*J. Lake Sci.*(湖泊科学), 2019, **31**(4): 950-960
DOI 10.18307/2019.0408
© 2019 by *Journal of Lake Sciences*

# 太湖西岸典型区域沉积物的硫铁分布特征及环境意义*

吴松峻[1,2],汪　旋[1,2],季秋忆[1,2],王明玥[1,2],赵艳萍[1,3],王国祥[1,2**]
(1:南京师范大学环境学院,南京 210023)
(2:江苏省地理信息资源开发与利用协同创新中心,江苏省环境演变与生态建设重点实验室,江苏省水土环境生态修复工程实验室,南京 210023)
(3:美国东北大学土木与环境学院,马萨诸塞州 02115)

**摘　要**: 以太湖西岸聚藻区、清淤区和开阔水域3种典型区域为对象,对沉积物中硫铁的分布进行研究. 结果显示,各区域沉积物中铁还原均比硫还原活跃,硫铁氧化还原菌的分布表明硫铁循环主要集中于0~15 cm表层沉积物. 开阔水域未发现明显硫离子($dS^{2-}$)释放与酸性可挥发性硫化物(AVS)沉积,硫还原较弱; 二价铁离子($dFe^{2+}$)平均浓度为$dS^{2-}$的5.2倍,说明沉积物仍以铁还原为主导. 清淤区硫酸盐还原菌(SRB)相对丰度与$dS^{2-}$含量均为所有区域中最低,且未见明显$dFe^{2+}$释放,表明清淤抑制了硫铁还原的进行. 聚藻区表层沉积物SRB相对丰度达到2.7%,且出现$dS^{2-}$和AVS的显著升高,说明沉积物中发生着强烈的微生物硫还原. 在表层沉积物也出现了明显的$dFe^{2+}$释放,反映出强烈的铁还原,但沉积物中铁还原菌(FeRB)的平均丰度仅为0.6%,这一数值与其他区域相似,显然无法解释聚藻区与其他区域巨大的$dFe^{2+}$差异,因此微生物铁还原并不是铁还原的主要途径. 考虑到硫铁化合物的沉积与Fe(Ⅲ)氧化物的消耗一致,沉积物中的铁还原是由$\Sigma S^{2-}$诱导的化学铁还原主导. $dFe^{2+}$平均浓度为$dS^{2-}$的4.8倍,监测培养沉积物的$dS^{2-}$、$dFe^{2+}$变化所得的铁还原速率是硫还原速率的7.4倍,说明铁还原仍比硫还原活跃. 但由于AVS的沉积对$\Sigma S^{2-}$的消耗,真实硫还原速率应高于测量值.

**关键词**: 硫还原;化学铁还原;三价铁氧化物;聚藻区;清淤区;开阔水域;太湖

## Iron-sulfur distribution and its environmental significance in three typical areas of western Lake Taihu

WU Songjun[1,2], WANG Xuan[1,2], JI Qiuyi[1,2], WANG Mingyue[1,2], ZHAO Yanping[1,3] & WANG Guoxiang[1,2**]
(1: *School of Environment, Nanjing Normal University, Nanjing* 210023, *P.R.China*)
(2: *Jiangsu Center for Collaborative Innovation in Geographical Information Resource Development and Application, Jiangsu Key Laboratory of Environmental Change and Ecological Construction, Jiangsu Engineering Lab of Water and Soil Eco-remediation, Nanjing* 210023, *P.R.China*)
(3: *Department of Civil and Environmental Engineering, Northeastern University, Boston, Massachusetts* 02115, *United States*)

**Abstract**: Geochemical characteristic of sulfur and iron was investigated in three types of sediments including algae accumulated sediment, dredged sediment and sediment away from lake shore. It was found that iron reduction dominated in all sediments rather than sulfate reduction. Both reduction concentrated in 0-15 cm surface sediments according to the distribution of microorganisms of iron and sulfur species. Accumulation of $dS^{2-}$ and acid volatile sulfide(AVS) was not observed in sediment away from lake shore, indicating that sulfate reduction is minor. Iron reduction was more active than sulfate reduction as the mean concentration of $dFe^{2+}$ was 5.2 folds of $dS^{2-}$. Sulfate reducing bacteria (SRB) abundance and $dS^{2-}$ content in dredged sediments were the lowest and $dFe^{2+}$ release was not found, suggesting the depressed iron and sulfate reduction by dredging. SRB abundance in algae accumulated sediment reached to 2.7% and intensive $dS^{2-}$ release and AVS deposition were found, indicating the strong sulfate reduction. Active

* 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2017ZX07203-003)和国家自然科学基金项目(41573061)联合资助. 2018-09-24收稿; 2018-12-11收修改稿. 吴松峻(1993~), 男, 硕士研究生; E-mail: songjun-wu@outlook.com.
** 通信作者; E-mail: wangguoxiang@njnu.edu.cn.

iron reduction was also found with high $dFe^{2+}$ concentration in algae accumulated sediment. However, the mean abundance of iron reducing bacteria (FeRB) was only 0.6%, which was similar to other sediments and was obviously not able to explain the huge difference of $dFe^{2+}$ concentrations. Thus, microbial iron reduction was not the main pathway of iron reduction. Considering the corresponding dissolution of Fe(Ⅲ) oxides and deposition of iron sulfides, sulfide-mediated chemical iron reduction was the dominating pathway. The mean concentration of $dFe^{2+}$ was 4.8 folds of $dS^{2-}$, and iron reduction rate was 7.4 folds of sulfate reduction rate by monitoring $dS^{2-}$ and $dFe^{2+}$ variations, suggesting iron reduction was more active than sulfate reduction. However, as AVS generation could consume $dS^{2-}$, the real rate of sulfate reduction was higher than the measured rate. Transition of iron and sulfur cycling would cause various negative effects and even extreme cases including "dead zones" in marine and "black bloom" in freshwater lakes. Although similar phenomenon was only observed in algae accumulated sediment, concern should still be raised.

**Keywords**: Sulfate reduction; chemical iron reduction; Fe(Ⅲ) oxides; algae accumulated sediment; dredged sediment; sediment away from lake shore; Lake Taihu

铁循环广泛分布于湖泊、湿地、海洋等各类水生态系统中[1]. Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的氧化还原过程是铁循环的核心,分为微生物氧化还原及化学氧化还原,微生物过程由铁还原菌(FeRB)和铁氧化菌(FeOB)主导,而化学过程的主要参与者为 $H_2$、$\Sigma S^{2-}$等电子供体和 $NO_3^-$、$O_2$等电子受体[2-3]. 由于铁循环通常伴随着有机物向无机物的转化,且铁氧化物的结晶与沉淀会吸附大量无机元素,因此铁循环与其他元素循环往往有着密不可分的关系[4-5].

随着工业发展,大量硫元素进入水生态系统,引起了全球性的淡水硫酸盐浓度升高[6-8]. 硫酸盐浓度的升高会刺激硫还原,导致水体与沉积物中的硫化物($\Sigma S^{2-}$)聚集. 这一过程通常是微生物过程,由硫酸盐还原菌(SRB)主导[9]. 由于 SRB 和 FeRB 同为厌氧菌,且可利用的基质相仿(甲酸、乙酸等小分子有机物),因此可能会发生竞争,竟而影响到硫铁循环. 已有研究发现自然环境中 FeRB 被 SRB 抑制的现象,并导致微生物铁还原被 $\Sigma S^{2-}$诱导的化学铁还原所替代[10-12]. 这类化学铁还原过程往往伴随着大量磷释放,使富营养化加剧[13]. 而富营养化引起的蓝藻暴发又会为上述反应过程提供基质和厌氧环境,由此形成恶性循环[14]. 此外,由于不断生成的黄铁矿能在厌氧条件下永久埋藏,导致水生态系统中可利用的活性铁减少,微生物硫还原的主导地位将更加难以改变,恶性效应不断加剧[15]. Diaz 等[16]报道了海洋中的"死亡海域",影响面积已超过 24000 $km^2$. 这类区域的水体长期保持缺氧与富营养化状态,有严重的生态风险.

强烈的硫还原和化学铁还原也会对淡水生态系统造成严重负面影响. 太湖湖泛现象的产生与硫、铁还原密不可分[17]. 硫还原产生的硫离子($dS^{2-}$)能与二价铁离子($dFe^{2+}$)生成铁硫化合物,导致湖水变黑[18]. 而湖泛发生时产生的挥发性硫化物,如硫化氢、甲硫醇、二甲基三硫醚等,是致嗅物质的主要成分[19]. 由于备受关注的湖泛现象多发生于蓝藻暴发的夏季,且与铁、硫循环密不可分,因此关于铁、硫循环的研究一般集中于蓝藻对其的影响[20]. Chen 等[21-22]在模拟太湖蓝藻暴发时,在沉积物中发现了强烈的硫、铁还原. 而这一结果也在诸多夏季蓝藻暴发期间的野外调查得到印证[23]. 但关于春季无蓝藻的太湖原位调查较少,较近的同时对太湖沉积物硫、铁循环的研究是来自于 2007 年尹洪斌等[24]对梅梁湾沉积物的报道,对于春季太湖沉积物中的硫铁循环特征并未有普适结论. 已有研究表明,即使硫酸盐浓度较低(0.1 mmol/L),硫元素也能显著影响铁循环[10],因此,研究春季沉积物中的硫铁循环特征是必要的.

本研究选取太湖西岸三种典型区域的柱状沉积物为研究对象,分别代表太湖的聚藻区、清淤区及开阔水域. 通过分析沉积物及间隙水中的还原性无机硫和铁的分布及微生物群落结构,揭示太湖典型区域沉积物的硫铁地球化学特征.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集与处理

以太湖西岸 3 个不同区域为研究对象. 聚藻区位于毛渎港近岸(31.412°N,120.011°E),其周边有长条状的密集芦苇带,仅有芦苇带的头尾与外部湖水相连,因此具有几乎不受风浪扰动的密闭环境,该区域即使在春季仍有蓝藻覆盖在水面. 清淤区位于芦苇带外侧的近岸区域(31.418°N,120.001°E),因被清淤而少有淤泥淤积. 开阔水域位于离岸 3.5 km 处(31.402°N,120.040°E),代表了太湖的主要环境类型.

2018 年 4 月中旬用重力采样器(内径 9.5 cm,长 100 cm)于不同区域分别采集柱状沉积物,为了排除单个沉积物柱状样有特异性,每个区域均采集 2 根沉积物柱状样,并以 A、B 代称,以反映真实情况. 采集样品时,保留 10 cm 的上覆水,随后将重力采样器上下分别用橡胶塞密封,在冰块的保护下于 4 h 内带回实验室分析.

柱状样按前 1~9 cm 为 1 cm 一层,9~78 cm 为 3 cm 一层进行分层,将分层后的样品立即装入离心管中,并在通 $N_2$ 20 s 后加盖离心(5000 转/min,10 min)得到间隙水,$dS^{2-}$ 和 $dFe^{2+}$ 浓度立即测定,其余间隙水指标在 48 h 内测定,沉积物指标在 5 d 内完成,沉积物 DNA 提取在样品分层 24 h 内完成.

### 1.2 间隙水及沉积物中硫、铁分析

所有间隙水样品均经 0.45 μm 滤膜过滤后测定. $SO_4^{2-}$ 浓度参照 Tabatabai[25] 的浊度比色法进行测定. $dS^{2-}$ 浓度用亚甲基蓝比色法测定[26],$dFe^{2+}$ 浓度用 Ferrozine 比色法测定[27],在加入 10% 的盐酸羟胺溶液将 $dFe^{3+}$ 还原成 $Fe^{2+}$ 后,经比色后可得 dTFe.

沉积物中铁氧化物的测定参照 Rozan 等[28] 的方法. 将 4 g 抗坏血酸、10 g 柠檬酸钠和 10 g 碳酸氢钠溶于 200 ml 高纯水得到抗坏血酸提取液,向 0.4 g 沉积物中加入 10 ml 提取液并水浴(50℃,200 转/min)24 h 得到无定形三价铁($Fe_{ASC}$)的待测液. 将 20 g 连二亚硫酸钠溶解到 200 ml 0.35 mol/L 乙酸钠的溶液中,将配置所得的提取液 10 ml 加入 0.25 g 沉积物中,振荡(室温,200 转/min)2 d 得到总三价铁氧化物(Fe(Ⅲ)$_{oxides}$)的待测液. 将待测液过滤后用 Ferrozine 比色法测定 dTFe 浓度,经换算得到 $Fe_{ASC}$、Fe(Ⅲ)$_{oxides}$ 含量. 结晶三价铁($Fe_{cry}$)含量为 Fe(Ⅲ)$_{oxides}$ 含量减去 $Fe_{ASC}$ 含量. 所测得的 $Fe_{ASC}$ 主要为无定形铁,可能包含少量 FeS,是最易参与铁循环的沉积态铁;Fe(Ⅲ)$_{oxides}$ 为 Fe(Ⅲ)氧化物的总量,$Fe_{cry}$ 主要为结晶态铁[28].

沉积物 AVS 和 Pyrite-S 的测定采用冷扩散分级提取法[29]. 以 10% 碱性醋酸锌为吸收液,用 6 mol/L HCl 对沉积物提取 6 h,所得吸收液的 $dS^{2-}$ 浓度经换算得到 AVS 含量. 更换吸收液后,用经 Zn 粒还原的 Cr(Ⅱ)溶液对沉积物提取 48 h,所得吸收液的 $dS^{2-}$ 浓度经换算得到 Pyrite-S 含量. 测得的 AVS 主要包括游离态 $\Sigma S^{2-}$、非晶质 FeS、及其他二价金属硫化物,其中 FeS 是 $dS^{2-}$ 与 $dFe^{2+}$ 反应的初级产物;Pyrite-S 的主要成分是黄铁矿($FeS_2$),是硫铁化合物的稳定贮存形态[30].

硫、铁还原速率测定参照 Thomsen 等的袋式培养实验[31]. 沉积物分层后,将 0~15 cm 沉积物均匀混合,放置于气密培养带在 15℃(湖底温度)的黑暗环境中培养. 分别于 0.5、1、2、3、5 d 测定沉积物间隙水的 $dS^{2-}$、$dFe^{2+}$ 浓度. 所有指标浓度均转化为单位体积间隙水中的摩尔值,并根据单位时间内 $dS^{2-}$、$dFe^{2+}$ 浓度的线性增加量,参照公式(1)计算得到硫、铁还原速率.

$$\text{硫(铁)还原速率}=\frac{dS^{2-}(dFe^{2+})\text{浓度变化}(\mu mol/L)}{\text{反应时长}(d)\cdot\text{沉积物干重}(g)} \quad (1)$$

### 1.3 微生物量碳及微生物群落分析

土壤微生物量碳的测定方法是经林启美等[32] 改进后的熏蒸法. 具体操作为:称取 20 g 沉积物置于 100 ml 烧杯中,并连同盛有 60 ml 无酒精氯仿的烧杯放入真空干燥器. 抽真空使氯仿沸腾 2 min,随后将真空干燥器培养 24 h (25℃). 去除氯仿,反复抽气直至沉积物无氯仿气味,随后加入 0.5 mol/L $K_2SO_4$ 溶液并振荡 30 min (200 转/min),过滤后用 TOC 分析仪(Analytik Jena HT1300)测定 TOC 含量. 同时以无熏蒸作为空白对照,计算方法如下:

$$\text{土壤微生物量碳}(mg/kg) = 2.64\times\text{熏蒸与不熏蒸土壤有机碳含量的差值} \quad (2)$$

沉积物按 0~10、10~40 cm 分层,根据 Ultra CleanTM Soil DNA Isolation Kit (Mo Bio Laboratories. Inc)说明书的方法提取各层沉积物的 DNA. 提取后的 DNA 用 Nano Drop 进行检验,260/280 在 1.8~2.0 之间,并用 1% 琼脂糖凝胶电泳检测 DNA 提取质量.

用 515F (5′-GTGCCAGCMGCCGCGG-3′) 和 907R (5′-CCGTCAATTCMTTTRAGTTT-3′)引物对 V3~V4 可变区进行 PCR 扩增,扩增程序为:95℃预变性 3 min,随后进行 27 个循环(95℃变性 30 s,55℃退火 30 s,72℃延伸 30 s),最后 72℃ 延伸 10 min. 扩增体系为 20 μl,包含 4 μl 5FastPfu 缓冲液,2 μl 2.5 mmol/L dNTPs,0.8 μl 引物,0.4 μl FastPfu 聚合酶,10 ng DNA 模板[22]. 扩增完成后送至上海美吉生物技术公司进行 Illumina 测序. 测序序列用 UPARSE 软件,根据 97% 的相似度对序列进行 OUT 分类. 将 OUT 中的代表序列

对比得到微生物在界门纲目科属种分类水平的信息.

本研究 16S rRNA 高通量测序数据已上传 NCBI Sequence Read Archive (SRA)数据库,序列号为 PRJNA492360.

## 2 结果

### 2.1 沉积物间隙水中硫、铁的分布特征

各区域沉积物间隙水中 $dSO_4^{2-}$ 浓度均随深度增加而下降. 聚藻区沉积物 $dSO_4^{2-}$ 平均浓度仅为 0.12±0.01 (聚藻区 A)、0.21±0.02 (聚藻区 B) mmol/L,清淤区 A 点平均浓度为 0.33±0.01 mmol/L,而 B 点因沉积物深度仅有 5 cm,其 $dSO_4^{2-}$ 浓度较高(1.22±0.19 mmol/L). 开阔水域沉积物的 $dSO_4^{2-}$ 浓度最高,其中 0~5 cm 表层沉积物达到 1.56±0.13 (开阔水域 A),0.80±0.02 mmol/L(开阔水域 B)(图 1).

沉积物间隙水中的 $dS^{2-}$ 主要来源于 $SO_4^{2-}$ 的还原. 聚藻区 A、B 点的 0~1 cm 表层沉积物中 $dS^{2-}$ 含量较低,随后在 2~30、2~21 cm 深度迅速波动上升,A 点的最高浓度可达 84.47±5.39 μmol/L. 当沉积物深度大于 30、21 cm 时,聚藻区 A、B 点的 $dS^{2-}$ 浓度均随深度增加而下降. 清淤区、开阔水域仅分别在 15~20、30~40 cm 的沉积物中有轻微上升,且最大浓度均小于 20 μmol/L,其余点位的 $dS^{2-}$ 浓度均在较低浓度内(<11.3±1.82 μmol/L)波动. 不同区域的沉积物 $dS^{2-}$ 浓度分布差异明显,趋势与 $dSO_4^{2-}$ 浓度相反,自近岸到湖心各点位平均浓度分别为 20.4±1.69 (聚藻区 A)、31.3±2.30 (聚藻区 B)、9.29±1.04 (清淤区 A)、7.10±0.91 (清淤区 B)、7.41±1.63 (开阔水域 A)、8.88±1.52 (开阔水域 B) μmol/L(图 1). 各点位 $dFe^{2+}$ 平均浓度为 $dS^{2-}$ 的 2.68~10.26 倍.

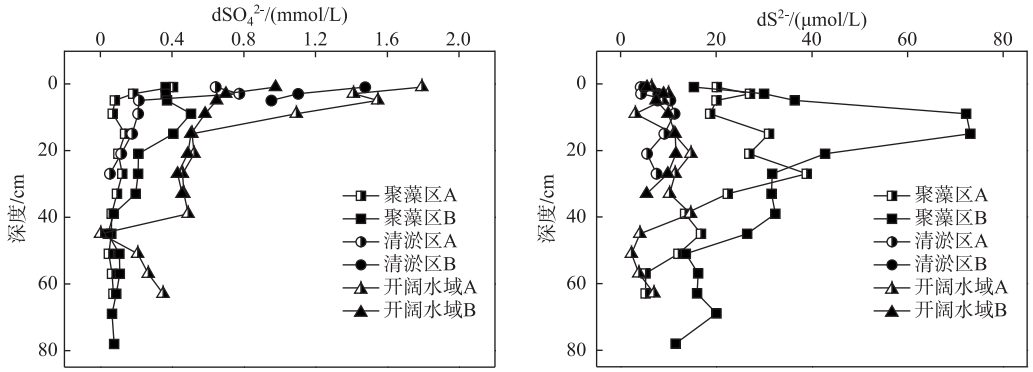



图 1 不同区域沉积物间隙水中 $dSO_4^{2-}$ 和 $dS^{2-}$ 浓度的垂直分布特征

Fig.1 Vertical distribution of $dSO_4^{2-}$ and $dS^{2-}$ concentrations in three types of sediments

除开阔水域 A 点的表层 $dFe^{2+}$ 浓度出现轻微降低,各点位沉积物间隙水中 $dFe^{2+}$ 浓度的垂直分布基本为随深度增加而减小. 聚藻区 A、B 点位深度低于 50 cm 的沉积物中,$dFe^{2+}$ 浓度均呈上升趋势. 不同区域沉积物中的 $dFe^{2+}$ 浓度差异明显,总体趋势为聚藻区>开阔水域>清淤区. 所有点位的 $dFe^{2+}$ 浓度峰值均出现在 0~10 cm 沉积物中,自近岸带向湖心的方向依次为 0.36±0.02(聚藻区 A)、0.29±0.02 (聚藻区 B)、0.14±0.03 (清淤区 A)、0.08±0.01 (清淤区 B)、0.14±0.03 (开阔水域 A)、0.16±0.01 (开阔水域 B) mmol/L(图 2).

间隙水 dTFe 浓度的垂直分布不同于 $dFe^{2+}$,随深度增加呈递增趋势. 不同区域沉积物中 dTFe 浓度的分布与 $dFe^{2+}$ 不同,呈沿聚藻区—清淤区—开阔水域的递减趋势,平均浓度分别为 0.60±0.05 (聚藻区 A)、0.47±0.02 (聚藻区 B)、0.18±0.03 (清淤区 A)、0.25±0.05 (清淤区 B)、0.13±0.01 (开阔水域 A)、0.11±0.01 (开阔水域 B) mmol/L(图 2).

$dFe^{2+}$ 是表层沉积物(0~20 cm)间隙水中的主要赋存形态,约占 dTFe 的 26.8%~91.3%,反映出沉积物间隙水中的 $dFe^{2+}$ 具有较高的释放通量,由于 $dFe^{2+}$ 主要来源于被还原的 $Fe^{3+}$ 或 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$,因此可以间接表明沉积物中铁还原的活跃程度. 聚藻区沉积物的平均 $dFe^{2+}$ 占比高达 63.1%,而清淤区和开阔水域的 $dFe^{2+}$ 占比仅为 26.1% 和 38.3%.

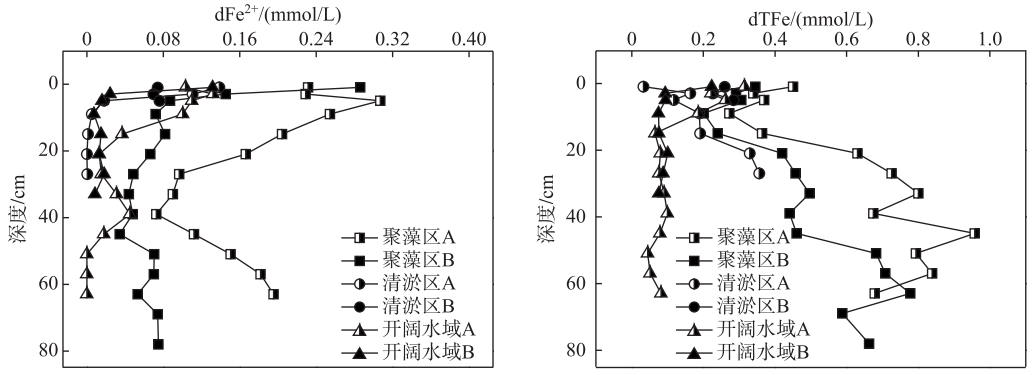



图 2 不同区域沉积物间隙水中 $dFe^{2+}$ 和 dTFe 浓度的垂直分布特征分布

Fig.2 Vertical distribution of $dFe^{2+}$ and dTFe concentrations in three types of sediments

### 2.2 沉积物中硫、铁的分布特征

本研究测定了不同区域沉积物中硫化物(AVS、Pyrite-S)、铁氧化物($Fe_{ASC}$、$Fe_{cry}$、$Fe(Ⅲ)_{oxides}$)含量及硫铁还原速率以探究沉积物中的硫铁还原.

AVS 和 Pyrite-S 是还原性无机硫的主要成分. 各点位沉积物 AVS 和 Pyrite-S 含量的垂直变化趋势相似,均在表层较低,并在 0~10 cm 深度快速上升,在达到峰值后随深度增加而降低. 不同区域沉积物还原性无机硫的含量差异显著. 各点位 AVS 平均含量分别为 6.74±0.25 (聚藻区 A)、5.26±0.10 (聚藻区 B)、4.42±0.10 (清淤区 A)、3.68±0.08 (清淤区 B)、2.10±0.10(开阔水域 A)、2.61±0.09 (开阔水域 B) mmol/kg. 此外聚藻区沉积物 Pyrite-S 含量也高于其余点位,聚藻区 A、B 点的含量峰值分别在 5、9 cm 深度处,达到 13.86±0.14、11.99±0.17 mmol/kg. Pyrite-S 含量在 40 cm 以下的深度相对稳定,聚藻区和开阔水域的平均含量分别为 3.61±0.16、1.54±0.16 mmol/kg (图 3).

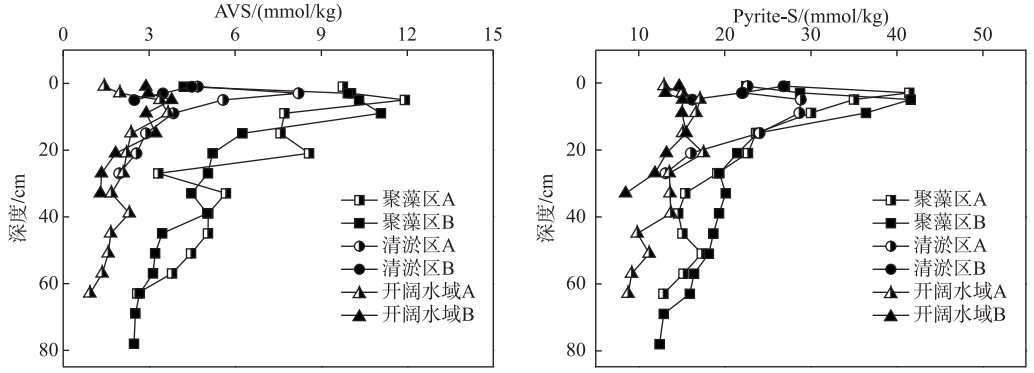



图 3 不同区域沉积物中 AVS 和 Pyrite-S 含量的垂直分布特征

Fig.3 Vertical distribution of AVS and Pyrite-S contents in three types of sediments

AVS 与 Pyrite-S 的摩尔比常被用作代表沉积物黄铁矿化的速率,其比值小于 0.3 时,便认为黄铁矿化可以有效进行[33]. 本研究中,Pyrite-S 在各点位沉积物无机硫化物中均占较大比例(76.6%~87.6%). 除聚藻区 A 表层沉积物,AVS/Pyrite-S 的摩尔比均小于 0.3(表 1).

清淤区、开阔水域沉积物各形态三价铁的含量垂直分布特征相似. $Fe_{ASC}$、$Fe_{cry}$、$Fe(Ⅲ)_{oxides}$ 含量均随沉积物深度的增加而逐渐下降,当深度大于 40 cm 时,无明显变化趋势,稳定在 28.3~57.7 mmol/kg. 聚藻区沉积物的三价铁含量在表层较低,表层沉积物平均 $Fe_{ASC}$ 含量仅分别为清淤区、开阔水域的 57.8%、56.8%;$Fe(Ⅲ)_{oxides}$ 含量分别为清淤区、开阔水域的 68.1%、52.7% (图 4).

表 1 不同区域沉积物中 AVS 与 Pyrite-S 的摩尔比

Tab.1 Molar ratio of AVS and Pyrite-S in three types of sediments

| 沉积物深度 | 聚藻区 A | 聚藻区 B | 清淤区 A | 清淤区 B | 开阔水域 A | 开阔水域 B |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0~10 cm | 0.31 | 0.26 | 0.24 | 0.16 | 0.16 | 0.22 |
| 10~40 cm | 0.26 | 0.26 | 0.14 | — | 0.15 | 0.16 |
| >40 cm | 0.23 | 0.19 | — | — | 0.15 | — |

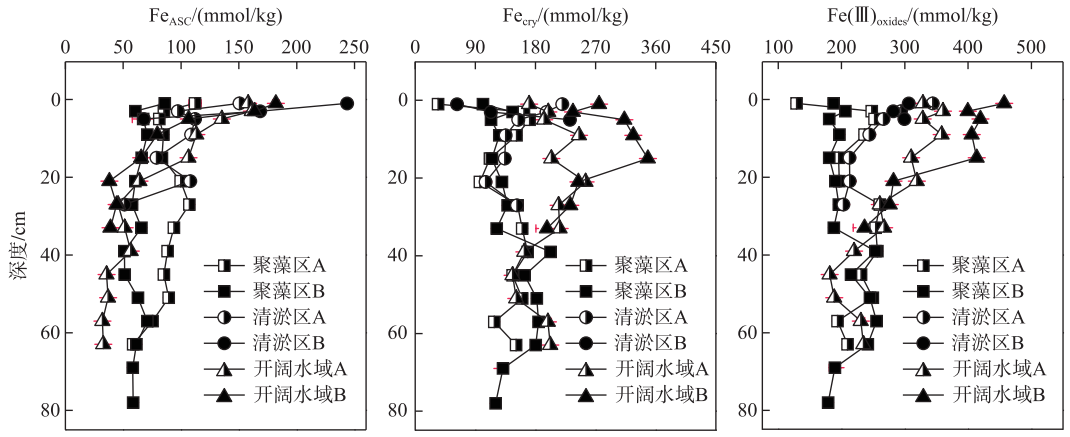



图 4 不同区域沉积物中 $Fe_{ASC}$、$Fe_{cry}$ 和 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$ 含量的垂直分布特征分布

Fig.4 Vertical distribution of $Fe_{ASC}$, $Fe_{cry}$ and $Fe(Ⅲ)_{oxides}$ contents in three types of sediments

参照 Thomsen 等[31]的袋式培养实验测定硫、铁还原速率. 结果表明,硫还原速率表现为聚藻区>清淤区=开阔水域,铁还原速率表现为聚藻区>清淤区>开阔水域(表 2).

表 2 不同区域沉积物硫、铁还原速率(μmol/(g·d))

Tab.2 Sulfate-reducing and iron-reducing rates in three types of sediments

| | 聚藻区 A | 聚藻区 B | 清淤区 A | 清淤区 B | 开阔水域 A | 开阔水域 B |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 硫还原速率 | 0.08 | 0.08 | 0.03 | 0.03 | 0.03 | 0.03 |
| 铁还原速率 | 0.62 | 0.57 | 0.21 | 0.33 | 0.19 | 0.26 |

### 2.3 沉积物中微生物量碳含量的分布及微生物群落结构

微生物量碳常被用来指征微生物的潜在能量供给[34]. 所有点位的微生物量碳含量均随沉积物深度增加而降低. 不同区域的微生物碳含量差异较大,呈聚藻区>开阔水域>清淤区的规律. 聚藻区表层沉积物的微生物量碳含量比清淤区、开阔水域分别高 69.6%、52.0%(表 3).

表 3 不同区域沉积物中微生物量碳含量(mg/kg)

Tab.3 Content of microbial biomass carbon in three types of sediments

| 沉积物深度 | 聚藻区 A | 聚藻区 B | 清淤区 A | 清淤区 B | 开阔水域 A | 开阔水域 B |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0~10 cm | 312.4 | 322.5 | 256.6 | 228.2 | 288.6 | 215.2 |
| 10~40 cm | 244.7 | 260.0 | 191.1 | — | 215.2 | 112.4 |
| >40 cm | 264.6 | 237.4 | — | — | 103.0 | — |

在各点位共计发现 SRB 属 17 个,聚藻区、清淤区、开阔水域沉积物的 SRB 相对丰度分别为 2.65%、0.29%和 1.43%. 聚藻区、清淤区占主导地位的 SRB 为 *Desulfobulbus*,开阔水域为 *Desulfatiglans*. 各点位的

FeRB 均以 *Geobacter* 为主,其中聚藻区、清淤区、开阔水域沉积物的 FeRB 平均丰度分别为 0.63%、1.11% 和 0.53%. 聚藻区、开阔水域表层沉积物的 SRB 占比分别高于 FeRB 147.2%、150.1%,清淤区的 SRB 丰度则低于 FeRB(图 5).

此外,以 *Sulfurisoma* 为主的硫氧化细菌(SOB)在聚藻区、开阔水域的相对丰度均超过 3%,分布规律为聚藻区>开阔水域>清淤区. 铁氧化细菌(FeOB)的分布规律为开阔水域>聚藻区>清淤区,其中清淤区表层及深层沉积物中的 FeOB 均以 *Ferritrophicum* 为主(图 5).

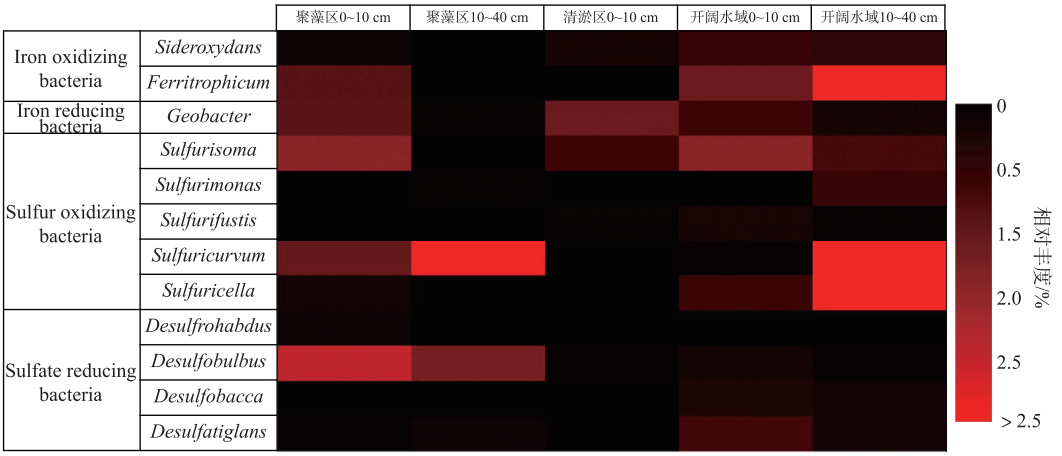



图 5 不同区域沉积物中的主要硫铁细菌(属)

Fig.5 The major genera of sulfur and iron species in three types of sediments

## 3 讨论

### 3.1 不同区域沉积物中的硫还原

硫还原通常是微生物过程[12],本次调查共发现 SRB 属 17 个,其中开阔水域的优势属为 *Desulfatiglans*,聚藻区、清淤区的优势属为 *Desulfobulbus*. SRB 的出现表明春季太湖西岸典型区域沉积物中均发生硫还原过程.

开阔水域由于地处开阔水域,湖水交换频繁,难以形成一定厚度的蓝藻聚集层,表层沉积物微生物量碳含量较低(表 3),且风浪有效阻止了上覆水及表层沉积物厌氧环境的形成,虽然存在兼氧菌,但以厌氧菌为主体的 SRB 仍较难适应开阔水域的环境[35],相对丰度仅占 1.14%. 此外,沉积物中 $dS^{2-}$ 浓度均小于 20 μmol/L,AVS 未见明显的积累,这都表明开阔水域硫还原过程较弱. 清淤区的 SRB 相对丰度、$dS^{2-}$ 浓度均为最低,说明硫还原较弱,显然清淤将表层高有机质含量的沉积物去除,抑制了硫还原的发生.

聚藻区沉积物的硫还原强于清淤区、开阔水域. 厌氧/微氧条件下,硫元素的形态分布反映了硫还原的强弱[12],聚藻区表层沉积物具有最高的 $dS^{2-}$、AVS 浓度,表明沉积物中发生着强烈的硫还原(图 1,图 3). 硫还原通常是微生物过程,聚藻区沉积物中 SRB 的占比显著高于开阔水域、清淤区(图 5),表层沉积物的 SRB 相对丰度达到了 2.64%,部分属(*Desulfobulbus*、*Desulforhabdus*)的丰度甚至高于以往研究中室内培养的太湖沉积物[21],也证明了沉积物中发生着活跃的微生物硫还原. 一方面,聚藻区表层沉积物含有大量蓝藻残体,微生物量碳含量较高(表 3),SRB 的生长有充足的基质. 另一方面,聚藻区因密集芦苇带形成了相对封闭的环境,蓝藻残体堆积诱发了持续的厌氧条件,也有利于硫还原的进行[36].

Pyrite-S 通常是还原性无机硫的最终积累形态[37]. 本研究中,Pyrite-S 主要在聚藻区的表层沉积物中积累. AVS 与 Pyrite-S 的摩尔比常被用作代表沉积物黄铁矿化的速率,一般认为,AVS 与 Pyrite-S 的比值小于 0.3,便代表黄铁矿化能够有效进行[38]. 本研究中,除聚藻区表层沉积物外,所有沉积物中 AVS 与 Pyrite-S 的比值均小于 0.3(表 1),说明黄铁矿化广泛存在于太湖西岸沉积物中. 而聚藻区表层沉积物比值高于 0.3,可

能是因为较高的 $dS^{2-}$ 含量促进了 AVS 的生成,从而使比值升高. 本次调查聚藻区、开阔水域的沉积物 Pyrite-S 平均含量分别为 22.21±0.81、13.64±0.35 mmol/kg,约分别为尹洪斌等[24] 2007 年春季调查结果的 2.0、1.3 倍,说明太湖沉积物中的黄铁矿化持续存在.

此外,以 *Sulfurisoma* 和 *Sulfuricurvum* 属为优势属的 $\Sigma S^{2-}$ 氧化菌也在不同区域沉积物中被发现,其相对丰度均不低于 SRB,且分布趋势与 SRB 一致,说明沉积物中硫元素的迁移转化并不仅是单向的硫还原,而是包含了 $\Sigma S^{2-}$ 氧化、$S^0$ 歧化的复杂硫循环.

### 3.2 不同区域沉积物中的铁还原

在厌氧环境中,$dFe^{2+}$ 通常由 Fe(Ⅲ)还原生成,对铁还原过程具有有效指示作用[2]. 从沉积物 $dFe^{2+}$ 含量与 $dFe^{2+}/dFe^{3+}$ 的比值来看,不同区域铁还原速率由高到低分别为聚藻区、开阔水域和清淤区. 聚藻区的 $dFe^{2+}$ 含量是开阔水域的 4.47 倍,且表层沉积物的 $dFe^{2+}$ 占 dTFe 的比例达 62.4%(图 2),反映出聚藻区沉积物中的铁还原较活跃,这是由于芦苇阻隔形成的相对封闭环境及蓝藻残体堆积导致的持续微/厌氧环境有利于铁还原的进行. 清淤区、开阔水域则因为清淤、风浪作用等因素,难以形成稳定的厌氧环境,不利于铁还原的进行. 所有调查点位中,沉积物中表层 $dFe^{2+}$ 含量均高于深层沉积物,说明表层铁还原最剧烈,还原速率最高达到 0.61 μmol/(g·d),这与新积底泥中 Fe(Ⅲ)氧化物的可利用性较高有关(图 4). 在各区域沉积物中均发现以 *Geobacter* 为优势属的 FeRB,其分布趋势也是表层高于深层沉积物,表明铁还原过程有一部分为微生物作用.

清淤区、开阔水域沉积物中 $Fe_{ASC}$ 和 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$ 均随深度增加而下降. 这是因为沉积物深度与沉积时间具有正相关性,当沉积物形成后,铁还原持续消耗铁氧化物,因此随着沉积深度的增加,铁氧化物逐渐减少[3]. 表层沉积物的 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$ 含量均高于深层沉积物,一方面是因为新沉降的悬浮物含有丰富的铁元素;另一方面,微生物铁还原生成的 $Fe^{2+}$ 会吸附在 Fe(Ⅲ)氧化物及铁还原菌上,阻碍短期的高速率铁还原[39]. 聚藻区表层沉积物的 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$ 含量均低于深层沉积物,仅为清淤区、开阔水域的 52.7%~83.3%,这与高速率的铁还原有关. 聚藻区表层沉积物铁还原速率分别为清淤区、开阔水域的 2.37、2.80 倍,显然高速率的铁还原消耗了大量 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$. 此外,FeOB 属 *Ferritrophicum* 也出现在各区域沉积物中,其中开阔水域沉积物中的相对丰度达到 6.20%,表明微生物铁氧化过程存在于沉积物中,与铁还原共同构成铁循环.

### 3.3 不同区域沉积物中的硫、铁关系及环境意义

硫、铁循环在湖泊沉积物的地球化学循环中发挥着重要的作用[40]. 一般地,水生态系统中的硫还原主要是微生物过程,而铁还原则兼有微生物和化学代谢途径. 微生物硫还原、微生物铁还原的反应过程分别为反应(3)、(4)(以乙酸盐为基质),而能参与化学铁还原的氧化物较多,其中 $\Sigma S^{2-}$ 可以诱导化学铁还原的发生,反应过程为反应(5)[12].

$$CH_3COO^- + SO_4^{2-} \rightarrow 2HCO_3^- + HS^- \quad (3)$$

$$CH_3COO^- + 8Fe^{3+} + 4H_2O \rightarrow 2HCO_3^- + 8Fe^{2+} + 9H^+ \quad (4)$$

$$2Fe(OH)_3 + HS^- + 5H^+ \rightarrow S^0 + 2Fe^{2+} + 6H_2O \quad (5)$$

开阔水域距离湖岸 3.5 km,代表了太湖的主要环境类型. 调查发现,硫铁还原均存在于沉积物中. 但 $dFe^{2+}$ 平均浓度为 $dS^{2-}$ 的 5.24 倍,说明铁还原比硫还原活跃. 清淤区的情况与开阔水域相似,根据 Thomsen[31] 等的测定方法,开阔水域、清淤区沉积物中的铁还原速率分别是硫还原速率的 6.83、9.69 倍,这与已有研究报道中太湖北部沉积物以铁还原为主的结论一致[41]. 但尹洪斌等[24] 2007 年调查的太湖沉积物间隙水中 $dFe^{2+}$ 浓度为 $dS^{2-}$ 的 82 倍,远高于本次调查值. 这一差异反映出硫循环可能在这段时期内变得更加活跃.

聚藻区的硫还原速率远高于开阔水域、清淤区,但考虑到 $dFe^{2+}$ 平均浓度为 $dS^{2-}$ 的 4.76 倍,铁还原仍应比硫还原活跃. 通过监测 $dFe^{2+}$ 和 $dS^{2-}$ 的浓度变化发现,聚藻区表层沉积物铁还原速率是硫还原的 7.44 倍[31]. 但已有研究表明,$dS^{2-}$ 与 $dFe^{2+}$ 或 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$ 反应生成硫铁化合物,会导致部分 $dS^{2-}$ 无法被测定,$dS^{2-}$ 的优先沉淀甚至会导致其在间隙水与上覆水中消失,形成"cryptic sulfur cycling"[10,42]. 考虑到本研究中硫铁化合物在沉积物中出现明显积累,通过测定 $dS^{2-}$ 变化计算的硫酸盐还原速率是低于真实情况的,这也意味着仅监测间隙水和上覆水中 $dS^{2-}$ 的变化可能会导致硫还原过程被严重低估. 事实上,本次调查区域属于湖泛易发区. 已有研究表明,高速硫还原是湖泛(黑水团)中致黑致嗅物质的主要诱因[43],这也佐证了硫还原

在聚藻区的重要地位.

在聚藻区,强烈的硫还原对铁还原产生了影响. $dFe^{2+}$作为表层沉积物(0~20 cm)间隙水中的主要赋存形态,约占 dTFe 的 62.4%,表明聚藻区表层沉积物中的 $dFe^{3+}$经历着强烈的铁还原. 但是各层沉积物中以 *Gaobacter* 属为主导的 FeRB 相对丰度仅占 0.63%. 此外,虽然聚藻区 FeRB 的分布与清淤区、湖心区相似,但 $dFe^{2+}$的释放、$Fe(Ⅲ)_{oxides}$的消耗却显著高于其他区域($P<0.05$),说明微生物铁还原并非主要的铁还原途径. 而由于 $dS^{2-}$的分布与 $dFe^{2+}$的分布一致,且硫铁化合物的积累与 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$的减少相吻合,沉积物中发生的化学铁还原主要是反应(5),即 $\Sigma S^{2-}$诱导的化学铁还原主导了沉积物中的铁还原过程.

通常在湖泊沉积物中,微生物过程是铁还原的重要组成部分[2]. 聚藻区沉积物中高 $dFe^{2+}$释放量与低 FeRB 丰度的差异反映出微生物铁还原被抑制. 而取代而之的化学铁还原的主要反应物为 $\Sigma S^{2-}$,来源于 SRB 主导的微生物硫还原,因此实际是 SRB 参与抑制了微生物铁还原,并诱发了化学铁还原. 聚藻区表层沉积物中 SRB 的丰度比 FeRB 高 12.46 倍,也证明了微生物硫还原(反应(3))比微生物铁还原(反应(4))活跃. 这一现象与以往研究不同. 微生物学的核心理论表明,微生物利用终端电子应遵循一个可预测的顺序[10]. 根据这一经典理论,即使在高浓度硫酸盐的环境中,铁还原菌也能比硫酸盐还原菌优先利用基质[44]. 考虑到太湖沉积物中丰富 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$与微生物量碳等有利于 FeRB 生长的条件,微生物铁还原应在聚藻区的厌氧环境中更活跃[45]. 但本研究出现微生物硫还原比微生物铁还原活跃的现象,一方面因为聚藻区的表层沉积物多为蓝藻残体. 有研究表明,随蓝藻的聚集沉降,FeRB 的密度会降低,微生物铁还原的能力受到抑制,这可能与 FeRB 不能完全利用残体的分解产物有关[43]. 而 SRB 能够广泛利用各种基质[46],其在蓝藻腐解过程中的显著增殖已有报道[21]. 另一方面,硫还原产生的 $\Sigma S^{2-}$会对 FeRB 产生毒害作用,抑制微生物铁还原的发生[11]. 相似的硫铁竞争已有多位学者报道. Lohmayer 等[47]发现在低硫酸盐浓度下,持续的硫还原过程能抑制微生物铁还原的进行. 甚至在富含水铁矿的沉积物中,硫还原仍能主导沉积物中的厌氧呼吸[10]. 在荷兰的一个淡水湖泊也发现了强烈的硫还原与化学铁还原[48]. 这些研究中都发生着相似的过程:强烈的微生物硫还原抑制了微生物铁还原,并诱发了化学铁还原.

上述过程已被证明有巨大的负面作用. 硫还原产生的 $\Sigma S^{2-}$和不稳定的 AVS 均存在对水生生物的潜在毒害风险[49]. 此外在 $\Sigma S^{2-}$诱导的化学铁还原的驱动下,铁氧化物会逐步转化为厌氧环境中永久埋藏的黄铁矿,导致沉积物参与铁循环的活性铁不断被削减. 由于硫铁化合物在中性条件下几乎无法吸附磷元素,磷释放也将更加剧烈[50]. 而磷释放导致的富营养化会引发规模更大的藻华,使环境更利于 SRB 的生长,从而形成恶性循环,极端情况是海洋中的"dead zones". 这些由硫还原和化学铁还原主导的富营养化海域,因其持续的厌氧条件使水生动物难以存活而引起广泛关注[16]. 如今这一现象虽然仅在太湖西岸的局部区域出现,但也应引起重视.

## 4 结论

1)太湖西岸三种典型区域沉积物的硫铁还原均集中在 0~15 cm 的表层沉积物中. 各区域沉积物中 $dFe^{2+}$平均浓度为 $dS^{2-}$的 4.8~7.0 倍,铁还原速率是硫还原速率的 5.6~12.4 倍,硫铁分布的巨大差异说明太湖西岸沉积物中是以铁还原为主.

2)各典型区域沉积物中的硫还原由强到弱表现为:聚藻区>清淤区=开阔水域,铁还原表现为:聚藻区>清淤区>开阔水域. 丰富的微生物量碳、较小的风浪扰动与持续微/厌氧环境显著提升了聚藻区的硫、铁还原速率.

3)聚藻区沉积物中 $dFe^{2+}$的释放与 $Fe(Ⅲ)_{oxides}$的消耗较高,而 FeRB 丰度却较低,反映出微生物铁还原并非主要的铁还原途径; 而 AVS、Pyrite-S 的聚积表明铁还原主要由 $\Sigma S^{2-}$诱导的化学铁还原主导. 作为 $\Sigma S^{2-}$的主要生产者,SRB 刺激了化学铁还原并导致微生物铁还原被抑制.

4)$\Sigma S^{2-}$诱导的化学铁还原会诱发水体的持续厌氧与富营养化,是海洋中"dead zones"和淡水湖泊中湖泛的主要成因,因此虽然仅在太湖西岸局部区域发现,但也应引起重视.

## 5 参考文献

[1] Kappler A. Geomicrobiological cycling of iron. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 2005, **59**(1): 85-108.

[2] Thamdrup B. Bacterial manganese and iron reduction in aquatic sediments. *Advances in Microbial Ecology*, 2000, **16**(1): 41-84.
[3] Flynn TM, O'Loughlin EJ, Mishra B *et al*. Sulfur-mediated electron shuttling during bacterial iron reduction. *Science*, 2014, **344**(6187): 1039-1042.
[4] Ding SM, Wang Y, Wang D *et al*. *In situ*, high-resolution evidence for iron-coupled mobilization of phosphorus in sediments. *Scientific Reports*, 2016, **6**: 24341.
[5] Huang QH, Wang ZJ, Wang CX *et al*. Phosphorus release in response to pH variation in the lake sedimentswith different ratios of iron-bound P to calcium-bound P. *Chemical Speciation & Bioavailability*, 2005, **17**(2): 55-61.
[6] Paerl HW, Paul VJ. Climate change: links to global expansion of harmful cyanobacteria. *Water Research*, 2012, **46**(5): 1349-1363.
[7] Zak D, Rossoll T, Exner H *et al*. Mitigation of sulfate pollution by rewetting of fens—A conflict with restoring their phosphorus sink function? *Wetlands*, 2009, **29**(4): 1093-1103.
[8] Yu T, Zhang Y, Wu FC *et al*. Six-decade change in water chemistry of large freshwater Lake Taihu, China. *Environmental Science & Technology*, 2013, **47**(16): 9093-9101.
[9] Luther GW, Church TM, Scudlark JR *et al*. Inorganic and organic sulfur cycling in salt-marsh pore waters. *Science*, 1986, **232**(4751): 746-749.
[10] Hansel CM, Lentini CJ, Tang Y *et al*. Dominance of sulfur-fueled iron oxide reduction in low-sulfate freshwater sediments. *Isme Journal*, 2015, **9**(11): 2400-2412.
[11] Koretsky CM, Moore CM, Lowe KL *et al*. Seasonal oscillation of microbial iron and sulfate reduction in saltmarsh sediments (Sapelo Island, GA, USA). *Biogeochemistry*, 2003, **64**(2): 179-203.
[12] Man JK, Boyanov MI, Antonopoulos DA *et al*. Effects of dissimilatory sulfate reduction on FeⅢ (hydr)oxide reduction and microbial community development. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, **129**(129): 177-190.
[13] Rozan TF, Taillefert M, Trouwborst RE *et al*. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(5): 1346-1354.
[14] Anderson DM, Burkholder JM, Cochlan WP *et al*. Harmful algal blooms and eutrophication: Examining linkages from selected coastal regions of the United States. *Harmful Algae*, 2009, **8**(1): 39-53.
[15] Hyacinthe C, Van Cappellen P. An authigenic iron phosphate phase in estuarine sediments: composition, formation and chemical reactivity. *Marine Chemistry*, 2004, **91**(1): 227-251.
[16] Diaz RJ, Rosenberg R. Spreading dead zones and consequences for marine ecosystems. *Science*, 2008, **321**(5891): 926-929.
[17] Chen C, Zhong JC, Yu JH *et al*. Optimum dredging time for inhibition and prevention of algae-induced black blooms in Lake Taihu, China. *Environ Sci Pollut Res Int*, 2016, **23**(14): 14636-14645.
[18] Duval B, Ludlam SD. The black water chemocline of meromictic lower Mystic Lake, Massachusetts, U.S.A. *International Review of Hydrobiology*, 2015, **86**(2): 165-181.
[19] Zhang XJ, Chen C, Ding JQ *et al*. The 2007 water crisis in Wuxi, China: analysis of the origin. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **182**(1): 130-135.
[20] Liu C, Shen QS, Zhou QL *et al*. Precontrol of algae-induced black blooms through sediment dredging at appropriate depth in a typical eutrophic shallow lake. *Ecological Engineering*, 2015, **77**: 139-145.
[21] Chen M, Li XH, He YH *et al*. Increasing sulfate concentrations result in higher sulfide production and phosphorous mobilization in a shallow eutrophic freshwater lake. *Water Research*, 2016, **96**: 94-104.
[22] Zhao YP, Zhang ZQ, Wang GX *et al*. High sulfide production induced by algae decomposition and its potential stimulation to phosphorus mobility in sediment. *Science of the Total Environment*, 2019, **650**: 163-172.
[23] Shen QS, Zhou QL, Shang JG *et al*. Beyond hypoxia: occurrence and characteristics of black blooms due to the decomposition of the submerged plant *Potamogeton crispus* in a shallow lake. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2014, **26**(2): 281-288.
[24] Yin HB, Fan CX, Li B *et al*. Geochemical characteristics of iron and sulfur in sediments of northern Lake Taihu. *Geochemica*, 2008, **37**(6): 595-601.[尹洪斌, 范成新, 李宝等. 太湖北部沉积物中铁硫的地球化学特征研究. 地球化学, 2008, **37**(6): 595-601.]
[25] Tabatabai MA. A rapid method for determination of sulfate in water samples. *Environmental Letters*, 1974, **7**(3): 237-243.

[26] Cline JD. Spectrophotometric determination of hydrogen sulfide in natural waters. *Limnology and Oceanography*, 1969, **14**(3): 454-458.

[27] Lovley DR, Phillips EJP. Novel mode of microbial energy-metabolism-organic-carbon oxidation coupled to dissimilatory reduction of iron or manganese. *Applied and Environmental Microbiology*, 1988, **54**(6): 1472-1480.

[28] Rozan TF, Taillefert M, Trouwborst RE *et al*. Iron-sulfur-phosphorus cycling in the sediments of a shallow coastal bay: Implications for sediment nutrient release and benthic macroalgal blooms. *Limnology and Oceanography*, 2002, **47**(5): 1346-1354.

[29] Hsieh YP, Shieh YN. Analysis of reduced inorganic sulfur by diffusion methods: improved apparatus and evaluation for sulfur isotopic studies. *Chemical Geology*, 1997, **137**(3): 255-261.

[30] Howard DE, Evans RD. Acid-volatile sulfide (AVS) in a seasonally anoxic mesotrophic lake: Seasonal and spatial changes in sediment AVS. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, **12**(6): 1051-1057.

[31] Thomsen U, Thamdrup B, Stahl DA *et al*. Pathways of organic carbon oxidation in a deep lacustrine sediment, Lake Michigan. *Limnology and Oceanography*, 2004, **49**(6): 2046-2057.

[32] Lin QM, Wu YG, Liu HL. Modification of fumigation extraction method for measuring soil microbial biomass carbon. *Chinese Journal of Ecology*, 1999, (2): 63-66. [林启美, 吴玉光, 刘焕龙. 熏蒸法测定土壤微生物量碳的改进. 生态学杂志, 1999, (2): 63-66.]

[33] Gagnon C, Mucci A, Émilien P. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**(13): 2663-2675.

[34] Bradley RL, Fyles JW. A kinetic parameter describing soil available carbon and its relationship to rate increase in C mineralization. *Soil Biology & Biochemistry*, 1995, **27**(2): 167-172.

[35] Dolla A, Fournier M, Dermoun Z. Oxygen defense in sulfate-reducing bacteria. *Journal of Biotechnology*, 2006, **126**(1): 87-100.

[36] Wang JZ, Jiang X, Zheng BH *et al*. Effects of electron acceptors on soluble reactive phosphorus in the overlying water during algal decomposition. *Environmental Science & Pollution Research International*, 2015, **22**(24): 19507-19517.

[37] Wilkin RT, Barnes HL. Pyrite formation by reactions of iron monosulfides with dissolved inorganic and organic sulfur species. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1996, **60**(21): 4167-4179.

[38] Gagnon C, Mucci A, Pelletier E. Anomalous accumulation of acid-volatile sulphides (AVS) in a coastal marine sediment, Saguenay Fjord, Canada. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, **59**(13): 2663-2675.

[39] Roden EE, Urrutia MM. Influence of biogenic Fe(II) on bacterial crystalline Fe(Ⅲ) oxide reduction. *Geomicrobiology Journal*, 2002, **19**(2): 209-251.

[40] Lovley D. Dissimilatory Fe(Ⅲ)- and Mn(IV)-Reducing Prokaryotes. *Prokaryotes*, 2000, (3): 635-658.

[41] Yin HB, Fan CX, Ding SM *et al*. Geochemistry of iron, sulfur and related heavy metals in metal-polluted Taihu Lake sediments. *Pedosphere*, 2008, **18**(5): 564-573.

[42] Friedrich MW, Finster KW. How sulfur beats iron. *Science*, 2014, **344**(6187): 974-975.

[43] Feng ZY, Fan CX, Huang WY *et al*. Microorganisms and typical organic matter responsible for lacustrine "black bloom". *Science of the Total Environment*, 2014, **470/471**: 1-8.

[44] Nakagawa M, Ueno Y, Hattori S *et al*. Seasonal change in microbial sulfur cycling in monomictic Lake Fukami-ike, Japan. *Limnology and Oceanography*, 2012, **57**(4): 974-988.

[45] Sun M, Xiao T, Ning Z *et al*. Microbial community analysis in rice paddy soils irrigated by acid mine drainage contaminated water. *Applied Microbiology & Biotechnology*, 2015, **99**(6): 2911-2922.

[46] Rabus R, Hansen TA, Widdel F eds. Dissimilatory sulfate- and sulfur-reducing prokaryotes. New York: Springer, 2006: 659-768.

[47] Lohmayer R, Kappler A, Lösekannbehrens T *et al*. Sulfur species as redox partners and electron shuttles for ferrihydrite reduction by sulfurospirillum deleyianum. *Applied & Environmental Microbiology*, 2014, **80**(10): 3141-3149.

[48] Moosmann L, Gachter R, Muller B *et al*. Is phosphorus retention in autochthonous lake sediments controlled by oxygen or phosphorus. *Limnology and Oceanography*, 2006, **51**(1): 763-771.

[49] Berry WJ, Hansen DJ, Boothman WS *et al*. Predicting the toxicity of metal-spiked laboratory sediments using acid-volatile sulfide and interstitial water normalizations. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 2010, **15**(12): 2067-2079.

[50] Bebie J, Schoonen MAA, Fuhrmann M *et al*. Surface charge development on transition metal sulfides: An electrokinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1998, **62**(4): 633-642.