

# 黄河口新生湿地土壤 Fe 和 Mn 元素的空间分布特征

孙文广<sup>1,2,3</sup>, 甘卓亭<sup>4</sup>, 孙志高<sup>1\*</sup>, 李丽丽<sup>5</sup>, 孙景宽<sup>3\*</sup>, 孙万龙<sup>1,2</sup>, 牟晓杰<sup>1,2</sup>, 王玲玲<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院烟台海岸带研究所, 海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东省海岸带环境过程重点实验室, 烟台 264003; 2. 中国科学院大学, 北京 100049; 3. 滨州学院山东省黄河三角洲生态环境重点实验室, 滨州 256603; 4. 宝鸡文理学院陕西省灾害监测与机理模拟重点实验室, 宝鸡 721013; 5. 黄河口水文水资源勘测局, 东营 257091)

**摘要:** 2009 年 5 月, 在今黄河入海口北部的新生湿地区域, 依据植被类型设置 9 个采样区, 研究了不同植物群落下湿地土壤 Fe 和 Mn 含量的空间分布特征. 结果表明, 不同类型湿地土壤的 Fe、Mn 含量在水平分布上由三棱蔗草-朝天委陵菜湿地到光滩呈波动上升趋势, 在垂直分布上则表现为不同的波动变化特征. 成土母质决定湿地土壤 Fe、Mn 含量的空间分布, 而海水、植被和土壤细颗粒对其也有重要影响. 相关分析表明, Fe、Mn 之间以及二者与粉粒、TN、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 和有机质呈极显著正相关 ( $P < 0.01$ ), 与黏粒呈显著正相关 ( $P < 0.05$ ), 说明 Fe、Mn 与 N 具有较好的共存性. 土壤细颗粒和有机质是影响土壤 Fe、Mn 分布的主导因素. 黄河口新生湿地的 Fe 含量范围为 16.49 ~ 33.11 g·kg<sup>-1</sup>, 均值为 22.54 g·kg<sup>-1</sup>, 与苏北潮滩湿地、中国黄土高原黄土和中国土壤的背景值相近, 但略低于长江口湿地、红树林湿地和内陆湖泊湿地. Mn 含量范围为 305.87 ~ 711.39 mg·kg<sup>-1</sup>, 均值为 451.09 mg·kg<sup>-1</sup>, 低于中国黄土高原黄土和中国土壤的 Mn 含量背景值.

**关键词:** Fe; Mn; 空间分布; 垂直分布; 新生湿地; 黄河口

中图分类号: X144 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2013)11-4411-09

## Spatial Distribution Characteristics of Fe and Mn Contents in the New-born Coastal Marshes in the Yellow River Estuary

SUN Wen-guang<sup>1,2,3</sup>, GAN Zhuo-ting<sup>4</sup>, SUN Zhi-gao<sup>1</sup>, LI Li-li<sup>5</sup>, SUN Jing-kuan<sup>3</sup>, SUN Wan-long<sup>1,2</sup>, MOU Xiao-jie<sup>1,2</sup>, WANG Ling-ling<sup>1,2</sup>

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes, Key Laboratory of Coastal Zone Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Shandong Provincial Key Laboratory of Eco-Environmental Science for Yellow River Delta, Binzhou University, Binzhou 256603, China; 4. Key Laboratory of Disaster Monitoring and Mechanism Simulating of Shaanxi Province, Baoji University of Arts and Sciences, Baoji 721013, China; 5. Hydrology and Water Resources Survey Bureau of the Yellow River Estuary, Dongying 257091, China)

**Abstract:** The spatial distribution characteristics of Fe and Mn contents in soils of nine different vegetation communities, located in the new-born marshes of the northern Yellow River estuary, were studied in May 2009. The results showed that the horizontal distributions of Fe and Mn contents showed an increasing tendency from *Sparganiaceae-Potentilla supina* marsh to bare flat. The vertical distribution characteristics of Fe and Mn contents in different marsh soils fluctuated significantly with the vegetation succession. The soil parent materials determined the Fe, Mn contents in the new-born marshes, and seawater, vegetations and soil fine particle also had important influences on their contents. Further analysis showed that Fe contents had significant positive correlation with Mn contents ( $P < 0.01$ ). Fe, Mn contents also showed significant correlations with silt, clay, TN, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N and organic matter ( $P < 0.05$ ), indicating that Fe and Mn had close relationships with nitrogen, and the contents of soil fine particles and organic matter were the dominant factors affecting the distribution of Fe and Mn in soils. In addition, the Fe contents ranged from 16.49 g·kg<sup>-1</sup> to 33.11 g·kg<sup>-1</sup> and the average was 22.54 g·kg<sup>-1</sup>, which was close to the Fe contents in the tidal marshes of north Jiangsu, the Loess Plateau and the China soil background value, but slightly lower than those in the marshes of the Yangtse River estuary, the mangrove swamps and inland lake wetland. The Mn contents ranged from 305.87 mg·kg<sup>-1</sup> to 711.39 mg·kg<sup>-1</sup> and the average was 451.09 mg·kg<sup>-1</sup>, which was lower than the Mn contents in the Loess Plateau and the China soil background value.

**Key words:** Fe; Mn; spatial distribution; vertical distribution; new-born marsh; Yellow River estuary

收稿日期: 2013-03-02; 修订日期: 2013-05-20

基金项目: 山东省黄河三角洲生态环境重点实验室基金项目(2012KFJJ03); 中国科学院“一三五”规划(烟台海岸带研究所)生态突破项目(Y254021031); 国家自然科学基金项目(41171424, 41371104); 山东省自然科学基金重点项目(ZR2010DZ001); 中国科学院人才专项(青年创新促进会)项目(Y129091041)

作者简介: 孙文广(1989-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为湿地生物地球化学, E-mail: swg1108@126.com

\* 通讯联系人, E-mail: zgsun@yic.ac.cn, sunjingkuan@126.com

土壤是植物的营养库之一,植物除向大气摄取所需的碳、氧等营养物质外,还必须从土壤中获取大部分营养物质来满足其生长需要。湿地土壤养分含量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。Fe、Mn 是岩石圈中普遍存在的两种微量变价金属元素,二者不仅是构成土壤氧化还原体系的主要元素<sup>[1,2]</sup>,而且也是植物生长所必需的微量营养元素<sup>[3]</sup>,其含量虽然较低但却非常重要。对 Fe 而言,Fe 是形成叶绿素所必需的元素,一方面,缺 Fe 时便产生缺绿症,叶片呈淡黄色,甚至为白色;另一方面,在酸性土壤中,铁的有效性较高,过量积累可以使植物受到铁胁迫,影响植物生长<sup>[4]</sup>。对 Mn 而言,Mn 与许多酶的活性有关,它是脱氢酶、脱羧酶、激酶等多种酶的成分和活化剂,可促进碳水化合物和氮的代谢,缺 Mn 症状首先出现在幼叶上,表现为叶脉间黄化,有时出现一系列的黑褐色斑点。土壤是 Fe、Mn 环境化学体系的枢纽,是植物所需 Fe、Mn 元素的主要来源。土壤中的 Fe、Mn 含量在很大程度上影响着二者在环境中的分布、迁移与转化。一方面湿地土壤是 Fe、Mn 等营养元素的重要储库,其对于湿地植被演替和近海生态等均具有重要影响<sup>[5,6]</sup>;另一方面,湿地土壤含有丰富的有机质,长期淹水条件下有机质的厌氧分解影响着土壤的 Eh 和 pH,Fe、Mn 又均是典型的氧化还原敏感元素,从而影响铁和锰的迁移性和有效性,这种还原作用随着 pH 和有机质组分的改变而改变<sup>[7]</sup>,有研究表明,有机质含量高的区域湿地土壤溶液中可迁移态的铁浓度含量较大<sup>[8]</sup>。另外,有机质是土壤中电子的主要来源和有效络合剂,铁还原微生物和发酵菌能够利用腐殖质作为电子受体,且 pH 能影响微生物的种类和数量,因而,微生物在湿地土壤中对铁的氧化还原过程作用巨大,能显著影响铁的迁移能力<sup>[7,8]</sup>。作为植物必需的微量元素,湿地土壤的 Fe、Mn 含量可反映湿地土壤中微量元素的供给状况及其可利用水平。Fe、Mn 元素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,国内对黄河三角洲的研究主要集中在湿地生物多样性及保护<sup>[9,10]</sup>、湿地环境演变与退化<sup>[11,12]</sup>、湿地生态恢复及保育<sup>[13,14]</sup>、湿地景观生态<sup>[15,16]</sup>、湿地生态安全及生态价值评价<sup>[17,18]</sup>等方面,但对河口新生湿地土

壤元素生物地球化学的研究还比较薄弱<sup>[19~21]</sup>,而关于不同植物群落下湿地土壤 Fe、Mn 元素分布特征的研究还鲜有报道。鉴于此,本研究选择黄河口北部不同类型的新生潮滩湿地为对象,对湿地土壤中 Fe、Mn 含量的空间分布特征进行了系统分析,该结果不仅可揭示潮滩湿地土壤中 Fe、Mn 含量的空间分布规律,而且还可为黄河口新生湿地土壤 Fe、Mn 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' N ~ 38°10' N, 118°41' E ~ 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℃,年均蒸发量 1 962 mm,年均降水量为 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 1/8 000 ~ 1/12 000),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: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-柽柳(*S. salsa-Tamatis chinensis*) 湿地(W6)、碱蓬-柽柳(*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

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,依据上述从滨岸至潮滩分布的湿地类型设置 9 个采样区(W1 ~ W9)。在各采样区内采集先去除地表植被 3 个典型土壤剖面(采样深度为 0 ~ 60 cm,采样间隔为 10 cm),然后对 3 个剖面样品进行等层次混合,共采集 54 个土壤样品。将采集的土样带回实验室,自然风干后拣去石块、植物残根等杂物,用球磨机磨碎,过 100 目筛后装袋待测。土壤样品分析项目包括土壤粒度以及 Fe、Mn、TN、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 及有机质含量等。土壤粒度采用激光粒度仪测定,按

照国际制分类. Fe、Mn 含量采用 ICP-MAS 测定, TN 采用凯氏法测定,  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  采用氯化钾浸提-靛酚蓝比色法测定,  $\text{NO}_3^-\text{-N}$  采用酚二磺酸比色法测定, 有机质采用高温外热重铬酸钾容量法测定.

1.2.2 数据处理与分析

Fe、Mn 含量分布图运用 Origin 8.0 进行作图; 土壤 Fe、Mn 含量与土壤理化性质数据采用 SPSS 16.0 提供的分析程序进行 Pearson 相关性分析.

2 结果与分析

2.1 湿地土壤 Fe、Mn 含量的水平分布特征

黄河口不同类型湿地土壤中 Fe、Mn 含量的水平分布如图 1 所示. 从中可知, 尽管不同类型湿地各土层的 Fe 含量为 Mn 含量的 44.1 ~ 54.7 倍, 但二者变化趋势基本一致且水平分布变异均为中等变异 ( $10\% < CV < 100\%$ ) (表 1). 具体而言, 0 ~ 10 cm 土层的 Fe、Mn 含量均呈“W”型变化, 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  $27.28 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $17.3 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Fe) 和  $591.59 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $329.74 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Mn). 10 ~ 20 cm 土层的 Fe、Mn 含量由三棱蔗草-朝天委陵菜湿地到光滩呈逐渐增加趋势, 其最小值和最大值分别出现在三棱蔗草-朝天委陵菜湿地和碱蓬湿地, 分别为  $16.49 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $26.05 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Fe) 和  $305.87 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、 $502.86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Mn). 20 ~ 30 cm 土层 Fe、Mn 含量的水平分布变异最低, 仅为 13.38% 和 17.35%. 二者含量整体由三棱蔗草-朝天委陵菜湿地到光滩呈波动上升趋势, 其水平分布范围分别为  $16.52 \sim 24.76 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $319.32 \sim 511.18 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 比较而言, 30 ~ 40 cm 和 40 ~ 50 cm 土层 Fe、Mn 含量的水平分布变异程度较其它土层高, 二者在 30 ~ 40 cm 土层的最大值均出现在芦苇湿地 ( $33.11 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $711.39 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ), 而在 40 ~ 50 cm 土层, Fe、Mn 含量的最大值分别出现在光滩 ( $31.04 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) 和芦苇湿地 ( $700.00 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). 50 ~ 60 cm 土层的 Fe、Mn

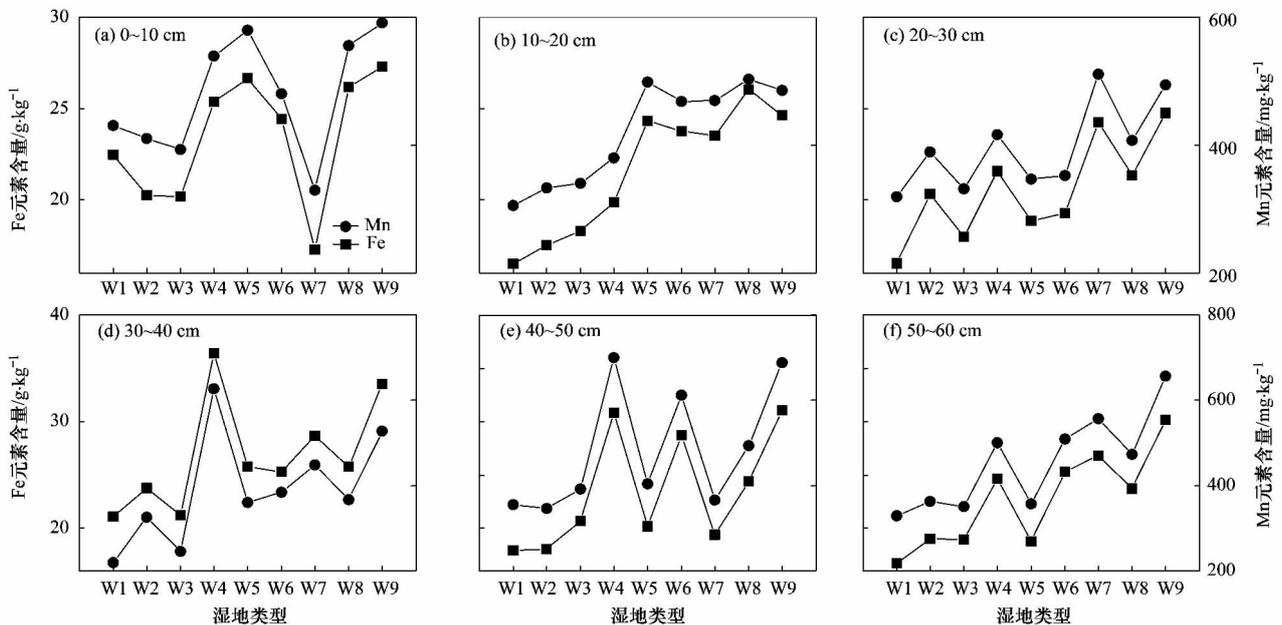


图 1 不同类型湿地土壤 Fe、Mn 的水平分布特征

Fig. 1 Horizontal distribution characteristics of Fe and Mn in different marsh soils

表 1 不同类型湿地土壤 Fe、Mn 水平分布变异性

Table 1 Horizontal distribution variability of Fe and Mn in different marsh soils

土壤深度 /cm	Fe			Mn		
	平均值 / $\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差	变异系数 /%	平均值 / $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	标准差	变异系数 /%
0 ~ 10	23.35	3.48	14.89	479.12	92.84	19.38
10 ~ 20	21.61	3.56	16.48	420.50	79.61	18.93
20 ~ 30	20.54	2.75	13.38	396.51	68.81	17.35
30 ~ 40	23.26	5.19	21.99	470.99	130.92	27.80
40 ~ 50	23.46	5.43	23.16	484.23	145.28	30.00
50 ~ 60	22.69	4.52	19.93	455.20	112.42	24.70

含量整体呈明显波动上升趋势,其最大值均出现在光滩(30.19 g·kg<sup>-1</sup>和 656.72 mg·kg<sup>-1</sup>),最小值均出现在三棱蔗草-朝天委陵菜湿地(16.72 g·kg<sup>-1</sup>和 329.6 mg·kg<sup>-1</sup>).

### 2.2 湿地土壤 Fe、Mn 含量的垂直分布特征

图 2 为黄河口不同类型湿地土壤 Fe、Mn 含量的垂直分布特征. 从中可知,尽管 Fe、Mn 含量在剖面上的变化整体较为一致,但不同类型湿地的垂直分布模式差异较大. 总体来看,各湿地土壤 Fe、Mn 含量均具有明显的垂直分布特征,且大多数湿地表现为表层土壤 Fe、Mn 含量大于中下层土壤. 就 Fe 而言,其在所研究的 9 种湿地类型中,三棱蔗草-朝天委陵菜湿地、白茅湿地、芦苇湿地、碱蓬-芦苇湿地、碱蓬-柽柳湿地、碱蓬湿地和光滩 Fe 含量垂直分布特征较为相似,均呈不规则的“S”型变化,但最大值和最小值出现

的土层不同:三棱蔗草-朝天委陵菜湿地、碱蓬-芦苇湿地和碱蓬湿地 Fe 含量最大值均出现在 0~10 cm 土层,而白茅湿地、碱蓬-柽柳湿地和光滩湿地 Fe 含量的最大值出现在 40~50 cm 土层,芦苇湿地 Fe 含量的最大值则出现在 30~40 cm 土层. 就 Fe 含量最小值而言,三棱蔗草-朝天委陵菜湿地、芦苇湿地和光滩出现在 10~20 cm 土层,碱蓬-柽柳湿地和碱蓬湿地则出现在 20~30 cm 土层,而白茅湿地和碱蓬-芦苇湿地的最小值分别出现在 30~40 cm 和 50~60 cm 土层. 不同类型湿地土壤 Mn 含量的剖面变化特征与 Fe 含量整体较为一致,仅是在不同类型湿地中出现最大值和最小值的土层存在差异. 不同类型湿地土壤 Fe、Mn 含量垂直分布变异性的研究表明,Fe、Mn 含量在各种类型湿地土壤中的变异程度均相对较低(表 2),属于中等变异或弱变异

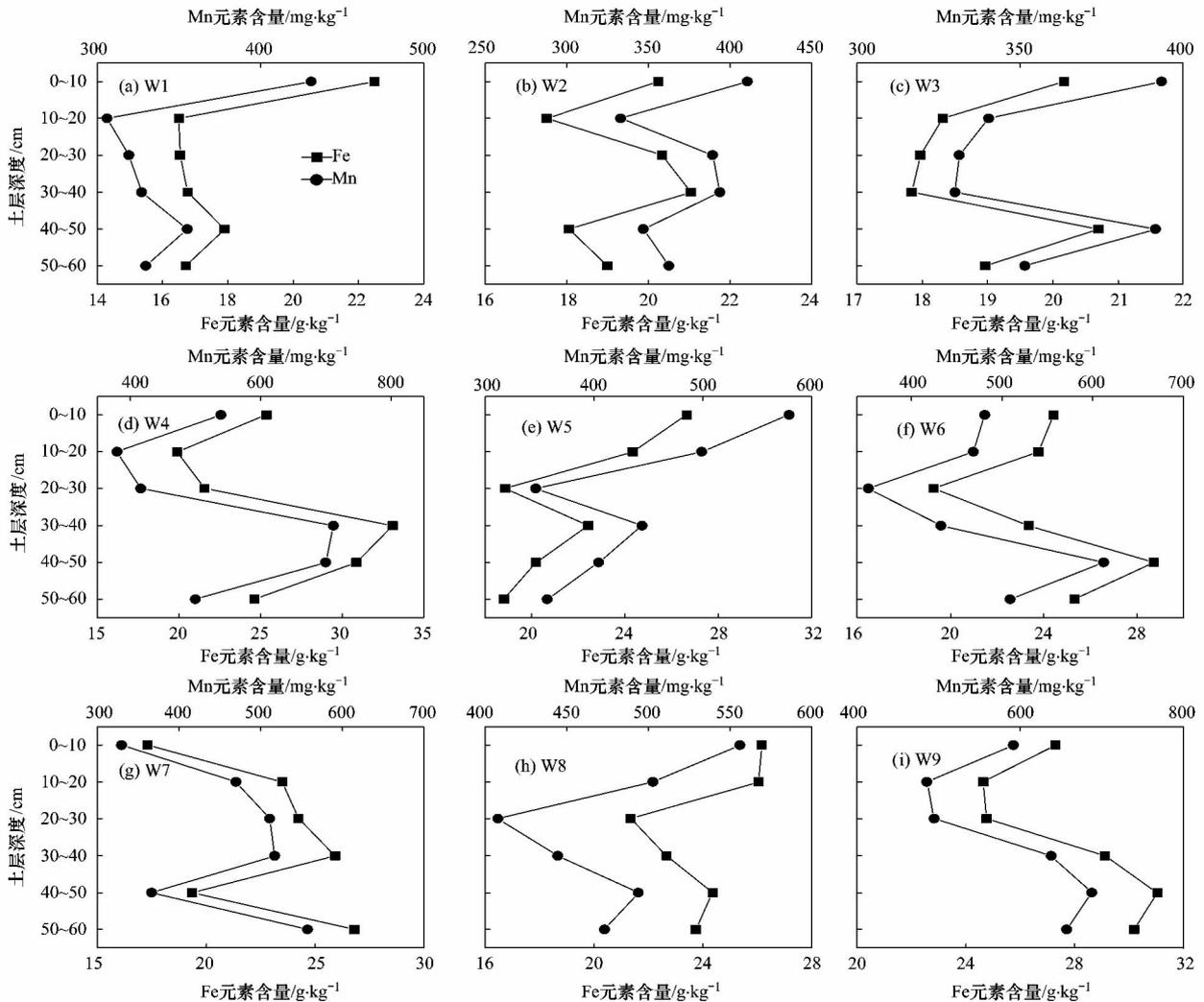


图 2 不同类型湿地土壤 Fe 和 Mn 的垂直分布特征

Fig. 2 Vertical distribution characteristics of Fe and Mn in different marsh soils

表 2 不同类型湿地土壤 Fe 和 Mn 垂直分布变异性  
Table 2 Vertical distribution variability of Fe and Mn in different marsh soils

湿地类型	Fe			Mn		
	平均值 /g·kg <sup>-1</sup>	标准差	变异系数 /%	平均值 /mg·kg <sup>-1</sup>	标准差	变异系数 /%
W1	17.50	2.07	11.84	339.41	39.63	11.68
W2	19.92	1.66	8.31	386.42	37.20	9.63
W3	18.63	1.22	6.52	348.55	28.50	8.18
W4	24.51	5.09	20.79	504.73	136.27	27.00
W5	21.01	3.13	14.88	418.72	84.86	20.27
W6	24.15	3.06	12.69	475.81	85.80	18.03
W7	22.86	3.76	16.44	458.58	90.74	19.79
W8	24.06	1.89	7.86	479.71	51.04	10.64
W9	27.84	2.74	9.83	592.26	85.31	14.40

( $0\% < CV < 100\%$ )。比较而言, Fe、Mn 含量垂直变异的极大值均出现在白茅湿地, 变异系数分别为 20.79% 和 27.00%, 最小值均出现在假苇拂子茅湿地, 变异系数分别为 6.52% 和 8.18%。

### 3 讨论

#### 3.1 湿地土壤 Fe、Mn 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<sup>[22]</sup>。从黄河三角洲湿地演变方面分析, 土壤 Fe、Mn 元素主要来源于黄河携带泥沙矿物, 而泥沙矿物又主要是源于黄土母质<sup>[23]</sup>。一般而言, 泥沙颗粒的形成源于岩石的风化, 而各矿物组分含量与泥沙粒度的关系极大, 大致呈  $\text{CaO} > \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} > \text{TiO}_2 > \text{MnO}$  规律<sup>[24]</sup>。由于 Fe、Mn 主要以碳酸盐态和铁锰氧化物态存在<sup>[25]</sup>, 可溶性 Fe、Mn 含量较少, 所以黄河携带泥沙和黄河干流表层沉积物中析出的 Fe、Mn 量较少, 由此导致潮滩湿地土壤的 Fe、Mn 含量较低<sup>[26, 27]</sup>。海水也是潮滩湿地土壤 Fe、Mn 元素的重要来源<sup>[28]</sup>, 海水对潮滩湿地土壤 Fe、Mn 分布的影响主要表现在两个方面: ①海水为潮滩湿地土壤输入一定量的 Fe、Mn; ②海水影响土壤中 Fe、Mn 迁移与分布。本研究中, Fe、Mn 含量从三棱蔗草-朝天委陵菜湿地到光滩的波动增长趋势在一定程度上说明了潮汐涨落和海水入侵是影响二者空间分布的重要因素。Mn/Fe 比是一个广泛应用的地球化学指标, 它是海洋沉积速率的一个指示性指标<sup>[29]</sup>, 可反映沉积物的氧化还原性质, Mn/Fe 比值越高, 则指示环境氧化性越强, 反之, 则环境还原性越强<sup>[30]</sup>。黄河口潮滩湿地土壤的 Mn/Fe 比介于 0.0183 ~ 0.0220 之间, 这与渤海沉积物的 Mn/Fe (0.020) 几乎相近, 亦说明了黄河口潮滩湿地土壤的 Fe、Mn

来源与海水输入的密切联系。大气沉降可能也是潮滩湿地土壤 Fe、Mn 的来源之一。有研究表明, 大气干湿沉降降落到土壤中后, 对土壤中金属元素含量有正向或者负向影响<sup>[31]</sup>。由于 Fe、Mn 是典型的地壳元素, 河流输送是主要的, 输送量是大气沉降通量的 5 倍左右<sup>[32]</sup>。总之, 黄河口潮滩湿地土壤的 Fe、Mn 含量分布主要取决于成土母质, 并受海水、大气沉降等因素的影响。在新生湿地发育过程中, 黄河泥沙沉积易受多种因素的影响<sup>[33]</sup>, 使得沉积泥沙在不同深度上存在一定差异, 由此导致 Fe、Mn 含量垂直分布模式的差异。

黄河口新生湿地土壤 Fe、Mn 含量分布亦与植物群落密切相关。不同潮滩湿地植被对 Fe、Mn 的吸收与归还能力是决定二者水平分布重要因素<sup>[34]</sup>。Fe、Mn 均是植物生长必需的微量元素, 植物在生长过程中对 Fe、Mn 元素进行吸收并在体内进行富集, 死亡后又经枯落物分解释放归还土壤, 进而使得 Fe、Mn 元素在表层土壤得到累积。由于不同植被对 Fe、Mn 元素的吸收与归还能力不同, 所以不同植物群落对土壤 Fe、Mn 水分分布的影响可能也差异较大<sup>[35]</sup>。除碱蓬-柽柳湿地, 碱蓬-柽柳湿地(过渡带)和光滩外, 其它湿地表层土壤的 Fe、Mn 含量均高于底层, 这可能与柽柳对 Fe、Mn 元素的吸收能力较强而归还能力较弱有关。柽柳可将吸收的 Fe、Mn 元素长期储存于木本植物体内且其死亡后残体分解与 Fe、Mn 元素释放速率相对于草本植物也低很多<sup>[36]</sup>。碱蓬-柽柳湿地(过渡带)土壤的 Fe、Mn 含量在 40 ~ 50 cm 处出现极小值, 这可能与柽柳根系在此深度吸收能力较强或与此深度土壤来源的成土母质 Fe、Mn 含量较低有关, 但具体原因尚需进一步证实。

#### 3.2 湿地土壤 Fe、Mn 含量与土壤理化性质的关系

由表 3 黄河口新生湿地土壤有机质及粒度参数可知,土壤黏粒和粉粒、黏粒和砂粒、粉粒和砂粒、粉粒和有机质、砂粒和有机质之间均存在极显著差异( $P < 0.01$ ),而土壤黏粒和有机质之间无显著性差异( $P > 0.05$ ).在水平方向上,除 40~50 cm 土层的黏粒外,所有土层黏粒和粉粒的最大值均出现在光滩,这与水平方向上大多数土层的 Fe、Mn 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、白茅湿地和芦苇湿地的黏粒含量在 0~10 cm 土层取得最大值,碱蓬-柽柳湿地和光滩的黏粒含量最大值出现在 10~20 cm 土层,这与大多数湿地表现出的表层土壤 Fe、Mn 含量大于中下层土壤存在明显的相似性.而由表 4 Fe、Mn 与土壤相关理化参数的相关关系可知,Fe、Mn 均与粉粒(2~20  $\mu\text{m}$ )呈极显著正相关( $P < 0.01$ ),与黏粒( $< 2 \mu\text{m}$ )呈显著正相关( $P < 0.05$ ),而与砂粒( $> 20 \mu\text{m}$ )呈极显著负相关( $P < 0.01$ ),上述均说明土壤粒度对于 Fe、Mn 的分布具有重要影响.这一方面可能与细颗粒黏土矿物多,其比表面自由能强,因而对 Fe、Mn

等重金属的吸附容量也大有关系<sup>[37]</sup>;另一方面可能与黏粒本身含有大量的铁、锰氧化物和黏土矿物,并且这些黏土矿物(如蒙脱石等)也有很强的吸附能力,能吸附较多的 Fe、Mn 等重金属.同时 Fe、Mn 与土壤细颗粒呈极显著正相关这一结果也与方圣琼等<sup>[38]</sup>报道相似,表明黄河口新生湿地土壤粒级愈小,Fe 和 Mn 的含量愈高,尤其是湿地土壤中的黏粒能够吸持较多的 Fe、Mn 等重金属.另外,大多数湿地土壤有机质含量水平方向上在光滩取得最大值,垂直方向则是表层有机质含量居多,与 Fe、Mn 含量变化特征相似.同时,表 4 指出 Fe、Mn 均与有机质呈极显著正相关( $P < 0.01$ ),说明黄河口新生湿地有机质对 Fe、Mn 分布起重要作用.有机质是细颗粒控制 Fe、Mn 重金属分布的一个内在因素,这一方面可能与有机质具有较多的含氧功能团(羧基、酚基、羟基等),重金属与有机质之间存在有很强的亲和性有关<sup>[39,40]</sup>;另一方面可能与黄河口新生湿地形成时间相对较短,有机质含量高的土壤腐化程度相对较高,形成的土壤黏粒也有利于吸附金属元素有关.

表 3 黄河口新生湿地土壤有机质及粒度参数

Table 3 Organic matter and grain-size parameters in the new-born coastal marshes in the Yellow River estuary

土壤深度 /cm	颗粒组成及有机质 /%	湿地类型								
		W1	W2	W3	W4	W5	W6	W7	W8	W9
0~10	黏粒( $< 2 \mu\text{m}$ )	9.51	8.44	7.58	7.92	8.00	8.67	8.89	10.14	13.10
	粉粒(2~20 $\mu\text{m}$ )	62.97	61.72	55.10	50.60	51.46	49.67	64.99	57.13	73.09
	砂粒( $> 20 \mu\text{m}$ )	27.52	29.85	37.32	41.48	40.54	41.66	26.12	32.74	13.81
	有机质	0.93	0.39	0.69	1.44	1.1	0.63	0.12	0.93	0.94
10~20	黏粒( $< 2 \mu\text{m}$ )	6.92	3.36	5.55	2.96	4.15	12.17	9.11	9.77	14.06
	粉粒(2~20 $\mu\text{m}$ )	50.16	12.53	37.19	8.88	13.86	64.67	54.60	65.98	69.21
	砂粒( $> 20 \mu\text{m}$ )	42.91	84.11	57.27	88.16	82.00	23.16	36.29	24.24	16.73
	有机质	0.13	0.16	0.31	0.37	0.7	1.13	0.87	0.89	0.72
20~30	黏粒( $< 2 \mu\text{m}$ )	6.76	3.26	4.39	3.45	3.82	8.73	6.27	7.45	13.33
	粉粒(2~20 $\mu\text{m}$ )	36.41	11.91	14.57	9.89	11.91	54.82	33.43	58.13	70.90
	砂粒( $> 20 \mu\text{m}$ )	56.84	84.83	81.05	86.66	84.28	36.45	60.30	34.42	15.77
	有机质	0.12	0.58	0.28	0.46	0.4	0.39	0.7	0.55	0.63
30~40	黏粒( $< 2 \mu\text{m}$ )	3.23	2.99	4.14	2.88	7.47	3.65	9.61	8.10	10.30
	粉粒(2~20 $\mu\text{m}$ )	16.03	6.44	14.66	6.51	36.16	18.81	51.42	48.62	67.74
	砂粒( $> 20 \mu\text{m}$ )	80.74	90.57	81.20	90.61	56.37	77.54	38.98	43.28	21.96
	有机质	0.09	0.72	0.20	1.09	0.47	0.59	1.07	0.55	0.66
40~50	黏粒( $< 2 \mu\text{m}$ )	3.39	2.45	3.81	6.15	10.85	4.96	8.08	12.42	8.99
	粉粒(2~20 $\mu\text{m}$ )	8.11	5.02	12.19	34.58	46.18	27.31	54.84	65.48	62.97
	砂粒( $> 20 \mu\text{m}$ )	88.50	92.53	84.00	59.27	42.97	67.73	37.09	22.10	28.04
	有机质	0.09	0.21	0.36	0.89	0.48	0.78	0.39	0.62	0.89
50~60	黏粒( $< 2 \mu\text{m}$ )	3.69	3.69	2.75	3.69	11.38	5.76	5.46	8.29	10.69
	粉粒(2~20 $\mu\text{m}$ )	6.39	6.39	9.32	12.29	46.49	32.50	35.06	51.05	75.45
	砂粒( $> 20 \mu\text{m}$ )	89.92	89.92	87.94	84.03	42.13	61.74	59.47	40.66	13.86
	有机质	0.09	0.25	0.20	0.6	0.24	0.85	0.76	0.58	0.57

由表 4 Fe、Mn 与土壤相关理化参数的相关关系还可看出, Fe、Mn 均与 TN 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 呈极显著正相关 ( $P < 0.01$ ), 说明 Fe、Mn 与氮之间存在极为密切的关系. 湿地土壤 TN 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N 含量是影响 Fe、Mn 元素累积的主导因素, 这主要是由于黄河三角洲新生湿地的形成时间较短, 氮等营养成分随腐殖质一同输入湿地土壤, 这样会加速湿地土壤的腐殖化程度, 其形成的土壤黏粒对金属元素 Fe、Mn 有很强的吸附作用<sup>[41]</sup>. 另外黄河口新生湿地土壤季节性或长期处于积水的还原态, Fe 和 N 在氧化还原过程中, 在微生物作用下能够发生耦合; 湿地植物根表能够形成铁锰氧化物膜, 影响根系吸收 N 等营养成分<sup>[42]</sup>. 这些也说明 Fe、Mn 与氮之间关系密切. 同

时 Fe、Mn 含量之间也存在极显著相关性 ( $P < 0.01$ ) 相似系数高, 说明 Fe、Mn 存在强烈的共源性、共生组合性和分布相似性. 这可能是由于①Fe、Mn 同为铁族元素, 且它们的离子半径和电负性都很接近<sup>[43]</sup>, 会在土壤发育到一定时期由于表生过程中的强烈迁移和积聚形成铁锰结核; ②黄河口新生湿地土壤季节性或长期处于积水的厌氧环境, Fe、Mn 会同时发生风化迁移和垂直淋失, 且它们有相似的迁移和富集规律. 这些均说明了 Fe、Mn 之间以及二者与其它元素之间的密切关系. 土壤元素之间存在着复杂的相互关系, 这种关系既发生在微量元素与微量元素之间, 也发生在微量元素与大量元素之间.

表 4 土壤 Fe、Mn 含量与土壤理化性质的相关系数<sup>1)</sup>

Table 4 Correlation coefficients between Fe (or Mn) contents and soil physicochemical properties

	Fe	Mn	黏粒 ( < 2 μm )	粉粒 ( 2 ~ 20 μm )	砂粒 ( > 20 μm )	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	TN	有机质
Fe	1								
Mn	0.989**	1							
黏粒( < 2 μm )	0.344*	0.336*	1						
粉粒( 2 ~ 20 μm )	0.369**	0.365**	0.932**	1					
砂粒( > 20 μm )	-0.369**	-0.364**	-0.947**	-0.999**	1				
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N	0.423**	0.431**	0.558**	0.464**	-0.479**	1			
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	-0.057	-0.029	0.136	0.120	-0.122	0.163	1		
TN	0.884**	0.873**	0.251	0.293*	-0.290*	0.582**	0.024	1	
有机质	0.843**	0.810**	0.369**	0.394**	-0.394**	0.571**	0.051	0.929**	1

1) \* 表示  $P < 0.05$  显著水平, \*\* 表示  $P < 0.01$  显著水平;  $n = 54$

### 3.3 湿地土壤 Fe、Mn 平均含量对比

表 5 为不同类型湿地土壤中 Fe、Mn 平均含量的对比. 据表可知, 黄河口新生湿地土壤 Fe 的平均含量为 22.54 g·kg<sup>-1</sup>, 与苏北潮滩湿地、中国黄土高原黄土和中国土壤的背景值相近, 但略低于长江口潮滩湿地、红树林湿地(九江口和漳江口)和内陆湖泊湿地(鄱阳湖). 这一方面说明黄河口新生湿地成陆泥沙来源于黄土, 另一方面可能与湿地土壤中的

有机质<sup>[39]</sup>、厌氧环境和干湿交替条件等有利于 Fe 的保持有关. 与之相比, 黄河口新生湿地土壤 Mn 含量的平均值为 451.09 mg·kg<sup>-1</sup>, 与内陆沼泽湿地和高原湖泊湿地相近, 但远远低于河口湿地. 这主要是由于黄河口新生湿地与长江口潮滩湿地、闽江口湿地、九龙江湿地和漳江口湿地相比来说污染源较少, 成土母质可能决定湿地 Mn 含量分布. 另外, 新生湿地土壤的 Mn 含量略低于中国黄土高原黄土

表 5 土壤 Fe 和 Mn 平均含量对比<sup>1)</sup>

Table 5 Comparison of average contents of Fe and Mn in marsh soils

地点	湿地类型	土壤取样深度 /cm	Fe /g·kg <sup>-1</sup>	Mn /mg·kg <sup>-1</sup>	文献
三江平原	沼泽湿地	0 ~ 50	1.052 ~ 46.062	153.3 ~ 442.9	[44]
辽河口	潮滩湿地	0 ~ 10		741.4(489 ~ 1466)	[45]
黄河口	潮滩湿地	0 ~ 60	22.54(16.49 ~ 33.11)	451.09(305.87 ~ 711.39)	本研究
苏北潮滩	潮滩湿地	0 ~ 60	18 ~ 22	360 ~ 450	[46]*
长江口	崇明东滩湿地	0 ~ 100	23.8 ~ 28.6	505 ~ 411	[47]*
	长江口潮滩湿地	0 ~ 5	34.839(52.03 ~ 22.76)	680(446 ~ 1115)	[28]*
	洲滩湿地	0 ~ 20	41.5(31.7 ~ 51.3)	1237.69(495.35 ~ 1980.03)	[48]*
闽江口	红树林湿地	0 ~ 40	35.8	869.57	[49]*
漳江口	红树林湿地	0 ~ 40	34.5	702.55	
鄱阳湖	湖泊湿地	表层	39.05	729.2	[50]*
青海湖	高原湖泊湿地	0 ~ 10	14.57	33.08	[51]*
中国黄土高原黄土			27.51	606.00	[52]*
中国土壤背景值			29.96	646.00	[52]*

1) \* 表示经换算而得

( $606 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ) 和中国土壤的 Mn 含量背景值( $646 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )。这一方面与湿地土壤中的 Mn 具有较强的迁移能力,容易通过植物吸收或随水流迁移有关;另一方面可能与新生湿地土壤的来源比较单一,影响潮滩湿地形成的沉积物中的 Mn 元素本身就就很匮乏有关。

#### 4 结论

(1) 不同类型湿地土壤 Fe、Mn 含量在水平分布上由三棱蔗草-朝天委陵菜湿地到光滩呈波动上升趋势,所有土层均为中等变异;在垂直分布上,尽管不同类型湿地表现为不同的波动变化特征,但 Fe、Mn 含量变化趋势基本一致。

(2) Fe、Mn 之间存在强烈的共源性,成土母质决定着土壤 Fe、Mn 含量的空间分布特征,而海水、植被和土壤细颗粒对其也有重要影响。

(3) 湿地土壤 Fe、Mn 之间以及二者与粉粒、TN、 $\text{NO}_3^- \text{-N}$ 和有机质呈极显著正相关( $P < 0.01$ ),与黏粒呈显著正相关( $P < 0.05$ ),说明 Fe、Mn 与 N 具有较好的共存性,土壤细颗粒和有机质是影响土壤 Fe、Mn 分布的主导因素。

(4) 黄河口新生湿地土壤的 Fe 平均含量为  $22.54 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,与苏北潮滩湿地、中国黄土高原黄土和中国土壤的背景值相近,但略低于长江口潮滩湿地、红树林湿地和内陆湖泊湿地;Mn 含量处于较低水平,均值为  $451.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,低于中国黄土高原黄土和中国土壤的 Mn 含量背景值。

#### 参考文献:

- [1] Goulet R R, Pick F R. Changes in dissolved and total Fe and Mn in a young constructed wetland: Implications for retention performance[J]. *Ecological Engineering*, 2001, 17(4): 373-384.
- [2] 高凡,贾建业,梅雪清,等. 土壤中微量元素锰及其化合物的环境意义[J]. *广东微量元素科学*, 2004, 11(4): 10-13.
- [3] 陆景陵. 植物营养学[M]. 北京: 中国农业大学出版社, 2003.
- [4] 邹元春,吕宪国,姜明,等. 典型湿地植物与湿地农田作物铁含量的季节变化特征[J]. *生态学杂志*, 2009, 28(2): 216-222.
- [5] 阎理钦,张英,郭英姿,等. 山东湿地植被类型和演替规律的研究[J]. *湿地科学与管理*, 2007, 3(1): 60-63.
- [6] Tanner D K, Brazner J C, Brady V J. Factors influencing carbon, nitrogen, and phosphorus content of fish from a Lake Superior coastal wetland[J]. *Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, 2000, 57(6): 1243-1251.
- [7] 姜明,吕宪国,杨青,等. 湿地铁的生物地球化学循环及其环境效应[J]. *土壤学报*, 2006, 43(3): 493-499.
- [8] 叶雅杰,杨铁金,罗金明,等. 消融期湿地水环境及其中铁和锰的变化特征[J]. *农业环境科学学报*, 2011, 30(12): 2571-1345.
- [9] 李政海,王海梅,刘书润,等. 黄河三角洲生物多样性分析[J]. *生态环境*, 2006, 15(3): 577-582.
- [10] 梁玉,房用,王月海,等. 黄河三角洲湿地不同植被恢复类型对植被多样性的影响[J]. *东北林业大学学报*, 2008, 36(9): 48-50.
- [11] 田家怡,谢文军,孙景宽. 黄河三角洲贝壳堤岛脆弱生态系统破坏现状及保护对策[J]. *环境科学与管理*, 2009, 34(8): 138-143.
- [12] 张晓龙. 现代黄河三角洲滨海湿地环境演变及退化研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2005.
- [13] 黄翀,刘高焕,王新功,等. 不同补水条件下黄河三角洲湿地恢复情景模拟[J]. *地理研究*, 2010, 29(11): 2026-2034.
- [14] 房用,慕宗昭,孟振农,等. 黄河三角洲湿地生态系统保育及恢复技术研究展望[J]. *水土保持研究*, 2004, 11(2): 183-186.
- [15] 王瑞玲,黄锦辉,韩艳丽,等. 黄河三角洲湿地景观格局演变研究[J]. *人民黄河*, 2008, 30(10): 14-17.
- [16] 叶庆华,刘高焕,严钧,等. 黄河三角洲景观分异格局及其新生湿地土地覆被景观重心演替规律[J]. *地球学报*, 2003, 24(Z1): 167-173.
- [17] 许学工,林辉平,付在毅,等. 黄河三角洲湿地区域生态风险评价[J]. *北京大学学报(自然科学版)*, 2001, 37(1): 121-127.
- [18] 吴大千,刘建,贺同利,等. 基于土地利用变化的黄河三角洲生态服务价值损益分析[J]. *农业工程学报*, 2009, 25(8): 256-261.
- [19] 王玲玲,孙志高,牟晓杰,等. 黄河口滨岸潮滩不同类型湿地土壤氮素分布特征[J]. *土壤通报*, 2011, 42(6): 1439-1445.
- [20] 孙万龙,孙志高,牟晓杰,等. 黄河口滨岸潮滩不同类型湿地土壤磷、硫的分布特征[J]. *水土保持通报*, 2010, 30(4): 105-109.
- [21] 罗先香,敦萌,闫琴. 黄河口湿地土壤磷素动态分布特征及影响因素[J]. *水土保持学报*, 2011, 25(5): 154-160.
- [22] 魏孝荣. 旱地长期定位试验对土壤锌、铜、锰、铁化学特性影响的研究[D]. 杨陵: 西北农林科技大学, 2004.
- [23] 徐美,黄诗峰,李小涛,等. 黄河口近十年变化遥感监测及水沙条件分析[J]. *泥沙研究*, 2007, 12(6): 39-46.
- [24] 王兆印,王文龙,田世民. 黄河流域泥沙矿物成分与分布规律[J]. *泥沙研究*, 2007, (5): 1-8.
- [25] 地里拜尔·苏里坦,艾尼瓦尔·买买提,蔺娟. 土壤中铁锰的形态分布及其有效性研究[J]. *生态学杂志*, 2006, 25(2): 155-160.
- [26] 李振声. 塞曼效应原子吸收法测定黄河水中铜、铅、镉、铬、镍、钴、钨、铍、锑、铋、锡、钒、铁、锰、砷[J]. *环境科学丛刊*, 1985, 6(2): 40-45.
- [27] 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.

- [28] 常晋娜. 长江口潮滩重金属污染现状研究及其污染源的识别[D]. 上海: 华东师范大学, 2006.
- [29] 张兴茂, 翁焕新. 南海东北部陆坡铁锰沉积记录对环境变化的指示意义[J]. 海洋学报, 2005, 27(1): 93-100.
- [30] 杨永强. 珠江口及近海沉积物中重金属元素的分布、赋存形态及其潜在生态风险评价[D]. 广州: 中国科学院广州地球化学研究所, 2007.
- [31] 黄春雷, 宋金秋, 潘卫丰. 浙东沿海某地区大气干湿沉降对土壤重金属元素含量的影响[J]. 地质通报, 2011, 30(9): 1434-1441.
- [32] 陈莹, 庄国顺, 郭志刚. 近海营养盐和微量元素的大气沉降[J]. 地球科学进展, 2010, 25(7): 682-690.
- [33] 徐建华, 吴成基, 林银平, 等. 黄河中游粗泥沙集中来源区界定研究[J]. 水土保持学报, 2006, 20(1): 6-9, 14.
- [34] 毛志刚, 王国祥, 刘金娥, 等. 盐城海滨湿地盐沼植被对土壤碳氮分布特征的影响[J]. 应用生态学报, 2009, 20(2): 293-297.
- [35] Braskerud B C. The influence of vegetation on sedimentation and resuspension of soil particles in small constructed wetlands[J]. Journal of Environmental Quality, 2001, 30(4): 1447-1457.
- [36] 盛华夏. 九龙江口红树林湿地凋落物分解与重金属动态研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2005.
- [37] 丁振华, 刘金铃, 李柳强, 等. 中国主要红树林湿地沉积物中汞的分布特征[J]. 环境科学, 2009, 30(8): 2210-2215.
- [38] 方圣琼, 胡雪峰, 徐巍, 等. 长江口潮滩沉积物的性状对重金属累积的影响[J]. 环境化学, 2005, 24(5): 586-589.
- [39] Aiken G R, Mcknight D M, Wershaw R L. Humic substance in soil, sediment, and water: Geochemistry, isolation, and characterization[M]. New York: John Wiley & Sons, 1985. 45.
- [40] Singer P. Trace metals and metal-organic interactions in Natural Waters[M]. Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science, 1974. 225.
- [41] 尹晓敏, 吕宪国, 姜明, 等. 湿地土壤 Fe 与 N 耦合过程研究进展[J]. 环境科学, 2010, 31(9): 2254-2259.
- [42] 刘文菊, 朱永官. 湿地植物根表的铁锰氧化物膜[J]. 生态学报, 2005, 25(2): 358-363.
- [43] 姜勇, 张玉革, 梁文举, 等. 耕地土壤中交换态钙镁铁锰铜锌相关关系研究[J]. 生态环境, 2003, 12(2): 160-163.
- [44] 张芸, 吕宪国. 排水对三江平原沼泽湿地土壤中化学元素的影响[J]. 农村生态环境, 2001, 17(1): 9-12.
- [45] 杨俊鹏. 辽河口潮滩沉积物元素地球化学特征及其环境效应[D]. 北京: 中国地质大学, 2011.
- [46] 于文金, 邹欣庆. 江苏新洋港潮滩湿地重金属元素 Pb、Cu、Zn、Cr 分布特征及污染评价[J]. 环境科学学报, 2007, 27(12): 2088-2094.
- [47] 康勤书, 吴莹, 张经, 等. 崇明东滩湿地重金属分布特征及其污染状况[J]. 海洋学报, 2003, 25(2): 1-7.
- [48] 蔡海洋. 闽江口湿地沉积物重金属及其评价[D]. 福州: 福建师范大学, 2011.
- [49] 刘景春. 福建红树林湿地沉积物重金属的环境地球化学研究[D]. 厦门: 厦门大学, 2006.
- [50] 瞿文川, 余源盛. 鄱阳湖湿地土壤中 Fe、Mn 的迁移特征及其与水位周期变动的关系[J]. 湖泊科学, 1996, 8(1): 36-42.
- [51] 杨龙, 陈克龙, 曹生奎, 等. 青海湖典型湿地土壤重金属分布特征[J]. 湿地科学与管理, 2012, 8(1): 30-33.
- [52] 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.