

三江平原河水中铁的形态研究

潘晓峰^{1,2}, 阎百兴^{1*}, 王莉霞¹

(1. 中国科学院东北地理与农业生态研究所湿地生态与环境重点实验室, 长春 130012; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:采集三江平原河流(主要河流和沼泽性河流)水体,利用切向超滤和玻璃纤维滤膜技术分离铁的形态,研究了三江平原河水中铁的含量、形态和潜在络合竞争能力,以揭示湿地开垦对铁形态和输出通量的影响.结果表明,含有丰富有机质的典型沼泽性河流中可溶铁和酸性不稳定铁平均含量高达1.16和0.81 mg·L⁻¹,是主要河流铁的重要补给来源,主要输送络合态铁(占可溶铁70.9%)和离子态铁(占可溶铁9.3%).河流中可溶态铁均以低分子量铁为主要迁移形态,在主要河流中低分子量铁占可溶态铁的68.7%,含量为0.13 mg·L⁻¹,在典型沼泽性河流中占可溶态铁的82.2%,含量为0.88 mg·L⁻¹;典型性河流中Fe³⁺含量是主要河流的3.1倍,Fe²⁺含量相差不大.通过菲咯啉的配位竞争实验发现,络合态和胶体态铁中也存在Fe(II)的结合形态;在典型沼泽性河流中,络合态铁具有更高的潜在络合竞争能力,更容易形成稳定不解的络合态铁.因此,三江平原湿地开垦导致沼泽性河流铁输出的减少,稳定络合态铁输出的减少直接影响铁的迁移距离,对近海铁的输送产生巨大影响.

关键词:铁;形态和含量;河流;切向超滤;络合竞争;三江平原

中图分类号:X522 文献标识码:A 文章编号:0250-3301(2010)09-2042-06

Research on Iron in Marshy Rivers of the Sanjiang Plain

PAN Xiao-feng^{1,2}, YAN Bai-xing¹, WANG Li-xia¹

(1. Key Laboratory of Wetland Ecology and Environment, Northeast Institute of Geography and Agroecology, Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130012, China; 2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: River waters (including the main river and marshy river) were sampled to study the iron concentration, species and complexed competitive ability in the Sanjiang Plain in order to reveal the influence of wetland reclamation on the iron species and output flux. The cross-flow filtration technique was employed to separate iron species according to size fraction. The result showed that the typical marshy river which is rich in organic matters became an important iron source for atypical marshy river. In the typical marshy river, the concentration of total dissolved and acid-labile iron reached to 1.16 and 0.81 mg·L⁻¹, respectively. Complexed (accounting 70.9% of total dissolved iron) and ion iron (accounting 9.3% of total dissolved iron) were the primary species in dissolved iron. Therefore, iron transported primarily as low-molecular-weight iron forms in river waters in the Sanjiang Plain. The low-molecular-weight iron accounted for 68.7% and 82.2% of total dissolved iron and low-molecular-weight iron concentrations reached to 0.13 and 0.88 mg·L⁻¹ in the main and typical marshy river, respectively. The ferric iron concentration in the typical marshy river was 3.1 times higher than that in the atypical marshy river. Little difference of ferrous iron contents between the typical and atypical marshy river was observed. Fe(II) was found in complexed and colloidal iron through ligand competitive experiment. In the typical marshy river, complexed iron had a higher ligand competitive ability, which could form more stable complexed iron. The decline of the stable complexed iron output flux due to reclamation of the Sanjiang wetland would greatly influence the distance of iron transportation, especially iron output to the coastal waters.

Key words: iron; species and concentration; river; cross-flow filtration; complexed competition; Sanjiang Plain

对铁的形态及生物地球化学作用的研究是环境科学领域重要研究方向之一^[1,2].铁作为地壳含量仅次于铝的金属元素是海洋生物重要的营养元素,也是海洋浮游植物生长的限制元素^[3~5],大量的现场铁加富(*in-situ* iron enrichment)试验表明,海洋中铁的增加可以促进浮游植物的生长,减少大气中CO₂的含量,缓解温室效应.河流中铁的输送是海洋铁的重要补给源^[6,7],据统计全球范围内由河流输送到海洋的铁达0.19×10¹¹ kg·a⁻¹^[8].黑龙江及其支流乌苏里江、松花江是北太平洋西北部鄂霍茨克

海(Okhotsk)铁的重要来源,黑龙江(抚远断面)每年输出的可溶铁约0.5×10⁸ kg^[9].三江平原广泛分布的沼泽湿地及流经沼泽湿地的沼泽性河流,极大地提高了铁的输出通量^[10].然而三江平原大规模的湿地开垦和水田的集约化发展,不但影响铁在土壤中的存在形态,而且农田排水使河流系统中铁的含量

收稿日期:2009-11-02;修订日期:2009-12-16

基金项目:中国科学院知识创新工程项目(KZCX2-YW-Q06-03)

作者简介:潘晓峰(1981~),男,博士研究生,主要研究方向为环境污染与防治, E-mail: panxiaof@yahoo.cn

* 通讯联系人, E-mail: yanbx@neigae.ac.cn

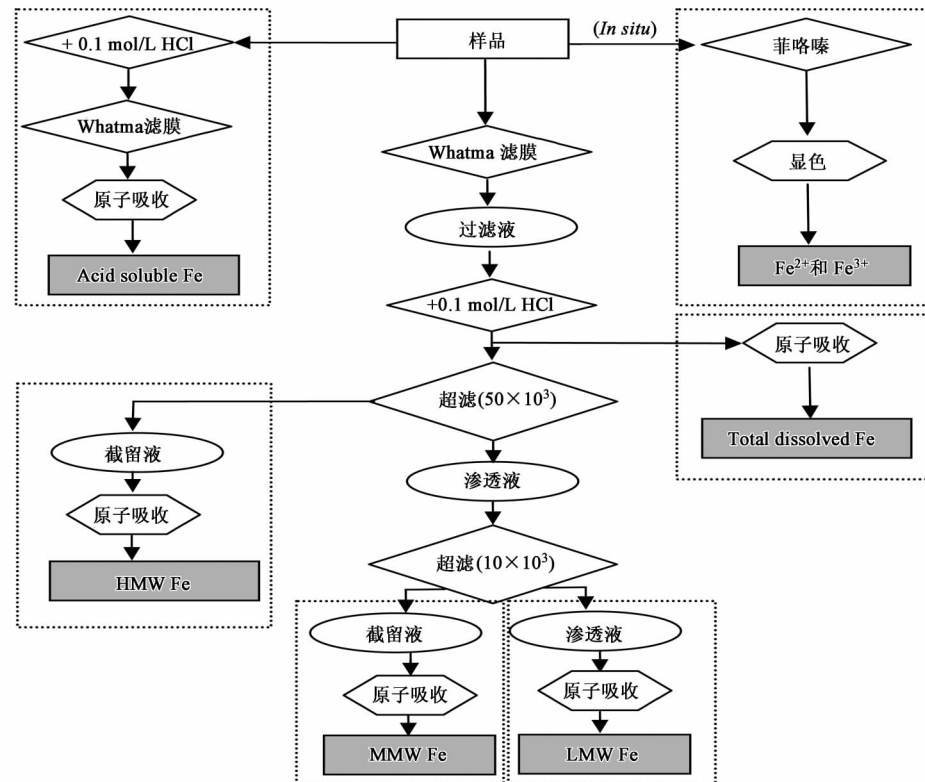


图2 水体中铁分离流程

Fig.2 Flow diagram of water samples treatment of iron

平均含量分别约为 0.76 和 $0.59 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 离子态铁主要以三价铁离子形态存在于河流水体中, 其中 Fe^{3+} 平均含量达 $0.39 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, Fe^{2+} 平均含量 $0.09 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (表 2). 与主要河流相比, 典型沼泽性河流表现出较高的铁含量水平, 可溶态铁平均含量是主要河流的 3.5 倍, 高达 $1.16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 酸性不稳定铁含量是主要河流的 2.2 倍, 平均含量约为 $0.81 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Fe^{3+} 含量是主要河流的 3.1 倍, 平均含量约为 $0.56 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; Fe^{2+} 含量相差不大, 分别为 0.11 和 $0.06 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. 河水中各形态铁含量的季节性波动幅度较大, 可溶态铁最大跌幅在非典型沼泽河流

达 $1.18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 在典型沼泽性河流达 $2.92 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 酸性不稳定铁最大跌幅分别达 1.74 和 $3.27 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

与国内外其它河流中可溶性铁的含量相比^[12], 黑龙江与松花江水中可溶态铁含量偏高. 一方面与流域内铁的地球化学背景较高有关, 如在三江平原, 完达山区主要由基性、超基性和中性岩石组成, 含铁量在 $5\% \sim 9\%$; 平原区覆盖着较厚的黏性土壤, 土壤含铁量在 $6\% \sim 10\%$ ^[18], 明显高于地壳中铁的丰度 (5%).

河流年内可溶态铁浓度波动幅度较大, 峰值以

表 2 三江平原河流中铁浓度分布/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Table 2 Distribution of iron content in river waters in Sanjiang Plain/ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

类型	项目	主要河流			典型沼泽性河流		
		黑龙江 ($n=20$)	乌苏里江 ($n=10$)	松花江 ($n=18$)	鸭绿河 ($n=8$)	挠力河 ($n=6$)	别拉洪河 ($n=11$)
Fe^{2+}	Mean	0.07	0.05	0.08	0.10	0.10	0.13
	Range	0.01 ~ 0.20	0.02 ~ 0.13	0.01 ~ 0.15	0.04 ~ 0.20	0.04 ~ 0.25	0.06 ~ 0.44
Fe^{3+}	Mean	0.18	0.12	0.24	0.96	0.25	0.48
	Range	0.02 ~ 0.5	0.04 ~ 0.18	0.04 ~ 1.36	0.36 ~ 1.49	0.12 ~ 0.44	0.02 ~ 1.34
可溶态铁	Mean	0.36	0.39	0.24	1.58	0.58	1.32
	Range	0.02 ~ 1.08	0.13 ~ 0.98	0.05 ~ 1.20	0.54 ~ 3.13	0.21 ~ 1.04	0.62 ~ 2.85
酸性不稳定铁	Mean	0.35	0.31	0.47	1.11	0.29	1.03
	Range	0.01 ~ 1.75	0.03 ~ 1.69	0.02 ~ 1.57	0.02 ~ 3.29	0.15 ~ 0.56	0.11 ~ 2.87

平水期居多,春汛和夏汛期较低.三江平原汛期降雨量较大,年均降雨量达 600 mm,多集中在 7~9 月.经过雨水取样测试发现,雨水中可溶态铁浓度很低,浓度仅 $0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,离子态铁浓度 $< 0.001 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,由此可推断大量的降雨会对河流中铁的浓度起到一定的稀释作用.此外,汛期河流流速和径流量大,河流湍流加剧,对水化学环境会产生一定影响,河水的 Eh 值升高,可促进水中 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化,生成粒径较大的络合物或悬浮物而易于沉淀,导致可溶态铁的减少.另一方面水田渠系排水(集中在 5 月初和 8 月末)导致农田里的各种元素进入河流,排水中可溶态铁浓度在 $0.27 \sim 0.68 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,对河流铁进行补给.大量氮磷元素也随之进入河流,河流水体中 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 与 N 的硝化和反硝化过程存在耦合关系^[19,20],而且这是一个微生物参与下的过程,对河流中铁含量与形态产生影响,需要进一步研究.

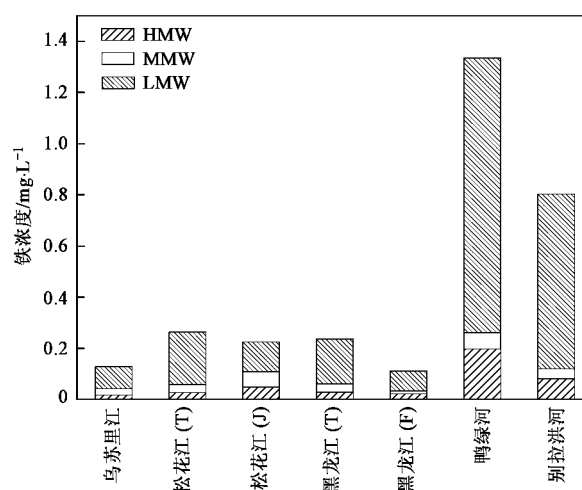
2.2 三江平原河流中铁形态的分布

三江平原河流水体中可溶态铁主要以低分子量铁(离子态和络合态)形态存在,在主要河流中低分子量铁平均含量达 $0.13 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,占可溶态铁的 68.7%,在典型沼泽性河流中达 $0.88 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,占可溶态铁的 82.2%(图 3).低分子量铁中络合态铁占有一定比重,在主要河流中约占 25.3%,在典型沼泽性河流中约占 42.0%.可溶性胶体态铁(HMW 与 MMW 之和)含量较低,在非典型和典型沼泽性河流中分别为 0.03 和 $0.10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,其中在典型沼泽性河流中高分子胶体态铁占总胶体态铁的 73.2%,成为胶体态铁的主要存在形态,在主要河流中高、中分子量铁差异不显著.

在典型沼泽性河流中,可溶态铁含量较高,主要是由于河流中含有丰富有机质的原因.研究表明,河水中的胡敏酸(humic acids)可以与 Fe^{3+} 发生络合反应,增加其溶解性,使水体中络合态铁含量增加^[21],所以沼泽性河流铁浓度偏高与河流富含大量的 DOM($4 \sim 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)有关.本研究发现,可溶态铁与 DOC 的相关性并不显著,因为铁对有机配位体官能团有较高的选择性和亲和性,只有特定的官能团才能与铁结合形成络合物,而传统测试项目 DOC 只能反映水体有机质总量,并不能分析与铁结合的有机质的量,导致可溶态铁与 DOC 含量间相关性不显著.

弱酸性的沼泽性河流水环境(pH 变化于 6.58~6.81)有利于离子态铁的存在,有研究表明^[22],在

pH=6.5 附近,水中 Fe^{2+} 占主导地位,随 pH 升高, Fe^{2+} 含量逐渐降低, Fe^{3+} 含量逐渐升高;pH 值在 6.5~7.5 时即发生 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 的转化. Fe-pH 关系的模拟实验结果也表明了随 pH 的增大,水中 Fe^{2+} 的含量减少.因此在典型沼泽性河流中 Fe^{3+} 含量要高于主要河流.



T. 同江断面;J. 佳木斯断面;F. 抚远断面;下同

图3 不同河流中铁形态的分布

Fig. 3 Distribution of iron species in different river waters

2.3 三江平原不同河流水体中铁的潜在络合竞争

在主要河流中 Fe^{2+} 在 3 min 和 30 h 平均显色浓度为 0.07 和 $0.17 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{3+} 平均显色浓度为 0.18 和 $0.47 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在典型沼泽性河流中 Fe^{2+} 在 3 min 和 30 h 平均显色浓度为 0.11 和 $0.33 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, Fe^{3+} 平均显色浓度为 0.56 和 $1.37 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (图 4). 30 h 后显色剂(Ferrozine)对 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的络合程度在典型沼泽性河流中要比主要河流络合程度要高.

菲咯嗪分光光度法测定离子态铁浓度,其机制是与水体中 Fe^{2+} 在一定 M 条件下形成紫色络合物,在 520 nm 有最大吸收峰.由于络合物存在着稳定常数,稳定常数大的配位体将会置换出稳定常数小的配位体,形成更加稳定的络合物,在添加显色剂菲咯嗪后,菲咯嗪与水体中的离子态铁结合形成络合物,同时把稳定常数小的配位体置换出来,形成新的菲咯嗪- Fe^{2+} 络合物^[23].因此显色后时间上的差异导致了浓度上的不同,同时也揭示出不同水体中络合态铁的含量水平和稳定程度.

三江平原所有河流中 30 h 后 Fe^{2+} 含量是原来的 2.4~3 倍, Fe^{3+} 含量是原来的 2.4~2.6 倍, 30 h

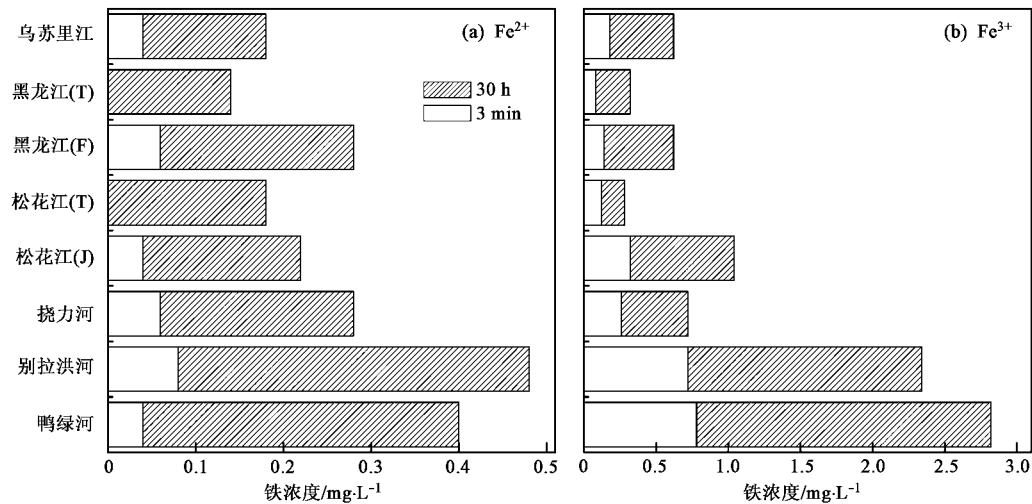


图 4 不同显色时间河流中离子态铁浓度的变化

Fig.4 Comparison of free iron concentrations at different coloring time in river waters

后 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 含量的显著增加说明菲咯嗪有能力把铁从弱配位体中置换出来而形成新的络合物,同时也说明 $\text{Fe}(\text{II})$ 和 $\text{Fe}(\text{III})$ 均有一部分以络合或胶体形态存在.而海洋中络合态铁 99% 以 $\text{Fe}(\text{III})$ 的形态存在^[24],与河流相比有很大的区别,可以说络合态铁的存在形态与种类与水环境因素和有机质种类有很大关联.显色剂菲咯嗪置换程度的不同反映出典型沼泽性河流和主要河流络合竞争程度的不同,从铁含量的变化来看,典型沼泽性河流具有更高的潜在络合竞争能力,如果有稳定系数更高的有机配位体进入河流水体,会导致络合态铁更稳定而不易解,从而降低铁的生物可利用性.

3 结论

(1) 典型沼泽性河流因其发源或流经沼泽湿地,河流水体中含有较高有机质,使可溶态铁和酸性不稳定铁含量相对较高,因此沼泽河流是主要河流铁补给的重要来源,而三江平原湿地的大规模开垦,将会极大降低有机络合态铁的输出.

(2) 两类河流水体中因其水环境的差异表现出铁形态的差异,低分子量铁是铁的主要迁移形态,在典型沼泽性河流中络合态铁占低分子量铁较大比重,在主要河流中离子态铁占低分子量铁较大比重;胶体态铁含量偏低,但主要以高分子胶体态铁形态存在.因此,典型沼泽性河流向主要河流输送络合态铁和离子态铁.

(3) 通过显色剂菲咯嗪络合竞争发现,络合态和胶体态铁中也存在 $\text{Fe}(\text{II})$ 的结合形态;在沼泽性

河流中,络合态铁具有更高的潜在络合竞争能力,天然或人为强配位体的进入,可能会和铁更容易结合成不易解的络合态铁.

参考文献:

- [1] Davison W, De Vitre R. Iron particles in freshwater [J]. *Environmental Particles*, 1992, **1**(1): 315-355.
- [2] Warren L A, Haack E A. Biogeochemical controls on metal behavior in freshwater environments [J]. *Earth Science*, 2001, **54**:261-320.
- [3] Martin J H, Coale K H, Johnson K S, *et al.* Testing the iron hypothesis in ecosystems of the equatorial Pacific Ocean [J]. *Nature*, 1994, **371**:123-129.
- [4] Martin J H, Fitzwater S E, Gordon R M, *et al.* Iron, primary production and carbon-nitrogen flux studies during JGOFS North Atlantic bloom experiment [J]. *Deep Sea Res II*, 1993, **40**: 115-134.
- [5] Martin J H. Iron as a limiting factor, in *Primary Productivity and Biogeochemical Cycles in the Sea* [A]. In: Falkowski P G, Woodhead, (eds). *Primary productivity and biochemical cycle in the sea* [C]. New York: Plenum Press, 1992. 123-137.
- [6] 张经. 中国主要河口的生物地球化学研究 [M]. 北京: 海洋出版社, 1996. 33-35.
- [7] 秦延文, 张曼平, 周革非. 海洋中铁的来源、形态和对初级生产力的限制作用 [J]. *黄渤海海洋*, 1998, **16**(3): 67-74.
- [8] 廖自基. 微量元素的环境化学及生物效应 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992. 163-182.
- [9] Yan B X, Zhang B, Pan X F, *et al.* Effect of LUCC on concentration of iron in aquatic systems and flux of various forms iron in main river in the Sanjing Plain [R]. Report on Amur-Okhostsk project, 2008, **5**: 59-71.
- [10] 潘月鹏, 阎百兴. 三江平原湿地开垦对地表水中可溶性铁分布特征的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2007, **26**(3): 899-903.

- [11] 潘月鹏, 阎百兴, 路永正, 等. 不同利用类型土壤剖面溶解性铁的含量与迁移特征[J]. 土壤通报, 2007, **38**(6): 1234-1236.
- [12] 潘月鹏, 阎百兴, 路永正, 等. 三江平原水环境中可溶性铁的分布特征研究[J]. 地理科学, 2007, **27**(6): 820-824.
- [13] 潘月鹏, 阎百兴, 张柏, 等. 三江平原湿地开垦前后土壤溶液中 Fe^{2+} 的分布特征[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(4): 1582-1585.
- [14] 邹元春, 吕宪国, 姜明. 不同开垦年限湿地土壤铁变化特征研究[J]. 环境科学, 2008, **29**(3): 814-818.
- [15] 邹元春, 吕宪国, 姜明, 等. 三江平原多级沟渠系统沉积物中铁的分布特征[J]. 环境科学, 2009, **30**(3): 889-893.
- [16] Stookey L L. Ferrozine-a new spectrophotometric reagent for iron [J]. Anal Chem, 1970, **42**:779-781.
- [17] 王洁青, 陈文阁, 张金锐. 地下水中亚铁含量的现场快速测定方法[J]. 化学世界, 1997, **10**:546-547.
- [18] Taylor S R. Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table [J]. Geochim Cosmochim Acta, 1964, **28**: 1273-1285.
- [19] Straub K L, Benz M, Schink B. Iron metabolism in anoxic environments at near neutral pH [J]. FEMS Microbiol Ecol, 2001, **34**(3): 181-186.
- [20] Schnell R S. Nitrate-dependent iron(II) oxidation in paddy soil [J]. Environ Microbiol, 2001, **3**:100-109.
- [21] Nagao S. Transport of biogeochemical materials from the Amur river to the sea of Okhotsk [R]. Japan: Report on Amur-Okhotsk Project, 2005. 67-69.
- [22] 张建立, 李东艳, 贾国东. 大庆齐家水源地 Fe 存在形式的研究[J]. 水文地质工程地质, 1999, **26**(3):43-45.
- [23] Rose A L, Waite T D. Kinetics of iron complexation by dissolved natural organic matter in coastal waters [J]. Marine Chemistry, 2003, **84**:85-103.
- [24] Eden L R. Complexation of iron(III) by natural organic ligands in the Central North Pacific and the Equatorial Pacific: a re-evaluation of oceanic iron chemistry [D]. USA: University of California, 1995.