

## 贵阳市阿哈湖水库中铁、锰的形态分布

朱维晃<sup>1,2</sup>, 吴丰昌<sup>1\*</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)

**摘要:** 研究了贵阳市郊的阿哈湖水库中铁、锰的形态分布.结果表明,阿哈湖夏季水体剖面中存在一跃迁层(10m处),在跃迁层附近,Fe<sup>2+</sup>的含量出现峰值;DO含量大幅减小;活性锰和总锰的含量在跃迁层上方各剖面中相差不大,在跃迁层至剖面底部,它们的含量均增加,但总锰增长的速度更快,各剖面中活性锰的含量是总锰的10%左右.就氧化还原因素在铁、锰相互作用的过程来看,阿哈湖水体剖面可分为3个不同部分,表层到跃迁层处,由于受外界条件的影响,铁、锰相互作用程度很弱;在跃迁层至19m处,Fe<sup>2+</sup>含量相对跃迁层上方含量大为增加,Fe<sup>2+</sup>在锰的各形态转化中作用明显,活性锰含量随Fe<sup>2+</sup>含量快速增加而增加;在19m处到剖面底部25m处,活性锰的含量与19m处相差不大,达到最大值,并保持平衡,Fe<sup>2+</sup>的还原作用已不是锰的各种形态迁移转化过程中的主控因素.

**关键词:** 铁; 锰; 剖面分布; 跃迁层; 形态分析; 阿哈湖

**中图分类号:** X131.2      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-6923(2006)S0-0083-04

**The speciation and distribution of iron and manganese in the A-Ha Lake, Guiyang City.** ZHU Wei-huang<sup>1,2</sup>, WU Feng-chang<sup>1\*</sup> (1.State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry of Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2.Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China). *China Environmental Science*, 2006,26(Suppl.): 83~86

**Abstract:** The form distribution of the iron and manganese in the A-Ha Lake near the Guiyang City were studied. A chemocline(10m) existed in the lake water profile. In the vicinity of the chemocline, the ferrous concentration gave a sudden rise together with the opposite phenomenon happened to the concentration of oxygen. The concentrations of the active and total manganese showed no apparent difference in the upper chemocline. However, they both increased from the chemocline to the lake bottom, the concentration of the active manganese was 10 percent of the total manganese since the active manganese increased more gently. As far as the factors of the redox concerned in the process of the reciprocal reaction between the iron and manganese, the whole profile of the A-Ha Lake might be divided into three departments. From the surface layer to the chemocline, the reciprocal reaction was inert. The concentration of the active manganese rose sharply in the distinct reductive area from the chemocline to profile of 19m with rise of the ferrous concentration. The concentration of the active manganese reached to a plateau from 19m profile to the bottom profile, the reductive function of the ferrous ions might be no longer the main controlling factor during the process of transformation of the different form of the manganese.

**Key words:** iron; manganese; distribution in profile; speciation analysis; chemocline; A-Ha Lake

铁、锰均为氧化还原性敏感元素,其在水环境中的地球化学循环作用主要通过其自身的各种价态之间的转化以及与周围其他物质(微量重金属元素,营养盐,有机质)之间相互作用来实现的<sup>[1,2]</sup>.水体中Fe<sup>3+</sup>、Fe<sup>2+</sup>含量以及Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup>与水体环境的氧化还原程度密切相关,Fe<sup>3+</sup>易形成对其他重金属有强烈吸附的胶体水合物,因此铁可对其他重金属在水体中的循环迁移、赋存形态和

生物有效性等理化行为产生一定的影响<sup>[3]</sup>.在自然界中锰主要以Mn<sup>2+</sup>、Mn<sup>3+</sup>和Mn<sup>4+</sup>存在,Mn<sup>2+</sup>易溶于水,而Mn<sup>3+</sup>、Mn<sup>4+</sup>不稳定,易转化为以锰的各种有机络合物以及水合物形式存在<sup>[4,5]</sup>,在水体

收稿日期: 2005-04-21

基金项目: 国家杰出青年基金项目(40525011);国家青年基金项目(40403011);中国科学院创新团队国际合作伙伴计划项目

\* 责任作者,研究员, wufengchang@vip.gyig.ac.cn

环境中它们和  $Mn^{2+}$  均具有一定的化学活性<sup>[6,7]</sup>, 可参与一定的地球化学过程. 阿哈湖水库中铁、锰的地球化学行为已有较多研究<sup>[8-11]</sup>, 但大部分均侧重于总量的研究. 本研究侧重于阿哈湖水体中铁、锰形态的研究, 旨在为铁、锰的环境地球化学行为提供参考.

## 1 材料与方法

### 1.1 样品采集

阿哈湖位于贵阳市西南郊 8km, 是一底层滞水带季节性缺氧的中型人工湖, 为城市饮用水源. 湖水面积 3.4km<sup>2</sup>, 平均水深 13m, 丰水期最大水深 32m. 于 2004 年 7 月在远离大坝的湖心位置, 用下沉自动采样器分层采集水样, 共分 9 层, 将一定深度的水样采集好, 立即将部分水样置于事先加入 2mL 溶于乙醇体系的  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 3-(2-吡啶基)-5,6-二苯基-1,2,4-三嗪(PDT)的 100mL 棕色磨口瓶中, 密封供测  $Fe^{2+}$ . 剩余的水样分成 3 部分, 分别用来测定铁、锰总量, 活性锰含量, DO 含量.

### 1.2 测定方法

**1.2.1  $Fe^{2+}$ 含量的测定** 将不同剖面深度的水样 100mL 分别置于 125mL 分液漏斗中, 依次加入 5mL 醋酸/醋酸钠缓冲溶液, 1mL 溶于乙醇体系的  $3 \times 10^{-3}$  mol/L 四溴酚酞乙酯钾(TBPE), 稍振荡, 再加入 5mL 1,2-二氯乙烷, 振荡 3min 左右, 静止, 分层, 转移有机相, 离心, 并用脱脂棉除去上层的油-水微乳液, 以水作参比, 用 721B 型分光光度计在 610nm 处测有机相的吸光度.

**1.2.2 活性锰含量的测定** 将不同剖面深度的水样分别取 10mL 加入到 25mL 比色管中, 再依次加入醋酸/醋酸钠缓冲溶液 2.0mL,  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L 的氨三乙酸溶液 3mL,  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/L 的高碘酸钾溶液 5.0mL, 加非离子型微乳液原液(按质量比 Tween-20:正丁醇:正庚烷=1:1:1.05 配制含水量为 98%的微乳液)2.0mL, 用水稀释至约 20mL, 加入  $3.4 \times 10^{-4}$  mol/L 天竺牡丹紫溶液 2mL, 用水稀释至 24mL, 迅速充分摇匀开始计时, 于 70℃水浴中反应 14min 后, 取出比色管, 各加入 1mol/L 的 KSCN

溶液(反应抑制剂)1mL, 摇匀, 用流水冷却至室温. 以水作参比, 在 580nm 处测定非催化体系和催化体系溶液的吸光度  $A_0$  和  $A$ , 计算  $lgA_0 - lgA$  的数值.

**1.2.3 铁、锰总量的测定** 野外样品采样后, 向水样中滴加超纯硝酸, 使 pH 值为 2 左右, 水样带回实验室, 用 0.45 $\mu$ m 醋酸纤维滤膜过滤水样, 石墨炉原子吸收仪直接测定铁、锰总量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 水体中铁的含量及形态分布

由图 1 可见, 除 10m 处外, 总体变化趋势为随水体深度的增加,  $Fe^{2+}$  和总铁的含量均增加, 在剖面最底部,  $Fe^{2+}$  的含量增加到最大值 ( $9.96 \times 10^{-3}$  mg/L); 总铁含量在 19m 处达到最大值 (0.086mg/L), 此峰值一直到剖面最底部 (25m 处) 基本保持不变. 剖面最上面的 3 个采样点 (1, 4, 7m 处),  $Fe^{2+}$  含量均低于检出限, 可见相对于其他深度的剖面, 水表层至 7m 处处在一种明显的氧化环境下.

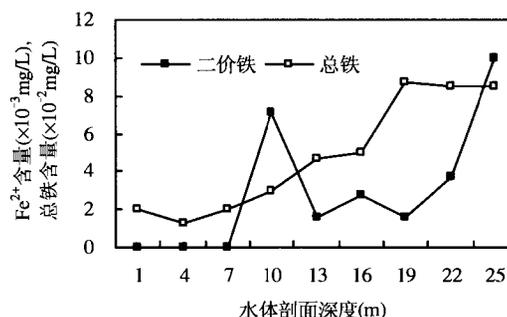


图 1 水体中总铁及  $Fe^{2+}$  的含量分布

Fig.1 The distribution of the concentration of the total iron and bivalence iron in the water profile

由图 2 可见, 在 10m 处, 水体中 DO 由上层的 8mg/L 左右降至 3.14mg/L,  $Fe^{2+}$  含量也快速增加至  $7.16 \times 10^{-3}$  mg/L, 此处可视为水体剖面中的“跃迁层”. 在跃迁层处,  $Fe^{2+}$  含量的突然增高和 DO 含量的大幅度降低, 表明表层至跃迁层处在一种明显的氧化环境体系中. 相对于其他剖面位置来说, 在跃迁层附近处, 水体环境中各种理化条件都会出现一定程度的正或负的“跃迁”, 不同形态

的金属之间以及金属和其他环境媒介物质的地球化学作用也变得十分活跃<sup>[12]</sup>。

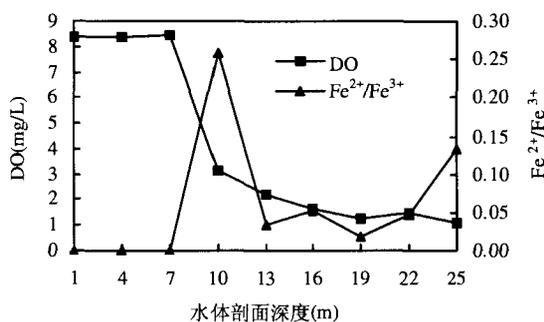


图2 DO和Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>在剖面中的变化

Fig.2 The distribution of the dissolve oxygen and Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> in the water profile

阿哈湖汇水区域内分布有中小煤窑 200 余个,20 世纪 90 年代起煤矿废水以及煤矸石堆淋滤液汇入,使湖水的阴离子以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为主体,其 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>含量高达 250~300mg/L,这在喀斯特地区湖泊中是很少见的<sup>[10]</sup>。在跃迁层 10m 以下各剖面 DO 逐渐减小,均为 1~2mg/L,处在明显的还原环境体系下,Fe<sup>2+</sup>含量并没有出现现象在跃迁层附近随 DO 减小而快速增加的趋势,这主要是剖面下层处于 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>优势还原作用带内<sup>[8]</sup>,SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>还原过程中产生大量 HS<sup>-</sup>,HS<sup>-</sup>与 Fe<sup>2+</sup>结合生成不溶于水的 FeS,从而抑制了还原体系下 Fe<sup>2+</sup>的生成,抑制了其在跃迁层下方的各水体剖面中的释放强度。

在自然水体中,铁的不同形态的存在方式主要受外界环境因素控制,如 pH 值,氧化还原条件,有机、无机物的络合作用等。除 Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup>在跃迁层处达最大值 25.7%以及剖面最低部为 13.25%外,其他剖面的比值均小于 10%。由于跃迁层的存在以及剖面的表层处在一种明显的氧化环境下,水体剖面中 Fe<sup>2+</sup>的含量变化较为剧烈,与总铁含量的相关性显得较弱(R<sup>2</sup>=0.279),相对于 Fe<sup>3+</sup>,Fe<sup>2+</sup>更易参与各种生物地球化学循环,并且对外界的氧化还原条件变化更为敏感,其程度已超过总铁含量对 Fe<sup>2+</sup>含量的制约作用。

## 2.2 水体中锰的含量及形态分布

由图 3 可见,总锰含量为 0.5×10<sup>-3</sup>~0.35mg/L,锰各形态的含量均在跃迁层附近发生明显的变化,跃迁层上方各剖面中总锰含量较低(<1×10<sup>-3</sup>mg/L),在跃迁层处增加到 0.016mg/L,10m 以下随着剖面深度的增加,总锰含量快速增加,底层含量达 0.35mg/L。说明沉积物的释放对其含量有很直接的制约作用,这与铁明显不同<sup>[10]</sup>。活性锰含量在 10m 以上各剖面中基本相同。在 10m 跃迁层下方,活性锰含量也显著增加,但增加的程度比总锰小得多。以跃迁层处(活性锰/总锰=36%)为转折点,在 13~25m 各剖面中活性锰/总锰的值相对于 10m 上方已迅速降低,均在 10%左右,表明有锰参与的各种地球化学过程的程度相对于跃迁层上方大为减弱。

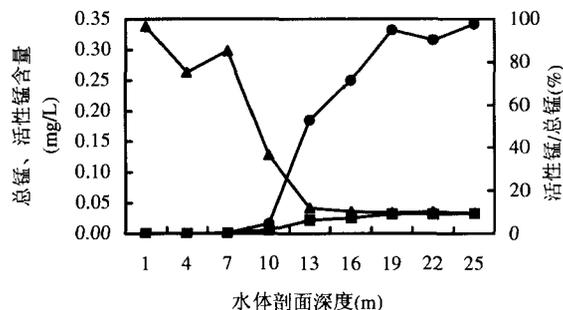


图3 水体中锰的各形态含量及活性锰/总锰的剖面分布  
Fig.3 The distribution of the different species of manganese and the ratio of active manganese to total manganese in the water profile

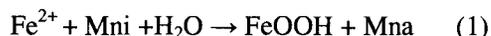
—●— 总锰 —■— 活性锰 —▲— 活性锰/总锰

活性锰含量和总锰含量之间有明显的线性关系( $y = 10.422x - 0.0163, R^2 = 0.9867$ ),活性锰含量随总锰含量的增加而增加,说明相对于其他环境因素,总锰对活性锰含量的制约作用占主导地位,与 Fe<sup>2+</sup>明显不同,这是由铁、锰在湖泊微量元素地球化学循环过程所表现出来的理化行为的差异性所决定的,本试验中,在剖面 7m 处至跃迁层附近,活性锰显著增加,但和 Fe<sup>2+</sup>相比,增加的程度要缓和得多。在跃迁层下方至 19m 处,DO 含量降低程度变缓,活性锰增加的程度反而变得明显,这一方面表明锰对水体氧化还原条件的变化敏

感性程度低而导致存在一定的滞后期,另一种因素如前所述,从跃迁层下方各剖面开始,总锰含量快速增加,而总锰对活性锰分布有明显制约作用,活性锰含量也随之上升。

### 2.3 水体中铁、锰的相互作用

总锰(Mnt)与活性锰(Mna)之间的差值记为非活性锰含量(Mni),随着水体剖面位置和理化条件的改变,活性锰在总锰中所占的比例随之变化,表明受周围环境体系(氧化还原条件,酸碱度,络合剂等)的影响,活性锰和非活性锰不同形态之间是相互转化的。自然水体中铁、锰之间主要的氧化还原作用可以表示为<sup>[13]</sup>:



在 1~7m 剖面范围内,由于水体环境处于氧化条件下,反应(1)并不明显,各剖面中活性锰的含量很低,7~19m 处,水体中 DO 减小,Fe<sup>2+</sup>含量上升,体系处于一种明显的还原条件下,活性锰与非活性锰之间的转化作用通过反应(1)得到加强,19~25m 处,尽管体系仍处于明显的还原条件下,但是各剖面中活性锰的含量变化不大,这是由于 25m 处以下存在沉积物-水界面,微量元素在沉积物-水界面中循环、迁移的行为可能是动力学和热力学的共同作用的结果,在此区域内铁、锰表现出不同的释放通量,据陈振楼等<sup>[8]</sup>报道分别为 0.02,1.26mg/(cm<sup>2</sup>/a)。所以在 19~25m 各剖面处,Fe<sup>2+</sup>的还原作用已不是锰的各种形态转移过程中的主要控制因素,活性锰的含量基本稳定。

## 3 结论

3.1 阿哈湖水体夏季在剖面中存在一个跃迁层。在跃迁层处,Fe<sup>2+</sup>的含量出现峰值,DO 含量大幅减小。

3.2 总锰含量变化范围为 0.5×10<sup>-3</sup>~0.35mg/L,在跃迁层处,总锰含量明显升高。活性锰含量在跃迁层上方各剖面中含量与总锰相差不大,但在跃迁层下方,约是总锰含量的 10%左右。

3.3 阿哈湖水体剖面可分为 3 个不同部分,表层到跃迁层(10m)处,由于受外界条件的影响,铁、锰相互作用程度很弱;在跃迁层至 19m 处,Fe<sup>2+</sup>含量

相对跃迁层上方含量大为增加,Fe<sup>2+</sup>在锰的各形态转化中作用明显,活性锰含量随 Fe<sup>2+</sup>含量快速增加而增加;在 19m 处到剖面底部 25m 处,活性锰的含量与 19m 处相差不大,达到最大值,并保持平衡,Fe<sup>2+</sup>的还原作用已不是锰的各种形态迁移转化过程中的主要控制因素。

### 参考文献:

- [1] Martical Taillefert, Charles-Philippe Lienemann. Speciation, reactivity, and cycling of Fe and Pb in a meromictic lake [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2000,64(2):169-183.
- [2] Lienemann C P, Taillefert M, Perret D, *et al.* Association of cobalt and manganese in aquatic systems:chemical and microscopic evidence [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 1997,61(7):1437-1446.
- [3] Yeala S, Yigal E, Assaf S. The biogeochemistry cycle of iron and associated elements in lake kinneret [J]. *Geochimica et Cosmochimica*, 2004,68(7):1439-1451.
- [4] Neretin L N, Pohl C, Jost G, *et al.* Manganese cycling in the Gotland Deep, Baltic Sea [J]. *Marine Chemistry*, 2003,82(3-4): 125-143.
- [5] Stone A T, Morgan J J. Reduction and dissolution of manganese (III) and manganese(IV) oxides by organics: 2. Survey of the reactivity of organics [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 1984,18(8): 617-624.
- [6] Ouddane B, Martin E, Boughriet A. Speciation of dissolved and particulate manganese in the seine river estuary [J]. *Mar. Chem.*, 1997,58(13):189-201.
- [7] Ouddane B, Skiker M, Fischer J C. Distribution of iron and manganese in the Seine river estuary: approach with experimental laboratory mixing [J]. *J. Environ. Monit.*, 1999,1(5):489-496.
- [8] 陈振楼,普勇,黄荣贵,等.阿哈湖沉积物-水界面Fe, Mn的季节性释放特征 [J]. *科学通报*,1996,41(7):629-632.
- [9] 汪福顺,刘丛强,梁小兵,等.贵州阿哈湖沉积物-水界面微生物活动及其对微量元素再迁移富集的影响 [J]. *科学通报*,2003,48(19):2073-2078.
- [10] 万国江,胡其乐,曹龙,等.资源开发-环境灾害-地球化学—以贵州阿哈湖铁、锰污染为例 [J]. *地学前缘*,2001,8(2):353-358.
- [11] 徐毓荣,徐钟际,向申.季节性缺氧水库铁、锰垂直分布规律及优化分层采水研究 [J]. *环境科学学报*,1999,19(2):147-152.
- [12] Oguz T, Murray J W, Callahan A. Modeling redox cycling across the suboxic-anoxic interface zone in the Black Sea [J]. *Deep-Sea Research I*, 2001,48(3):761-787.
- [13] Burdige D J, Dhakar S P, Neelson K H. Effects of manganese oxide mineralogy on microbial and chemical manganese reduction [J]. *Geomicrobiology Journal*, 1992,10(1):27-48.

作者简介:朱维晃(1977-),男,安徽庐江人,中国科学院地球化学研究所博士研究生,研究方向为水环境形态分析.发表论文 10 余篇。