

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020081502

李锐,张欢欢,何雨婷,等.燃烧源与沙尘颗粒物中铁的同位素组成[J].环境化学,2021,40(4):990-998.

LI Rui, ZHANG Huanhuan, HE Yuting, et al. Iron isotopic compositions of combustion source particles and mineral dust [J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(4):990-998.

燃烧源与沙尘颗粒物中铁的同位素组成*

李 锐^{1,3} 张欢欢^{1,3} 何雨婷^{2,3} 安亚军² 张兆峰² 唐明金^{1**}

 (1.中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室、广东省环境资源利用与保护重点实验室及
 粤港澳环境污染过程与控制联合实验室,广州,510640;
 2.中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室, 广州,510640;
 3.中国科学院大学,北京,100049)

摘 要 铁是生命必需的微量营养元素之一,可有效促进海洋的初级生产力.大气沉降被认为是开阔海域生物有效铁最主要的来源,而燃烧源与沙尘颗粒物对其贡献的大小,目前还并不清楚.铁同位素技术的发展为大气及海洋环境中铁元素溯源提供了新的技术路径.由于其在大气及海洋环境领域的应用还十分有限,目前对不同来源颗粒物的铁同位素组成的认知也比较有限.本研究选取1种中国煤飞灰、2种美国煤飞灰、1种欧洲城市废物飞灰及3种不同地区沙尘颗粒物(美国亚利桑那沙尘、中国洛川黄土与中国新疆沙尘)为研究对象,测定了不同燃烧源与沙尘颗粒物中铁元素含量及同位素组成.结果表明,煤飞灰颗粒物中铁元素含量明显高于城市废物飞灰与沙尘颗粒物,最高可达10%左右,而后两者中铁元素含量相当,在2%—4%之间.燃烧源颗粒物的 δ⁵⁶ Fe 值范围为 0.05% -0.75%,而沙尘颗粒物的 δ⁵⁶ Fe 值范围为 -0.05% -0.21%;燃烧源颗粒物的铁同位素组成相比于沙尘颗粒物偏重,这主要与燃料本身以及飞灰颗粒物性质有关.

关键词 燃烧源颗粒物,沙尘颗粒物,铁,同位素组成.

Iron isotopic compositions of combustion source particles and mineral dust

LI Rui^{1, 3} ZHANG Huanhuan^{1, 3} HE Yuting^{2,3} AN Yajun² ZHANG Zhaofeng² TANG Mingjin^{1**}

 (1. State Key Laboratory of Organic Geochemistry, Guangdong Key Laboratory of Environmental Protection and Resources Utilization, Joint Laboratory of Environmental Pollution Process and Control in Guangdong-Hong Kong-Macao Greater Bay Area, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 2. State Key Laboratory of Isotope Geochemistry, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510640, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China)

Abstract: Iron, one of the essential micronutrients for life, would largely promote oceanic primary productivity. Atmospheric deposition has been recognized as the dominant source of bioavailable iron in the open ocean; however, the relative contribution of combustion aerosol and mineral dust to bioavailable iron in the ocean remains poorly understood. The development of iron isotope techniques provides a new way for tracing iron sources. The application of iron isotope technique in atmospheric and oceanic sciences is still limited, and iron isotopic compositions of aerosols from various sources are not well understood. In this study, we selected one Chinese coal fly ash, two American coal fly ashes, one European city waste fly ash and three mineral dust samples from different regions (Arizona test dust from America, Luochuan Loess from China, and Xinjiang dust from China) and measured their iron contents and iron isotopic compositions. The maximum mass fraction of iron in coal fly ash

²⁰²⁰年8月15日收稿(Received:August 15, 2020).

^{*}国家重点研发计划(2018YFC0213901)和广东省科技计划项目(2019B121205006,2020B1212060053)资助.

Supported by Ministry of Science and Technology of China (2018YFC0213901) and Guangdong Foundation for Program of Science and Technology Research (2019B121205006, 2020B1212060053).

^{* *} 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 18620549515, E-mail: mingjintang@gig.ac.cn

was measured to be ~10%, significantly higher than those for city waste fly ash and mineral dust (both in the range of 2% to 4%). The δ^{56} Fe values were determined to be 0.05%c—0.75%c for the four fly ash samples and -0.05%c—0.21%c for three mineral dust samples, respectively. Compared with mineral dust, combustion source particles showed heavier iron isotopic compositions, probably attributed to large variations in physicochemical properties of fuels and fly ashes. **Keywords**: combustion source particles, mineral dust, iron, isotopic composition.

铁是生命必需的微量营养元素之一,在开阔大洋,铁是限制浮游植物初级生产力的重要因素;一些研究表明,表层海水中可溶性铁的输入可明显提高浮游植物的初级生产力,进而增强其对 CO₂的吸收并进一步影响全球气候^[13].大气颗粒物沉降被认为是开阔海域可溶性铁的重要来源^[4-8],但对于不同来源颗粒物如沙尘以及燃烧源颗粒物对海洋可溶性铁的贡献大小,目前并不清楚.传统观点认为沙尘颗粒物的大气沉降是开阔海域中可溶性铁的主要来源^[9-13];但近年的研究也表明燃烧源颗粒物对开阔海域中可溶性铁有重要贡献,在部分海域,燃烧源颗粒物的贡献最高可达 50%以上^[14-16].铁同位素技术的发展为海洋铁元素来源示踪提供了一种新的方法,其原理主要基于铁同位素的来源差异^[17-18].铁元素在自然界中有 4 种稳定的同位素,分别为⁵⁴Fe(5.84%)、⁵⁶Fe(91.76%))、⁵⁷Fe(2.12%)和⁵⁸Fe(0.28%);铁同位素组成通常以相对于国际标准物质 IRMM-014(平均火成岩,欧洲标准物质研究所)的千分偏差 δ*Fe 来表示(如公式 1 所示),而一般又以δ⁵⁶Fe 表示铁的同位素组成^[19].δ⁵⁶Fe 值越大,样品中⁵⁶Fe 与⁵⁴Fe 比值越高,此时富集重质铁,铁同位素组成偏重.

$$\delta^{x} \operatorname{Fe}(\%) = \left[\frac{({}^{x} \operatorname{Fe}/{}^{54} \operatorname{Fe})_{\text{sample}}}{({}^{x} \operatorname{Fe}/{}^{54} \operatorname{Fe})_{\text{standard}}} 1 \right] \times 1000\%$$
(1)

由于分析技术的限制,铁同位素技术在大气及海洋环境研究领域的应用十分有限,只是近年来随着 多接收器电感耦合等离子体质谱(multiple collector inductively coupled plasma mass spectrometry,MC-ICP-MS)技术的发展,铁同位素技术才在部分研究中得以应用^[20-27].Kurisu 等对采自钢铁厂附近的气溶胶进 行铁同位素分析发现,钢铁厂下风向的气溶胶与清洁区域气溶胶相比具有更轻质的铁同位素组成,其 δ⁵⁶Fe 值最低可达-3.5%o,显著低于地壳岩石(~0.1%o);这是由于燃烧过程会造成铁的同位素分馏,轻质 铁更易挥发到大气中^[21].Conway 等的研究结果也表明,与受沙尘源影响的气溶胶相比,受人为源影响的 气溶胶具有更轻质的铁同位素组成^[20].由于缺少源样品的相关研究,目前对不同来源颗粒物中铁同位 素组成的了解仍十分有限.

本文收集了不同地区的煤飞灰、城市废物飞灰以及沙尘颗粒物样品,以 IRMM-014 作为标准物质, 利用 MC-ICP-MS 对上述颗粒物的δ⁵⁶Fe 进行了测定,进一步明确了燃烧源与沙尘颗粒物的铁同位素组 成.本研究可为铁元素溯源研究提供基础性参数,丰富了铁同位素技术在大气领域的应用.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 样品收集

本文选取中国煤飞灰、美国煤飞灰、欧洲城市废物飞灰以及3种不同地区的沙尘共计7种颗粒物样品为研究对象,对其铁元素含量及铁同位素组成进行了分析.飞灰与沙尘颗粒物样品的详细信息如表1 所示.除新疆沙尘外,其他6种颗粒物均为购买的标准物质,这些标准颗粒物样品在制备过程中已经过 一系列处理,为性质均一的细颗粒物,在分析前无需研磨均一化处理.新疆沙尘采集于2010年4月23日 的吐鲁番盆地沙尘暴降尘,该沙尘暴为吐鲁番盆地30年来最大沙尘暴.对于新疆沙尘样品,在分析前需 剔除草根等杂质,并将大的颗粒物压碎后混合均匀.

1.2 铁元素含量测定

本文利用 HCl、HNO₃、HF 与 HClO₄ 对飞灰与沙尘颗粒物样品进行消解,具体消解步骤为:1)称取 0.1 g的样品,放入特氟龙烧杯中,用少量去离子水(18.2 MΩ·cm)湿润;2)加入 5 mL 浓 HCL,100 ℃下保 温 1 h,使样品初步分解;3)待蒸发至约 2 mL,取下稍冷,加入 3 mL 浓 HNO₃、3 mL HF 以及 2 mL HClO₄,

120 ℃下保温 1 h;4) 开盖, 升温至 150 ℃, 继续加热除硅, 为了达到良好的除硅效果, 需要经常晃动烧杯;5) 当加热至冒高氯酸白烟时, 加盖使黑色碳化有机物分解;6) 待烧杯上的黑色有机物消失后, 开盖, 驱赶白烟, 蒸至内容物呈黏稠状;7) 如消解不彻底, 可再补加 1 mL 浓 HNO₃、1 mL HF 与 1 mL HClO₄, 重复以上消解过程至消解液澄清;8) 利用去离子水将样品溶液定容至 50 mL. 消解过程设置两个空白样, 以检验所用容器及试剂背景. 在实验前, 需要将特氟龙烧杯依次在 20% HCl 与 20% HNO₃溶液中蒸煮后(温度设置为 90 ℃), 再用去离子水冲洗干净, 以降低元素背景. 本实验中所用到的酸纯度为优级纯.

Table 1 Detail information of ity ash and mineral dust samples				
样品分类	样品编号	来源		
Sample types	Sample number	Sources		
中国煤飞灰	GBW08401	采自北京高井电厂粉尘储存罐,中国科学院生态环境研究中心		
Coal fly ash of China				
美国煤飞灰	CFA2689	采自美国圣安东尼奥 Bowen 燃煤电厂,中硫烟煤燃烧产生飞灰,美国国家		
Coal fly ash of America		标准技术研究所(NIST)		
	CFA2691	采自美国堪萨斯城 Iatan 燃煤电厂,低硫次烟煤燃烧产生飞灰,NIST		
欧洲城市废物飞灰	DCD 17(D	采集于城市垃圾焚烧厂的静电除尘装置中,并进一步研磨收集于玻璃瓶中		
City waste fly ash of Europe	DCR-1/OR	保存,欧洲标准物质与测量研究所		
沙尘颗粒物	ATD	亚利桑那沙尘,美国 Protein Technologies, Inc.公司		
Mineral dust	GBW07454	洛川黄土,陕西,中国地质科学院		
	XJ	2010年4月23日采集吐鲁番盆地30年来最大沙尘暴降尘,中国新疆		

表1 飞灰与沙尘颗粒物样品详细信息

利用电感耦合等离子体发射光谱仪(inductively coupled plasma optical emission spectrometer, ICP-OES, Spectroblue SOP,德国 Spectro 公司)对铁元素含量进行分析.ICP-OES 工作参数:等离子体发射功率 1000 W,氩气吹扫光路中氩气流速为 0.8 L·min⁻¹,等离子体气流量为 12 L·min⁻¹,雾化器气流量为 0.9 L·min⁻¹,雾化器载气压力为 314 kPa.该方法测定铁元素的检出限为 5 µg·L⁻¹.

1.3 铁同位素分析

铁同位素分析流程如图 1 所示,主要包括样品溶解、化学分离以及仪器检测.本文中飞灰与沙尘颗 粒物的铁同位素分析在中国科学院广州地球化学研究所同位素地球化学国家重点实验室的超净实验室 中完成.

1.3.1 样品溶解

本实验中所用到的特氟龙罐以及移液枪头在使用前用6 mol·L⁻¹ HCl 浸泡 36 h,然后用去离子水冲 洗 3 遍后置于通风橱中晾干备用.在样品消解前,特氟龙罐还需加入 2 mL 6 mol·L⁻¹ HCl,拧紧盖子, 110 ℃电热板上加热 0.5 h,随后将酸倒出,电热板上烘干后可直接使用.样品溶解具体步骤:1)称取含有 不少于 50 µg 铁的颗粒物样品于特氟龙罐中,加入 0.9 mL 浓 HF 和 0.3 mL 浓 HNO₃,在 110 ℃电热板上 保温 1 周;2)样品完全溶解后,开盖蒸干,再加入 2 mL 2 mol·L⁻¹稀 HCl 溶解样品(破坏 CaF),保温 3 h 后蒸干,如此重复 3 次;3)加入 0.5 mL 浓 HNO₃,110 ℃保温 3 h 后蒸干,此步骤目的是将样品中 Fe²⁺完 全氧化为 Fe³⁺;4)加入 1 mL 浓 HCl 溶解样品,转为 HCl 体系,保温 3 h 后蒸干;5)加入 0.1 mL 6 mol·L⁻¹ HCl,保温 3 h 后准备进行化学分离.为验证分析过程的可靠性,铁同位素分析设置 1 个标准岩石样品 (BHVO-2)及 1 个空白样,分析流程与样品完全一致. 1.3.2 化学分离

本研究使用 200—400 目的 AG X8 阴离子交换树脂(美国 Bio-Rad 公司)对样品溶液中铁元素进行 纯化.其原理为:当以 6 mol·L⁻¹ HCl 作淋洗液时,Fe³⁺会与 Cl⁻形成 FeCl₄络合物而被树脂柱吸附,但其他 元素可被淋洗掉;而当以 0.4 mol·L⁻¹ HCl 作淋洗液时,络合物结构被破坏,Fe³⁺可被淋洗收集,从而达到 铁元素纯化的目的.阴离子交换树脂在使用前需依次通过去离子水、6 mol·L⁻¹ HCl、去离子水、8 mol·L⁻¹ HNO₃以及去离子水反复清洗,每步需重复 3 次.将洗净的阴离子交换树脂装入塑料短柱中(填料体积为 0.5 mL),排除树脂柱中气泡后即可用于化学分离,本实验的化学分离流程如表 2 所示.



化学分离过程中,需要在接铁前后收集基质溶液,利用电感耦合等离子体质谱(inductively coupled plasma mass spectrometry,ICP-MS,iCAP Q,美国 Thermo Fisher Scientific 公司)对基质溶液中铁元素含量 进行测定,以用于计算化学分离过程中铁元素回收率.若在接铁前后收集的溶液中无铁元素检出,即证 明铁元素全部被收集纯化,回收率 100%,化学分离过程不会造成铁同位素分馏.为更有效地去除杂质元素,获得纯度更高的铁溶液,本研究对样品溶液进行二次化学分离后再进行铁同位素测定.具体步骤如下:1)将一次化学分离收集到的铁溶液置于 110 ℃下蒸干,加入 0.5 mL 浓 HNO₃溶解,保温 3 h 后蒸干; 2)加入 1 mL 浓 HCl 溶解并再次蒸干,随后加入 0.1 mL 6 mol·L⁻¹ HCl 溶解,按表 2 中流程进行二次化学 分离;3)将二次化学分离得到的铁溶液在 110 ℃下蒸干,加入 0.1 mL 浓 HNO₃,保温 3 h 后蒸干,如此重 复 3 次;4)最后加入 1 mL 2%的 HNO₃溶解样品,100 ℃保温 3 h,准备用于 MC-ICP-MS 测试.铁同位素分 析中所用的酸均为蒸馏得到的高纯酸.

1.3.3 仪器检测

本研究中铁同位素组成通过 Nu Plasma 1700 MC-ICP-MS(英国 Nu Instruments 公司)进行测定.为了 减小仪器分馏漂移效应,本实验采用样品-标样间插法(standard-sample bracketing, SSB 法)对飞灰与沙 尘颗粒物的铁同位素组成进行分析.该方法主要基于以下两点假设:1) MC-ICP-MS 仪器分馏的短时稳定 性,样品与间插标样间的质量歧视效应相一致;2)样品与标样基质(浓度、纯度、介质、酸度)的一致 性^[28-31].目前已在 SSB 法的基础上发展了 SSB 法+双稀释法以及 SSB 法+外标法,可进一步抑制仪器分 馏效应;在保证样品与标样溶液基质一致时,单独使用 SSB 法也可以使 δ^{56} Fe 分析精度达到目前铁同位 素分析精度的极限($2\sigma < 0.03\%$)^[28,32].本实验在测试前需要将样品溶液中铁浓度稀释到和标准岩石样 品 IRMM-014 溶液中铁浓度一致,一般为 3 mg·L⁻¹或 4 mg·L⁻¹,实际浓度则需要根据仪器信号强度进行 调整.同时还需要保证样品溶液与标准岩石样品溶液中铁同位素浓度和酸度的匹配,样品溶液与标准岩 石样品溶液之间的误差要求控制在 20%以内,此时可获得较为可靠的分析结果.

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 飞灰与沙尘颗粒物中铁元素含量

飞灰与沙尘颗粒物中铁元素含量如图2所示,铁元素含量以质量百分比表示.煤飞灰颗粒物中铁元 素含量显著高于城市废物飞灰与沙尘颗粒物,其铁元素含量最高可达~10%;而城市废物飞灰与沙尘颗 粒物中铁元素含量相当,在2%—4%之间.



Fig.2 Iron contents of fly ash and mineral dust

2.2 飞灰与沙尘颗粒物的铁同位素组成

化学分离过程中铁元素回收率如表3所示.可以看出无论是样品还是标准品,几乎未在基质溶液中 检出铁元素,化学分离过程中铁元素回收率在99.9%以上,即证明化学分离过程可靠,未造成铁同位素 分馏.

	Table 5 The recovery of from during the	procedure of chemical separat	1011
样品 Sample	样品含铁量 Iron content of sample/µg	铁元素损失量 Iron loss/µg	回收率 Recovery/%
GBW08401	98.0	ND	100
CFA2689	103.2	ND	100
CFA2691	86.4	ND	100
BCR176R	63.3	ND	100
ATD	73.3	ND	100
GBW07454	77.4	ND	100
XJ	73.3	0.1	99.9
BHVO-2	86.7	ND	100
Blank	0	ND	_

表3	化学分离过程铁元素回收率	1
AX J	14.17万尺住环九余円14.9	÷

注:ND,未检出;ND,no detection.

飞灰与沙尘颗粒物的铁同位素组成如图 3 所示,图中误差线长度代表两倍标准偏差,标准偏差由 4 次测试结果计算得到.亚利桑那沙尘、洛川黄土、新疆沙尘以及标准岩石样品 BHVO-2 的铁稳定同位素 比值(δ^{56} Fe)的测量误差(2σ)最大为 0.10‰,满足地壳岩石样品所能接受的 δ^{56} Fe 测量误差(-0.09%)要求^[33-34];而对于其他颗粒物样品, δ^{56} Fe 测量误差最大均不超过 0.10‰,表明测试过程中仪器相对稳 定,一定程度上说明了测定结果的可靠性.Craddock 与 Dauphas 等在对 BHVO-2 的 δ^{56} Fe 值进行多次测量 后,给出 BHVO-2 的 δ^{56} Fe 建议值为 0.11‰;虽然本实验中 BHVO-2 的 δ^{56} Fe 通定值与建议值相比偏低,但考虑到测量误差,故本研究测定结果也是可接受的^[35].Mead 等也对亚利桑那沙尘与 CFA2691 这一煤 飞灰的铁同位素组成进行了测定,本研究中 CFA2691 的 δ^{56} Fe 测定值为负值(-0.04%),明 显低于 Mead 等的测定结果是可靠的;而对于亚利桑那沙尘,本研究中 δ^{56} Fe 测定值为负值(-0.04%),明 显低于 Mead 等的测定结果(0.13%)^[33].这主要是由于亚利桑那沙尘颗粒物的类型不同,Mead 等所使用的是粒径为 0—10 µm 的亚利桑那沙尘,而本研究所使用的是粒径为 0—3 µm 的亚利桑那沙尘,细粒径的亚利桑那沙尘可能具有更轻质的铁同位素组成.对于不同粒径的亚利桑那沙尘,其含铁量也是不同的,Chen 等测得亚利桑那沙尘(A2,0—176 µm)含铁量为 1.98%±0.08%^[7],而本研究所使用的亚利桑那沙尘含铁量为 4.31%±0.05%,显著高于前者,因此二者的铁同位素组成不同亦是可能的.

4 种飞灰颗粒物的δ⁵⁶Fe 值范围为0.05‰—0.75‰, 而 3 种沙尘颗粒物的δ⁵⁶Fe 值从最低为-0.05‰ 到最高达0.21‰;可以看出,燃烧源与沙尘颗粒物的铁同位素组成并不因颗粒物来源不同而有本质差 异,但总的来看,飞灰颗粒物中铁的同位素组成相比于沙尘颗粒物偏重.为直观比较不同来源颗粒物的 铁同位素组成,本文对相关研究结果进行了总结,如表 4 所示.Mead 等对部分煤飞灰、油飞灰以及沙尘 颗粒物进行铁同位素分析发现,煤飞灰与油飞灰的δ⁵⁶Fe 值为正值,并且其同位素组成与沙尘颗粒物相 比明显偏重;本研究结果与 Mead 等的结果具有良好的一致性^[33].



图 3 飞灰与沙尘颗粒物中铁同位素组成 Fig.3 Iron isotopic compositions of fly ash and mineral dust

Conway 等对受人为源与沙尘源影响的气溶胶进行铁同位素分析发现,与受沙尘源影响的气溶胶相 比,受人为源影响的气溶胶具有更轻质的铁同位素组成;这是由于燃烧过程会造成铁同位素分馏,轻质 铁会优先挥发进入到大气中^[20].Kurisu 等在钢铁厂下风向采集了不同粒径范围的气溶胶样品,铁同位素 分析结果表明,钢铁厂排放的颗粒物富集轻同位素,其 δ^{56} Fe 值最低可达-3.5‰;并且其 δ^{56} Fe 值随粒径 的增加而明显增加,粒径越小,铁的同位素组成越轻,说明燃烧过程中易挥发的轻质铁主要集中于细粒 子^[21].Majestic 等的结果也证实 PM_{2.5}中的铁同位素组成相比于 PM₁₀中的铁同位素组成偏轻^[36].刘瑾等 在总结前人的研究中发现,当以 2.5 μ m 为粒径界限区分粗细颗粒物时,并不能清晰区分燃烧源与沙尘 颗粒物的铁同位素组成;这主要是因为燃烧源产生的轻质铁更多地集中于粒径小于 1 μ m 的亚微米级 颗粒物中^[18].

本研究测得沙尘颗粒物的铁同位素组成与地壳岩石的铁同位素组成相近,其 δ⁵⁶Fe 在 0.1‰左右.而 对于燃烧源颗粒物,不仅未出现预期的铁同位素分馏现象,甚至与沙尘颗粒物相比,铁同位素组成偏重, 可能的原因主要有两点.一方面,产生这些飞灰的燃料本身铁同位素组成偏重.另一方面,本研究收集的 飞灰颗粒物并不是严格意思上烟囱排放的飞灰,多为除尘装置收集的粗粒子;而铁同位素分馏通常发生 在高温条件下,轻质铁更易挥发进入大气,最终富集于亚微米级颗粒物中^[18, 22, 33];因此燃料燃烧产生的 粗粒子往往富集重质铁.鉴于目前对亚微米级燃烧源颗粒物中铁同位素组成的了解还十分有限,后续研 究需重点关注亚微米级燃烧源颗粒物的铁同位素组成.

样品 Sample	δ^{56} Fe/%o	参考文献 References
煤飞灰 Coal fly ash	0.05-0.75	
城市废物飞灰 City waste fly ash	0.10	本研究 This study
沙尘 Mineral dust	-0.05-0.21	
煤飞灰 Coal fly ash	0.23—0.61	
油飞灰 Oil fly ash	0.10-0.48	Mead et al., $2013^{[33]}$
城市沙尘 Urban dust	0.01	
受人为源影响气溶胶 Anthronogenic aemsol	-0.160.04	Conway et al., 2019 ^[20]
受沙尘源影响气溶胶 Mineral dust aerosol	0.12-0.13	
钢铁厂下风向气溶胶(>2.5 μm) Aerosol from steel plant (>2.5 μm)	-0.1-0.4	Kurisu et al., 2019 ^[21]
钢铁厂下风向气溶胶(0.7 µm 至 2.5 µm) Aerosol from steel plant (0.7—2.5 µm)	-0.60-0	
钢铁厂下风向气溶胶(<0.7 μm) Aerosol from steel plant (<0,7 μm)	-3.501.60	
PM _{2.5}	-0.600.20	Majestic et al., 2009 ^[36]
PM ₁₀	-0.23-0.08	

表 4	不同颗粒物中铁的同位素组成
-----	---------------

Table 4 Iron isotopic compositions of different particles

3 结论(Conclusion)

(1)本研究选取3种煤飞灰、1种城市废物飞灰以及3种沙尘颗粒物为研究对象,测定了燃烧源与 沙尘颗粒物的铁元素含量以及铁同位素组成.煤飞灰颗粒物中铁元素含量显著高于沙尘颗粒物与城市 废物飞灰,其铁元素含量最高可达10%左右,而城市废物飞灰与沙尘颗粒物中铁元素含量相当,在 2%—4%之间.

(2)燃烧源颗粒物的δ⁵⁶Fe 值范围为0.05‰—0.75‰,而沙尘颗粒物的δ⁵⁶Fe 值范围为-0.05‰—
 0.21‰;与沙尘颗粒物相比,燃烧源颗粒物的铁同位素组成偏重,这主要与燃料本身以及飞灰颗粒物性质有关.本研究对比分析了燃烧源与沙尘颗粒物的铁同位素组成,可为铁元素溯源研究提供基础参数.

参考文献(References)

- [1] MOORE C M, MILLS M M, ARRIGO K R, et al. Processes and patterns of oceanic nutrient limitation [J]. Nature Geoscience, 2013, 6 (9): 701-710.
- [2] BOYD P W, ELLWOOD M J. The biogeochemical cycle of iron in the ocean [J]. Nature Geoscience, 2010, 3(10): 675-682.
- [3] BOYD P W, JICKELLS T, LAW C S, et al. Mesoscale iron enrichment experiments 1993-2005: Synthesis and future directions [J]. Science, 2007, 315(5812): 612-617.
- [4] MAHOWALD N M, HAMILTON D S, MACKEY K R M, et al. Aerosol trace metal leaching and impacts on marine microorganisms [J]. Nature Communications, 2018, 9(15): 1-18.
- [5] TAGLIABUE A, BOWIE A R, BOYD P W, et al. The integral role of iron in ocean biogeochemistry [J]. Nature, 2017, 543(7643): 51-59.
- [6] CONWAY T M, JOHN S G. Quantification of dissolved iron sources to the North Atlantic Ocean[J]. Nature, 2014, 511(7508): 212-215.
- [7] CHEN H, GRASSIAN V H. Iron dissolution of dust source materials during simulated acidic processing: The effect of sulfuric, acetic, and oxalic acids[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(18): 10312-10321.
- [8] SCHROTH A W, CRUSIUS J, SHOLKOVITZ E R, et al. Iron solubility driven by speciation in dust sources to the ocean [J]. Nature Geoscience, 2009, 2(5): 337-340.
- [9] SOLMON F, CHUANG P Y, MESKHIDZE N, et al. Acidic processing of mineral dust iron by anthropogenic compounds over the north Pacific Ocean[J]. Journal of Geophysical Research: Atmosphere, 2009, 114: D02305, 1-20.
- [10] MAHOWALD N M, BAKER A R, BERGAMETTI G, et al. Atmospheric global dust cycle and iron inputs to the ocean [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2005, 19: GB4025, 1-15.
- [11] MESKHIDZE N, CHAMEIDES W L, NENES A. Dust and pollution: A recipe for enhanced ocean fertilization? [J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2005, 110: D03301, 1-23.
- [12] MARTIN J H. Glacial-interglacial CO₂ change: The iron hypothesis[J]. Paleoceanography, 1990, 5(1): 1-13.
- [13] 高会旺,祁建华,石金辉,等. 亚洲沙尘的远距离输送及对海洋生态系统的影响[J]. 地球科学进展,2009,24(1):1-10.
 GAO H W, QI J H, SHI J H, et al. Lang range transport of Asian dust and its effects on ocean ecosystem[J]. Advances in Earth Science,
- 2009, 24(1): 1-10 (in Chinese).
 [14] ITO A, MYRIOKEFALITAKIS S, KANAKIDOU M, et al. Pyrogenic iron: The missing link to high iron solubility in aerosols[J]. Science Advance, 2019, 5(5): 1-10.
- [15] MATSUI H, MAHOWALD N M, MOTEKI N, et al. Anthropogenic combustion iron as a complex climate forcer [J]. Nature Communications, 2018, 9(1593): 1-10.
- [16] ITO A. Atmospheric processing of combustion aerosols as a source of bioavailable iron[J]. Environmental Science & Technology Letters, 2015, 2(3): 70-75.
- [17] 王建强,李小虎,毕冬伟,等. 全球海水剖面 Fe 同位素组成的不均一性及其影响因素[J]. 地球科学,2017,42(9):1519-1530.
 WANG J Q, LI X H, BI D W, et al. Fe isotopic composition heterogeneity of seawater profiles and its influence factors[J]. Earth Science, 2017, 42(9): 1519-1530 (in Chinese).
- [18] 刘瑾,宋金明,袁华茂,等、铁同位素在现代海洋环境的示踪研究[J]. 地质论评,2018,64(5):1225-1236.
 LIU J, SON J M, YUAN H M, et al. The tracing study of iron isotopes in modern marine environment[J]. Geological Review, 2018, 64 (5): 1225-1236 (in Chinese).
- [19] 孙剑,朱祥坤. 表生过程中铁的同位素地球化学[J]. 地质论评,2015,61(6):1370-1382.
 SUN J, ZHU X K. Fe isotope geochemistry of earth surface system[J]. Geological Review, 2015, 61(6): 1370-1382 (in Chinese).
- [20] CONWAY T M, HAMILTON D S, SHELLEY R U, et al. Tracing and constraining anthropogenic aerosol iron fluxes to the North Atlantic Ocean using iron isotopes[J]. Nature Communications, 2019, 10(1): 2628, 1-10.
- [21] KURISU M, ADACHI K, SAKATA K, et al. Stable isotope ratios of combustion iron produced by evaporation in a steel plant[J]. ACS Earth Space Chemistry, 2019, 3(4): 588-598.
- [22] KURISU M, TAKAHASHI Y, IIZUKA T, et al. Very low isotope ratio of iron in fine aerosols related to its contribution to the surface ocean [J]. Journal of Geophysical Research: Atmosphere, 2016, 121(18): 11119-11136.
- [23] ABADIE C, LACAN F, RADIC A, et al. Iron isotopes reveal distinct dissolved iron sources and pathways in the intermediate versus deep Southern Ocean[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2017, 114(5): 858-863.
- [24] FITZSIMMONS J N, CONWAY T M, LEE J M, et al. Dissolved iron and iron isotopes in the southeastern Pacific Ocean [J]. Global Biogeochemical Cycles, 2016, 30(10): 1372-1395.
- [25] 苏鹏,陆达伟,杨学志,等. 非传统稳定同位素在大气颗粒物溯源中的应用[J]. 中国科学:化学,2018,48(10):1163-1170.
 SU P, LU D W, YANG X Z, et al. Application of non-traditional stable isotopes in source tracing of airborne particulate matter[J].
 Scientia Sinica Chimica, 2018, 48(10): 1163-1170 (in Chinese).
- [26] 陈天宇,蔡平河,李伟强,等.大洋溶解铁的物质来源及其同位素示踪[J].海洋地质与第四纪地质,2019,39(5):46-57.

40卷

CHEN T Y, CAI P H, LI W Q, et al. The sources of dissolved iron in the global ocean and isotopic tracing [J]. Marine Geology & Quaternary Geology, 2019, 39(5): 46-57 (in Chinese).

- [27] 宋柳霆,刘丛强,王中良,等.铁同位素方法在环境地球化学研究中的应用与进展[J].地球与环境,2006,24(1):70-80.
- SONG L T, LIU C Q, WANG Z L, et al. Advances in applications of iron isotopes in environmental geochemistry [J]. Earth and Environment, 2006, 24(1): 70-80 (in Chinese).
- [28] 何永胜,胡东平,朱传卫. 地球科学中铁同位素研究进展[J]. 地学前缘,2015,22(5):54-71.
 HE Y S, HU D P, ZHU C W. Progress of iron isotope geochemistry in geoscience[J]. Earth Science Frontiers, 2015, 22(5): 54-71 (in Chinese).
- [29] HE Y, KE S, TENG F Z, et al. High-precision iron isotope analysis of geological reference materials by high-resolution MC-ICP-MS[J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2015, 39(3): 341-356.
- [30] SCHOENBERG R, VON BLANCKENBURG F. 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, 2005, 242(2): 257-272.
- [31] 梁鹏. 地球科学中铁同位素分析测试方法研究进展[J]. 地下水,2019,44(4):97-100.
 LIANG P. Research progress on test methods of iron isotope analysis in earth science[J]. Ground Water, 2019, 44(4): 97-100 (in Chinese).
- [32] MILLET M A, BAKER J A, PAYNE C E. Ultra-precise stable Fe isotope measurements by high resolution multiple-collector inductively coupled plasma mass spectrometry with a 57Fe-58Fe double spike[J]. Chemical Geology, 2012, 304-305: 18-25.
- [33] MEAD C, HERCKES P, MAJESTIC B J, et al. Source apportionment of aerosol iron in the marine environment using iron isotope analysis
 [J]. Geophysical Research Letters, 2013, 40(21): 5722-5727.
- [34] BEARD B L, JOHNSON C M, SKULAN J L, et al. Application of Fe isotopes to tracing the geochemical and biological cycling of Fe[J]. Chemical Geology, 2003, 195(1): 87-117.
- [35] CRADDOCK P R, DAUPHAS N. Iron isotopic compositions of geological reference materials and chondrites [J]. Geostandards & Geoanalytical Research, 2011, 35(1): 101-123.
- [36] MAJESTIC B J, ANBAR A D, HERCKES P. Stable isotopes as a tool to apportion atmospheric iron [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(12): 4327-4333.