

# 黄河口新生湿地沉积物中的金属元素 及其环境指示意义\*

王启栋<sup>1,2</sup> 宋金明<sup>1,2①</sup> 李学刚<sup>1,2</sup> 袁华茂<sup>1,2</sup> 李 宁<sup>1,2</sup> 曹 磊<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院海洋研究所 海洋生态与环境科学重点实验室, 青岛 266071;

2. 青岛海洋科学与技术国家实验室 海洋生态与环境科学功能实验室, 青岛 266071)

**摘要** 通过对黄河口新生湿地沉积物岩芯中常量元素、稀土元素, 以及重金属分布特征进行研究, 探讨了滨海湿地沉积物中金属元素的环境指示意义。结果表明, 大部分金属元素的分布模式类似, 均在 40 cm 左右出现明显的低值区, 这主要是由黄河挟带而来的大量陆源物质的输入造成的。沉积物粒度组成及有机质含量对金属元素的分布影响显著。常量元素中,  $\text{Na}_2\text{O}$  与其他元素变化趋势相反, 反映了潮汐对滨海湿地的侵蚀作用; 黄河口新生湿地沉积物单个稀土元素含量的大小顺序与黄河沉积物和渤海沉积物基本一致, 其稀土元素总量高于黄河沉积物而低于渤海沉积物, 表明黄河口湿地沉积物具有河流泥沙和海水颗粒物双重来源, 而轻重分异比的变化则反映了物质输入的改变; 而在较高的有机质和黏土含量的影响下, 黄河口新生湿地沉积物中重金属发生了明显的富集。

**关键词** 常量元素; 稀土元素; 重金属; 沉积物; 黄河口新生湿地

**中图分类号** P734.2 **doi:** 10.12036/hyxxjk20160721002

河口湿地是海陆相互作用最为活跃的地带, 也是重要的生态缓冲区, 不仅具有调节气候的功能, 还与人类社会的发展息息相关。然而, 在沿海地区经济迅速发展及气候变化不断加剧的背景下, 近几十年来, 河口湿地的环境演化也在不断加快, 并且引起了人们的重视。湿地沉积物是多数化学物质的载体和储存空间, 不仅具有截留污染物、净化水环境等重要生态功能, 还保留了物质来源及人类活动

等讯息, 是记录滨岸环境演化的信息载体。而沉积物中金属元素的分布与富集受物质来源、环境条件及人类活动等多种因素的影响, 蕴含了丰富的地球化学信息(徐亚岩, 2010)。本文系统地研究了黄河口新生湿地沉积物中常量元素、稀土元素, 以及重金属的地球化学特征, 初步解析了其蕴含的环境变化信息, 为河口滨海湿地元素地球化学循环和环境演变机制的研究提供基础。

\* 资助项目: 中国科学院海洋先导专项(XDA11020102); 青岛海洋科学与技术国家实验室“鳌山人才”计划项目(2015ASTP-OS13)。王启栋, 男, 助理研究员, E-mail: tdxzwqd@126.com

① 通讯作者: 宋金明, 男, 研究员, 从事海洋生物地球化学。E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

收稿日期: 2016-07-21

## 1 研究区域

黄河三角洲湿地是我国最年轻的滨海湿地生态系统,现代黄河三角洲是指1855年以来黄河河道北徙后形成的巨大扇形堆积体。而本文的研究区主要是指1976年黄河改道至清水沟流路后所衍生出的黄河口新生湿地区域,位于黄河三角洲国家级自然保护区( $37^{\circ}40'N \sim 38^{\circ}10'N$ ,  $118^{\circ}41'E \sim 119^{\circ}16'E$ )内,  $119^{\circ}00'E$ 以东的黄河入海口处(图1)。该区域地势平坦,无自然屏障,受渤海封闭地形的影响,波浪受

风的控制比较显著,潮汐则属于不规则半日潮,近岸的涨潮历时一般小于落潮历时,存在涨落潮历时不等现象(于君宝等, 2010)。此外,该区域风暴潮等自然灾害频发,海水入侵袭击黄河三角洲平原可远达15~30km。黄河口新生湿地的植被以水生植被和盐生植被为主,植物群落组成相对简单,建群种少,主要有芦苇、柽柳及翅碱蓬等(邵秋玲等, 2002)。植被的分布与土壤盐碱化程度有关。新生湿地的土壤类型以潮土和盐土为主,多为轻壤土和中壤土(贺强等, 2009)。



图1 采样点示意图

Fig.1 Map of sampling station

## 2 材料和方法

### 2.1 样品的采集

黄河口新生湿地的采样站位如图1所示。2012年5月,在黄河口湿地自然保护区内的黄河北岸、距离海岸线5~6km、距离黄河岸边500m左右的位置处设置采样站位HY1( $37^{\circ}46.032'N$ ,  $119^{\circ}09.618'E$ ),用土壤剖面法采集柱状沉积物样品。HY1站位周围均匀分布有翅碱蓬,在轻轻拔掉翅碱蓬后挖掘土壤剖面,并从表层开始按2cm间隔分层取样至70cm,在采样过程中避开生物洞穴,挑选无明显生

物扰动的样品并记录剖面的形态特征。沉积物样品封存于聚乙烯塑料袋中,带回实验室进行测量。

### 2.2 样品的测定

取一定量的沉积物湿样,加入10% $H_2O_2$ 去除有机质,过量的 $H_2O_2$ 通过沸腾蒸发去除,将处理后的沉积物用超声仪分散,在激光粒度仪(Cilas 940L)上测定沉积物粒度。根据沉积物不同粒径的累计百分含量得到砂、粉砂和黏土的含量。沉积物的总有机碳(total organic carbon, TOC)含量用重铬酸钾和浓硫酸氧化法测定。

将沉积物样品于 60℃ 下烘干 72h, 然后将其研磨至 200 目混匀。再将磨细的样品在 60℃ 下烘干至恒重。使用万分之一天平准确称取 0.1000g 样品置于干净的 Teflon 消解罐中, 加入 1ml 浓  $\text{HNO}_3$  和 3ml  $\text{HF}$ , 密闭, 于 150℃ 电热板上加热 24h; 待样品冷却后, 开盖, 加入 0.5ml  $\text{HClO}_4$ , 然后在 120℃ 电热板上加热至白烟冒尽。待样品再次冷却后, 重复上述消解步骤, 然后加入 1ml 浓  $\text{HNO}_3$  和 1ml 高纯水, 密闭, 于 120℃ 电热板上回溶 12h。冷却后, 用高纯水定容至 50ml, 然后用 ICP-AES 测定常量元素, 用 ICP-MS 测定微量元素。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 常量元素

黄河口新生湿地沉积物岩芯 HY1 中常量元素的垂直分布如图 2 所示。从图 2 中可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{MnO}$  的含量随深度变化的模式类似, 均在 29~47cm 出现明显的低值区, 最小值都出现在 39cm 处。而在 29cm 以上及 47cm 以下, 这 6 种元素也都出现不同程度的波动。 $\text{Na}_2\text{O}$  的垂直分布与以上 6 种元素正好相反, 在 29~47cm 深度段出现明显的高值区, 反映出  $\text{Na}_2\text{O}$  的来源与其他元素不同。 $\text{TiO}_2$  的垂直分布没有明显的层化现象, 但在 39cm 以下变化不大, 而在 39cm 以上波动剧烈, 最小值出现在 27cm 处。而且从整体来看, 39cm 以上沉积物中  $\text{TiO}_2$  含量的平均值明显高于 39cm 以下。

对各常量元素及 TOC 和黏土含量进行相关性分析, 其结果见表 1。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  是黏土矿物的主要组分,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$  和  $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$  之间均存在显著的正相关关系, 暗示着  $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{MnO}$  主要富集于黏土矿物上。相对于近海沉积物中的  $\text{CaO}$  主要来自于生物碎屑, 黄河口湿地沉积物中的  $\text{CaO}$  主要来自于陆源矿物, 这是由于黄河中游富含碳酸盐的黄土是黄河泥沙的主要来

源, 而高含量的  $\text{CaO}$  也是黄河沉积物的重要特征之一(杨守业和李从先, 1999)。 $\text{Na}_2\text{O}$  与以上 6 种元素均呈显著的负相关关系, 说明其含量随着黏土矿物的增加而降低。在近海沉积物中,  $\text{Na}_2\text{O}$  通常与海洋化学沉积作用有关, 而在黄河口新生湿地, 陆源黏土矿物的输入削弱了海洋化学沉积, 对  $\text{Na}_2\text{O}$  起到了稀释作用。 $\text{Ti}$  是一种惰性元素, 风化难以形成可溶性的化合物, 因此在沉积物中比较稳定, 通常用于指示陆源碎屑组分(刘升发等, 2010), 但是在黄河口新生湿地沉积物中  $\text{TiO}_2$  与其他元素氧化物均没有显著的相关关系, 并且其分布也不受有机质含量及粒度组成的影响。 $\text{Ti}$  是一种惰性元素, 其含量只取决于陆源碎屑物质的输入, 因此这种结果很可能是由于沉积后的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  等黏土矿物还受到了海水侵蚀的影响。

#### 3.2 稀土元素

黄河口新生湿地沉积物岩芯 HY1 中轻稀土元素(light rare earth element, LREE)、重稀土元素(heavy rare earth elements, HREE)及总稀土元素(rare earth elements, REE)含量的垂直分布如图 3 所示。HREE 含量的垂直变化不大, REE 的垂直分布与 LREE 的垂直分布相一致, 均在 35~47cm 存在低值区, 并且在 39cm 处有最小值。单个稀土元素含量的大小顺序为  $\text{Ce} > \text{La} > \text{Nd} > \text{Pr} > \text{Sm} > \text{Gd} > \text{Dy} > \text{Yb} > \text{Er} > \text{Eu} > \text{Ho} > \text{Tb} > \text{Tm} > \text{Lu}$ , 该顺序与黄河沉积物及渤海湾沉积物基本一致, 只在 Yb-Er 处略有颠倒, 但是差别很小(杨守业等, 2003; 徐亚岩, 2010)。LREE、HREE 和 REE 的平均含量分别为 153.70mg/kg、18.75mg/kg 和 171.15mg/kg (表 2), 3 个含量均高于黄河沉积物而低于渤海湾沉积物, 但是轻重比值  $\sum \text{LREE} / \sum \text{HREE} (L/H)$  比黄河及渤海湾沉积物都低, 说明相对于黄河沉积物来说, 黄河口新生湿地沉积物中的稀土元素产生了一定程度的富集, 虽然总的富集程度不及渤海湾沉积物, 但是 HREE 的相对含量更高。

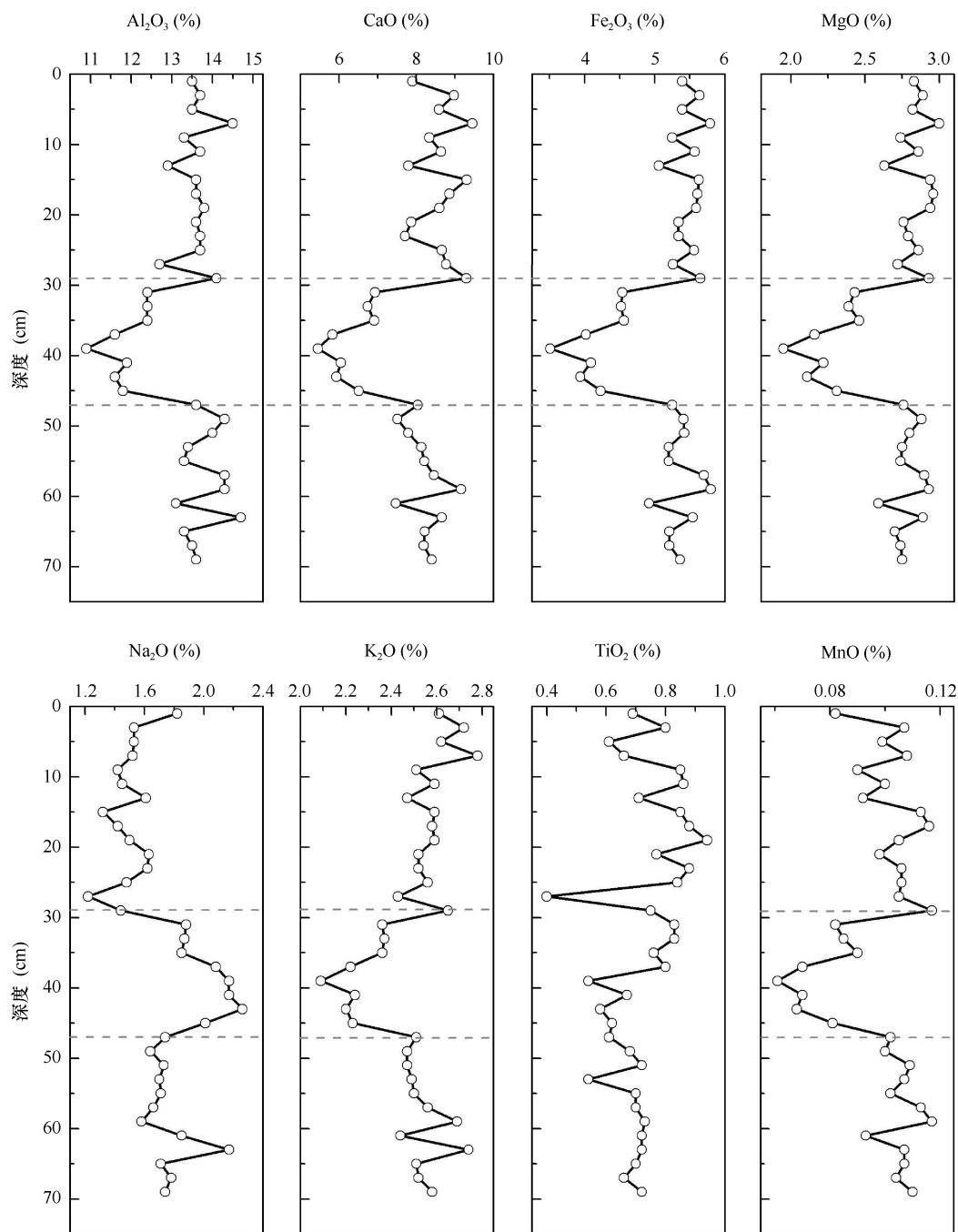


图2 沉积物岩芯 HY1 中常量元素的垂直分布  
Fig.2 Vertical distributions of major elements in the sediment core HY1

除了 $\Sigma\text{LREE}/\Sigma\text{HREE}(\text{L}/\text{H})$ 可以指示轻重稀土元素的分异程度外, 还有其他特征指示参数代表不同的地球化学意义。 $\delta\text{Ce}$  和  $\delta\text{Eu}$  反

映了 Ce 和 Eu 的异常分布, 可用于指示沉积物的氧化还原条件。在还原环境中, 容易沉积的  $\text{CeO}_2$  和  $\text{Eu}^{3+}$  被还原为易溶解的  $\text{Ce}^{3+}$  和  $\text{Eu}^{2+}$ ,

表 1 沉积物岩芯 HY1 中常量元素氧化物之间的相关性( $n=35$ )  
Tab.1 Relationships among major elements in the sediment core HY1 ( $n=35$ )

|                                | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO      | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO      | Na <sub>2</sub> O | K <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | MnO     | TOC     | Clay |
|--------------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|-------------------|------------------|------------------|---------|---------|------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1                              |          |                                |          |                   |                  |                  |         |         |      |
| CaO                            | 0.859**                        | 1        |                                |          |                   |                  |                  |         |         |      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.954**                        | 0.951**  | 1                              |          |                   |                  |                  |         |         |      |
| MgO                            | 0.952**                        | 0.942**  | 0.994**                        | 1        |                   |                  |                  |         |         |      |
| Na <sub>2</sub> O              | -0.584**                       | -0.811** | -0.770**                       | -0.766** | 1                 |                  |                  |         |         |      |
| K <sub>2</sub> O               | 0.921**                        | 0.928**  | 0.941**                        | 0.934**  | -0.624**          | 1                |                  |         |         |      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.268                          | 0.200    | 0.288                          | 0.293    | -0.249            | 0.293            | 1                |         |         |      |
| MnO                            | 0.871**                        | 0.903**  | 0.914**                        | 0.906**  | -0.724**          | 0.827**          | 0.208            | 1       |         |      |
| TOC                            | 0.413*                         | 0.486**  | 0.532**                        | 0.540**  | -0.470**          | 0.548**          | 0.134            | 0.246   | 1       |      |
| Clay                           | 0.621**                        | 0.758**  | 0.745**                        | 0.725**  | -0.737**          | 0.683**          | 0.147            | 0.601** | 0.596** | 1    |

\*\*表示在  $P<0.01$  水平上显著相关(双尾检验); \*表示在  $P<0.05$  水平上显著相关(双尾检验)

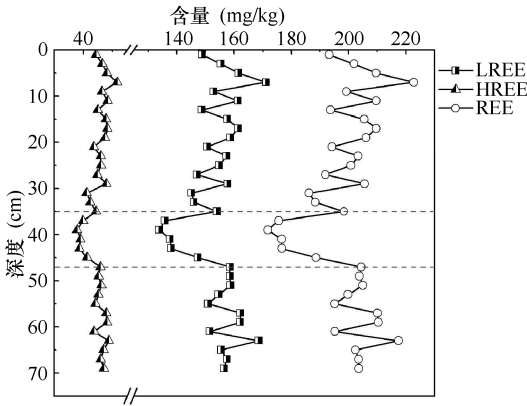


图 3 沉积物岩芯 HY1 中轻稀土元素(LREE)、重稀土元素(HREE)及总稀土元素(REE)含量的垂直分布

Fig.3 Vertical distributions of LREE, HREE and REE in the sediment core HY1

造成两种元素的负异常。经过北美页岩标准化的特征比值 $(La/Yb)_{NASC}$ 、 $(La/Sm)_{NASC}$ 和 $(Gd/Yb)_{NASC}$ 可分别代表轻重稀土间的分异程度、轻稀土间的分异程度及重稀土间的分异程度。黄河口新生湿地沉积物岩芯中主要特征指示参数的统计值见表 2, 其垂直分布模式如图 4 所示。 $\delta Ce$  平均值为 0.90, 没有明显的负异常; 而  $\delta Eu$  的平均值为 0.60, 负异常明显。 $\delta Ce$  和  $\delta Eu$  的垂直变化很小, 变异系数仅为 1.1%和 1.5%。同渤海湾相比,  $Ce$  和  $Eu$  的负异常程度更高; 而同黄河沉积物相比,  $Ce$  的负异常更甚, 但  $Eu$  的负异常程度却偏小。 $(La/Yb)_{NASC}$  平均值为 1.23, 说明发生了一定程度的轻重分异, 但是分异程度低于黄河沉积物。 $(La/Sm)_{NASC}$  和

表 2 沉积物岩芯 HY1 中稀土元素含量及主要参数  
Tab.2 Statistics of REE and primary relevant parameters (单位: mg/kg)

| 指标               | $\Sigma LREE$ | $\Sigma HREE$ | $\Sigma REE$ | $L/H$ | $\delta Eu$ | $\delta Ce$ | $(La/Yb)_{NASC}$ | $(La/Sm)_{NASC}$ | $(Gd/Yb)_{NASC}$ |
|------------------|---------------|---------------|--------------|-------|-------------|-------------|------------------|------------------|------------------|
| 最小值              | 133.92        | 15.35         | 149.27       | 8.20  | 0.62        | 0.89        | 1.13             | 1.08             | 1.00             |
| 最大值              | 171.18        | 20.42         | 191.59       | 8.95  | 0.68        | 0.91        | 1.32             | 1.15             | 1.16             |
| 平均值              | 153.70        | 18.05         | 171.75       | 8.52  | 0.65        | 0.90        | 1.23             | 1.11             | 1.07             |
| 标准差              | 8.63          | 1.22          | 9.80         | 0.19  | 0.01        | 0.01        | 0.05             | 0.02             | 0.04             |
| 黄河 <sup>a</sup>  | 132.80        | 15.24         | 148.04       | 8.71  | 0.60        | 0.97        | 1.39             | 1.10             | 1.83             |
| 渤海湾 <sup>b</sup> | 165.98        | 18.88         | 184.86       | 8.79  | 0.78        | 0.95        | 0.99             | 1.18             | 1.15             |

a 数据来自杨守业等(2003)的报道; b 数据来自徐亚岩 (2010)的报道

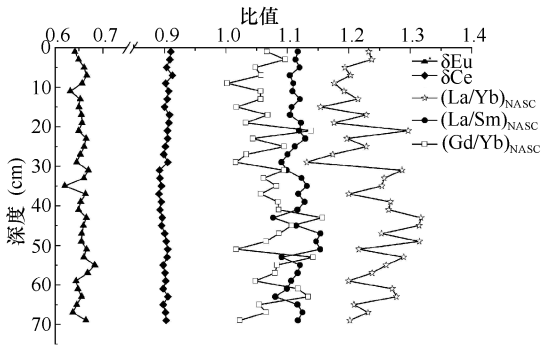


图4 沉积物岩芯 HY1 中稀土元素特征比值的垂直分布

Fig.4 Vertical distributions of REE parameters in the sediment core HY1

(Gd/Yb)<sub>NASC</sub> 显示 LREE 和 HREE 的分异程度较弱。3 种比值几乎都处于黄河沉积物和渤海湾沉积物之间, 表明黄河口湿地沉积物既有河流悬浮物的输入, 也有近岸海域中颗粒物的输入。从垂直分布上看, (La/Sm)<sub>NASC</sub> 的垂直变化较小, 而 (La/Yb)<sub>NASC</sub> 和 (Gd/Yb)<sub>NASC</sub> 随深

度的波动较剧烈, 表明 REE 和 HREE 分异的变化较大。同时, 黄河沉积物和渤海湾沉积物的 (La/Yb)<sub>NASC</sub> 和 (Gd/Yb)<sub>NASC</sub> 差别很大, 因此这两个比值在黄河口湿地沉积物岩芯中的垂直变化可能反映了不同来源物质输入的变化。

稀土元素的分布及配比不仅取决于物质的来源, 还与沉积环境及沉积物的类型和性质密切相关。LREE、HREE 及 REE 与代表性的常量元素氧化物、有机质含量及粒度之间的相关关系见表 3。结果显示, LREE、HREE 及 REE 均与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 呈显著的正相关关系, 与 Na<sub>2</sub>O 呈显著的负相关关系, 与黏土含量也呈显著的正相关关系, 表明稀土元素主要赋存于细颗粒黏土矿物上并且受到海潮侵蚀的影响。TOC 只与 HREE 在  $P < 0.05$  水平上呈显著正相关, 而与 LREE 和 REE 无相关性, 说明有机质的存在只对重稀土元素的赋存有一定影响, 这可能和某些有机络合物的形成有关。

表 3 轻、重稀土元素及总稀土元素与常量元素、有机质及粒度的相关性  
Tab.3 Relationships among LREE, HREE, REE and major elements, TOC and clay content

|                                | LREE     | HREE     | REE      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | TOC     | Clay |
|--------------------------------|----------|----------|----------|--------------------------------|-------------------|------------------|---------|------|
| LREE                           | 1        |          |          |                                |                   |                  |         |      |
| HREE                           | 0.956**  | 1        |          |                                |                   |                  |         |      |
| REE                            | 0.999**  | 0.966**  | 1        |                                |                   |                  |         |      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0.915**  | 0.890**  | 0.917**  | 1                              |                   |                  |         |      |
| Na <sub>2</sub> O              | -0.544** | -0.682** | -0.564** | -0.578**                       | 1                 |                  |         |      |
| TiO <sub>2</sub>               | 0.234    | 0.277    | 0.240    | 0.269                          | -0.246            | 1                |         |      |
| TOC                            | 0.288    | 0.364*   | 0.300    | 0.409*                         | -0.472**          | 0.138            | 1       |      |
| Clay                           | 0.554**  | 0.653**  | 0.570**  | 0.618**                        | -0.739**          | 0.150            | 0.596** | 1    |

\*\*表示在  $P < 0.01$  水平上显著相关(双尾检验); \*表示在  $P < 0.05$  水平上显著相关(双尾检验)

### 3.3 重金属

黄河口新生湿地沉积物岩芯 HY1 中重金属的含量见表 4。Cd 和 Pb 的变异系数较高, 平均值分别为 0.26mg/kg 和 26.92mg/kg; Cu、Zn 和 V 的变异系数接近, 平均值分别为 27.06mg/kg、80.84mg/kg 和 80.32mg/kg; Cr、Ni 和 Co 的变异系数较小, 平均值分别为 79.45mg/kg、34.92mg/kg 和 14.25mg/kg。同渤海湾表层沉积物相比, 黄

河口新生湿地沉积物中重金属的含量略低, 但是仍远高于黄河沉积物, 说明同近海沉积物类似, 滨海湿地沉积物对重金属也起到了富集的作用, 是重金属的汇区。

沉积物岩芯中重金属的垂直分布如图 5 所示。从图 5 中可以看出, Cr、Cu、Zn、Ni 和 Co 具有相似的分布模式, 大体可以分为 3 个阶段: 0~29cm 段, 重金属含量变化不大, 在

表 4 黄河口新生湿地沉积物岩芯 HY1 中重金属的含量

Tab.4 Contents of heavy metals in the sediment core of HY1

| 重金属(mg/kg)                     | Cr    | Cu    | Zn     | Ni    | Cd    | Pb    | V      | Co    |
|--------------------------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|
| 最小值(mg/kg)                     | 57.81 | 16.85 | 53.63  | 24.51 | 0.13  | 17.13 | 36.74  | 9.70  |
| 最大值(mg/kg)                     | 99.59 | 33.87 | 140.73 | 40.85 | 0.45  | 39.27 | 95.34  | 16.10 |
| 平均值(mg/kg)                     | 79.45 | 27.06 | 80.84  | 34.92 | 0.26  | 26.92 | 80.32  | 14.25 |
| 标准差(mg/kg)                     | 9.01  | 4.47  | 14.53  | 4.16  | 0.07  | 6.87  | 13.86  | 1.67  |
| 变异系数(%)                        | 11.34 | 16.52 | 17.97  | 11.91 | 26.92 | 25.52 | 17.26  | 11.72 |
| 黄河沉积物 <sup>a</sup><br>(mg/kg)  | 23.50 | 21.90 | 36.80  | —     | 0.16  | 15.00 | —      | —     |
| 渤海湾沉积物 <sup>b</sup><br>(mg/kg) | 83.66 | 35.32 | 97.27  | 39.99 | 0.30  | 30.60 | 100.93 | 15.55 |

a 数据来自吴晓燕等(2007)的报道; b 数据来自徐亚岩 (2010)的报道

浅层有一定程度的波动; 29~47cm 段为明显的低值区, 重金属含量出现极小值; 47cm 以深, 重金属含量与 0~29cm 段相当, 整体变化较小, 在深层有不同程度的波动。根据沉积物计年, 29~47cm 段的年份为 1978~1989 年, 正好处于黄河口改道清水沟流路之后的快速堆积阶段 (Wang et al., 2016), 因此大量的黄河泥沙堆积是该层沉积物重金属含量出现低值区的主要原因。Pb 的分布与以上 5 种重金属略有不同, 在 29~47cm 段低值区的含量与 47cm 以深的差别并不明显, 因此更偏向于两段分布。以 29cm 为分界线, 浅层沉积物和深层沉积物 Pb 的平均含量分别为 34.1mg/kg 和 21.5mg/kg, 差别十分显著。Pb 不仅可以通过陆源输入, 还可以通过大气沉降进入到沉积物中。随着汽车事业的迅猛发展, 大气中的 Pb 含量不断上升。随着黄河口湿地沉积物堆积速率的减慢, 一方面大气输入到沉积物中的 Pb 比例增大, 另一方面通过潮汐输入的近岸水体中的污染物也在增多, 因此造成了 Pb 含量的急剧升高。Cd 在 45cm 以深含量变化剧烈, 而在 45cm 以浅随着深度的减小有缓慢增加的趋势。Cd 的性质比较活泼, 十分容易发生迁移转化, 45cm 以深含量的剧烈波动可能与其在地下海水入侵的影响下发生的迁移转化有关。V 在 27cm 和 39cm 处出现了极小值, 在黄河改道

的影响下 V 含量略有降低, 除此之外整体变化不大。

表 5 列出了重金属之间的相关关系。结果显示, 除 Cd-V、Cd-Zn、Pb-V 和 Pb-Zn 外, 其他元素两两之间均存在十分显著的相关关系。从图 5 可以看出, Zn 是垂直变化最小的元素, 只在 65cm 处有一个远高于平均含量的极大值, 因此 Zn 与变化较为剧烈的 Cd 和 Pb 没有相关关系。Cd 与 V 在深层的分布有较大差异, 而 Pb 与 V 在 29cm 以浅的分布差异明显, 因此都不具有相关性。这进一步说明了 Cd 在深层发生了较大程度的迁移转化, 而 Pb 在上层的来源同深层, 以及同其他重金属之间具有明显的差异。

重金属的分布受多种因素影响。湿地植物对沉积物组分的重要影响已被许多的研究证实, 宋金明等(2011)、袁华茂等(2011)对胶州湾滨海湿地中金属元素的研究发现, 优势植物翅碱蓬中的金属元素与沉积物中的含量密切相关, 且植物体不同部位对沉积物微量元素运移的种类和量有显著差异(宋金明等, 2011), 植物凋落物进入湿地沉积物显然会影响沉积物中元素的分布格局。有机质对重金属有很好的亲和性, 可以通过吸附及形成配合物等方式影响重金属的生态毒性和迁移转化等地球化学行为(Yuan et al., 2012)。黄河口新生湿地

沉积物岩芯中重金属和有机质的相关关系如图 6 所示。所有的重金属与有机质含量之间都存在显著的相关关系(个别元素剔除异常点),

其中 Cu 和 Pb 与有机质之间的相关系数最高, 关系最为密切。Cd 与有机质的关系最不密切, 只在  $P<0.05$  水平上相关, 并且相关系数较小,

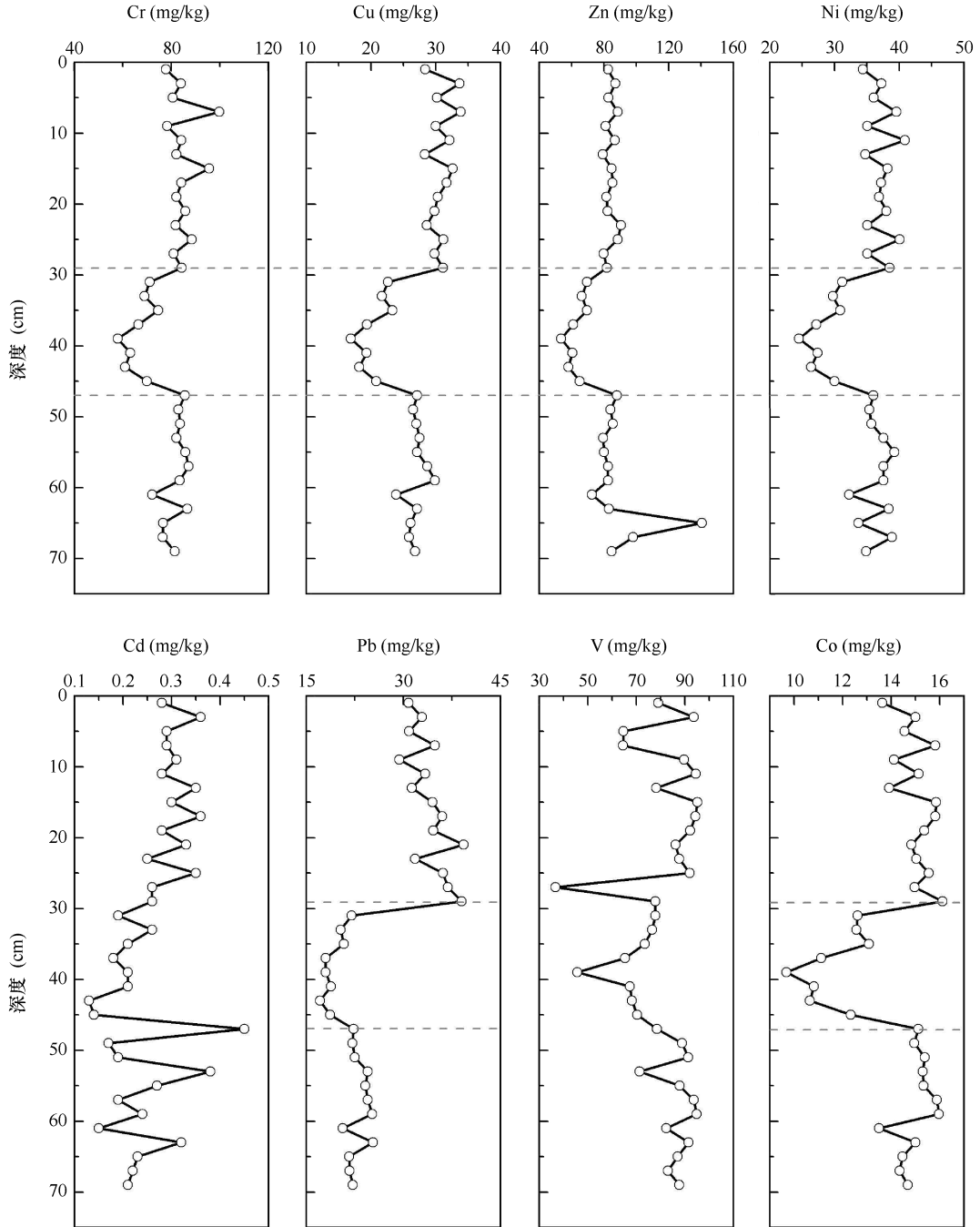


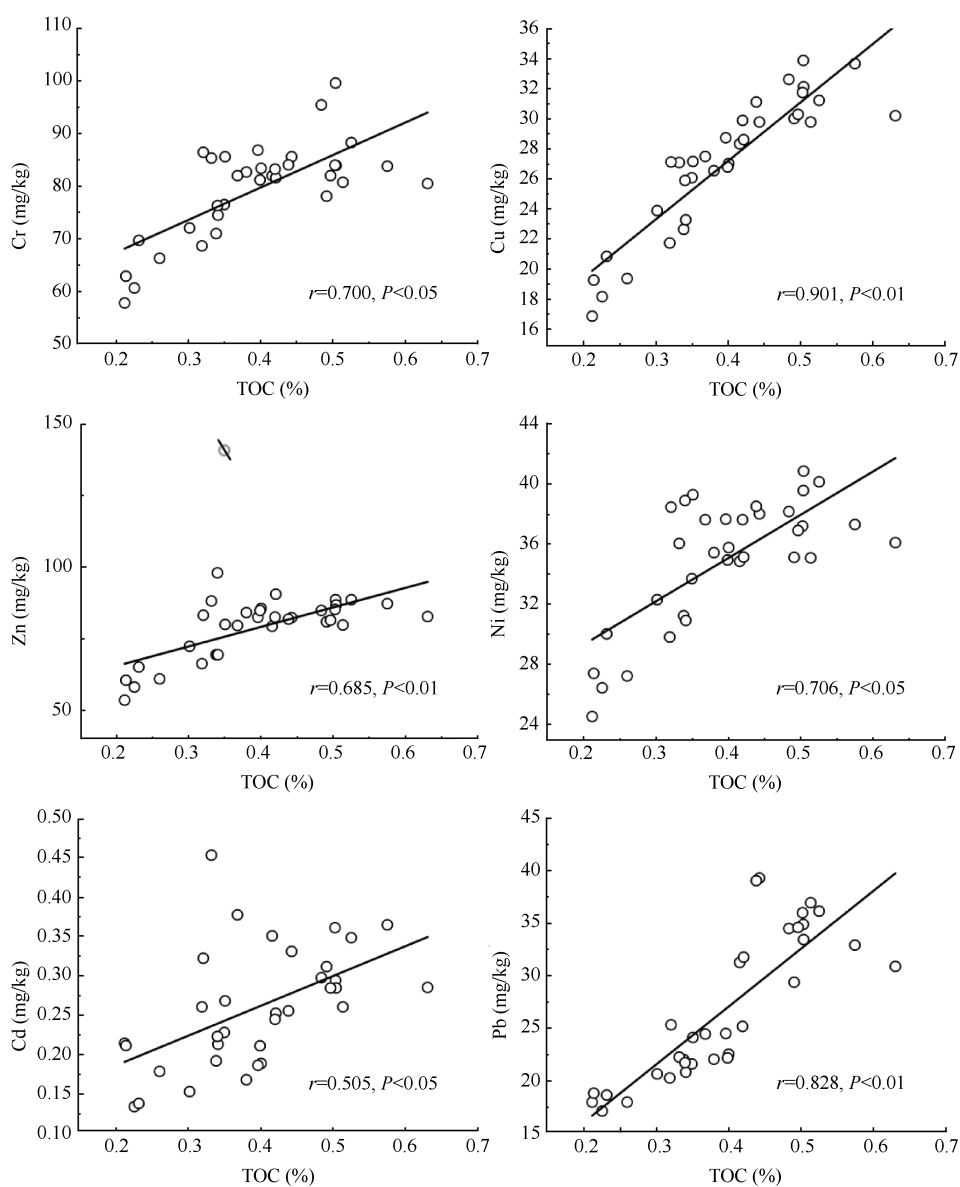
图 5 沉积物岩芯 HY1 中重金属的垂直分布

Fig.5 Vertical distribution of heavy metals in the sediment core HY1

表 5 重金属之间的相关关系  
Tab.5 Relationships among heavy metals

|    | Cr      | Cu      | Zn      | Ni      | Cd      | Pb      | V       | Co |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----|
| Cr | 1       |         |         |         |         |         |         |    |
| Cu | 0.899** | 1       |         |         |         |         |         |    |
| Zn | 0.541** | 0.562** | 1       |         |         |         |         |    |
| Ni | 0.907** | 0.899** | 0.595** | 1       |         |         |         |    |
| Cd | 0.551** | 0.610** | 0.299   | 0.552** | 1       |         |         |    |
| Pb | 0.685** | 0.851** | 0.315   | 0.682** | 0.577** | 1       |         |    |
| V  | 0.486** | 0.473** | 0.448** | 0.566** | 0.201   | 0.201   | 1       |    |
| Co | 0.922** | 0.898** | 0.634** | 0.936** | 0.488** | 0.653** | 0.566** | 1  |

\*\*表示在  $P<0.01$  水平上显著相关(双尾检验)



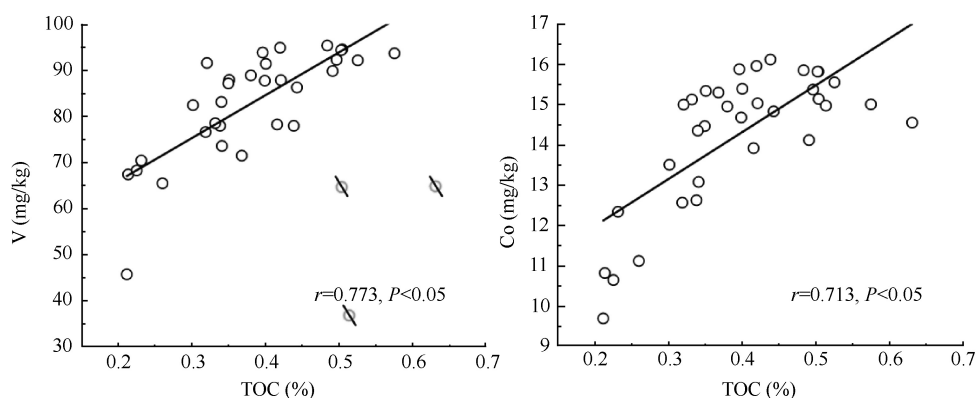
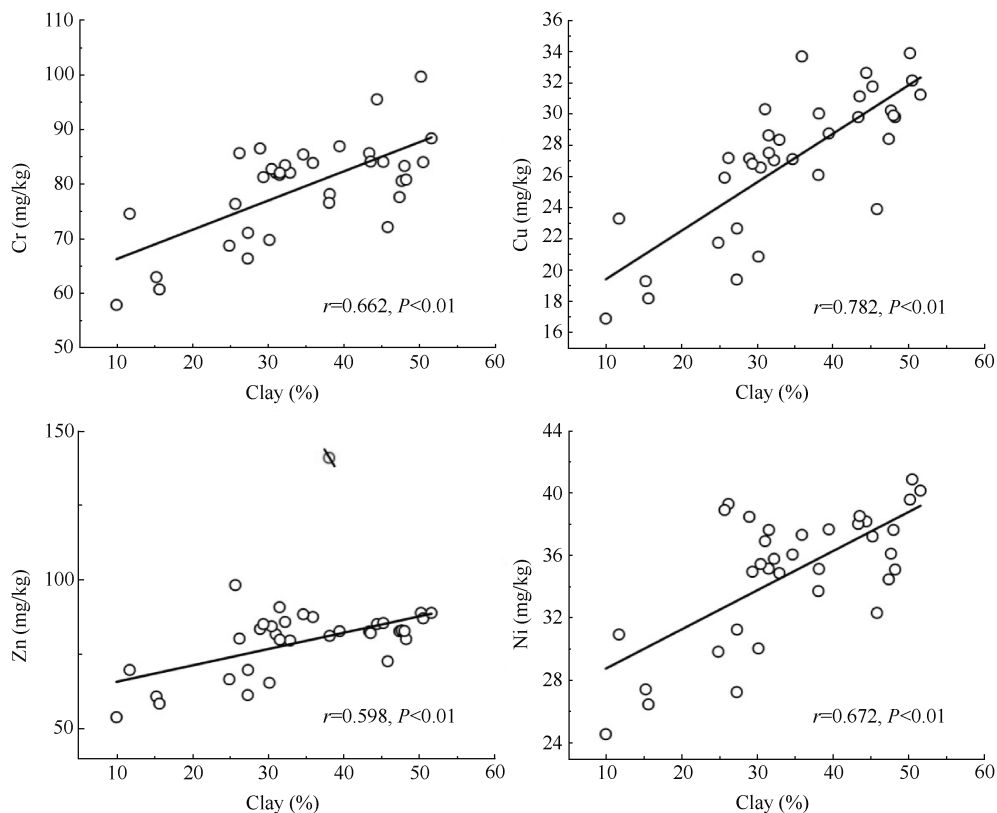


图 6 沉积物中重金属与有机质之间的关系(斜线删除异常点)

Fig. 6 Relationships between heavy metals and TOC in the sediment (outliers were removed by the biases)

可能是由于 Cd 的性质较活泼, 容易发生迁移转化。此外, 沉积物颗粒大小也是影响重金属含量及分布的重要因素, 细颗粒物质具有较高的比表面积, 可以通过表面吸附和离子吸附使重金属得到富集。重金属与黏土含量之间的相关关系如图 7 所示。除了 Cd 外, 所有的

重金属均在  $P<0.01$  水平上与黏土含量呈显著正相关, 其中仍以 Cu 和 Pb 与黏土含量的关系最为密切。总的来看, 有机质和粒径是控制黄河口新生湿地沉积物中重金属含量及分布最主要的因素, 高含量的有机质和黏土颗粒有助于重金属在沉积物中富集。



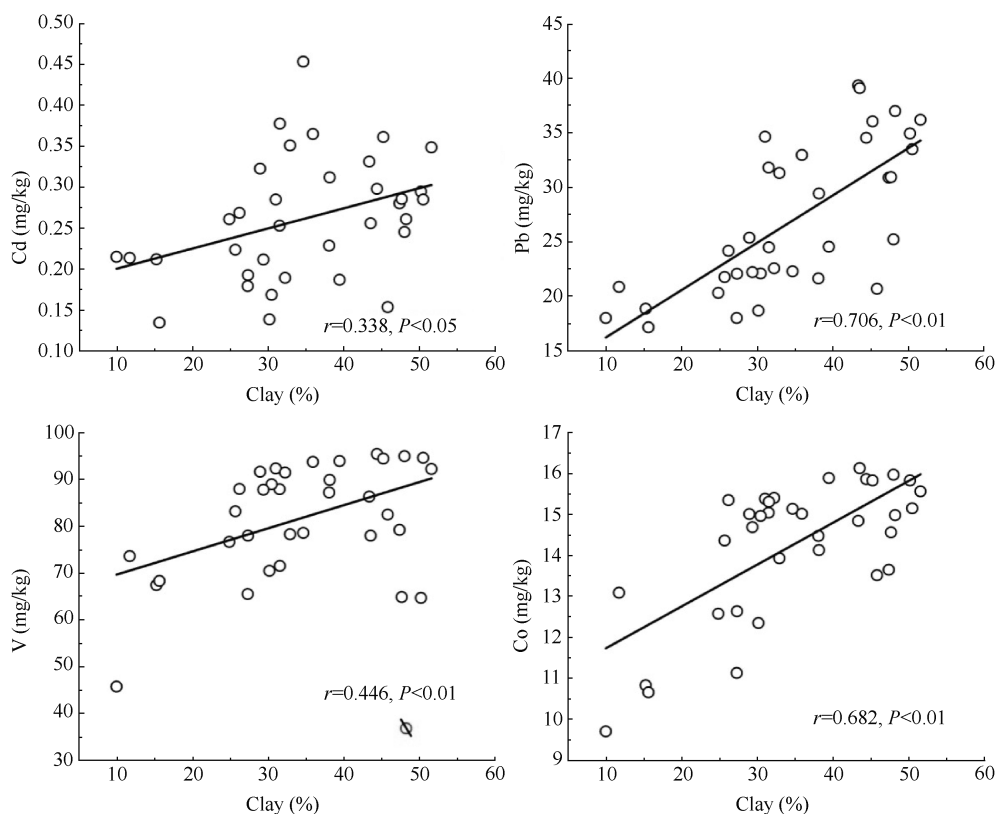


图7 沉积物中重金属与黏土含量之间的关系(斜线删除异常点)

Fig.7 Relationships between heavy metals and clay content in the sediment (outliers were removed by the biases)

#### 4 结论

黄河口新生湿地沉积物中大部分金属元素的垂直分布模式类似, 均在 40cm 左右的深度出现明显的低值区。同邻近区域相比, 黄河口新生湿地沉积物中稀土元素和重金属的含量高于黄河沉积物而低于渤海湾沉积物, 因此金属元素的低值区主要是由黄河泥沙的大量输入造成的。 $\text{Na}_2\text{O}$  的垂直分布与其他元素相反, 反映了海水对湿地的侵蚀作用。轻重稀土元素的分异比 $(\text{La}/\text{Yb})_{\text{NASC}}$  高于渤海沉积物而低于黄河沉积物, 其垂直分布体现了不同时期黄河泥沙和渤海颗粒物输入到黄河口新生湿地的比例变化。重金属的分布受有机质、黏土含量的影响显著, 并且与物质输入的变化密切相关。整体上, 常量元素反映了沉积物

基质的变化, 稀土元素可以指示沉积物理化环境, 而重金属则反映了沉积物的污染情况。总体看来, 黄河口新生湿地沉积物中金属元素的垂直分布能够反映物质输入变化及海陆相互作用等讯息。

#### 参 考 文 献

- 贺强, 崔保山, 赵欣胜, 等. 2009. 黄河河口盐沼植被分布、多样性与土壤化学因子的相关关系. 生态学报, 29(2): 676-687
- 刘升发, 石学法, 刘焱光, 等. 2010. 东海内陆架泥质区表层沉积物常量元素地球化学及其地质意义. 海洋科学进展, 28(1): 80-86
- 邵秋玲, 解小丁, 李法曾. 2002. 黄河三角洲国家级自然保护区植物区系研究. 西北植物学报, 22(4): 947-951
- 宋金明, 张默, 李学刚, 等. 2011. 胶州湾滨海湿地中的 Li、Rb、Cs、Sr、Ba 及碱蓬(*Suaeda salsa*)对

- 其的“重力分馏”. 海洋与湖沼, 42(5): 670-675
- 吴晓燕, 刘汝海, 秦洁, 等. 2007. 黄河口沉积物重金属含量变化特征研究. 海洋湖沼通报, (S): 69-74
- 徐亚岩. 2010. 渤海湾元素生物地球化学及环境演变指标的筛选. 北京: 中国科学院博士学位论文
- 杨守业, 李从先. 1999. 长江与黄河沉积物元素组成及地质背景. 19(2): 19-26
- 杨守业, 李从先, Hoi-Soo J, 等. 2003. 黄河沉积物中 REE 制约与示踪意义再认识. 自然科学进展, 13(4): 365-371
- 于君宝, 陈小兵, 毛培利, 等. 2010. 新生滨海湿地土壤微量营养元素空间分异特征. 湿地科学, 8(3): 213-219
- 袁华茂, 李学刚, 李宁, 等. 2011. 碱蓬(*Suaeda salsa*)对胶州湾滨海湿地重金属的富集与迁移作用. 海洋与湖沼, 42(5): 676-683
- Wang Q D, Song J M, Li X G, et al. 2016. Environmental evolution records reflected by radionuclides in the sediment of coastal wetlands: a case study in the Yellow River Estuary wetland. Journal of Environmental Radioactivity, 162-163: 87-96
- Yuan H M, Song J M, Li X G, et al. 2012. Distribution and contamination of heavy metals in surface sediments of the South Yellow Sea. Marine Pollution Bulletin, 64(10): 2151-2159

## Metal Elements in the Sediment of the Newly Created Wetlands of Yellow River Estuary and Their Environmental Significances

WANG Qi-Dong<sup>1,2</sup>, SONG Jin-Ming<sup>1,2\*</sup>, LI Xue-Gang<sup>1,2</sup>,  
YUAN Hua-Mao<sup>1,2</sup>, LI Ning<sup>1,2</sup>, CAO Lei<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Ecology and Environment, Institute of Oceanography, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 2. Laboratory of Marine Ecology and Environmental Sciences, Qingdao National Laboratory for Marine Science and Technology, Qingdao 266071, China)

\*Corresponding author, E-mail: jmsong@qdio.ac.cn

**Abstract** Distributions of major elements, rare earth elements (REE) and heavy metals in the sediment core of the newly created wetlands of Yellow River Estuary were investigated and environmental significances of metal elements were discussed. The results showed that most metal elements had similar distribution patterns, which presented a low value zone at about 40 cm due to the numerous input of sediment from Yellow River. Grain size composition and organic matter content had significant influence on the distribution of metal elements. Specially, the distribution of Na<sub>2</sub>O was opposite to most other elements, reflecting the tidal erosion of the wetland. The concentration order of single REE in the sediment of Yellow River Estuary wetlands was consistent with the Yellow River sediment and Bohai sea sediment, but the total REE content was higher than the Yellow River sediment and lower than the Bohai sediment, indicating that the sediment in the Yellow River Estuary wetlands came from both Yellow River and Bohai Sea. The variation of (La/Yb)<sub>NASC</sub> could reflect the change of material input. Besides, the heavy metals in the sediment of Yellow River Estuary wetlands enriched significantly under the influence of high contents of organic matter and clay particles.

**Key words** major elements; rare earth elements; heavy metals; sediment; newly created wetlands of the Yellow River Estuary