

# 贵州阿哈湖物质循环过程中的铁同位素地球化学及其指示意义

宋柳霆<sup>1,2,3</sup>, 刘丛强<sup>1</sup>, 王中良<sup>1</sup>, 朱祥坤<sup>3</sup>, 唐索寒<sup>3</sup>, 李津<sup>3</sup>, 梁莉莉<sup>1,2,3</sup>

(1. 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, 贵州 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院 北京 100049; 3. 中国地质科学院地质研究所 国土资源部同位素地质重点实验室, 北京 100037)

**摘要:** 使用 AGMP-1 氯化物型阴离子交换树脂(100~200 目)对夏季贵州阿哈湖流域水体悬浮颗粒物等样品进行了化学分离,并在多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)上进行了铁同位素分析。分析结果表明,夏季阿哈湖湖水分层期间湖水悬浮颗粒物及各端元环境样品的铁同位素组成变化较大。湖水悬浮颗粒物的  $\delta^{56}\text{Fe}$  为负值,分布范围为  $-1.36\text{‰} \sim -0.10\text{‰}$  之间,各支流河水悬浮颗粒物的铁同位素组成在  $-0.88\text{‰} \sim -0.16\text{‰}$  之间,大气颗粒物的平均铁同位素组成为  $+0.06\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ ,而未经化学清洗的浮游藻类的铁同位素组成为  $+0.08\text{‰}$ 。对比研究表明,湖水悬浮颗粒物的铁同位素组成不仅受各输入端元的影响,湖泊内部复杂的生物地球化学过程也对颗粒物的铁同位素组成产生了重要影响。陆源输入的颗粒有机结合态铁使得湖泊表层悬浮颗粒物的铁同位素组成偏低,而大气沉降颗粒物和湖泊表层的浮游藻类整体上对铁同位素组成的影响并不显著。“ferrous wheel”铁循环对于氧化还原界面附近水层中铁同位素的重分配起到了主要的控制和影响作用。 $\delta^{56}\text{Fe}$  值与  $\text{Fe}/\text{Al}$  呈现良好的负相关关系,也显示出活性铁的循环迁移是造成氧化还原界面附近水层中悬浮颗粒物的铁同位素组成变化的重要原因,表明铁同位素与  $\text{Fe}/\text{Al}$  可能可以作为表征水体生物地球化学环境的良好指标。

**关键词:** 铁同位素, 湖泊, 悬浮颗粒物, 生物地球化学循环

中图分类号: P597+.2; X142

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0317-09

## Iron isotope behavior in geochemical cycle of the Aha Lake, Guizhou Province, and its implications

SONG Liu-ting<sup>1,2,3</sup>, LIU Cong-qiang<sup>1</sup>, WANG Zhong-liang<sup>1</sup>, ZHU Xiang-kun<sup>3</sup>, TANG Suo-han<sup>3</sup>,  
LI Jin<sup>3</sup> and LIANG Li-li<sup>1,2,3</sup>

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Laboratory of Isotope Geology, MLR, Institute of Geology, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Suspended particulate materials (SPM) were investigated for their iron isotope composition so as to assess their isotope behaviors during the iron biogeochemical cycle in summer in the Aha Lake of Guizhou Province. All the samples were purified with the anion exchange chromatography (Bio-Rad AGMP-1 resin, 100~200 mesh) and the iron isotope composition was analyzed on Nu Plasma MC-ICP-MS.  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of SPM sampled in the lake and the rivers display statistically a negative shift compared with IR-MM-014. The values of lake samples vary from  $-1.36\text{‰}$  to  $-0.10\text{‰}$ , while those of river samples range from  $-0.88\text{‰}$  to  $-0.16\text{‰}$ . Besides, the average iron isotope composition of aerosol samples is  $+0.06\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ . The phytoplankton was also sampled and analyzed for the iron isotope composition of the whole sample including intracellular and extracellular iron, which yielded

收稿日期: 2008-04-25; 修订日期: 2008-05-13

基金项目: 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划, 国家自然科学基金重点项目(90610037 A0331005); 西部之光“联合学者项目

作者简介: 宋柳霆(1982-), 女, 博士研究生, 从事环境地球化学研究, E-mail: songliuting@163.com。

a value of +0.08‰. It is suggested that the complex biogeochemical process plays an important role in changing the  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of SPM in the lake apart from various inputs. During stratification in summer, it is the organically bonded iron particles that make the iron isotope composition of SPM in the epilimnion light, with an average value of -0.29‰. An iron cycle is established near the redox boundary where the upwardly diffusing  $\text{Fe}(\text{II})$  is oxidized and the iron particles formed will continuously sink back to the reducing zone, with which the cycle is completed and the  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of SPM reach the minima -0.88‰ (DB) and -1.36‰ (LJK), just below the redox boundary. Due to random transportation and diffusion, the profiles of  $\delta^{56}\text{Fe}$  values of the SPM near the redox regions develop to an approximate Gaussian shape. Besides, the formation of ferrous sulfides may be another reason for the light iron isotope composition of the SPM near the water-sediment interface. Moreover, there is a good negative correlation of the  $\delta^{56}\text{Fe}$  value with the Fe/Al ratio especially for DB location, which further indicates that the transformation and diffusion of reactive iron play an important role in modifying the  $\delta^{56}\text{Fe}$  value of the SPM near the redox boundary, and also suggests that the iron isotope and the Fe/Al ratio can serve as indicators of hydro-biogeochemical conditions.

**Key words**: iron isotope; lake; suspended particulate matter; biogeochemical cycle

铁是地壳中第四丰富的元素,属氧化-还原非常敏感的元素之一,同时也是各类动植物所需的重要微量营养元素,广泛参与各种地球化学过程和生物作用过程。近年来随着多接收电感耦合等离子体质谱技术的引入,铁同位素的研究有了很大进展。随着分析技术的提高(Johnson and Beard, 1999; Belshaw *et al.*, 2000; Weyer and Schwieters, 2003; Schoenberg and von Blanckenburg, 2005),其分析精度已达  $\pm 0.05\%$  (Beard *et al.*, 2003) 甚至更高,而目前已知自然界低温过程中铁同位素( $\delta^{56}\text{Fe}$ )变化范围是  $\pm 4\%$  (Beard and Johnson, 2004; Beard *et al.*, 2004)。因此,铁同位素的分析精度可以满足各种生物和非生物作用过程研究的需要(Zhu *et al.*, 2002; Beard and Johnson, 2004; Beard *et al.*, 2004; Fantle and DePaolo, 2004; Butler *et al.*, 2005; Archer and Vance, 2006; Bergquist and Boyle, 2006; Ingri *et al.*, 2006; Severmann *et al.*, 2006a; Manuela *et al.*, 2008)。

目前,铁同位素的研究已经应用于海洋和河流,并取得一系列突破性的认识(Zhu *et al.*, 2000; Rouxel *et al.*, 2004; Bergquist and Boyle, 2006; Ingri *et al.*, 2006; Staubwasser *et al.*, 2006; Manuela *et al.*, 2008) 而对湖泊方面的研究较少(Malinovsky *et al.*, 2004)。湖泊作为一类小生态系统,囊括了铁所参与的众多生物地球化学过程,是研究铁循环迁移及转化的理想场所。本次研究选取云贵高原典型的喀斯特人工湖泊——阿哈湖为研究对象,以铁同位素及各种水化学指标为主要研究手段,探讨湖泊物质循环过程中悬浮颗粒物的铁同位素分布情况,深化理解铁的生物地球化学循环,并为湖泊生态系统中铁的生物地球化学循环模型提供铁同位素数据。

## 1 研究区概况

阿哈湖位于贵州省贵阳市西南郊 8 km 处,湖区汇水面积 190 km<sup>2</sup>,湖水面积 3.4 km<sup>2</sup>,平均水深 13 m,最大水深 24 m,水输送通量  $1.04 \times 10^8 \text{ m}^3$ ,湖水寄宿时间 0.44 a。阿哈湖汇水区域主要分布有二叠系灰岩及煤系地层,其上发育硅铝

质和硅铁质黄壤,部分地区有三叠系碳酸盐类岩石及泥页岩出露,并发育黑色、黄褐色石灰土。湖周为疏林植被,灌丛、灌草丛较多,流域年均降水量 1 109 mm,年均气温 15.3 ℃。

阿哈湖主要的入湖河流有游鱼河(AR1)、蔡冲河(AR2)、烂泥沟(AR3)、白岩河(AR4)和沙河(AR5),大坝取水口是该湖唯一的出水口(图 1),出水河流为小车河(AR6)。其中,河流 AR1、AR2 和 AR4 中有煤矿废水汇入。

## 2 样品采集与处理

样品采集情况如图 1 所示,包括阿哈湖湖区及湖周各支流,湖区设大坝(DB)和两江口(LJK)两个采样点,除 LJK 最底层界面处 1 个样品采自 2006 年秋季外,其余均采自 2006 年夏季。样品采集过程中所用容器,除部分需特殊处理之外,均用 1:1 HCl 浸泡 3 d 以上,并用去离子水和 Milli-Q 水冲洗干净,在装样时预先用相应的样品润洗 3 遍。利用湖泊深水采样器分层采集湖水,所有水样均用便携式水质参数仪现场测定 pH 值、水温(*t*)、电导(EC)等,并以甲基红-溴甲酚绿为混合指示剂,用约 0.02 N 盐酸标定水样碱度;用于阴离子和阳离子测定的水样经现场过滤,并酸化阳离子水样至  $\text{pH} < 2$ ,阴离子上 ICS-90 离子色谱测定,阳离子用 Vista MPX ICP-OES 测定,微量元素在 GV Platform ICP-MS 上测定。

用于铁同位素测定的样品,装于洗净的高密度聚乙烯采样桶内,尽快运回实验室处理。采用 0.45  $\mu\text{m}$  Millipore HA 滤膜过滤水样,滤膜均预先用二次蒸馏的超纯稀盐酸处理。过滤完成后将滤膜放入洗净的聚乙烯离心管中,并立即放入冰箱内保存。对于大气颗粒物,为避免污染,用聚乙烯的雨水采样器采集雨水,然后尽快将雨水过滤,所得颗粒物即视为大气颗粒物,滤膜同样放入冰箱内保存(肖化云等, 2003)。浮游植物样品由佩戴聚乙烯手套后手动采集和挑选,采集后的样品只用湖水和纯水清洗,并未用化学试剂清洗和处理。

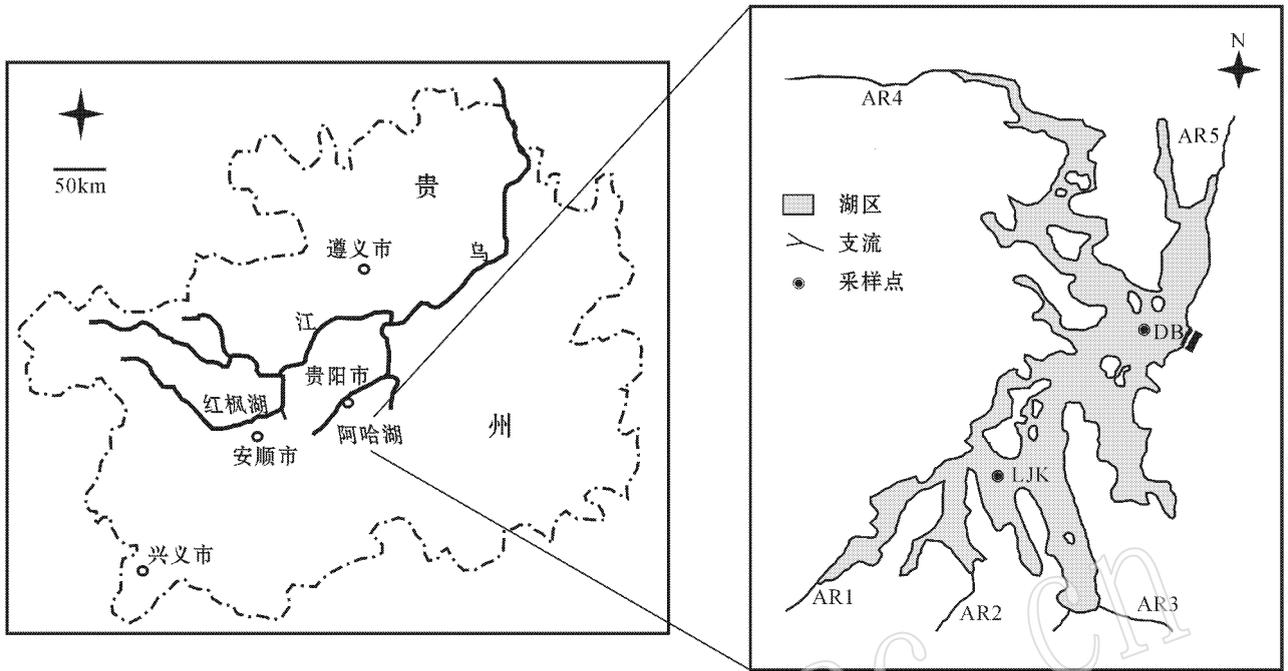


图1 阿哈湖流域采样示意图(DB和LJK为湖区采样点)

Fig. 1 Sampling locations in the Aha Lake and the tributaries (DB and LJK signify sampling locations in the Aha Lake)

## 3 铁同位素分析测试

### 3.1 铁同位素样品的化学前处理

样品的前处理工作在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的超净室内完成,室内为1000级,通风橱内为100级。实验过程中所用水为18.2 MΩ Milli-Q超纯水,盐酸、硝酸以及氢氟酸均为经过二次蒸馏后所得的超纯酸,双氧水为电子纯产品。

#### 3.1.1 样品的消解

用于Fe同位素研究的样品主要为湖泊水体悬浮颗粒物(SPM)和大气颗粒物等。对于湖泊悬浮颗粒物和大气颗粒物,首先将其在干净的烘箱内50℃条件下进行干燥,然后放入7 mL Savillex Teflon消解罐中,加入3 mL王水和0.5 mL氢氟酸常温浸泡。48 h后,将其置于加热板上80℃蒸干。然后再加入同样酸,旋紧盖子,置于加热板上140℃下消解72 h。对于硅酸盐含量较高的样品,加入1 mL氢氟酸。而对于植物样品,首先将其用去离子水和Millipore超纯水清洗,洗好后的样品放入干净的聚乙烯封口袋中,放入冰箱冷冻24 h,然后置于冷冻干燥仪中冷冻干燥。再将干燥后的样品碾碎至粉末状,接下来的消解方法与悬浮颗粒物的处理方法类似。

将消解好的样品先置于加热板上蒸干,再用超纯浓盐酸赶掉硝酸和氢氟酸,重复3次以上。然后将其融入0.5 mL 7 N HCl + 0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,等待下一步操作。

### 3.1.2 铁的分离纯化

采用BioRad AGMP-1 100~200目阴离子交换树脂柱,树脂体积1.6 mL。参照相关文献(Maréchal *et al.*, 1999; 唐索寒等, 2006a, 2006b; 宋柳霆等, 2006)中的方法进行交换柱预处理。然后取0.2 mL消解好的样品上样,首先用35 mL 7 N HCl + 0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>洗脱基体,再用20 mL 2 N HCl + 0.001% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>淋洗铁,淋洗液接收完毕后,将交换柱再生等待下次使用。而盛有铁洗脱液的25 mL Teflon烧杯置于加热板上100℃条件下蒸干,并转为硝酸介质,以备质谱测试。对于基体含量较高的样品进行二次过柱。

### 3.2 铁同位素的质谱测试

质谱测试工作在中国地质科学院国土资源部同位素地质重点实验室完成。仪器为英国Nu公司生产的Nu Plasma HR MC-ICP-MS,载气为氦气,RF功率为1300 W。采用膜去溶进样法,进样浓度为5~10 mg/L,介质为1% HNO<sub>3</sub>,<sup>56</sup>Fe信号强度为18 V左右。样品和标样之间分别用10%和1%的HNO<sub>3</sub>清洗3 min和2 min。数据采用牛津大学Belshaw博士提供的基于Unix操作系统控制的软件进行自动采集,每组数据采集为20个数据点,每点的积分时间为20 s,每组数据采集之前进行20 s的背景测定。样品测试过程中采用“标准-样品-标准”交叉法来校正仪器的分馏,样品和标准的浓度匹配在±5%以内。详细方法参见朱祥坤等(2008)。分析结果均用相对国际标准IRMM014的δ<sup>x</sup>Fe表示:

$$\delta^x\text{Fe} = \left[ \left( \frac{{}^x\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}}{\text{样品}} \right) / \left( \frac{{}^x\text{Fe}/{}^{54}\text{Fe}}{\text{IRMM}} \right) - 1 \right] \times 1000$$

### 4 结果与讨论

分层湖水的水化学参数和所采集样品的铁同位素组成见表 1,直方图见图 2,下面将分别进行讨论。

表 1 阿哈湖夏季分层湖水水化学参数及对应悬浮颗粒物的铁同位素组成

Table 1 Hydrochemical data of water samples from the Aha Lake in summer and corresponding iron isotope composition of SPM

采样点	水深/m	t/°C	pH	$\delta^{56}\text{Fe}$	$\delta^{57}\text{Fe}$
DB	0	25.0	8.19	-0.16	-0.25
	4	25.2	8.32	—	—
	8	24.6	7.93	-0.10	-0.13
	12	22.3	7.7	-0.41	-0.52
	16	17.4	7.53	-0.84	-1.25
	20	14.9	7.5	-0.70	-1.02
	23	14.6	7.6	-0.60	-0.95
	24	—	—	-0.53	-0.73
LJK	0	30.9	8.35	-0.42	-0.65
	3	30.6	7.65	-0.26	-0.44
	6	30.1	7.46	-0.31	-0.46
	9	23.0	7.13	-0.33	-0.43
	13	15.8	7.1	-1.36	-1.98
	14	—	—	-0.32	-0.47
AR1	21.6	8.18	-0.38	-0.56	
AR2	21.6	7.66	-0.49	-0.73	
AR3	—	—	-0.16	-0.23	
AR4	21.8	8.04	-0.88	-1.29	
AR5	22.6	8.28	—	—	
AR6	12.0	7.21	-0.58	-0.84	
大气颗粒物	—	—	0.06	0.11	
藻类	—	—	0.08	0.12	

“—”表示未测。

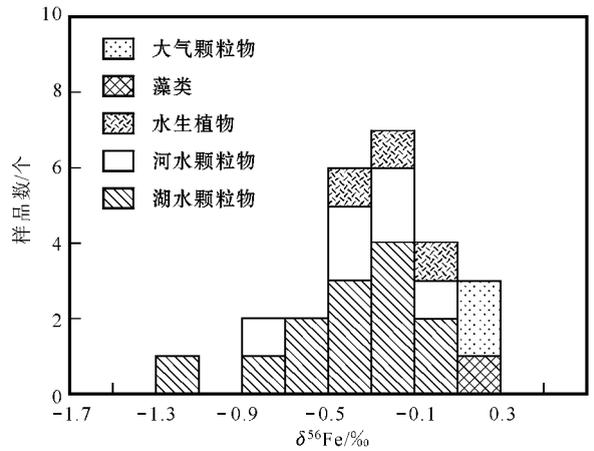


图 2 阿哈湖流域各类样品的铁同位素直方图

Fig. 2  $\delta^{56}\text{Fe}$  histogram of samples from Aha Lake watershed

#### 4.1 水化学特征

夏季阿哈湖湖区平均水温为 22.6 °C, pH 值平均为 7.7, 除河流 AR1 上游区段 pH 值较低外,其余均在 7.6 以上。湖水电导率平均为 528.6, 阳离子以  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{Mg}^{2+}$  为主,而主要的阴离子为  $\text{SO}_4^{2-}$ 。 $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的浓度分别可达 3.21 mmol/L 和 2.32 mmol/L, 矿化度较高,属于淡水湖泊中较为罕见的硫酸盐类,钙组 III 型水。

夏季阿哈湖湖水温度及 pH 值的剖面变化情况如图 3 所示。从图 3 可以看出,水温与 pH 值的变化趋势非常相似,湖泊底层与表层相比,水温和 pH 值均要低得多,表明阿哈湖夏季湖水物理分层较好,湖泊底层形成了滞水带。

#### 4.2 样品铁同位素组成特征及来源

阿哈湖流域各类环境样品的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值分布在 -1.36‰ ~ +0.08‰ 之间,其中湖水颗粒物的分布范围较宽,在 -1.36‰ ~ -0.10‰ 之间(表 1、图 2),与火成岩的平均值( $\delta^{56}\text{Fe} = 0.09\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ )(Beard et al., 2003)相比,湖水颗粒物的

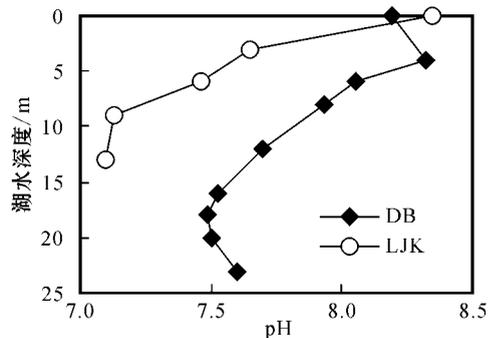
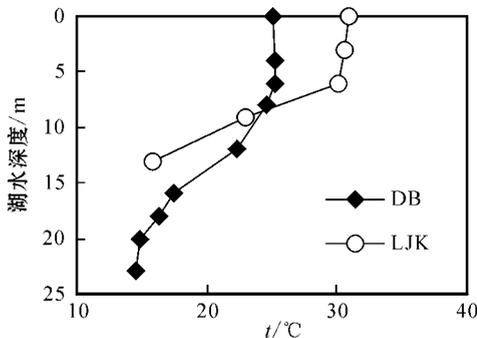


图 3 阿哈湖 LJK 和 DB 两个采样点的温度和 pH 剖面图

Fig. 3 Temperature and pH depth profiles of two sampling locations, LJK and DB

$\delta^{56}\text{Fe}$  值相对偏负。河水颗粒物的铁同位素组成在  $-0.88\%$  ~  $-0.16\%$  之间(表 1、图 2),也相对富集轻的铁同位素,大气颗粒物和浮游藻类  $\delta^{56}\text{Fe}$  值分别为  $+0.06\% \pm 0.02\%$  和  $+0.08\%$ 。

已有研究表明,湖水颗粒物来源主要包括外源输入、湖泊水体自身内源输入以及湖底沉积物再悬浮作用带来的一些颗粒物(Häkanson and Peters, 1995)。阿哈湖表水层和底部滞水层的温差大于  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ,分层较好,所选的两个采样点水深分别为  $14\text{ m}$  和  $24\text{ m}$ 。因此,湖面风向引起湖底沉积物再悬浮的可能性较小。从湖水颗粒物与各输入端环境样品的铁同位素组成特征看,各端物质的最低  $\delta^{56}\text{Fe}$  值都比湖泊颗粒物的最低  $\delta^{56}\text{Fe}$  值要高。因此,湖水颗粒物的铁同位素组成并不是各端物质的简单混合,湖泊内部复杂的生物地球化学过程以及河水与湖水的混和作用等均有可能对湖水悬浮颗粒物的铁同位素组成产生重要影响。

比较而言,夏季入湖河流 AR1、AR2 以及 AR4 的悬浮颗粒物有着较轻的铁同位素组成,分别为  $-0.38\%$ 、 $-0.49\%$  和  $-0.88\%$ 。尤其是河流 AR1 和 AR4 河水中均有大量煤矿废水的注入,其悬浮颗粒物中的铁可能主要来源于煤矿废水中黄铁矿的氧化。而夏季属于丰水期,河水湍急,携带大量的悬浮颗粒物且不易在河道中沉积,悬浮颗粒物的铁同位素组成应与黄铁矿的铁同位素组成接近。所以,上述煤矿废水中黄铁矿很有可能具有较低铁同位素值。而对波罗的海哥特兰岛深海区全新世沉积物铁同位素的研究表明,还原环境中形成的黄铁矿有着非常负的铁同位素值( $-1.06\% \pm 0.2\%$ )(Manuela *et al.*, 2008),也证明了这一点。河流 AR2 亦有煤窑废水的注入,但其 DOC 值和硝酸根浓度均较高,分别为  $4.01\text{ mg/L}$  和  $12.99\text{ mg/L}$ ,显示出人为活动对河水的影响,因此,河水中的悬浮颗粒物的铁同位素组成( $-0.49\%$ )应是煤窑废水及人为活动共同作用的结果。河流 AR3 周围有大量农田(尤其是水稻田)分布,全年内均有大量生活污水注入,其 DOC 值比其他支流要高的多( $7.84 \sim 18.57\text{ mg/L}$ ),而河

流 AR5 穿过贵州工业大学,主要受生活排污等人为因素影响。因此,河流 AR3 以及 AR5 中的悬浮颗粒物主要来源于各种人为活动的输入,影响因素较为复杂。河流 AR6 为阿哈湖唯一的出水河流,河水通常来自湖泊底层滞水带,夏季水温偏低( $12.0\text{ }^\circ\text{C}$ )即说明了这一点,其悬浮颗粒物的铁同位素值很可能因受到滞水层中相关地球化学过程的影响而呈现偏负的现象。浮游藻类的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值为  $+0.08\%$ ,与火成岩的平均铁同位素值(Beard *et al.*, 2003)相近,其主要原因可能是没有对其进行化学冲洗,其中既包括了胞内吸收的铁也包括了胞外吸附的铁,而吸附的铁可能含有较富的  $^{56}\text{Fe}$ ,使得藻类整体上铁同位素组成偏高,这与已有的研究结果是一致的(Bergquist and Boyle, 2006)。

### 4.3 湖水悬浮颗粒物的铁同位素剖面变化

图 4 显示了夏季阿哈湖湖区两个采样点(DB 和 LJK)的湖水悬浮颗粒物的铁同位素组成的变化情况,可见夏季湖水分层期间两个采样点均具有明显的剖面变化特征。通过对温度等参数分析可知,夏季阿哈湖分层明显,对于 DB 采样点的表层来说,悬浮颗粒物的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值呈现偏负的趋势,与  $8\text{ m}$  处悬浮颗粒物的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值相差约  $0.06\%$ 。随着水体深度的增加,悬浮颗粒物的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值呈现逐渐变负的趋势,变幅明显,在  $16\text{ m}$  处达到了极负值( $-0.84\%$ ),而后又逐渐偏正,直至水-沉积物界面附近水层,悬浮颗粒物的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值又升高至  $-0.53\%$ 。夏季的 LJK 采样点水深仅有  $14\text{ m}$ ,较 DB 采样点要浅的多,但其湖水悬浮颗粒物的铁同位素组成变化趋势与 DB 采样点基本一致。另外一点不同是, LJK 采样点悬浮颗粒物的铁同位素整体上均较 DB 采样点稍显偏负,而且其极负值可达  $-1.36\%$ 。但是, LJK 采样点底部采样点较为稀疏,分辨率较低,是研究中的一点不足。

已有研究表明,自然界中的很多地球化学过程都可能导致铁同位素分馏而产生具有低同位素比值的铁,例如,岩石的风化过程(Fantle and DePaolo, 2004),土壤剖面上微生物作用下矿物溶解过程(Brantley *et al.*, 2001, 2004)等。此外,土

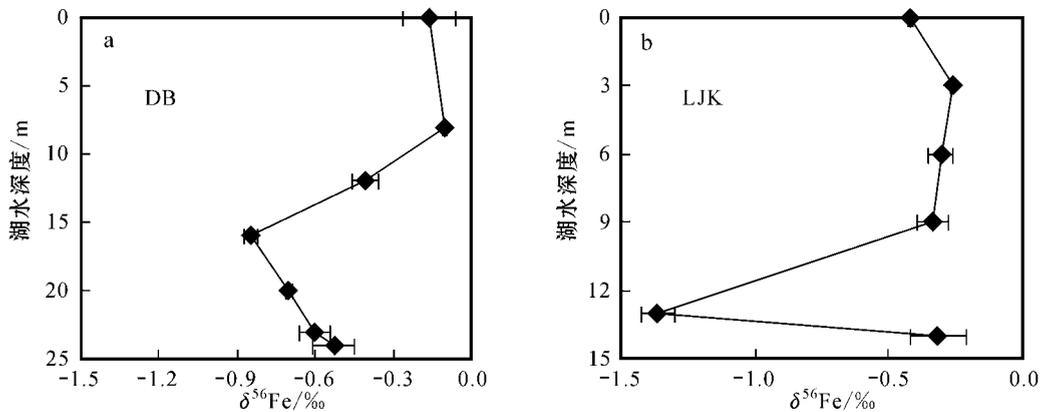


图 4 湖水悬浮颗粒物的  $\delta^{56}\text{Fe}$  变化剖面图

Fig. 4  $\delta^{56}\text{Fe}$  depth profiles of SPM in the Aha Lake

壤剖面的 O 层(土壤的最上层,有机质层)发育有大量有机结合态的铁,这部分铁也有着较低的铁同位素值(Fantle and DePaolo, 2004)。有研究表明,溶解态 Al、Fe 和有机碳在很大程度上都来源于土壤的灰化过程,溶解态铝可以作为有机结合胶体态铁的一种指示(Ingri *et al.*, 2000)。此外,对瑞典北部 Kalix 河中悬浮颗粒物的研究也显示,有机结合颗粒态的铁具有较低铁同位素组成(Ingri *et al.*, 2006)。在夏季丰水期,温度的升高和雨水的增多都会加剧这些作用,这些过程中所产生的铁会随雨水的冲刷作用进入河流,最终汇入湖泊。阿哈湖面较窄,河水和地表径流必然会在湖泊表层滑行一段距离,湖水与河水混合的过程中会产生大量的胶体甚至胶团。虽然类似的絮凝过程中产生的胶体态铁倾向于富集重的铁同位素,但是分馏不大(Bergquist and Boyle, 2006)。而阿哈湖的表层水有着相对较高的 DOC 值和溶解态铝(图 5),说明陆源输入的颗粒有机态铁极有可能给表层湖水悬浮颗粒物带来相对较重的铁同位素信号,这可能是导致湖泊表层悬浮颗粒物的铁同位素组成相对偏低的原因。大气颗粒物的平均组成为  $+0.06\text{‰} \pm 0.02\text{‰}$ ,对湖泊表层悬浮物铁同位素组成的影响并不明显。

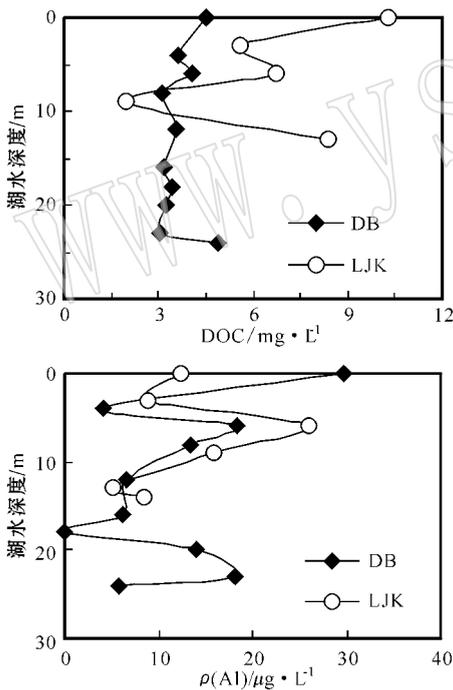


图 5 夏季阿哈湖分层湖水 DOC 值和溶解态铝剖面图

Fig. 5 DOC and dissolved Al depth profiles of water layers in the Aha Lake

阿哈湖夏季分层较好,湖泊的底层形成了滞水带,有机质的降解作用使得该水层中的溶解态氧很快耗尽,而且不能及时得到补充,在滞水层的上方形成了一个氧化-还原界面。根据温度以及溶解态 Mn 等参数的变化趋势,可以判定氧化还原界面在水深 12 m 左右。根据铁在氧化还原边界处的循环模型(Davison, 1985, 1993; Davison and De Vitre, 1992),颗

粒物中氧化态铁( $\text{Fe}^{\text{III}}\text{OOH}$ )与溶液中还原态的亚铁( $\text{Fe}(\text{II})$ )可以相互转化。当悬浮颗粒物沉降到还原区域时,活性较高的铁便会被还原溶解,以溶解态  $\text{Fe}(\text{II})$  的形式进入水体。总体来讲,重的铁同位素更易在高价态的铁化合物中聚集(Schauble, 2004; Beard and Johnson, 2004),如在非生物作用下  $\Delta^{56}\text{Fe}_{\text{Fe}(\text{II})-\text{Fe}(\text{III})_{\text{oxide}}} = -0.9\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$  (Bullen *et al.*, 2001),微生物作用下的铁异化还原作用也同样可以发生  $-1.3\text{‰}$  的分馏(Beard *et al.*, 1999, 2003)。而根据已有研究,当水体中存在较高浓度的硝酸根或  $\text{Mn}(\text{IV})$  时,或者只是存在这些电子受体时,铁的细菌异化还原作用发生的可能性很小(Obueke *et al.*, 1981; Sorensen, 1982; Jones *et al.*, 1983)。对于夏季阿哈湖夏季底部水层来说,其硝酸根浓度一般都在  $1\text{ mg/L}$  左右。而且,由于受周围煤矿开采等的影响,阿哈湖属 Mn 污染较为严重的湖泊。从溶解态 Mn 的剖面图(图 6)上也可以看出, Mn 在夏季底部水层中是非常活跃的电子受体,因此,在底部水层中铁细菌异化还原作用发生的可能性比较小,应该以非生物的还原作用为主。但无论是非生物还原作用还是生物还原作用,其结果均是较轻的铁优先被还原溶解出来,而后随机向上或向下迁移,向上扩散到氧化区域时便很快被氧化。由于阿哈湖水层中具有丰富的硝酸根和  $\text{Mn}(\text{IV})$  并且 pH 值均在 7 以上,水温也在  $15^\circ\text{C}$  左右,绝大部分  $\text{Fe}(\text{II})$  很有可能在没有进入氧化区域之前,即界面以下几米处即被氧化。因此,形成的  $\text{FeO}_x$  具有较低的  $\delta^{56}\text{Fe}$  值。贫  $^{56}\text{Fe}$  的  $\text{FeO}_x$  形成后也会向上或向下自由扩散,沉降回还原区域的  $\text{FeO}_x$  又会重新被还原,构成了一个被称作“ferrous wheel”(Campbell and Torgersen, 1980)的铁循环。在还原区域形成了一个  $\text{Fe}(\text{II})$  源,而在氧化还原界面附近形成了  $\text{FeO}_x$  源;“ferrous wheel”铁循环在一个相对稳定的界面附近持续不断地进行,其结果便是贫  $^{56}\text{Fe}$  的  $\text{FeO}_x$  在氧化还原界面以下几米处不断地聚集,形成 1 个峰值,往两侧呈类高斯曲线状分布(图 4)。

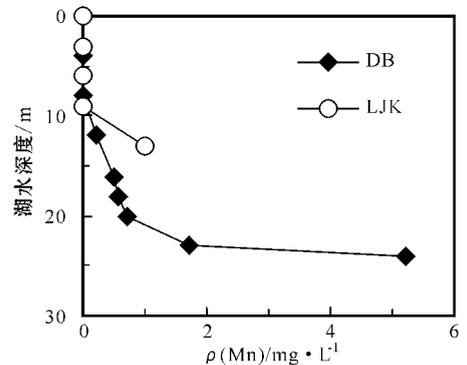


图 6 夏季阿哈湖 DB 和 LJK 采样点分层湖水溶解态 Mn 的剖面变化图

Fig. 6 Dissolved Mn depth profiles of DB and LJK profiles in the Aha Lake

当然,滞水层的底部,水-沉积物界面的上方,是硫酸盐细菌较为活跃的区域(据本研究组未发表的硫同位素数据),这

在以往的研究中也已被证实(王明义等,2007)。硫酸盐细菌还原作用可以产生  $H_2S$ ,与溶解态的二价铁结合为亚铁类硫化物(De Vitre *et al.*,1988;Buffle *et al.*,1989),也有研究推断亚铁硫化物可能是由硫化物与铁氧化物直接反应生成的(Davison,1993)。虽然形成硫化物的数量和形态尚不确定,但  $\Delta^{56}Fe_{FeS-Fe(II)} = -0.90\text{‰} \pm 0.05\text{‰} \sim -0.3\text{‰} \pm 0.05\text{‰}$ (Butler *et al.*,2003,2005),而且从海底沉积物中分离出来的黄铁矿也具有相对较低的铁同位素组成,分别为  $-0.7\text{‰} \pm 0.2\text{‰}$ (Severmann *et al.*,2006a)、 $-0.9\text{‰}$ (Severmann *et al.*,2006b)和  $-1.06 \pm 0.2\text{‰}$ (Manuela *et al.*,2008)。此外,从蓝藻藻垫中分离出的黄铁矿也具有较低的铁同位素值( $-1.8\text{‰} \sim -0.1\text{‰}$ ,Severmann *et al.*,2004)。这些说明水-沉积物界面上方生成的亚铁硫化物很可能具有相对偏负的铁同位素值,这可能是底层水体悬浮颗粒物的铁同位素值相对偏低的另一原因。

据 Malinovsky 等(2004)对某湖泊悬浮颗粒物的研究,从厌氧水层到有氧水域,仅在 0.8 m 的深度范围内,颗粒物的  $\delta^{56}Fe$ 值从  $0.01\text{‰} \pm 0.03\text{‰}$ 递增至  $-0.83\text{‰} \pm 0.04\text{‰}$ ,这与夏季阿哈湖 DB 采样点的最底层至 16 m 左右悬浮颗粒物的  $\delta^{56}Fe$ 值变化趋势相似。不同的是,本次样品采集的尺度较大。

4.4 铁同位素组成与 Fe/Al 的关系及其指示意义

沉积物中的 Fe/Al 比值一般用于指示富硫缺氧的滞海沉积环境,此环境中还常伴随有丰富的有机质和各种氧化还原敏感元素的富集(Sohlenius *et al.*,2001)。Fe/Al 比值也可用于反映陆源输入碎屑铁和滞海沉积环境中所生成黄铁矿之间的一种平衡关系,即沉积物中非陆源直接输入铁的比例大小,同时还可以作为古氧化还原环境的代用指标(Lyons *et al.*,2003;Lyons and Severmann,2006)。对波罗的海哥特兰岛深海区的相关研究表明,富硫(缺氧)的滞海沉积环境中所形成沉积物的铁同位素组成与其 Fe/Al 比有着良好的负相关关系,指出铁同位素亦可作为此类海相环境的一种指示

(Manuela *et al.*,2008)。如图 7 所示,夏季阿哈湖 DB 采样点悬浮颗粒物的  $\delta^{56}Fe$  值与 Fe/Al 也呈现出良好的负相关关系( $R^2=0.88(p=0.05)$ )。还原区域中的 Fe/Al 明显比界面上方氧化环境中的 Fe/Al 要高的多,这说明湖泊内部生物地球化学过程中产生了贫 $^{56}Fe$ 的铁,正是这部分铁在影响着底层水体中悬浮颗粒物的铁同位素组成,这与前一节的讨论相吻合。因此,颗粒物进入还原水域后活性铁的迁移转化对界面附近水体中悬浮颗粒物的铁同位素重分配起到了非常重要的作用,这进一步说明,悬浮颗粒物的铁同位素组成与 Fe/Al 可能可以用于湖泊水体的生物地球化学环境的表征。

5 结论

夏季阿哈湖湖水悬浮颗粒物的铁同位素组成受外源输入、内源输入以及湖泊自身特征和内部相关生物地球化学过程的共同影响。陆源输入的颗粒有机结合态铁使得湖泊表层悬浮颗粒物的铁同位素组成降低,而大气沉降颗粒物和浮游藻类整体上对铁同位素组成的影响并不显著。夏季湖水分层期间,在“ferrous wheel”铁循环的驱动下,活性铁被不断地还原溶解/氧化沉淀并向周围水域扩散迁移,对于氧化还原界面附近水域悬浮颗粒物的铁同位素组成的重分配产生了重要影响。水-沉积物界面附近滞水层中亚铁类硫化物的生成等过程可能也是悬浮颗粒物铁同位素组成偏负的原因之一。悬浮颗粒物的铁同位素组成与 Fe/Al 的良好负相关关系表明,二者可能可以作为表征水体生物地球化学环境的良好指标。

References

Archer C and Vance D. 2006. Coupled Fe and S isotope evidence for Archean microbial Fe(III) and sulfate reduction[J]. *Geology*, 34: 153~156.

Beard B L and Johnson C M. 2004. Fe isotope variations in the modern and ancient Earth and other planetary bodies, in: *Geochemistry of non-traditional stable isotopes*[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55: 319~357.

Beard B L, Johnson C M, Cox L, *et al.* 1999. Iron isotope biosignatures[J]. *Science*, 285: 1889~1892.

Beard B L, Johnson C M, Roden E E, *et al.* 2004. Isotopic constraints on biogeochemical cycling of Fe[J]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55: 359~408.

Beard B L, Johnson C M, Skulan J L, *et al.* 2003. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. *Chemical Geology*, 195: 87~117.

Belshaw N S, Zhu X K, Guo Y, *et al.* 2000. High precision measurement of iron isotopes by plasma source mass spectrometry[J]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 197: 191~195.

Bergquist B A and Boyle E A. 2006. Iron isotopes in the Amazon River system: Weathering and transport signatures[J]. *Earth and Plane-*

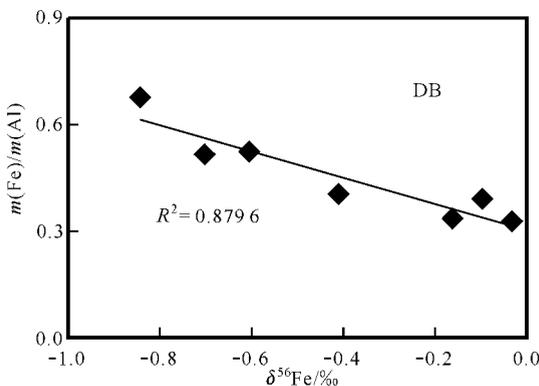


图 7 阿哈湖湖水悬浮颗粒物的  $\delta^{56}Fe$  和 Fe/Al 相关关系

Fig. 7 Correlation of  $\delta^{56}Fe$  with Fe/Al ratio for SPM in the Aha Lake

- tary Science Letters, 248 : 54~68.
- Brantley S L, Liermann L and Bullen T D. 2001. Fractionation of Fe isotopes by soil microbes and organic acids[ J ]. *Geology*, 29( 6 ): 535~538.
- Brantley S L, Liermann L J, Gynn, R L, *et al.* 2004. Fe isotopic fractionation during mineral dissolution with and without bacteria [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68( 15 ): 3 196~3 204.
- Buffle J, De Vitre R R, Perret D, *et al.* 1989. Physico-chemical characteristics of a colloidal iron phosphate species formed at the oxic-anoxic interface of a eutrophic lake[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 53 : 399~408.
- Bullen T D, White A F, Childs C W, *et al.* 2001. Demonstration of significant abiotic iron isotope fractionation in nature[ J ]. *Geology*, 29 : 699~702.
- Butler I B, Archer C, Rickard D, *et al.* 2003. Fe isotope fractionation during Fe( II) monosulfide precipitation from aqueous Fe solutions at pH= 8 and ambient temperature[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67 : A51.
- Butler I B, Archer C, Vance D, *et al.* 2005. Fe isotope fractionation on FeS formation in ambient aqueous solution[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 236 : 430~442.
- Campbell P and Torgersen T. 1980. Maintenance of iron meromixis by iron redeposition in a rapidly flushed Monimolimnion[ J ]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 8 : 1 303~1 313.
- Davison W. 1985. Conceptual models for transport at a redox boundary [ A ]. Stumm W. *Chemical Processes in Lakes* [ C ]. Wiley Interscience, New York, NY, : 31~53.
- Davison W. 1993. Iron and manganese in lakes[ J ]. *Earth Science Reviews*, 34 : 119~163.
- Davison W and De Vitre R. 1992. Iron Particles in Freshwater[ M ]. *Environmental Particles*, 1 : 315~355.
- De Vitre R R, Buffle J, Perret D, *et al.* 1988. A study of iron and manganese transformations at the O<sub>2</sub>/S(- II) transition layer in a eutrophic lake ( Lake Bret, Switzerland ): A multimethod approach [ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 52 : 1 601~1 613.
- Fantle M S and DePaolo D J. 2004. Iron isotopic fractionation during continental weathering[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 228 : 547~562.
- Håkanson L and Peters R H. 1995. *Predictive Limnology Methods for Predictive Modelling*[ M ]. SPC Academic Publishing, Amsterdam, 464.
- Ingri J, Malinovsky D, Rodushkin I, *et al.* 2006. Iron isotope fractionation in river colloidal matter[ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 245 : 792~798.
- Ingri J, Widerlund A, Land M, *et al.* 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river ; the role of colloidal particles[ J ]. *Chemical Geology*, 166 : 23~45.
- Johnson C M and Beard B L. 1999. Correction of instrumentally produced mass fractionation during isotopic analysis of Fe by thermal ionization mass spectrometry[ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 193 : 87~99.
- Jones J G, Gardener S and Simon B M. 1983. Bacterial reduction of ferric iron in a stratified eutrophic lake[ J ]. *Journal of General Microbiology*, 129 : 131~139.
- Lyons T W and Severmann S. 2006. A critical look at iron paleoredox proxies : New insights from modern euxinic marine basins[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 : 5 698~5 722.
- Lyons T W, Werne J P, Hollander D J, *et al.* 2003. Contrasting sulfur geochemistry and Fe/Al and Mo/Al ratios across the last oxic-to-anoxic transition in the Cariaco Basin, Venezuela[ J ]. *Chemical Geology*, 195 : 131~157.
- Malinovsky D, Rodushkin I, Baxter D C, *et al.* 2004. Fe isotope fractionation during redox cycling of Fe in lake water[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68( 11 ): A360.
- Manuela A F, Andersson P S, Håleius U, *et al.* 2008. Iron isotope variations in Holocene sediments of the Gotland Deep, Baltic sea[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72 : 807~826.
- Maréchal C N, Tèlouk P and Albarède F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma source mass spectrometry[ J ]. *Chemical Geology*, 156 : 251~273.
- Obueke C O, Westlake D W S and Cook F D. 1981. Effect of nitrate on reduction of ferric iron by a bacterium isolated from crude oil[ J ]. *Canadian Journal of microbiology*, 27 : 692~697.
- Rouxel O, Fouquet Y and Ludden J N. 2004. Subsurface processes at the Lucky Strike hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge : Evidence from sulfur, selenium, and iron isotopes[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68 : 2 295~2 311.
- Schauble E A. 2004. Applying stable isotope fractionation theory to new systems[ J ]. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, 55 : 65~111.
- Schoenberg R and von Blanckenburg F. 2005. An assessment of the accuracy of stable Fe isotope ratio measurements on samples with organic and inorganic matrices by high-resolution multicollector ICP-MS[ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 242 : 257~272.
- Severmann S, Johnson C M and Beard B L. 2004. Fe and S isotope variation in cyanobacterial mats : modern analogues of ancient stromatolites[ J ]. *Eos Transactions, AGU 85*, V51A~0521.
- Severmann S, Johnson C M, Beard B L, *et al.* 2006a. The effect of early diagenesis on the Fe isotope compositions of porewaters and authigenic minerals in continental margin sediments[ J ]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70 : 2 006~2 022.
- Severmann S, Lyons T, Anbar A, *et al.* 2006b. The isotopic expression of iron shuttling in the euxinic Black Sea basin and implications for the rise of oxygen in the early atmosphere[ J ]. *GSA Abstracts with Programs*, 38 : 46~53.
- Sohlenius G, Emeis K C, Andrén E, *et al.* 2001. Development of anoxia during the Holocene freshbrackish water transition in the Baltic Sea[ J ]. *Marine Geology*, 177 : 221~242.
- Song Liuting, Wang Zhongliang, Liang Lili, *et al.* 2006. Primary studies on the pretreatment method of iron isotope analysis[ J ]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 25( Supp. ): 236~238

(in Chinese).

- Sorensen J. 1982. Reduction of ferric iron in anaerobic marine sediment and interaction with the reduction of nitrate and sulphate [ J ]. *Applied and environmental Microbiology*, 43 : 319~324.
- Staubwasser M, von Blanckenburg F and Schoenberg R. 2006. Iron isotopes in the early marine diagenetic cycle [ J ]. *Geology*, 34 : 629~632.
- Tang Suohan and Zhu Xiangkun. 2006b. Separation of some elements using AG MP-1 anion exchange resin [ J ]. *Geological Journal of China Universities*, 12(3) : 398~403 (in Chinese with English abstract).
- Tang Suohan, Zhu Xiangkun, Cai Junjun, *et al.* 2006a. Chromatographic separation of Cu, Fe and Zn using AG MP-1 anion exchange resin for isotope determination by MC-ICP-MS [ J ]. *Rock and Mineral Analysis*, 25(1) : 5~8 (in Chinese with English abstract).
- Wang Mingyi, Liang Xiaobing, Tae S A, *et al.* 2007. Spatial distribution of microbes and sulfate-reducing bacteria in deep aquatic environment of Aha lak [ J ]. *Chinese Journal of Ecology*, 26(1) : 1 898~1 900 (in Chinese).
- Weyer S and Schwieters J B. 2003. High precision Fe isotope measurements with high mass resolution MC-ICPMS [ J ]. *International Journal of Mass Spectrometry*, 226 : 355~368.
- Xiao Huayun, Liu Congqiang and Li Siliang. 2003. Geochemical characteristics of sulfur and nitrogen isotopic compositions in rains of Guiyang in summer [ J ]. *Geochimica*, 32(3) : 248~254 (in Chinese with English Abstract).
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002. Mass fractionation processes of transition metal isotopes [ J ]. *Earth and Planetary Science Letters*, 200 : 47~62.
- Zhu Xiangkun, Li Zhihong, Tang Suohan, *et al.*, 2008. High-precision measurements of Fe isotopes using MC-ICP-MS and Fe isotope compositions of geological reference materials [ J ]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4) : 263~272 (in Chinese with English abstract).
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000. Secular variation of Fe isotopes in North Atlantic deep water [ J ]. *Science*, 287 : 2 000~2 002.

#### 附中文参考文献

- 宋柳霆, 王中良, 梁莉莉, 等. 2006. 铁同位素测定化学前处理方法初步研究 [ J ]. *矿物岩石地球化学通报*, 25(增刊) : 236~238.
- 唐索寒, 朱祥坤. 2006b. AGMP-1 阴离子交换树脂元素分离方法研究 [ J ]. *高校地质学报*, 12(3) : 398~403.
- 唐索寒, 朱祥坤, 蔡俊军, 等. 2006a. 用于多接收等离子体质谱铜铁锌同位素测定的离子交换分离方法 [ J ]. *岩矿测试*, 25(1) : 5~8.
- 王明义, 梁小兵, Tae S A, 等. 2007. 阿哈湖深层水中微生物和硫酸盐还原菌数量及群落结构空间变化 [ J ]. *生态学杂志*, 26(11) : 1 898~1 900.
- 肖化云, 刘丛强, 李思亮. 2003. 贵阳地区夏季雨水硫和氮同位素地球化学特征 [ J ]. *地球化学*, 32(3) : 248~254.
- 朱祥坤, 李志红, 唐索寒, 等. 2008. 铁同位素的 MC-ICP-MS 测定方法与地质标准物质的铁同位素组成 [ J ]. *岩石矿物学杂志*, 27(4) : 263~272.