

黄河口不同类型湿地土壤中钒和钴含量的空间分布特征

祝贺^{1,2,3}, 孙志高¹, 衣华鹏², 任鹏^{3,4}

(1. 福建师范大学地理研究所 湿润亚热带生态地理过程教育部重点实验室, 福建 福州 350007;
2. 鲁东大学地理与规划学院, 山东 烟台 264025; 3. 中国科学院烟台海岸带研究所
海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003; 4. 青岛大学环境科学与工程学院, 山东 青岛 266071)

摘要: 为研究不同植物群落下湿地土壤钒和钴含量的空间分布特征, 利用 ICP-MS 对 2009 年 5 月在今黄河入海口北部的新生湿地区域依据不同植物群落设置 9 个采样区的土壤进行土壤钒和钴含量的分析。结果表明, 尽管钒和钴含量在不同湿地土壤中差异较大, 但二者在由陆向海方向潮滩湿地中的分布特征相似, 且在水平方向上的变异均为中等变异。在垂直方向上, 尽管钒和钴含量在不同类型湿地土壤中大多呈相似波动变化特征, 但在同一类型湿地土壤中二者含量的变化趋势基本一致。相关分析表明, 湿地土壤的钒钴含量在与铁锰、有机质、粘粒和粉粒含量均呈极显著正相关 ($P < 0.01$), 与砂粒含量呈极显著负相关 ($P < 0.01$)。研究区表层湿地土壤的钒含量范围为 72.77~118.40 mg/kg, 均值为 93.06 mg/kg; 表层钴含量范围为 8.94~16.91 mg/kg, 均值为 12.54 mg/kg。尽管研究区土壤的钒钴含量低于其全国背景值(112 mg/kg 和 19 mg/kg), 但明显高于华北克拉通钒钴含量背景值(78 mg/kg 和 12 mg/kg)。黄河口新生湿地区土壤钒钴的富集系数分别为 1.19 和 1.01, 为弱程度的富集。研究表明, 成土母质决定了湿地土壤中钒和钴含量的空间分布, 土壤有机质含量、粒度组成和铁锰含量是影响二者空间分布的主导因素, 而植被类型和潮汐对其分布亦具有重要影响。

关键词: 钒; 钴; 空间特征; 湿地; 黄河口

中图分类号: S151.9

文献标识码: A

文章编号: 1009-2242(2016)01-0315-06

DOI: 10.13870/j.cnki.stbcxb.2016.01.056

Spatial Distribution Characteristics of Soil Vanadium and Cobalt Contents in Different Types of Wetlands in the Yellow River Estuary

ZHU He^{1,2,3}, SUN Zhigao¹, YI Huapeng², REN Peng^{3,4}

(1. Key Laboratory of Humid Subtropical Eco-geographical Process (Ministry of Education), Institute of Geography, Fujian Normal University, Fuzhou, Fujian 350007; 2. College of Geography and Planning, Ludong University, Yantai, Shandong 264025; 3. Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research (YIC), Yantai, Shandong 264003; 4. College of Environment and Engineering, Qingdao University, Qingdao, Shandong 266071)

Abstract: In order to study of the spatial distribution characteristics of vanadium(V) and cobalt(Co) contents in wetland soils under 9 different vegetation communities, we used ICP-MS to analyze V and Co contents of soils collected from 9 sampling plots under different vegetation communities in May 2009, which were located in the new-born marsh region of the northern Yellow River estuary. The results showed that although the spatial distributions of V and Co contents showed differences in different wetland soils, they showed similar changing trends from land to sea, and their variations were moderate in the horizontal direction. In the vertical direction, V and Co contents generally showed similar fluctuations in different wetland soil, and their changes in the same type of wetland soil were also similar. Correlation analysis showed that soil V and Co contents had significantly positive correlations with the contents of soil Fe, Mn, organic matter, clay and slit ($P < 0.01$), while showed significantly negative correlation with sand content ($P < 0.01$). In the study area, the V content ranged from 72.77 mg/kg to 118.40 mg/kg in the surface layer of soil, with the average of 93.06 mg/kg, and the Co content ranged from 8.94 mg/kg to 16.19 mg/kg, with the average of 12.54 mg/kg. Although the V and Co contents of soil in the study area were lower than the national background values(112 mg/kg and 19 mg/kg), they were significantly higher than the craton background values of the northern

收稿日期: 2015-07-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(41171424, 41371104); 中国科学院重点部署项目(KZZD-EW-14); 中国科学院“一三五”规划生态突破项目(Y254021031)

第一作者: 祝贺(1989—), 男, 山东枣庄人, 硕士研究生, 主要从事河口海岸过程与自然环境研究。E-mail: zhuhue6666@163.com

通信作者: 孙志高(1979—), 男, 山东莱阳人, 博士, 研究员, 主要从事河口湿地生物地球化学研究。E-mail: zhigaosun@163.com

China(78 mg/kg and 12 mg/kg). The enrichment coefficients of V and Co were 1.19 and 1.01, respectively, in the new-born marsh region of the northern Yellow River estuary, and the degrees of enrichment were weak. The study found that the parent material determined the spatial distribution of V and Co contents in the wetland soil, and the contents of soil organic matter, grain size composition and the contents of Fe and Mn had important influences on the contents of V and Co, as well as vegetation types and the tides.

Key words: vanadium; cobalt; spatial distribution; wetland; Yellow River estuary

土壤是植物的营养库之一,具有不断供应、协调植物生长发育必需的水分、养分、空气和热量的能力即土壤肥力^[1]。植物除从大气摄取必须的碳、氮等营养物质外,还需从土壤中获取大部分营养物质来满足其生长需要^[2]。湿地土壤养分变化主要受生态系统水文过程、植被类型和土壤理化性质等多种因素的影响。植物在生长过程中不但需要摄取土壤中的大量元素来满足自身生长的需要,而且微量元素也是其必需。对钒而言,其可参与到蛋白质、糖类和脂肪的代谢。钒不但像铝一样可促进土壤中微生物与氮的同化作用,而且能够促进植物对铁的吸收和利用,促进叶绿素的合成,产生希尔反应^[1]。钴是豆科植物和非豆科植物固氮所必需的微量元素,其参与植物呼吸作用以及蛋白质、酶类的合成^[1-2]。可见,植物生长过程中伴随着钒和钴元素的吸收、迁移和转化。作为植物必需的微量元素,湿地土壤的钒和钴含量不但可反映土壤中微量元素的供给状况及其可利用水平,而且二者还可通过食物链在生态系统中累积,直接或间接影响湿地生物的生存和繁衍。

黄河三角洲是我国暖温带保存最完整、最广阔和最年轻的湿地生态系统,其成土时间相对较短,在北方河口湿地中具有很强的代表性。目前,国内针对黄河口新生湿地土壤元素生物地球化学的研究主要集中在碳^[3-4]、氮^[4,11]、磷^[5-6,11]、硫^[7]以及铁、锰、铅、铬、铜、锌等^[8-17]微量元素,而针对钒和钴等对植物生长有益元素的研究还鲜有报道。当前,关于黄河口新生湿地不同植物群落下土壤钒和钴元素空间分布特征及影响因素的研究还比较缺乏。为此,选择黄河口北部不同类型的新生潮滩湿地为研究对象,对不同植物群落下湿地土壤中钒和钴含量的空间分布特征及影响因素进行了研究。研究结果不仅可揭示由陆向海方向潮滩湿地土壤中钒和钴含量的空间分布规律,而且还为黄河口新生湿地土壤钒和钴元素生物地球化学循环研究提供基础数据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

研究区位于山东省黄河三角洲国家级自然保护区(37°40′—38°10′N,118°41′—119°16′E)今黄河入海口北部的潮滩湿地。保护区属暖温带季风气候区,

具有明显的大陆性季风气候特点,雨热同期,四季分明,冷热干湿界限极为明显。该区年平均气温 12.1℃,无霜期 196 d,≥10℃的年有效积温约 4 300℃,年蒸发量 1 962 mm,年降水量为 551.6 mm,70%的降水集中于 7、8 月。区域内地势十分平坦(平均坡降为 1/8000~1/12000),生态格局时空变化迥异,湿地类型多样,植被以草甸为主。自黄河口北部滨岸至潮滩分布的湿地类型主要为有三棱蔗草—朝天委陵菜(*Sparganiaceae-Potentilla supina*)湿地(W1)、假苇拂子茅(*Calamagrostis pseudophragmites*)湿地(W2)、白茅(*Imperata cylindrica*)湿地(W3)、芦苇(*Phragmites australis*)湿地(W4)、碱蓬—芦苇(*Suaeda salsa-Phragmites australis*)湿地(W5)、碱蓬—柹柳(*S. salsa-Tamatis chinensis*)湿地(W6)、碱蓬—柹柳(*S. salsa-Tamatis chinensis*)湿地(过渡带)(W7)和碱蓬(*S. salsa*)湿地(W8)和光滩(W9)。

1.2 研究方法

1.2.1 样品采集与处理 为了研究不同植物群落下湿地土壤钒和钴含量的空间分布特征,于 2009 年 5 月在黄河三角洲国家级自然保护区今黄河入海口北部,按照典型性和代表性原则,依据上述滨岸至潮滩分布的湿地类型设置 9 个采样区(W1~W9)。在各采样区内,采集去除地表植被的 3 个典型土壤剖面(采样深度为 0—60 cm,间隔为 10 cm),然后对 3 个剖面样品进行等层次混合,共采集样品 54 个。将采集的土样带回实验室,自然风干后拣去石块、残根等杂物,用研钵磨碎,过 100 目筛后袋内待测。称取 0.100 0 g 土壤样品,加入 2 ml HNO₃、1 ml HClO₄ 和 5 ml HF,置于 160~190℃的密闭环境中消解 16 h。赶酸完毕后,将残渣溶解在 2 ml HCl(4 mol/L)中,并用去离子水稀释至 10 ml,用 Agilent 7500 ICP-MS(Agilent Company, America)测定样品的钒和钴含量。质量保证和质量控制通过设置重复、空白和标准参考物质(GBW07401,中国国家研究中心标准)来评估,每 20 个样本加 1 个空白和 1 个标准参考物质样品。有机质采用高温外热重铬酸钾容量法测定,土壤粒度采用激光粒度仪测定,按照国际制分类。

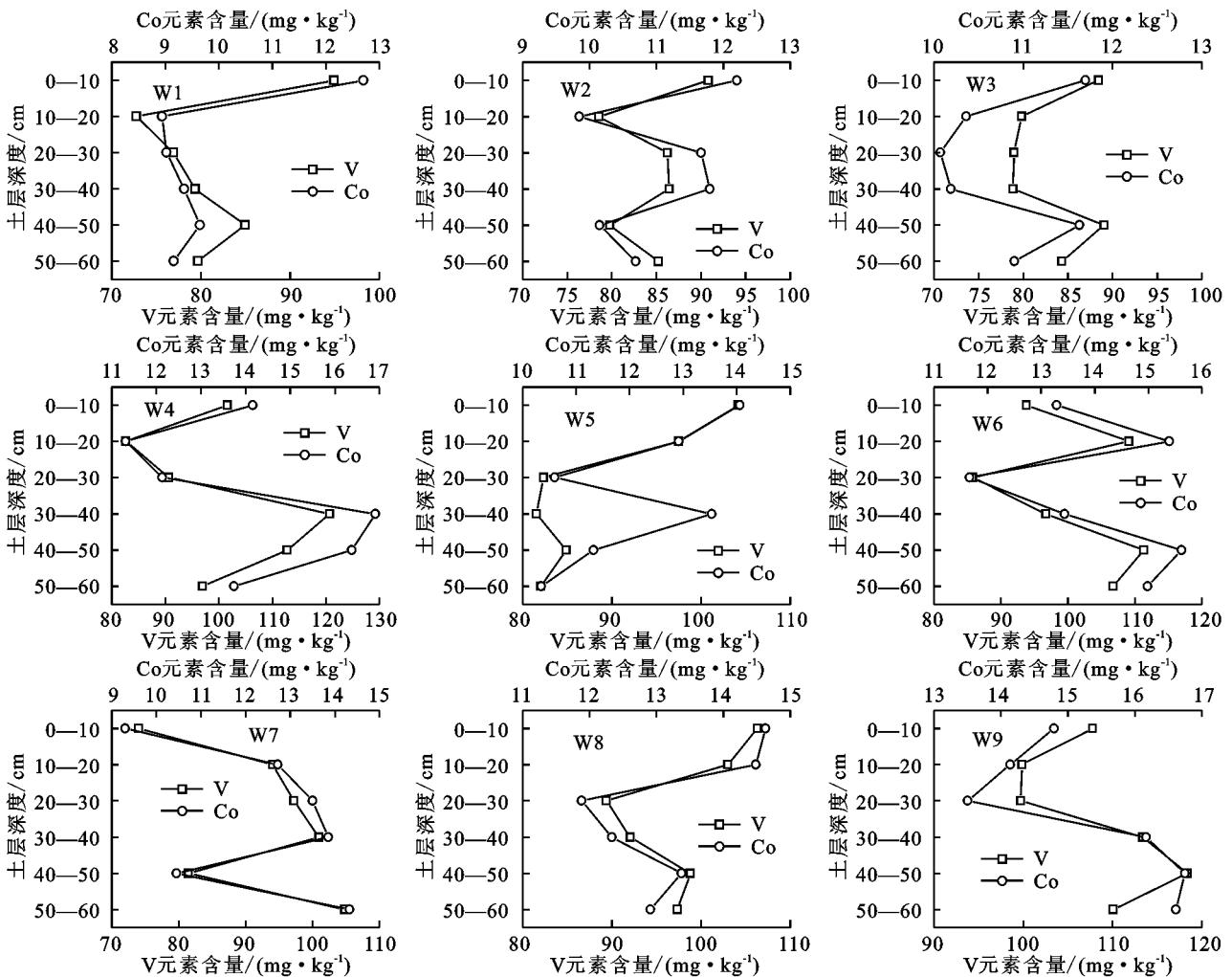
1.2.2 数据处理与分析 运用 Origin 8.5 软件进行作图、计算,采用 SPSS 20.0 软件进行数据统计和相关性分析。

2 结果与分析

2.1 湿地土壤中钒和钴含量的垂直分布特征

黄河口不同类型湿地土壤垂直分布特征如图 1 所示。据图 1 可知,不同类型湿地土壤中的钒和钴含量尽管差别较大,但垂直变化特征较为一致。整体而言,除碱蓬—柽柳湿地以及碱蓬—柽柳湿地(过渡带)钒和钴含量的垂直分布分别呈斜“W”和反“S”形变化外,二者在其他类型湿地剖面中均呈不规则“S”形变化。比较而言,三棱蔗草—朝天委陵菜湿地、假苇拂子茅湿地、碱蓬—芦苇湿地以及碱蓬湿地的钒和钴含量最大值均于表层取得,其值分别为 94.91,90.83,104.19,106.32 mg/kg(V)和 12.70,12.20,14.01,14.63 mg/kg(Co)。尽管芦苇湿地和光滩的钒和钴含量最大值分别出现在 30—40 cm 和 40—50 cm 土层,但其表层土壤中的钒和钴含量仍较其他类型湿地中钒和钴含量高(图 2)。碱

蓬—柽柳湿地土壤中的钒和钴含量最大值(111.35 mg/kg 和 15.62 mg/kg)出现在 40—50 cm 土层,在碱蓬—柽柳湿地(过渡带)则出现在 50—60 cm 土层,分别为 104.82 mg/kg 和 14.33 mg/kg。不同类型湿地土壤中钒钴含量最小值的分布并无明显规律,其在碱蓬—柽柳湿地(过渡带)出现在 0—10 cm 土层,在三棱蔗草—朝天委陵菜湿地、假苇拂子茅湿地和芦苇湿地出现在 10—20 cm 土层,在碱蓬—柽柳湿地、碱蓬湿地和光滩出现在 20—30 cm 土层。在白茅湿地和碱蓬—芦苇湿地,钒含量最小值均出现在 30—40 cm 土层,而钴含量最小值分别出现在 20—30 cm 和 50—60 cm 土层。研究还表明,不同类型湿地土壤中钒和钴含量在垂直方向上均表现为中等变异($10\% < CV < 100\%$)或弱变异($0 < CV < 10\%$),且同种元素含量在不同类型湿地土壤垂直方向上的变异差别不大(表 1)。



注:W1~W9 湿地类型依次为三棱蔗草—朝天委陵菜湿地、假苇拂子茅湿地、白茅湿地、芦苇湿地、碱蓬—芦苇湿地、碱蓬—柽柳湿地、碱蓬—柽柳湿地(过渡带)、碱蓬湿地、光滩。下同。

图 1 不同类型湿地土壤 V 和 Co 的垂直分布特征

2.2 湿地土壤中钒和钴含量的水平分布特征

黄河口不同类型湿地土壤水平分布特征如图 2 所示。据图 2 可知,不同类型湿地土壤中钒和钴的含

量差别较大,各土层中的钒含量约是钴含量的 6.0~8.8 倍。尽管钒和钴在土壤中的含量差异较大,但其在由陆向海方向潮滩湿地中的变化趋势基本一致。

除 20—30 cm 土层中钒含量的变异系数较低外 (8.79%), 其他土层中二者含量的水平分布大多呈中等变异 ($10\% < CV < 100\%$) (表 2)。研究表明, 0—10 cm 土层钒和钴的含量变化呈“W”形, 其最大值和最小值分别出现在光滩和碱蓬—柽柳湿地(过渡带), 分别为 107.77, 74.05 mg/kg (V) 和 14.80, 9.30 mg/kg (Co)。10—20 cm 土层的钒和钴含量变化整体呈不规则“M”形变化, 其最大值和最小值分别出现在碱蓬—柽柳湿地和三棱蔗草—朝天委陵菜湿地, 分别为 109.12, 72.77 mg/kg (V) 和 15.39, 8.94 mg/kg (Co)。20—30 cm 和 50—60 cm 土层的钒和钴含量由陆向海方向均呈波动增加变化, 二者均于三棱蔗草—朝天委陵菜湿地取得最低值, 而在光滩取得最大值。不同的是, 30—40 cm 和 40—50 cm 土层的钒和钴含量由陆向海方向均呈较大波动变化, 前者的钒和钴含量分别于芦苇湿地和在碱蓬—柽柳湿地取得最大值和最小值; 后者的钒和钴含量

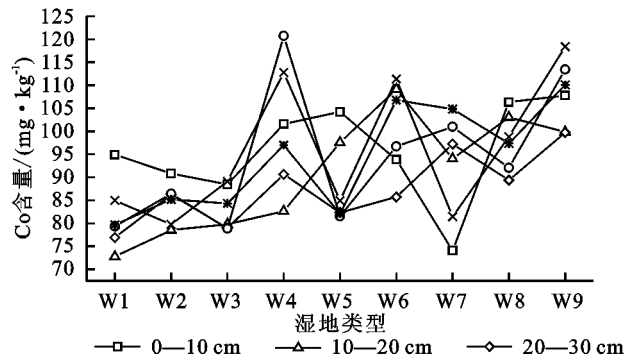


图 2 不同湿地类型钒和钴的水平分布特征

表 2 不同湿地类型土壤钒和钴水平分布变异性

土壤深度/cm	V		Co	
	含量/ (mg·kg ⁻¹)	变异 系数/%	含量/ (mg·kg ⁻¹)	变异 系数/%
0—10	95.77±10.69	11.16	12.98±1.75	13.49
10—20	90.81±12.68	13.96	12.24±2.24	18.34
20—30	87.46±7.69	8.79	11.56±1.48	12.83
30—40	94.44±15.02	15.90	13.06±2.49	19.05
40—50	95.72±14.97	15.64	12.82±2.80	21.85
50—60	94.14±11.61	12.33	12.63±2.49	19.72

3 讨论

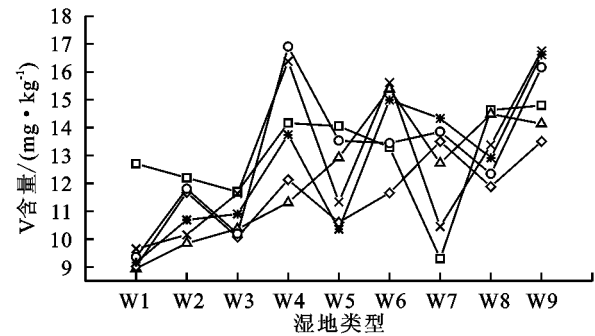
3.1 湿地土壤钒和钴含量的分布特征

土壤中微量元素主要来源于成土母质, 而各种沉积物、大气沉降也输入了一定量的微量元素^[1]。土壤母质是影响土壤钒含量的首要因素。研究表明, 发育于火成岩和泥质沉积的土壤钒含量较高, 而发育于石灰岩或偏碱性土壤的钒含量较低^[1]。由于我国造山运动较为活跃, 上地壳主要以偏酸性的长英质(硅质)成分较多, 所以我国陆地表面的钒和钴含量背景值 (112 mg/kg 和 19 mg/kg)^[18] 高于全球范围内均值 (61 mg/kg 和 9.46 mg/kg)^[18]。由于黄河三角洲地

均于光滩取得最大值, 而分别于假苇拂子茅湿地和三棱蔗草—朝天委陵菜湿地取得最低值。比较而言, 20—30 cm 土层钒和钴含量的水平变异最低, 变异系数仅为 8.79% 和 12.83%; 二者水平变异最大值分别出现在 30—40 cm 和 40—50 cm 土层, 变异系数分别为 15.90% 和 21.85%。

表 1 不同类型湿地土壤钒和钴垂直分布变异性

湿地类型	V		Co	
	含量/ (mg·kg ⁻¹)	变异 系数/%	含量/ (mg·kg ⁻¹)	变异 系数/%
W1	81.42±7.71	9.47	9.80±1.44	14.71
W2	84.50±4.58	5.43	11.06±0.96	8.72
W3	83.24±4.73	5.68	10.81±0.72	6.67
W4	100.90±14.06	13.93	14.11±2.23	15.82
W5	88.76±9.67	10.90	12.13±1.58	13.01
W6	100.58±10.09	10.03	14.07±1.54	10.92
W7	92.09±11.91	12.93	12.36±2.03	16.40
W8	97.82±6.40	6.54	13.27±1.12	8.44
W9	108.20±7.43	6.87	108.20±7.43	6.87



区的土壤主要来源于黄河从黄土高原携带而来的泥沙以及部分中下游泥沙的淤积, 所以研究区内的土壤母质主要为黄土、褐土和棕壤。研究区表层土壤的钒钴含量分别为 95.77, 12.75 mg/kg, 高于华北克拉通^[17] (地台和地盾的总称, 包括黄土高原区小部和华北平原区大部) 的钒钴含量背景值 (78 mg/kg 和 12 mg/kg), 但低于全国钒钴含量的背景值, 说明在以华北克拉通为背景的黄河三角洲地区, 新生湿地存在钒钴元素的富集过程。通常用富集系数来表征元素的富集程度, 其值为研究区内元素含量与该研究区的背景值(地壳元素丰度)之比^[17]。研究发现, 黄河口新生湿地区土壤钒钴的富集系数相对较低, 其值分别为 1.19 和 1.01, 为弱程度的富集。

本研究表明, 黄河口新生湿地土壤的钒钴含量分布与植物群落的分布密切相关。由于不同植物群落对钒和钴吸收、富集、储存和归还能力存在差异, 使得二者含量在水平方向上可能存在一定差别。钒和钴元素均是植物生长过程中必需的微量元素, 前者可促进土壤中微生物与氮的同化作用, 并能促进植物对铁的吸收, 提高叶绿素含量; 后者则是豆科植物和非豆

动植物固氮所必须的微量元素。因此,在植物生长过程中大量元素的代谢必然会伴随着微量元素的参与。钒和钴元素可在植物生长过程中被植物吸收并在植物体内富集,当植物死亡后二者在残体分解过程中再次被释放到表层土壤中。经过长时间的累积,土壤表层的钒和钴含量不断增加。研究发现,除碱蓬—柽柳湿地、碱蓬—柽柳湿地(过渡带)和光滩外,其他类型湿地表层土壤的钒和钴含量均高于底层。而之所以出现表层土壤的钒和钴含量低于底层,原因可能主要有两方面:一是与柽柳对钒和钴元素的吸收能力较强而归还原能力较弱有关。柽柳可将吸收的钒和钴元素长期储存于木本植物体内,且其死亡后残体分解速率以及钒和钴的释放速率相对于草本植物也低很多;二是由于碱蓬—柽柳湿地和碱蓬—柽柳湿地(过渡带)是大潮可影响区域,所以在潮水涨落过程中表层植物残体可被海水冲刷带走,进而导致钒和钴元素的相对归还量降低。另外,被海水冲刷带走的残体亦有可能在其他植物群落的表层土壤堆积,进而可能导致二者含量在其他群落的表层土壤中较高。另有研究表明,地下和地上生物量差异越大则钒和钴元素在垂直方向上变异就越大^[15]。不同植物对钒和钴元素的吸收以及残体分解过程中二者归还速率的差距可在一定程度上导致在不同土层的钒钴含量产生分异。本研究表明,钒和钴元素在垂直方向上的变异并不大,原因在于钒和钴在温带酸性土壤中迁移聚集效应较为明显,但是在碱性土壤中的迁移效应并不明显。由于黄河口新生湿地高中低潮滩土壤的 pH 分别为 7.90, 8.55 和 8.86^[15],呈弱碱性,由此导致二者在垂直方向上的变异系数较小。尽管光滩无植被,但其受海潮影响更为频繁。一方面,海水中钒和钴元素可由潮汐携带于光滩富集;另一方面海潮亦可将其他群落的残体带至光滩。已有研究表明,光滩环境的植物残体(如碱蓬和芦苇残体)分解速率明显高于其他潮滩,这就使得 2 种元素在光滩的释放速率和释放量可能较其他群落高很多,由此导致二者含量在表层土壤中较高。另外,由于光滩的水分条件较好,2 种元素可随土壤水分淋溶至较深土层中,由此使得其在较深土层(特别是 40—50 cm 土层)的含量较高。不同湿地土壤的钒和钴含量除在表层富集外,其在深层土壤也存在富集现象。原因在于,黄河三角洲新生湿地成土母质不同并在新生湿地形成过程中沉积物的扰动可能使得高值出现的层次并不一致。

3.2 湿地土壤钒和钴含量与土壤理化性质的关系

本研究表明,湿地土壤中的钒和钴含量均与有机质含量呈显著正相关($P < 0.01$),相关性系数分别为 0.817 和 0.820(表 3)。对钒而言, V^{3+} 易于氧化而被转化为 V^{5+} 的 $(VO_4)^{3-}$ 络阴离子,由此使得其在富含

有机质的环境中易于富集。对钴而言,其一般以 Co^{2+} 或者 Co^{3+} 存在于土壤中,而有机质对其有 3 种作用方式:一是有机质表面的吸附和络合利于土壤对钴的存留;二是土壤中有有机钴络合物的形式可促进土壤钴吸存的增加;三是 pH 值的变化可使 $Co(OH)_2$ 沉淀和分解,而长期淹水条件下有机质的厌氧分解影响着土壤的 Eh 和 pH^[2]。长期淹水条件下 pH 值升高,稳定态的钒和钴元素发生形态变化,进入土壤溶液中易于被有机质吸附。由于碱蓬—柽柳湿地(过渡带)表层土壤有机质含量较低(0.12%),所以在 2 种湿地中钒和钴不易被吸附而随潮汐发生迁移。在碱蓬湿地或光滩,土壤有机质含量均较高(分别为 0.93% 和 0.94%),这就使得钒和钴易被有机质吸附而不易迁移。

湿地土壤中钒和钴含量除与土壤有机质有关外,其与土壤物理性质亦密切相关。据表 3 可知,湿地土壤的钒和钴含量均与粘粒(粒径 $< 2 \mu m$)和粉粒(粒径 $2 \sim 20 \mu m$)呈显著正相关($P < 0.01$),而与砂粒(粒径 $> 20 \mu m$)呈显著负相关($P < 0.01$)。原因在于:一方面较细颗粒表面积较大,可大量吸附钒和钴等元素;另一方面较细颗粒中粘土矿物含量较高,蒙脱石和伊利石对钴具有较强的吸附能力。土壤其他矿物组分亦对钴元素有一定的吸附能力(如白云母 $>$ 赤铁矿 $>$ 高岭石),再加上粘土矿物母质中本身就具有钒和钴元素,由此使得二者在粘粒和粉粒中的含量较高。与之相反,砂粒对钒和钴元素的吸附能力较差,由此使得其与二者呈显著负相关。在水平方向上,除 40—50 cm 土层的粘粒出现在碱蓬湿地外,其他土层的粘粒和粉粒最大值均出现在光滩,这与水平方向上大多数表层土层的钒和钴含量在光滩取得最大值相一致。在垂直方向上,三棱蔗草—朝天委陵菜湿地、假苇拂子茅湿地、白茅湿地、碱蓬—芦苇湿地和碱蓬湿地的粘粒含量均在 0—10 cm 土层取得最大值,而碱蓬—柽柳湿地和光滩的粘粒含量最大值出现在 40—50 cm 土层,这与大多数湿地表现出的表层土壤的钒钴含量大于中下层土壤存在明显的相似性。

湿地土壤中钒和钴含量除与土壤有机质含量和粒度密切相关外,还与铁和锰含量存在显著相关性。由表 3 可知,钒与铁锰的相关系数在 $P < 0.01$ 水平上分别为 0.954 和 0.965,而钴与铁锰在 $P < 0.01$ 水平上的相关系数分别为 0.952 和 0.973。已有研究表明,铁锰氧化物对钴具有很大的亲和力,钴与铁锰同属元素周期表中第 4 周期,第 7 和第 8 副族,其化学性质极为相似。所以钴既可通过同晶置换而存在于铁、锰氧化物的晶格中,也可通过吸附存在于铁、锰氧化物的表面。因此,土壤中的钴含量常与铁、锰氧化物含量呈正相关,且在铁锰结核中,钴在锰结核中的富集程度更高^[10,12]。对钒而言, V^{3+} 和 Fe^{3+} 离子

半径相近,故其部分存在于铁矿中。另外,由于钒在铁矿中不能单独存在,而是以三价正离子分散状态,同晶置换三价铁的正离子,所以铁氧化物对钒具有明显的吸附作用^[1]。一般而言,随着 pH 升高,钒的活动能力减弱但锰氧化物对钒的吸附量增加,而钒形态则会随着 pH 升高而发生变化,本来被有机质络合稳定存在的 VO^{2+} 被氧化为 VO^{3+} 重新进入土壤溶液而

易于被吸附。由前述可知,黄河口新生湿地中低潮滩土壤的 pH 相对较高(8.55~8.86),而碱蓬—柽柳湿地和碱蓬—柽柳(过渡带)正好位于中低潮滩,这就使得其表层土壤钒钒的以各自形态重新进入土壤溶液,由于铁锰的含量低而吸附能力减弱,受潮汐的影响而发生迁移的现象更加明显,所以在碱蓬—柽柳湿地和碱蓬—柽柳(过渡带)湿地表层钒和钒含量较低。

表 3 土壤钒和钒含量与土壤理化性质的相关系数

参数	钒含量	钒含量	锰含量	铁含量	粘粒含量	粉粒含量	砂粒含量	有机质含量
钒含量	1							
钒含量	0.964**	1						
锰含量	0.954**	0.952**	1					
铁含量	0.965**	0.973**	0.989**	1				
粘粒含量	0.361**	0.386**	0.336*	0.344*	1			
粉粒含量	0.376**	0.405**	0.365**	0.369**	0.932**	1		
砂粒含量	-0.377**	-0.405**	-0.364**	-0.369**	-0.947**	-0.999**	1	
有机质含量	0.817**	0.820**	0.769**	0.800**	0.395**	0.409**	-0.410**	1

注: * 表示 $P < 0.05$ 显著水平, ** 表示 $P < 0.01$ 显著水平; $n = 54$ 。

4 结论

(1) 尽管钒和钒含量在不同湿地土壤中差异较大,但二者在由陆向海方向潮滩湿地中的水平分布特征相似,且在水平方向的变异均为中等变异;钒和钒含量在不同类型湿地土壤的垂直方向上大多呈相似波动变化特征,但在同一类型湿地中二者含量的变化趋势基本一致。

(2) 黄河口新生湿地土壤钒和钒的富集程度较低,富集系数分别为 1.19 和 1.01,成土母质决定着土壤中二者的空间分布特征,而海水、植被和土壤细颗粒对其也有重要影响。

(3) 钒钒对铁锰具有较好的依附性,土壤的钒钒含量与铁锰含量呈极显著正相关($P < 0.01$),土壤有机质含量、粒度组成和铁锰含量是影响二者分布的主导因素,而植被类型和潮汐对其分布亦具有重要影响。

参考文献:

[1] 王云,魏复盛. 土壤环境元素化学[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1995: 1-3.

[2] 陆景陵. 植物营养学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003: 117-118.

[3] 董洪芳,于君宝,管博. 黄河三角洲碱蓬湿地土壤有机碳及其组分分布特征[J]. 环境科学, 2013, 34(1): 288-292.

[4] 李远,章海波,陈小兵,等. 黄河三角洲内陆到潮滩土壤中碳、氮元素的梯度分布规律[J]. 地球化学, 2014, 43(4): 338-345.

[5] 刘兴华. 黄河三角洲湿地植物与土壤 C、N、P 生态化学计量特征研究[D]. 泰安: 山东农业大学, 2013: 20-30.

[6] 丁喜桂,叶思源,赵广明,等. 黄河三角洲滨海湿地演化及其对碳与营养成分的扣留[J]. 海洋与湖沼, 2014, 45(1): 94-102.

[7] 于君宝,陈小兵,孙志高,等. 黄河三角洲新生滨海湿地土壤营养元素空间分布特征[J]. 环境科学学报, 2010,

30(4): 855-861.

[8] 刘志杰,李培英,张晓龙,等. 黄河三角洲滨海湿地表层沉积物重金属区域分布及生态风险评价[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1182-1188.

[9] 张朝生,章申,王立军,等. 长江与黄河沉积物金属元素地球化学特征及其比较[J]. 地理学报, 1998, 53(4): 314-322.

[10] 地里拜尔·苏里坦,艾尼瓦尔·买买提,蔺娟. 土壤中钒钒的形态分布及其有效性研究[J]. 生态学杂志, 2006, 25(2): 155-160.

[11] 陈为峰,史衍玺,田素锋,等. 黄河口新生湿地土壤氮磷分布特征研究[J]. 水土保持学报, 2008, 22(1): 69-73.

[12] 孙文广,孙志高,牟晓杰,等. 黄河三角洲新生湿地不同植物群落下土壤钙、镁分布特征[J]. 土壤通报, 2013, 44(3): 628-634.

[13] 孙文广,甘卓亭,孙志高,等. 黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征[J]. 环境科学, 2013, 34(11): 4411-4419.

[14] 王启栋,宋金明,李学刚,等. 黄河口新生湿地沉积物放射性核素及其对沉积过程变化指示作用解析[J]. 地质论评, 2014, 60(3): 635-645.

[15] Sun Z, Mou X, Tong C, et al. Spatial variations and bioaccumulation of heavy metals in intertidal zone of the Yellow River estuary, China[J]. Catena, 2014, 126: 43-52.

[16] 徐仁扣,季国亮. pH 对酸性土壤中钒的溶出和钒离子形态分布的影响[J]. 土壤学报, 1998, 35(2): 162-171.

[17] 刘小玉,付登强,杨伟波,等. 酸性土壤植物磷钒互作研究进展[J]. 现代农业科技, 2014(8): 182-183, 195.

[18] 聂兰仕. 中国、欧洲与北美大陆地球化学元素分布特征及对比研究[D]. 北京: 中国地质大学, 2011: 12-20.

[19] 鄢明才,迟清华,顾铁新,等. 中国东部地壳元素丰度与岩石平均化学组成研究[J]. 物探与化探, 1997, 21(6): 451-459.

[20] 牟晓杰. 黄河口滨岸潮滩湿地系统氮生物循环特征与循环模式研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2010.