工程*, 2021,39(8):99-107.
Xiao Y, Mo P, Yin S Y, et al. Hydrochemical characteristics and genesis of groundwater in southern suburb of Beijing plain [J]. *Environmental Engineering*, 2021,39(8):99-107.
- [20] 温家声.海南滨海水体沉积物无机硫形态特征及对重金属生态风险影响研究 [D]. 广州:华南理工大学, 2017.
Wen J S. Research on characteristics of reduced inorganic sulfur species and its influence on ecological risk of heavy metals in sediments of coastal waters of hainan province [D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2017.
- [21] 张磊,张晓亮,白凌燕,等.北京平原沙河凹陷第四纪磁性地层学研究及其新构造运动的沉积响应 [J]. *中国地质*, 2016,43(3):1076-1084.
Zhang L, Zhang X L, Bai L Y, et al. Research of quaternary magnetic stratigraphy and its sedimentary response of new tectonic movement in Shahe depression Beijing plain area [J]. *Geology in China*, 2016,43(3):1076-1084.
- [22] 朱瑾灿,吴雨琛,尹洪斌.太湖蓝藻聚集区沉积物硫形态的时空变异特征 [J]. *中国环境科学*, 2017,37(12):4690-4700.
Zhu J C, Wu Y C, Yin H B. Temporal and spatial variations of sulfur speciations in the sediments of algae accumulation area in Lake Taihu [J]. *China Environmental Science*, 2017,37(12):4690-4700.
- [23] Chen Y Q, Shen L L, Huang T, et al. Transformation of sulfur species in lake sediments at Ardley Island and Fildes Peninsula, King George Island, Antarctic Peninsula [J]. *Science of the Total Environment*, 2020,702(2):135591.1-135591.7.
- [24] 陈源清.南极湖泊沉积物硫形态转化及其对微量重金属生物有效性的影响 [D]. 合肥:安徽大学, 2020.
Chen Y Q. Transformation of sulfur species and its effects on the trace heavy metals bioavailability in Antarctic lake sediments [D]. Hefei: Anhui University, 2020.
- [25] Smith R L, Klug M J. Reduction of sulfur compounds in the sediments of a eutrophic lake basin [J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1981,41(5):1230-1237.
- [26] Rickard D, Morse J W. Acid volatile sulfide (AVS) [J]. *Marine Chemistry*, 2005,97(3/4):141-197.
- [27] Gagnon C, Mucci A. Pelletier Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada [J]. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1995,59(13):2663-2675.
- [28] 唐文忠,许清峰,张洪,等.沉积物中硫循环关键过程及其与重金属/磷耦合关系研究进展 [J]. *环境科学学报*, 2024,44(1):1-14.
Tang W Z, Xu Q F, Zhang H, et al. Key processes of sulfur cycle in the sediment and its coupling relationship with heavy metals and phosphorus [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2024,44(1):1-14.
- [29] 田飞翔,郑天亮,李琦,等.江汉平原第四系沉积物中砷的垂向分布规律及其对地下水中砷浓度的影响 [J]. *地质科技情报*, 2018,37(3):226-234.
Tian F X, Zheng T L, Li Q, et al. Vertical distribution of arsenic in quaternary sediments and its impacts on arsenic content in multi-level aquifers from Jiangnan Plain [J]. *Geological Science and Technology Information*, 2018,37(3):226-234.
- [30] Guo H M, Zhou Y Z, Jia Y F, et al. Sulfur cycling-related biogeochemical processes of arsenic mobilization in the Western Hetao Basin, China: Evidence from multiple isotope approaches [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016,50(23):12650-12659.
- [31] 易曼玲,李义连,华骏,等.铁硫化物对高砷地下水中 As(III)的去除效果研究 [J]. *安全与环境工程*, 2021,28(2):213-219.
Yi M L, Li Y L, Hua J, et al. Effect of iron-sulphide on the removal of As(III) from high-arsenic groundwater [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2021,28(2):213-219.
- [32] Shi W X, Wu W W, Zeng X C, et al. Dissimilatory arsenate-respiring prokaryotes catalyze the dissolution, reduction and release of arsenic from paddy soils into groundwater: implication for the effect of sulfate [J]. *Ecotoxicology*, 2018,27(8):1437-1441.
- [33] 梅俊凤.长江口湿地围垦区土壤水稻系统砷行为的 Fe/S 循环影响特征 [D]. 上海:华东师范大学, 2022.
Mei J F. Effects of Fe/S cycling on arsenic behavior in soil-rice system in wetland reclamation areas of the Yangtze Estuary [D]. Shanghai: East China Normal University, 2022.
- [34] 孙清清,陈敬安,王敬富,等.阿哈水库沉积物-水界面磷、铁、硫高分辨率空间分布特征 [J]. *环境科学*, 2017,38(7):2811-2818.
Sun Q Q, Chen J A, Wang J F, et al. High-resolution distribution characteristics of phosphorous, iron and sulfur across the sediment-water interface of Aha Reservoir [J]. *Environmental Science*, 2017, 38(7):2811-2818.
- [35] 杨艳,刘贺,罗勇,等.北京东部地区地面沉降发育特征分析 [J]. *上海国土资源*, 2021,42(1):7-12.
Yang Y, Liu H, Luo Y, et al. Development characteristics of land subsidence in eastern Beijing [J]. *Shanghai Land & Resources*, 2021,42(1):7-12.

作者简介: 陈吉吉(1989-),女,陕西商洛人,高级工程师,博士,主要研究方向为地下水环境监测.发表论文 10 余篇.cateapple@163.com.