

喀斯特高原湖泊生物地球化学过程中 的锌同位素特征

梁莉莉^{1,2,3}, 刘丛强¹, 王中良¹, 朱祥坤³, 宋柳霆^{1,2}, 李 津³

(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 国土资源部同位素重点实验室, 北京 100037)

摘要: 采用多接收电感耦合等离子体质谱仪(MC-ICP-MS)对喀斯特高原湖泊红枫湖、阿哈湖水体及其主要支流水体悬浮物和一些生物样品中的锌同位素进行了测定, 测试精度小于 0.11‰(2SD)。结果显示, 红枫湖水体与其主要支流水体悬浮物中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围分别为 $-0.29\text{‰} \sim 0.26\text{‰}$ 和 $-0.04\text{‰} \sim 0.48\text{‰}$, 阿哈湖水体与其主要支流水体悬浮物中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围分别为 $-0.18\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$ 和 $-0.17\text{‰} \sim 0.46\text{‰}$, 均表现出支流中的锌同位素组成较重的特点。两湖生物样品中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围较大, 为 $-0.35\text{‰} \sim 0.57\text{‰}$, 说明湖泊生态系统中各端员的锌同位素组成存在一定差异。根据同位素组成分析, 湖泊主要入湖河流及所携带的陆源物质是阿哈湖水体中锌的主要来源, 锌同位素是一种较好的物源示踪工具。红枫湖夏季 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与 Chla(叶绿素)呈显著的正相关($R=0.97$), 主要是藻类对锌的有机吸附和吸收过程导致锌同位素组成发生变化。此外, 湖泊水体悬浮物中的锌同位素组成均在夏季较轻, 表明大气的干湿沉降可能是一个较负的锌同位素源。水体悬浮物中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围小于生物样品中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围, 说明由于生物作用过程导致的锌同位素分馏大于非生物过程。

关键词: 锌同位素; 悬浮物; 生物样品; 示踪

中图分类号: P597⁺. 2; X142

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2008)04-0326-09

Zinc isotope characteristics in the biogeochemical process of karst plateau lakes

LIANG Li-li^{1,2,3}, LIU Cong-qiang¹, WANG Zhong-liang¹, ZHU Xiang-kun³, SONG Liu-ting^{1,2} and LI Jin³

(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. Key Laboratory of Isotopic Geology, MLR; Institute of Geology, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract: The Zn isotopic compositions of SPM (suspended particulate materials) and biological samples from the Hongfeng Lake and the Aha Lake as well as their main branches were analyzed with multiple collector inductively coupled plasma-mass spectrometry. The results show that the variations in Zn isotopic composition of SPM in the Aha Lake and in its main branches are $-0.18\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$ and $-0.17\text{‰} \sim 0.46\text{‰}$ respectively, while the variations in the Hongfeng Lake and in its main branches are $-0.29\text{‰} \sim 0.26\text{‰}$ and $-0.04\text{‰} \sim 0.48\text{‰}$ respectively, indicating that the heavy zinc isotopes are enriched in the SPM in their branches. The zinc isotope compositions in biological material show a larger variation from -0.35‰ to 0.57‰ , suggesting that different materials from the lacustrine ecosystem have their respective unique isotopic signatures. It is shown that the zinc isotope composition in the Aha Lake is mainly controlled by the water inputs from the catchment, and hence the zinc isotope composition can be used as a good tracer of source materials. It is also found that $\delta^{66}\text{Zn}$ variation versus chlorophyll contents shows positive correlation ($R=0.97$) in the Hongfeng Lake in summer, which can be probably ascribed to the process of adsorption or absorption of zinc onto algae. In addition, the zinc isotope ratio of SPM in the Hongfeng and Aha Lakes in summer is lower than that in winter, implying that the atmospheric deposition might have served as another significant source of lighter zinc isotopes. Moreover, the variation of $\delta^{66}\text{Zn}$ values in biological

收稿日期: 2008-04-11; 修订日期: 2008-05-12

基金项目: 中国科学院创新团队国际合作伙伴计划资助项目; 国家自然科学基金重点项目(90610037, 40331005); “西部之光”联合资助项目

作者简介: 梁莉莉(1980-), 女, 博士研究生, 主要从事水环境地球化学及铜锌同位素地球化学研究, E-mail: lianglili@vip.gyig.ac.cn.

material is wider than that in SPM, indicating that inorganic processes controlling zinc isotope fractionation should be of subordinate importance compared with biological factors.

Key words: zinc isotope; SPM (suspended particulate materials); biological sample; tracer

稳定同位素如 C、N、O、S 和 Sr 等已经成为非常成熟的研究工具被用于各种地球化学过程的研究,如 Sr 同位素用于第四纪黄土沉积(Liu *et al.*, 1994)、C 同位素用于古气候(Muzuka *et al.*, 2004)、N 同位素用于湖泊生物地球化学循环(Tenanes and Bernasconi, 2000)等研究。然而由于分析精度的限制,长期以来地质和环境中的过渡族同位素变化不能被识别,导致其无法用于示踪过渡族金属和相关的地球化学过程(Walker *et al.*, 1958; Shields *et al.*, 1965)。近年来,随着多接收电感耦合等离子体质谱(MG-ICP-MS)的出现,过渡族金属同位素,如 Cu、Fe、Zn、Cd、Ti 等同位素的分析技术和在地球化学研究方面的应用取得了飞速的发展(Maéchal *et al.*, 2000; Zhu *et al.*, 2000, 2002a, 2002b; Johnson *et al.*, 2004; Asael *et al.*, 2007; John *et al.*, 2007; Ripperger *et al.*, 2007)。

锌广泛存在于大气、土壤、河流、植物和动物体中,是动植物主要微量营养元素之一,对动植物生长和藻类生长繁殖起着重要作用(Hutchinson, 1967; Matthys, 1975; Alloway, 2004)。它参与多个生物过程,不仅是光合作用酶的辅助因子,而且是碳酸酐酶的辅助因子,可以促进 CO_2 向 HCO_3^- 的转化(Lippard and Berg, 1994; Nimer *et al.*, 1995)。但当锌的浓度超过一定量时又会成为主要的环境污染物。因此锌同位素在污染源的示踪和生物与非生物过程的分馏研究都引起了广泛的关注。

早在 1999 年, Luck 等对雨水中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 进行了测定,发现雨水中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 明显低于人类活动污染源和碳酸岩中的锌同位素比值,且 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与锌浓度存在较好的相关性(Luck *et al.*, 1999)。Dolgoplova 等(2006)对矿区周围的地衣和桦树中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的测定发现,这些样品中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与当地矿区的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值虽无显著差异,但据铅和锌的浓度及铅和锌的同位素组成,他们认为地衣与杨树中的锌主要来源于受人类活动污染的气溶胶。Weiss 等(2007)对多雨地区泥炭中的锌同位素研究发现,背景区表层的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值显然高于受矿区污染地区的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值,而受污染区泥炭与植物中的锌同位素值则与当地矿物和岩石中的锌同位素值比较接近,且发现受污染泥炭中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与锌浓度呈显著的负相关,认为当地泥炭中的锌主要受到本地矿区的污染。生物过程可以引起锌同位素发生分馏,有关这方面研究已经大量展开。Maéchal 等(2000)通过对不同季节海洋悬浮物中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的研究发现,随着浮游生物量的变化 $\delta^{66}\text{Zn}$ 会发生明显变化,因此可以将 $\delta^{66}\text{Zn}$ 用于海洋生物活动的示踪;Gélabert 等(2006)研究发现,溶液中的锌吸附到硅藻表面时,较重的 ^{66}Zn 会在硅藻表面富集。Weiss 等(2005)通过实验室培养高等水生植物,发现植物的根部比较富集较重的 ^{66}Zn ,但在植物茎部则富集较轻的 ^{64}Zn ,说明生物体在自然的新陈代谢过程中优先吸收轻的 ^{64}Zn 。Borrok 等(2008)通

过对溪水悬浮物中的锌同位素研究也发现了类似规律。

迄今为止,对湖泊生态系统中的锌同位素研究,并且用 $\delta^{66}\text{Zn}$ 对湖泊生物地球化学循环中物质的示踪研究仍是空白。湖泊悬浮物是一个由无机、有机和生物碎屑、浮游动植物、细菌和别的能够被 0.22 μm 或 0.45 μm 滤膜截留下来的颗粒物组成的混合体,它影响着物质在水体、沉积物和食物链之间的互相转化,是一个非常关键的物质组分(Ödman *et al.*, 1999; Turner and Millward, 2002)。因此本研究分别选取喀斯特高原中一个贫营养化湖泊(阿哈湖)和富营养化湖泊(红枫湖)为研究对象,主要通过不同季节湖泊水体悬浮物、入湖河流悬浮物、水藻及水生生物的锌同位素测定,观察锌同位素在湖泊生态系统的各端员组分中的差异和研究这些同位素组成差异的控制因素,为锌同位素在湖泊生物地球化学过程研究中的应用提供理论基础。

1 研究区背景与样品的采集

1.1 研究区背景

阿哈湖与红枫湖分别是位于贵阳市近郊约 8 km 和 31.5 km 处的人工型河流拦截水库(图 1),均属亚热带湿润季风气候区,主要特点是雨热同期,冬春温度较低时,降雨量较小,河流流量较低;夏秋季温度较高时,雨水充沛,河流流量较大。研究区的基本水化学参数见表 1。阿哈湖流域主要分布有二叠纪灰岩及煤系地层,其上发育硅铝质和硅铁质黄壤,主要有 5 条输入河流,分别是游鱼河、蔡冲河、烂泥沟、沙河及白岩河,唯一出口为小车河。夏季湖泊水体表层会出现少量硅藻,但不会引起整个水体富营养化。而红枫湖流域地处扬子地台褶皱带中部,出露地层以二叠纪、三叠纪灰岩为主;其入湖河流主要有羊昌河、麻线河、后六河、麦包河、桃化源河和贵州化肥厂河等,唯一出口是猫跳河;夏秋季节湖泊水体蓝藻和绿藻大量爆发,引起湖泊富营养化。

1.2 样品的采集

悬浮物样品主要采集于红枫湖和阿哈湖水体及其主要的入湖支流(图 1)。在红枫湖,沿水流方向,由南向北分别于南湖的后五(HFHW)和北湖的大坝(HFDB)各选取 1 个采样点;阿哈湖则在两江口(AHLJK)和大坝(AHDB)剖面采集。各采样点用采水器分层采集,采样间距在各个剖面稍有不同,一般为 3~5 m。红枫湖与阿哈湖的主要支流样品,均在离生活区较远的地方选择一个采样点。采样时间为 2006 年 8 月和 2007 年 2 月。水藻样品主要采自红枫湖的麻线河,将漂浮在水体表面的水藻采集后装入保鲜袋中。鱼类采集的是生长在红枫湖与阿哈湖的野生鱼类。

采样所用器皿和滤膜均用盐酸和 Millipore 水处理干净后

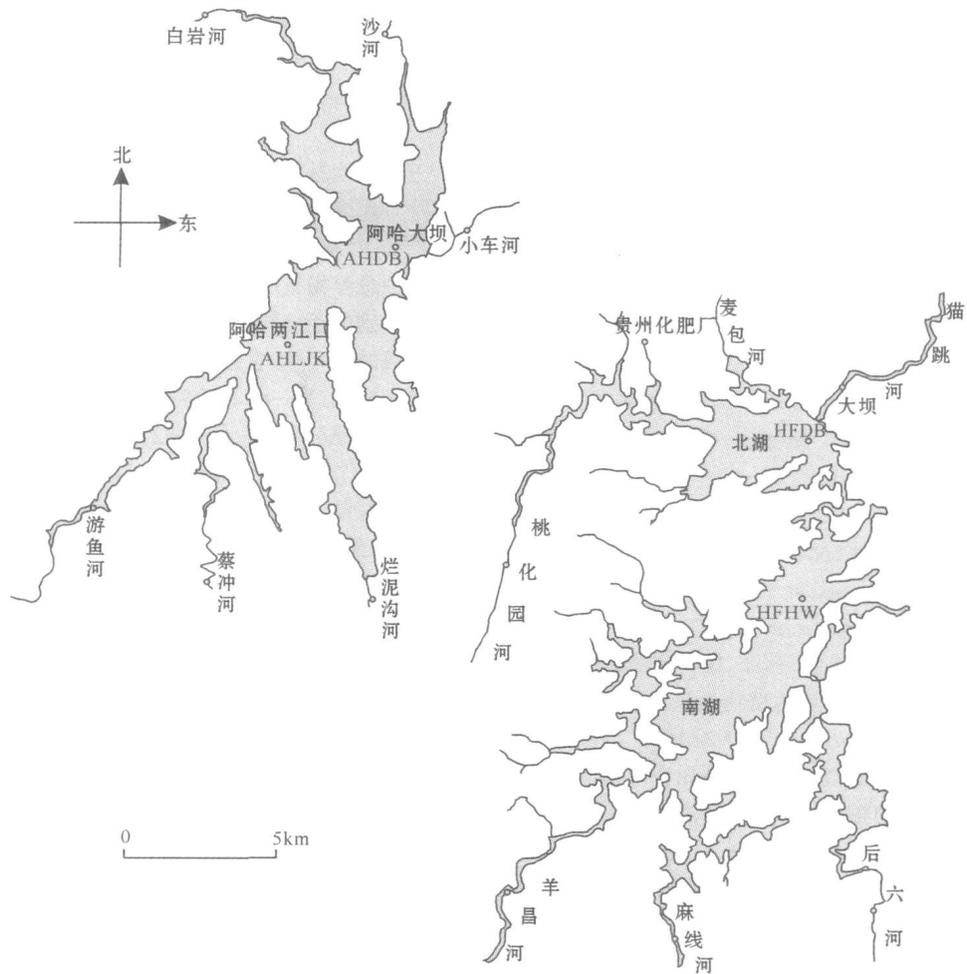


图1 阿哈湖与红枫湖采样点示意图

Fig. 1 Sampling locations in Aha and Hongfeng lakes

表1 红枫湖与阿哈湖的基本水化学参数

mg/L

Table 1 Hydrochemical characteristics of water bodies in Aha and Hongfeng lakes

	pH	t/ °C	湖水寄宿时间/a	HCO ₃ ⁻	Cl ⁺	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	K ⁺	Na ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Chl _a (叶绿素)/μg·L ⁻¹
红枫湖	8.19	16.95	0.325	311.08	7.77	6.48	97.23	3.59	6.10	54.41	16.23	42.16
阿哈湖	7.87	15.59	0.44	363.51	11.10	5.31	221.12	4.60	9.94	105.61	21.43	8.58

待用。样品采集后,现场测定水温、pH值、DO值(溶解氧的浓度)。悬浮物锌同位素样品采集后立即装入10 L聚乙烯桶中密封;悬浮物锌含量和锌的相态提取样品装入1.5 L的聚乙烯瓶中共3瓶;叶绿素(Chl_a)样品采集后,装入1.5 L聚乙烯瓶中后并加入适量HgCl₂杀菌,所有样品当天运回实验室后尽快过滤。

2 样品的处理与分析

2.1 样品的预处理

悬浮物锌同位素样品和悬浮物锌含量样品分别用直径

为10 cm和47 mm,孔径均为0.45 μm的醋酸纤维滤膜过滤。叶绿素样品过滤后冷藏,用丙酮萃取分光光度法进行测定。水藻样品用Millipore水冲洗干净,鱼样品在冰箱内冷冻至死后,均在冷冻干燥仪中干燥。将干燥后的水藻样品研磨至200目待用,鱼样品剔出鱼骨和鱼肉待用。

悬浮物锌总量样品直接用王水和HF消解,最后转化为2%的HNO₃介质。锌的形态提取,主要参照Tessier等(1979)与朱兆洲等(2006)的重金属形态提取方法,并结合本研究目的进行了适当改进。将悬浮物样品分为3种形态进行连续提取,包括AEC态(吸附态-可交换态-碳酸盐结合态)、有机结合态和残渣态。主要提取方法是用超纯HCl(pH=2)

在常温下震荡 12 h 后离心, 提取 AEC 结合态; 用 30% H_2O_2 ($pH=2$) 常温下震荡 12 h 后离心, 提取有机结合态; 最后用王水和 HF 消解残渣态。提取后的颗粒物形态经消解或蒸干处理后, 最后都转化为 2% 的 HNO_3 介质。锌含量在国家地质实验测试中心的电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)上进行, 空白、标准与样品同时进行, 误差小于 10%。悬浮物主量(如 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaO 等)在中国科学院地球化学研究所的电感耦合等离子体光谱(ICP-OES)上进行。悬浮物锌同位素样品、水藻和鱼类均用王水和 HF 在 150℃ 下消解。待消解完全后, 用 HCl 将 HF 和 HNO_3 驱赶干净, 用 0.5 mL 7 mol/L HCl + 0.001% H_2O_2 将其溶解并离心, 离心后的样品静置待用。

实验所用水经 MillQ 装置纯化, 电阻率 18.2 M Ω ; 所用 HCl、 HNO_3 和 HF 均经过二次蒸馏。实验所用器皿均为 Teflon 材料。

2.2 锌同位素样品的分离与质谱测定

锌有 ^{64}Zn 、 ^{66}Zn 、 ^{67}Zn 、 ^{68}Zn 和 ^{70}Zn 5 个同位素, 它们的平均丰度分别为 48.63%、27.90%、4.10%、18.75% 和 0.62%。锌同位素测定前需要对样品进行分离纯化, 去除基体和同质异位素干扰。分离纯化过程主要采用 Maéchal 等(1999)对岩石的分离方法, 并根据样品的特殊性对其进行了改进。采用聚丙烯离子交换柱(Bio-Rad)和 AG MP-1(100~200 目, HCl 型, Bio-Rad)对样品进行分离, 分离的主要步骤是待样品上柱后, 先用 7 mL 7 mol/L HCl + 0.001% H_2O_2 洗脱基体, 然后用 25 mL 7 mol/L HCl + 0.001% H_2O_2 淋洗铜, 接着用 20 mL 2 mol/L HCl + 0.001% H_2O_2 淋洗铁, 最后用 10 mL 0.5 mol/L HNO_3 淋洗锌。由于锌同位素在离子交换过程中可产生较大的分馏(Maéchal and Albarède, 2002), 因此取一定量锌单元素标准溶液, 经离子交换分离, 回收率均接近 100%。采用 SSB 方法, 用 MC-ICP-MS(Nu Plasma HR)测定其与分离前同位素比值的差异, 仪器精度小于 0.11‰(2SD)。对 5 个平行样取平均值得: $\delta^{66}Zn = 0.015\text{‰} \pm 0.061\text{‰}$, 说明在样品分离过程没有产生同位素分馏。

锌同位素组成的测试在国土资源部同位素重点实验室的 MC-ICP-MS(Nu Plasma HR)进行。测样时, 标准与样品的介质溶液均为 0.1 mol/L HCl(李津等, 2008), 等离子载体为 Ar, 由 DSN100 型膜去溶进样系统进入, 速度为 50~100 $\mu\text{L}/\text{min}$ 。数据采集后分别用 10% HCl 和 1% HCl 溶液清洗 3 min, 直至信号低于 5×10^{-5} V 工作背景后进行下一样品的测定。标准与样品中锌的浓度均为 200 $\mu\text{g}/\text{L}$, ^{64}Zn 的信号约为 4~6 V。仪器质量分馏采用 SSB 方法进行校正(李世珍等, 2008), 即 1 个样品 1 个标准进行。锌同位素标准采用 JMC3-0749 L 溶液, 数据结果均以相对于标准的千分偏差表示为:

$$\delta^{66}Zn_{JMC} = \left[\frac{2 \times ({}^{66}Zn/{}^{64}Zn)_{\text{样品}}}{({}^{66}Zn/{}^{64}Zn)_{JMC1} + ({}^{66}Zn/{}^{64}Zn)_{JMC2}} - 1 \right] \times 1000$$

其中 $({}^{66}Zn/{}^{64}Zn)_{\text{样品}}$ 为样品的 Zn 同位素测试值, $({}^{66}Zn/{}^{64}Zn)_{JMC}$ 为锌同位素标 JMC3-0749 的 Zn 同位素测试值。仪器测试结果的长期重现性表明, $\delta^{66}Zn$ 的外部精度优于

$\pm 0.11\text{‰}$ (2SD)(李世珍等, 2008)。

3 结果

从测试结果(图 2)可看出, 湖泊及河流水体悬浮、水藻及鱼类等样品的 $\delta^{66}Zn$ 变化为 $-0.35\text{‰} \sim 0.57\text{‰}$, 是测试精度的 9~10 倍。但 $\delta^{66}Zn$ 的变化范围小于热带分水岭生态系统岩石、土壤和植物中锌同位素比值的变化范围 $-0.91\text{‰} \sim 0.75\text{‰}$ (Viers *et al.*, 2007)。

3.1 湖泊及河流悬浮物中的锌同位素比值

阿哈湖水体悬浮物的 $\delta^{66}Zn$ 变化范围为 $-0.18\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$ (图 2、图 3), 夏季悬浮物中 $\delta^{66}Zn$ 的变化范围为 $-0.18\text{‰} \sim 0.19\text{‰}$, 冬季悬浮物中的 $\delta^{66}Zn$ 的变化范围为 $0.03\text{‰} \sim 0.27\text{‰}$, 夏季 $\delta^{66}Zn$ 的变化范围要大于冬季, 但夏季的锌同位素组成却明显偏轻。红枫湖水体悬浮物的 $\delta^{66}Zn$ 变化范围为 $-0.29\text{‰} \sim 0.26\text{‰}$ (图 2、图 3), 夏季悬浮物中 $\delta^{66}Zn$ 变化范围为 $-0.29\text{‰} \sim 0.20\text{‰}$, 冬季悬浮物中 $\delta^{66}Zn$ 的变化范围为 $0.10\text{‰} \sim 0.26\text{‰}$, 与阿哈湖一致, 也显示出夏季 $\delta^{66}Zn$ 的变化范围要大于冬季, 但夏季的锌同位素组成也显著偏轻。

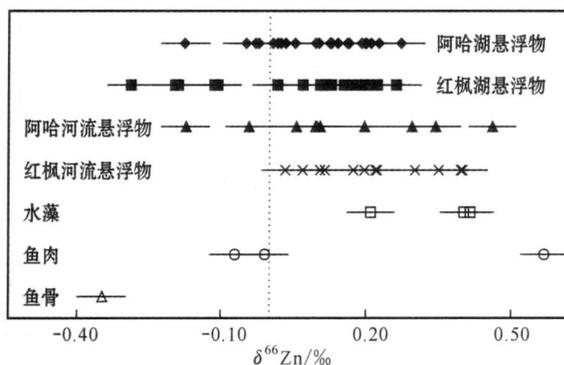


图 2 不同样品中的 $\delta^{66}Zn$ 变化范围

Fig. 2 The variation range of $\delta^{66}Zn$ in different samples

从图 3 可以看出, 阿哈大坝(AHDB)剖面随着湖水深度的增加, 在夏季和冬季 $\delta^{66}Zn$ 均无明显的变化规律, 而阿哈湖两江口剖面(AHLJK)在夏季表层水体富集较轻的 ^{64}Zn 。红枫后五(HFHW)和红枫大坝(HFDB)剖面在冬季, 悬浮物的 $\delta^{66}Zn$ 基本不随着水深的变化而变化, 但红枫后五(HFHW)剖面在夏季, 水体悬浮物的 $\delta^{66}Zn$ 呈现出随着水深的增加逐渐变小的趋势(图 3), 这与大洋悬浮物中 $\delta^{66}Zn$ 随着深度变化的趋势一致(Maéchal *et al.*, 2000)。

不同支流中的 $\delta^{66}Zn$ 差异较大, 如化肥厂河的 $\delta^{66}Zn$ 为 -0.04‰ , 而麻线河的 $\delta^{66}Zn$ 值为 0.48‰ ; 同一河流中的 $\delta^{66}Zn$ 在冬季和夏季也有较大区别, 如羊昌河夏季的 $\delta^{66}Zn$ 为 0.40‰ , 而冬季为 0.04‰ 。但总的看来, 阿哈湖主要支流水体悬浮物中的 $\delta^{66}Zn$ 变化范围为 $-0.17\text{‰} \sim 0.46\text{‰}$, 红枫湖主要支流水体悬浮物中的 $\delta^{66}Zn$ 变化范围为 -0.04‰

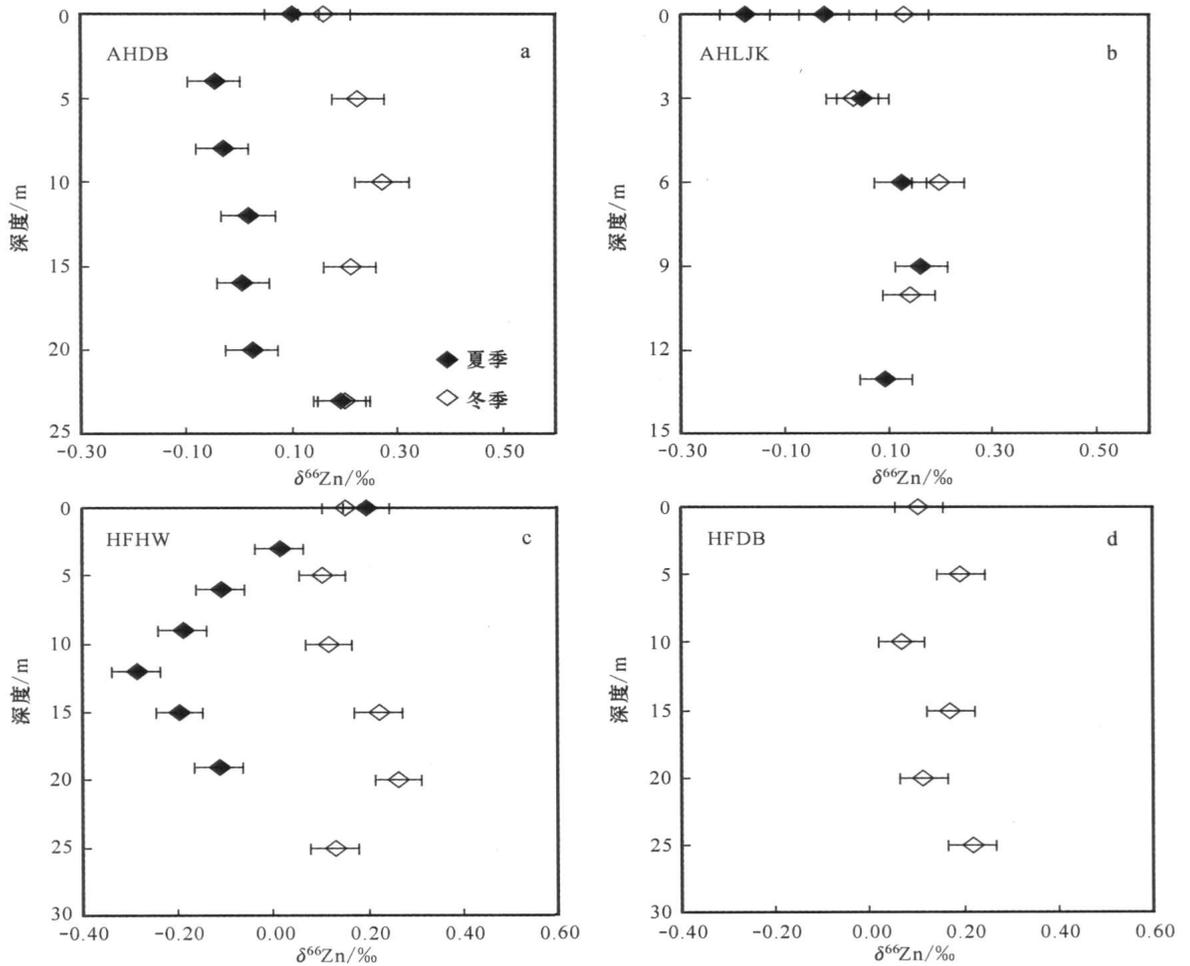


图3 阿哈湖(a, b)与红枫湖(c, d)水体悬浮物中 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 的垂直分布图

Fig. 3 Vertical distribution of $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ in suspended particulate material in Aha (a, b) and Hongfeng (c, d) lakes

~0.48‰(图2), 两个湖泊均显示出主要支流中的锌同位素组成比湖泊偏正。

3.2 生物样品中的锌同位素比值

生物样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围为-0.35‰~0.57‰, 大于湖泊及河流悬浮物中的锌同位素比值变化范围(图2)。最大值为红枫湖1个鲫鱼鱼肉样品, 最小值为1个鲢鱼鱼骨样品, 而其他鱼肉样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值较小, 为-0.01‰~0.07‰, 1个陆生植物的同位素比值为0.21‰, 水藻样品的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值分别为0.41‰和0.40‰。

4 讨论

湖泊水体的锌同位素组成不仅受到区域地球化学性质的影响, 而且可能受到湖泊地球化学过程、湖泊生物作用等因素的影响。下面主要从陆源输入、生物作用和大气沉降的几个方面探讨阿哈湖和红枫湖水体悬浮物中锌同位素组成的控制因素。

4.1 陆源物质的输入对湖泊 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的影响

湖泊主要支流携带的陆源物质的输入是影响湖泊水体重金属通量的主要因素, 因此湖泊水体中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 可能受到河流携带的陆源物质中锌同位素组成的影响。从图2可以看出, 阿哈湖与红枫湖水体悬浮物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值范围分别为-0.29‰~0.26‰和-0.18‰~0.27‰, 而其主要支流的锌同位素变化范围分别为-0.04‰~0.48‰和-0.17‰~0.46‰(图2)。虽然湖泊水体悬浮物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 基本上小于其主要支流悬浮物中的锌同位素比值, 但是其同位素变化范围均比较小且较为接近, 说明湖泊悬浮物中的锌同位素组成可能受到河流输入的影响。

悬浮物中的残渣态Zn主要代表陆源的物质, 因此 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与残渣态Zn的相关性可以反映陆源物质对湖泊悬浮物锌的影响程度。通过相关分析发现, 无论是冬季还是夏季, 红枫湖与阿哈湖水体悬浮物中的锌同位素组成与锌的浓度均无显著相关性, 但阿哈大坝在夏季, 水体悬浮物的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与残渣态Zn(%)有一定的相关性($R=0.59$), 而阿哈两江口剖面 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与

残渣态 Zn 在夏季显示负相关($R = -0.61$), 而冬季则显示正相关($R = 0.75$)(图 4)。红枫后五剖面的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与残渣态 Zn 在

夏季显示弱的正相关($R = 0.33$), 而冬季则无相关性(图 4)。

阿哈大坝剖面主要的输入河流是白岩河与沙河 其锌同位

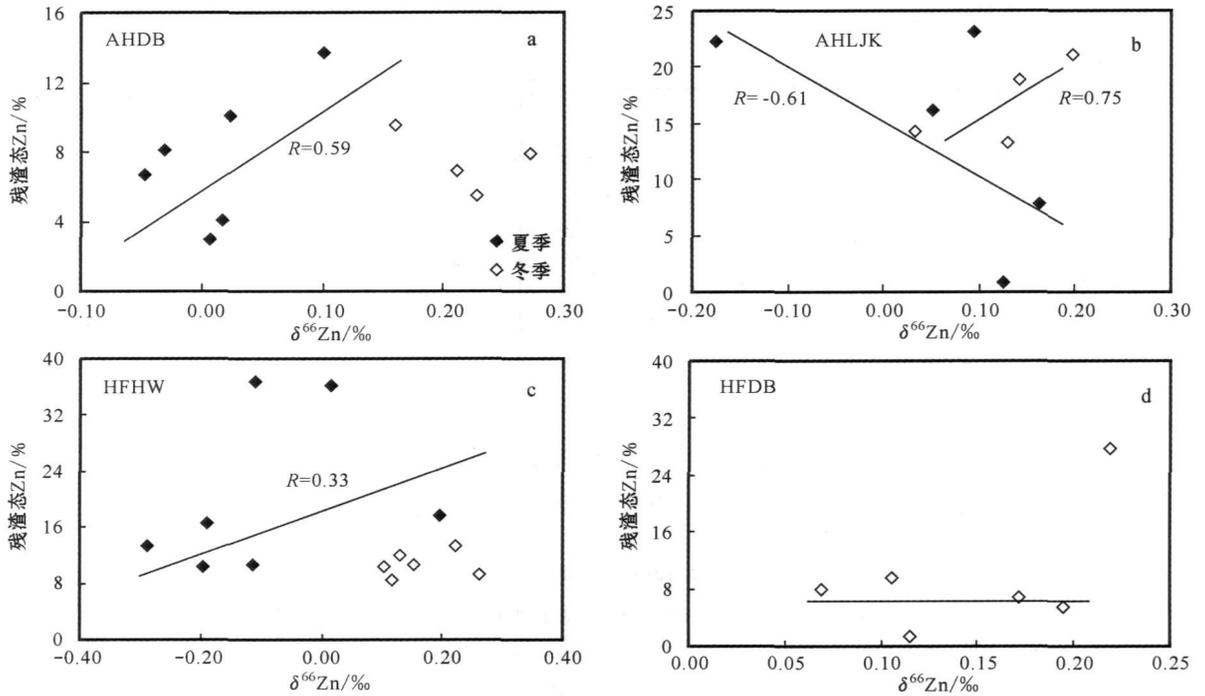


图 4 阿哈湖(a, b)与红枫湖(c, d)水体悬浮物中 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 与残渣态 Zn 的相关关系图

Fig. 4 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ versus residual Zn in SPM of Aha (a, b) and Hongfeng (c, d) lakes

素组成分别为 -0.17% 和 0.29% , 阿哈大坝剖面的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 -0.05% ~ 0.19% 。比较白岩河与沙河的输入通量可发现, 白岩河与沙河的平均径流量相近(阿哈湖管理处), 而悬浮物浓度分别是 4.5 mg/L 和 79.3 mg/L , 说明影响阿哈大坝剖面的主要输入河流是沙河。沙河相对于阿哈大坝剖面是一个正的锌同位素源, 因此会呈现出 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与残渣态 Zn 呈正相关关系。阿哈两江口剖面虽然主要输入河流有游鱼河、蔡冲河与烂泥沟河(图 1), 但游鱼河的流量远大于其他两条河流(阿哈湖管理处), 因此阿哈两江口剖面的输入河流主要是游鱼河。游鱼河夏季的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值(-0.09%)远远小于冬季的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值(0.46%), 说明游鱼河在夏季是一个比较负的锌同位素源, 而冬季是一个比较正的同位素源, 因此 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与残渣态 Zn 在夏季呈负相关, 而冬季呈正相关。红枫后五剖面夏季 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值为 -0.29% ~ 0.20% , 其主要输入河流为羊昌河、后六河与麻线河。这些河流在夏季的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值分别为 0.40% 、 0.03% 和 0.30% , 相对于湖泊是一个正的锌同位素源, 因此 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与残渣态 Zn 在夏季呈正相关, 然而这种相关性却非常弱, 说明物源的输入可能不是影响红枫湖悬浮物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 主要因素, 而锌同位素组成则可能受到其他因素的影响, 如水粒相互作用、藻类的吸收与吸附、胶体的絮凝沉淀等因素(Turner and Millward, 2002; Pokroveriy et al., 2005a; Gélalbert et al., 2006)。

冬季阿哈大坝、红枫后五和红枫大坝剖面, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值均与河流中的锌同位素值比较一致。 $\delta^{66}\text{Zn}$ 值与残渣态 Zn 无明显相关, 可能因为冬季降雨量很小, 河流向湖泊输入的悬浮物要远小于夏季。

4.2 藻类对湖泊悬浮物中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的影响

观察 $\delta^{66}\text{Zn}$ 随着湖水深度的变化可以发现, 除了在夏季红枫后五剖面随着深度的增加, 锌同位素组成逐渐变轻外, 其他剖面无论是冬季和夏季, 锌同位素组成随着湖水深度的增加均没有明显的变化规律(图 3)。夏季湖泊处于分层时期, 湖水的温度与 pH 值均随着湖水深度的增加而逐渐降低, 但阿哈大坝与阿哈两江口剖面的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 随着湖水深度的增加均无规律可循, 而红枫后五剖面却随着湖水深度的增加 $\delta^{66}\text{Zn}$ 逐渐变小。通过对它们之间的相关性分析发现, 阿哈大坝、阿哈两江口与红枫后五这 3 个剖面与中 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与 pH 值、温度、CaO 等的相关系数有正有负, 这 3 个湖泊剖面变化的不一致性, 说明 pH 值、温度与 CaO 等因素可能不是影响锌同位素沿着深度变化的主要因素, Maréchal 和 Sheppard(2002) 研究也发现温度变化不会引起锌同位素产生明显分馏。

从图 5 可以发现, 在阿哈湖与红枫湖均表现出在冬季生物量较少时, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值较正, 而夏季生物量较大时, $\delta^{66}\text{Zn}$ 值则较负。进一步观察发现, 在红枫后五剖面, 随着生物量的增加, 锌

同位素组成逐渐变重, 两者的相关系数达到 $R = 0.97$, 而阿哈湖却没有类似的相关性, 产生这种差异性的主要原因可能是阿哈湖藻类生物量(硅藻)小于红枫湖的藻类生物量(蓝藻和绿藻)。这也表明红枫湖后 $\delta^{66}\text{Zn}$ 随湖水深度的变化可能与藻类

的活动有关, Maéchal 等(2000)对海水悬浮颗粒物、Bermin 等(2006)对海水及 Borrok 等(2008)对溪水中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 研究均发现类似的相关性。

目前并不清楚藻类的活动是如何引起锌同位素组成发生

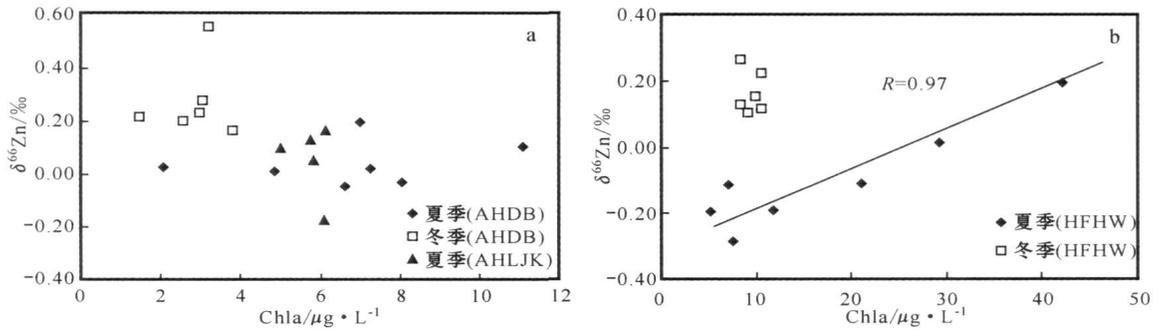


图5 阿哈湖(a)与红枫湖(b)水体悬浮物中 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ 与生物量(Chla)的相关关系图

Fig. 5 $\delta^{66}\text{Zn}_{\text{JMC}}$ versus biomass (Chla) in SPM of Aha (a) and Hongfeng (b) lakes

变化的。在此笔者认为可能的机制有两个: ①藻类的有机吸附过程影响锌同位素组成发生变化。红枫湖后五剖面中, AEC-Zn 平均占悬浮物总锌的 65.4%, 是悬浮物中锌的主要赋存形态, 因此悬浮物锌的同位素组成可能主要受到 AEC-Zn 的影响。Pokrovsky 等(2005a)研究发现, 在无机的吸附解吸过程中, 锌同位素分馏不超过 0.2‰, 但红枫湖后五剖面 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的变化却接近 0.5‰, 这也否定了无机的吸附解吸过程是引起锌同位素分馏主要因素。而藻类表面对锌的有机吸附过程, 可以产生同位素分馏(Gélabert *et al.*, 2006)。因为锌在水溶液中与 6 个水分子配合, 而在藻类表面时则与羟基、氨基或硅基形成四次配位, Zn-O 键长变短, 键能增大(Pokrovsky *et al.*, 2005b), 而较重的同位素一般易于富集在键能较大的物种中(Criss 1999; Young and Ruiz 2003), 因此会出现随着生物量的增加有机吸附态锌的比例增加, 锌同位素组成逐渐变重。这也验证了 Gélabert 等(2006)实验室的结论, 硅藻在锌的吸附过程中可产生较大的锌同位素分馏, 且硅藻表面富集重的锌同位素。②藻类的生长吸收过程对锌同位素组成的影响。湖泊悬浮物中锌同位素组成与溶解态锌的同位素组成密切相关, 但由于溶解态锌的含量极低(仅为 $1 \sim 5 \mu\text{g/L}$), 因此无法测定溶解态锌的同位素比值。而从 Luck 等(1999)和 Pichat 等(2003)的研究结果可以发现, 碳酸岩端员的锌同位素组成较重, 而由于长期的风化作用, 碳酸岩中的锌则主要以溶解态形式存在于湖泊中, 因此溶解态中的锌同位素组成可能比悬浮态的锌同位素组成偏重。虽然 Zhu 等(2002a)、Weiss 等(2005)与 Viers 等(2007)研究均发现, 生物活动过程中优先摄取较轻的 ^{64}Zn , 从而使得生物体中的锌同位素组成变轻, 但当湖泊溶解态的锌同位素组成比悬浮物中的重时, 随着湖泊藻类的繁殖, 对溶解态锌的需求增加, 那么悬浮态的锌同位素组成将逐渐变重。

阿哈湖由于生物量很小, 因此锌同位素组成与藻类生物量

4.3 大气的干湿沉降对湖泊 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的影响

通过上面的讨论可知, 影响阿哈湖水体悬浮物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 的主要因素是主要支流的输入, 而红枫湖水体悬浮物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 则主要受到支流输入与藻类繁殖的共同影响。无论是阿哈湖还是红枫湖, 夏季水体悬浮物中的锌同位素组成均比冬季悬浮物的锌同位素组成轻(图3), 当冬季生物量较少时, 悬浮物的锌同位素组成则偏重; 当夏季生物量大时, 悬浮物的锌同位素组成则偏轻(图4), 这与藻类的繁殖可以导致悬浮物中的锌同位素变重相矛盾, 因此说明生物活动不是影响湖泊水体悬浮物锌同位素组成在夏季较轻的原因。这也说明湖泊中的锌同位素组成不仅受到其支流比较正的锌同位素的影响, 可能还受到一个比较负的大气干湿沉降的影响, 由于夏季受到降雨作用的影响, 锌的沉降通量在夏季大于冬季, 因此夏季的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 均小于冬季。

遗憾的是本研究没有测定气溶胶中的 $\delta^{66}\text{Zn}$, 但通过上面的讨论可以得出, 大气的干湿沉降可能是一个比较负的锌同位素源, 这个推论与前人的研究结果一致。Luck 等(1999)发现雨水中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 为 $-0.2\text{‰} \sim -0.2\text{‰}$, 为负的锌同位素源; Weiss 等(2007)研究也表明, 大气沉降为一个偏负的锌同位素源。大气中的锌主要来源于能源的燃烧、运输、冶金等过程, 而 Mattielli (2005)通过对冶金区的两种植物体中的锌同位素测定发现, 随着冶金过程的进行, 轻的锌同位素逐渐富集; 此外高温的蒸发与精馏过程也会使轻的锌同位素逐渐在气相中富集(Budd *et al.*, 1999; Marcus and Zevenbergen, 1999), 导致大气中的锌同位素值较负。因此可利用锌同位素组成估算大气对湖泊中锌的输入通量。

4.4 生物样品的锌同位素组成

从图2可以看出,生物样品中的锌同位素组成为 -0.35% ~ -0.57% ,大于所有悬浮物样品中的锌同位素组成范围(-0.29% ~ -0.48%),说明有机的生物过程产生的锌同位素分馏大于无机的非生物过程,这与Viers等(2007)对植物和Stenberg等(2004)对肌肉血液等样品的研究结果一致。此外鲢鱼鱼骨与鱼肉中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 分别为 -0.35% 和 -0.01% ,鱼骨中更富集较轻的锌同位素,这种在同一生物体不同器官中的锌同位素差异,不仅说明生物活动过程中会产生同位素分馏,且这种分馏是逐步的,这与生物体中的铜同位素分馏机理类似(Zhu *et al.*, 2002a)。然而生物过程为什么会产生较大的分馏,鱼骨与鱼肉中的锌同位素为何会产生差异,有待进一步研究。

5 结论

(1) 阿哈湖水体与其主要支流水体悬浮物中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围分别为 -0.18% ~ -0.27% 和 -0.17% ~ -0.46% ;红枫湖水体与其主要支流水体悬浮物中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围分别为 -0.29% ~ -0.26% 和 -0.04% ~ -0.48% ,均表现出支流中的锌同位素组成较重的趋势。而生物样品中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围较大,为 -0.35% ~ -0.57% ,说明湖泊生态系统中各端员的锌同位素组成存在明显差异。

(2) 湖泊主要入湖支流所携带的陆源物质是湖泊水体中锌的主要来源。虽然红枫湖与阿哈湖水体悬浮物中的锌同位素组成与锌的浓度均无显著相关性,但水体悬浮物 $\delta^{66}\text{Zn}$ 与残渣态Zn在阿哈大坝与阿哈两江流剖面均有一定的相关性,在红枫湖则无显著相关性。因此说明,在贫营养湖泊中(阿哈湖), $\delta^{66}\text{Zn}$ 值能较好地示踪源区,而在富营养化湖泊中(红枫湖), $\delta^{66}\text{Zn}$ 由于受到生物等多种因素的影响而不能较好地示踪源区。

(3) 红枫湖夏季 $\delta^{66}\text{Zn}$ 随着湖水深度的变化,与Chla(叶绿素)呈显著的正相关($R=0.97$),说明锌同位素组成与藻类生物量有一定的响应关系,主要是藻类对锌的有机吸附或是吸收过程产生改变了锌同位素组成,因此可以利用锌同位素示踪湖泊生物活动。

(4) 大气的干湿沉降可能是一个比较负的锌同位素源,红枫湖和阿哈湖都属于雨热同期型气候区,夏季由于降雨的影响使锌的沉降通量大于冬季,因此,湖泊水体悬浮物中的锌同位素组成在冬季较重,而在夏季较轻,所以可利用锌同位素组成估算大气对湖泊中锌的输入通量。

(5) 生物样品中的 $\delta^{66}\text{Zn}$ 变化范围较大,为 -0.35% ~ -0.57% ,说明由于生物作用过程导致的锌同位素分馏大于非生物过程。而鱼骨比鱼肉更富集较轻的锌同位素,说明生物活动过程中会产生同位素分馏,且这种分馏是逐步的。

References

Alloway B J. 2004. Zinc in Soils and Crop Nutrition[M]. Brussels.

Blegium; International Zinc Association.

Asael D, Matthews A, Bar-Matthews M, *et al.* 2007. Copper isotope fractionation in sedimentary copper mineralization (Timna Valley, Israel)[J]. *Chem. Geol.*, 243: 238~254.

Bermin J, Vance D, Archer C, *et al.* 2006. The determination of the isotopic composition of Cu and Zn in seawater[J]. *Chem. Geol.*, 226: 280~297.

Borrok D M, Nimick D A, Wanty R B, *et al.* 2008. Isotopic variations of dissolved copper and zinc in stream waters affected by historical mining[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* 72: 329~344.

Budd P, Lythgoe P, McGill R A R, *et al.* 1999. Zinc isotope fractionation in liquid brass (Cu-Zn) alloy: potential environmental and archaeological applications[J]. *Geological Society London Special Publications* 165: 147~153.

Criss R E. 1999. Principles of Stable Isotope Distribution[M]. New York: Oxford University Press.

Dolgoplova A, Weiss D J, Seltmann R, *et al.* 2006. Use of isotope ratios to assess sources of Pb and Zn dispersed in the environment during mining and ore processing within the Ordovka-Spokoinoe mining site (Russia)[J]. *Appl. Geochem.*, 21: 563~579.

Gélalbert A, Pokrovsky O S, Viers J, *et al.* 2006. Interaction between zinc and freshwater and marine diatom species: Surface complexation and Zn isotope fractionation[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70: 839~857.

Hutchinson G E. 1967. A treatise on limnology[A]. Introduction to Lake biology and limnoplankton[C]. New York: John Wiley & Sons. 1115.

John S G, Genevieve Park J, Zhang Z, *et al.* 2007. The isotopic composition of some common forms of anthropogenic zinc[J]. *Chem. Geol.*, 245: 61~69.

Johnson C M, Beard B L and Albarède F. 2004. Overview and General Concepts[J]. *Rev. Mineral. Geochem.*, 55: 1~24.

Li Jin, Zhu Xiangkun and Tang Suohan. 2008. Effect of Acidity on Analyzing Cu Isotopes with MC-ICP-MS[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry* (in press in Chinese with English abstract).

Li Shizhen, Zhu Xiangkun, Tang Suohan, *et al.* 2008. The application of MC-ICP-MS to high-precision measurement of Zn isotope ratios[J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 27(4): 273~278(in Chinese with English abstract).

Lippard S J and Berg J M. 1994. Principles of Bioinorganic Chemistry[M]. Mill Valley: University Science Books. 411.

Liu C Q, Masuda A, Okada A, *et al.* 1994. Isotope geochemistry of Quaternary deposits from the arid lands in northern China[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 127: 25~38.

Luck J M, Ben Othman D, Albarède F, *et al.* 1999. Pb, Zn and Cu isotopic variations and trace elements in rain[A]. Proc. 5th Int. Symp. of Geochemistry of the Earth's Surface[C]. Netherlands: Rotterdam Netherlands. 199~202.

Marcus C and Zevenbergen L A. 1999. The reduction and distillation of isotopically enriched zinc oxides under high vacuum conditions[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A*:

- Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment, 438; 30~35.
- Maréchal C N, Telouk P and Albarede F. 1999. Precise analysis of copper and zinc isotopic compositions by plasma-source mass spectrometry[J]. *Chem. Geol.* 156; 251~273.
- Maréchal C N, Nicolas E, Douchet C, *et al.* 2000. Abundance of zinc isotope as a marine biogeochemical tracer[J]. *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 1; 1999GC000029.
- Maréchal C and Albarede F. 2002. Ion-exchange fractionation of copper and zinc isotopes[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta* 66; 1499~1509.
- Maréchal C N and Sheppard S M F. 2002. Isotopic fractionation of Cu and Zn between chloride and nitrate solutions and malachite at 30°C and 50°C[A]. *Goldschmidt Conference Abstracts*[C], 66; A484.
- Matthys W. 1975. Enzymes of heavy-metal resistant and non-resistant populations of silene cucubalis and their interaction with some heavy metals in vitro and in vivo[J]. *Physiol. Plant.*, 33(2); 161~165.
- Mattielli N. 2005. Isotopic study of two biolimiting metals (Zn and Cu) in industrial aerosols[J]. *Geophysical Research Abstracts* 7; 10030.
- Muzuka A N N, Ryner M and Holmgren K. 2004. 12,000-Year, preliminary results of the stable nitrogen and carbon isotope record from the Empakai Crater lake sediments, Northern Tanzania[J]. *J. Afr. Earth Sci.*, 40; 293~303.
- Nimer N A, Dong L F, Guan Q, *et al.* 1995. Calcification rate, dissolved inorganic carbon utilization and carbonic anhydrase activity in *Emiliania huxleyi*[J]. *Bulletin de l'Institut Océanographique Monaco*, 14(2); 43~49.
- Özman F, Ruth T and Ponter C. 1999. Validation of a field filtration technique for characterization of suspended particulate matter from freshwater. Part I. Major elements[J]. *Appl. Geochem.*, 14; 301~317.
- Pichat S, Douchet C and Albarede F. 2003. Zinc isotope variations in deep-sea carbonates from the eastern equatorial Pacific over the last 175 Ka[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 210; 167~178.
- Pokrovsky O S, Viers J and Freyrier R. 2005a. Zinc stable isotope fractionation during its adsorption on oxides and hydroxides[J]. *J. Colloid. Interface. Sci.*, 291; 192~200.
- Pokrovsky O S, Pokrovski G S, Gelabert A, *et al.* 2005b. Speciation of Zn associated with diatoms using X-ray absorption spectroscopy[J]. *Environ. Sci. Technol.*, 39; 4490~4498.
- Rippberger S, Rehkamper M, Porcelli D, *et al.* 2007. Cadmium isotope fractionation in seawater—A signature of biological activity[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 261; 670~684.
- Shields W R, Goldich S S, Garner E L, *et al.* 1965. Natural variations in the abundance ratio and the atomic weight of copper[J]. *J. Geophys. Res.*, 70; 479~491.
- Stenberg A, Andren H, Malinovsky D, *et al.* 2004. Isotopic variations of Zn in biological materials[J]. *Anal. Chem.*, 76; 3971~3978.
- Teranes J L and Bernasconi S M. 2000. The record of nitrate utilization and productivity limitation provided by $\delta^{15}\text{N}$ values in lake organic matter—A study of sediment trap and core sediments from Baldeggersee Switzerland[J]. *Limnol. Oceanogr.*, 45; 801~813.
- Tessier A, Campbell P G C and Bisson M. 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Anal. Chem.*, 51; 844~851.
- Turner A and Millward G E. 2002. Suspended particles: Their role in Estuarine Biogeochemical Cycles[J]. *Estuar. Coast. Shelf. S.*, 55; 857~883.
- Viers J, Oliva P, Nonell A, *et al.* 2007. Evidence of Zn isotopic fractionation in a soil-plant system of a pristine tropical watershed (Nsimi, Cameroon)[J]. *Chem. Geol.*, 239; 124~137.
- Walker E C, Cuttitta F and Senftle F E. 1958. Some natural variations in the relative abundance of copper isotopes[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 15; 183~194.
- Weiss D J, Mason T F D, Zhao F J, *et al.* 2005. Rapid reports isotopic discrimination of zinc in higher plants[J]. *New. Phytol.*, 165; 703~710.
- Weiss D J, Rausch N, Mason T F D, *et al.* 2007. Atmospheric deposition and isotope biogeochemistry of zinc in ombrotrophic peat[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 71; 3498~3517.
- Young S and Ruiz J. 2003. Inorganic controls of copper isotope fractionation in Supergene environments[A]. *EGS-AGU-EUG Joint Assembly*[C]. Nice France, 2045.
- Zhu X K, O'Nions R K, Guo Y, *et al.* 2000. Secular variation of iron isotopes in North Atlantic deep water[J]. *Science* 287(5460); 2000~2002.
- Zhu X K, Guo Y, Williams R J P, *et al.* 2002a. Mass fractionation processes of transition metal isotopes[J]. *Earth. Planet. Sci. Lett.*, 200; 47~62.
- Zhu X K, Makishima A, Guo Y, *et al.* 2002b. High precision measurement of titanium isotope ratios by plasma source mass spectrometry[J]. *Int. J. Mass Spectrom.*, 220; 21~29.
- Zhu Zhaozhou, Liu Congqiang, Wang Zhongliang, *et al.* 2006. Rare earth element for tracing the source of suspended particulate matter of Lake Chaohu[J]. *Journal of Lake Sciences*, 18(3); 267~272 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 李津, 朱祥坤, 唐索寒. 2008. 酸度在多接收等离子体质谱测试 Cu 的影响[J]. *分析化学*(待刊).
- 李世珍, 朱祥坤, 唐索寒, 等. 2008. 多接收器等离子体质谱法 Zn 同位素比值的高精度测定[J]. *岩石矿物学杂志*, 27(4); 273~278.
- 朱兆洲, 刘丛强, 王中良, 等. 2006. 巢湖悬浮物中稀土元素(REE)的物源精确示踪作用[J]. *湖泊科学*, 18(3); 267~272.