

黄河三角洲不同类型湿地稀土元素配分模式

缪雄谊^{1,2,3} 叶思源^{2,3} 丁喜桂^{2,3} 袁红明^{2,3} 赵广明^{2,3} 王锦^{2,3}

(1. 中国海洋大学, 山东 青岛 266071; 2. 中国地质调查局滨海湿地生物地质重点实验室, 山东 青岛 266071;
3. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 山东 青岛 266071, 青岛海洋地质研究所, 山东 青岛 266071)

摘要:本文利用ICP-MS对2006—2008年采自黄河三角洲湿地系统的208个表层土壤(沉积物)样品进行了14项稀土元素(REE)分析,研究了黄河三角洲不同植被覆盖下REE的配分模式特征。结果表明:上三角洲平原湿地表层土壤稀土元素总量(Σ REE)分布范围为 $137.29 \times 10^{-6} \sim 267.82 \times 10^{-6}$,平均值为 166.73×10^{-6} 。碱蓬湿地和光滩湿地的配分曲线比较接近;芦苇湿地和柽柳湿地的配分曲线也比较接近,具有配分曲线整体低于碱蓬湿地和光滩湿地的趋势。研究区浅海湿地表层沉积物 Σ REE为 $143.11 \times 10^{-6} \sim 222.48 \times 10^{-6}$,平均值为 180.80×10^{-6} 。黄河上三角洲平原各类湿地稀土元素配分曲线高于黄河浅海湿地的稀土元素配分曲线,黄河浅海湿地的稀土元素配分曲线高于黄河沉积物的稀土元素配分曲线,且其配分曲线LREE较分散,而HREE较集中甚至重合。由此证明,稀土元素与植物分带具有成因关系,即黄河三角洲湿地系统LREE较多的参与到了植被的生物地球化学循环,而HREE在湿地生态系统呈生物化学惰性。

关键词:稀土元素;配分模式;湿地;黄河三角洲

中图分类号:P596 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-3657(2014)01-0303-11

稀土元素(REE)在自然界中含量低,且很少以独立矿物存在,大多数以类质同相的形式存在于其他矿物晶格中。在沉积物中,REE主要以颗粒态赋存于黏土矿物和重矿物中,以吸附态、溶解态存在的比例很小。所以,REE在表生环境中非常稳定,在河流中主要以碎屑态搬运,沉积物中REE组成及分布模式主要取决于源岩,而受风化剥蚀、搬运、水动力、沉积、成岩及变质作用影响小。因而REE常被作为沉积物的物源示踪剂^[1]。另一方面,虽然目前还没有确认REE是植物必需的营养成分,但是许多研究已表明稀土在一定条件下确实能够促进植物对养分的吸收、转化和利用^[2]。此外,REE还可反

映沉积环境的氧化还原条件。Ce与Eu可半定量地判断地质环境的氧化还原特征,且它们比别的化学元素对环境的指示更有优势。如Fe的高价态与低价态的之间的转化,有可能是氧化还原条件的变化,也有可能是pH值的变化,但REE反映的是纯化学过程^[3]。

湿地系统生物地球化学以化学转化(transformations)与传输(transport)为特征,该特征不为别的生态系统所具备。湿地的土壤由于常常被水淹没而隔绝氧气形成一种还原条件,因此会出现含氢土壤(hydric soils),同时也可存在有机土壤和矿物土壤。其结果主要取决于氧化还原物质的竞争。目

收稿日期:2013-03-01;改回日期:2013-10-30

基金项目:国家自然科学基金(41240022)、国土资源部公益性行业基金(201111023)、海洋地质保障工程项目(GZH201200503)、国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室基金(MRE2012030)、国家科技支撑项目子课题(2012BAC07B01-1)以及中国地质调查局地质调查项目(1212010611402)联合资助。

作者简介:缪雄谊,男,1988年生,硕士,从事环境地质研究;E-mail:44224630@qq.com。

通讯作者:叶思源,女,研究员,从事环境地球化学研究;E-mail:ye_siyuan@sina.com。

前该系统的N、S、Fe、Mg、C和P等的研究比较多^[4-7],其中庞守吉等^[8]2006年对北部滨海湿地稀土元素分布特征进行过研究,但对此湿地系统整体的REE研究还很少有报道。

黄河三角洲是中国及至世界暖温带唯一一块保存最完整,最典型,最年轻的湿地生态系统,是环西太平洋鸟类迁徙重要的“中转站”、越冬栖息地和繁殖地,是具有国际意义的重要保护湿地,具有丰富的生物资源。稀土元素在植物生长过程中不可或缺^[9],低浓度对植物生长发育品质有促进作用,高浓度时具有抑制作用,并影响动物的生理和生殖过程^[10]。在人类活动对土壤系统的影响越来越大的背景下^[11],目前稀土微肥广泛应用于农林生产,稀土元素的环境问题已成为继重金属元素和持久性有机污染后又一个新的环境热点,而要系统全面地解决稀土的生态环境问题,则需要首先了解和掌握土壤中稀土元素的地球化学行为^[12]。另一方面土壤中稀土元素含量多少直接影响稀土的农用效果,因此研究土壤中稀土元素背景值含量和分布规律,对采取合理的调控稀土元素的供应水平以及对稀土农用的推广具有积极的意义^[13]。近年来学术界对黄河三角洲生态系统进行了地质、水文、生物地球化学以及生态多样性等多方面的基础调查研究^[14-16]。然而,对该系统REE组成特征还不清楚,特别是不同植被覆盖下的湿地系统的REE的分配模式更是无人问津。本文拟通过黄河三角洲不同类型湿地获取的表层土壤样,研究不同植被覆盖下的稀土元素配分模式特征,并探求不同类型湿地与REE配分模式的关系。

1 样品采集及测试方法

实验分析样品均于2006—2008年取自黄河三角洲上三角洲平原上的表层土壤及近海表层沉积物(0~20 cm),地理坐标介于37°30'~38°10'N, 118°19'~119°27'E(图1)。根据取样地点的不同,将黄河三角洲研究区分为上三角洲平原湿地,浅海湿地;上三角洲平原研究区按照不同植被覆盖的湿地类型分类为:芦苇、碱蓬、柽柳、光滩四类湿地类型,浅海湿地,位于低潮线以下,在离岸较近的近海。

采集地表以下约20 cm深的土壤层,避开人为污染的局部明显的地段。样品在80℃烘干,研磨至

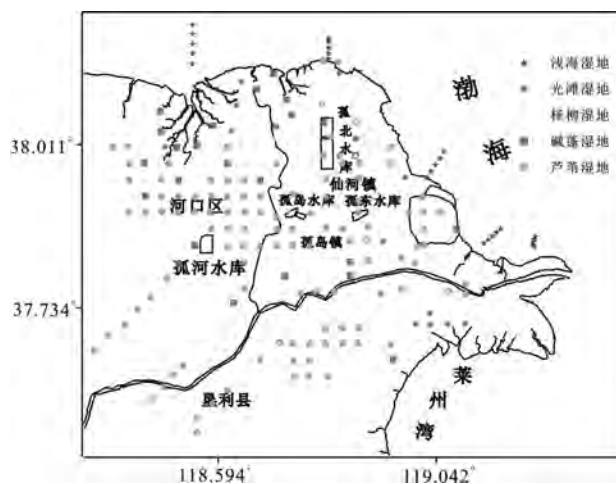


图1 黄河三角洲取样站位

Fig.1 Sampling stations in Yellow River Delta area

200目待测。称取待测样品0.25 g于50 ml聚四氟乙烯烧杯中。用少量的去离子水润湿;然后依次加入10 ml HF、10 ml HNO₃、2 ml H₂SO₄,将聚四氟乙烯烧杯放置于200℃的电热板蒸发至H₂SO₄冒烟(2~3 h),取下冷却;用少量去离子水冲洗杯壁后,再次置于电热板上加热,蒸发至H₂SO₄烟冒尽;趁热加入新配制5 ml的王水,在电热板上加热至溶液体积2~3 ml时,用约10 ml去离子水冲洗杯壁,在电热板上微热5~10 min至溶液清亮,取下冷却;将溶液转入25 ml聚乙烯试管中,用去离子水冲稀至刻度,摇匀。移取样品清液1 ml于聚乙烯试管中,加入Rh内标溶液,然后用3% HNO₃溶液准确稀释至10 ml,摇匀后备ICP-MS测定。上述测试工作均在中化地质矿山总局地质研究所完成。方法精密度(RSD%)为2.54%~6.89%。仪器对REE的检出限为10⁻⁹,相对标准偏差为5%。

2 分析结果

上三角洲平原研究区表层土壤稀土元素总量(Σ REE)平均值为 188.56×10^{-6} ,最大值 267.82×10^{-6} ,最小值 137.29×10^{-6} ,其稀土元素含量平均值较黄河沉积物高,低于稀土元素平均含量为 228.5×10^{-6} 的长江三角洲土壤及稀土元素平均含量为 241.3×10^{-6} 的珠江三角洲土壤,接近全国土壤稀土元素含量平均值 186.8×10^{-6} ,高于世界土壤稀土元素含量平均值 157.8×10^{-6} 和地壳稀土元素含量平均值 141.4×10^{-6} ^[17],

轻稀土元素(LREE)含量最高值为 211.15×10^{-6} ,最低值为 105.07×10^{-6} ,平均值为 147.07×10^{-6} ,其高值低值分布趋势与总稀土元素基本一致,说明稀土元素中轻稀土占主导;重稀土(HREE)含量最高值为 56.67×10^{-6} ,最低值为 32.21×10^{-6} ,平均值为 41.49×10^{-6} ,远高于黄河沉积物的重稀土含量。稀土元素(REE)含量的高值点主要出现在研究区NW方向及正N方向靠海处;低值点主要在研究区正S方向靠海处,沿着研究区中部的黄河河道也出现几个低值点(图2)。从0.11的分异系数(σ)来看,变化不大,总趋势比较稳定,REE、LREE以及HREE的分布趋势具有一致性。研究区浅海湿地表层沉积物稀土元素总量(Σ REE)为 $143.11 \times 10^{-6} \sim 222.48 \times 10^{-6}$,平均值为 180.80×10^{-6} ,高值主要出现在研究区正N及NE的海域,低值主要出现在研究区东部海域,轻稀土组元素(LREE)含量为 $113.54 \times 10^{-6} \sim 174.87 \times 10^{-6}$,平均值为 141.90×10^{-6} ,重稀土组元素(HREE)为 $29.57 \times 10^{-6} \sim 47.61 \times 10^{-6}$,平均值为 38.90×10^{-6} ,这三个参数具有一致的趋势,远高于黄河沉积物的同名参数,而低于长江浅海湿地的同名参数。 σ 变化不大,总体趋势比较一致。

对于黄河上三角洲平原研究区不同植被覆盖下的表层土壤稀土元素的分析发现,LREE在 Σ REE中占优势。在不同湿地类型所包含的芦苇湿地、碱蓬湿地、柽柳湿地及光滩湿地中,稀土元素(REE)平均含量集中在 $184.30 \times 10^{-6} \sim 189.66 \times 10^{-6}$,远低于稀土元素(REE)平均含量为 197.84×10^{-6} 的碱蓬湿地,轻组稀土元素(LREE)含量均值分布范围为 $141.90 \times 10^{-6} \sim 148.43 \times 10^{-6}$,仅碱蓬湿地轻组稀土元素含量(155.19×10^{-6})远高于此范围,显示高值异常。而重组稀土元素HREE含量分布范围为 $41.23 \times 10^{-6} \sim 41.77 \times 10^{-6}$,碱蓬湿地重组稀土元素含量高于此区间为 42.65×10^{-6} (表1);因此碱蓬湿地不论是LREE及HREE平均含量都最高;由于影响植物中REE分馏作用的因素主要是土壤的副矿物成分和植物的生理化学特性,植物中REE的分布因其种类不同而有很大差别,故推测碱蓬湿地有利于稀土元素的富集,且较少地参与生物地球化学循环。对于三角洲前缘研究区的浅海湿地, Σ REE、LREE和HREE三个参数具有一致的趋势,高于黄河沉积物同名参数的含量,低于长江浅海湿地的同名参数的含量。

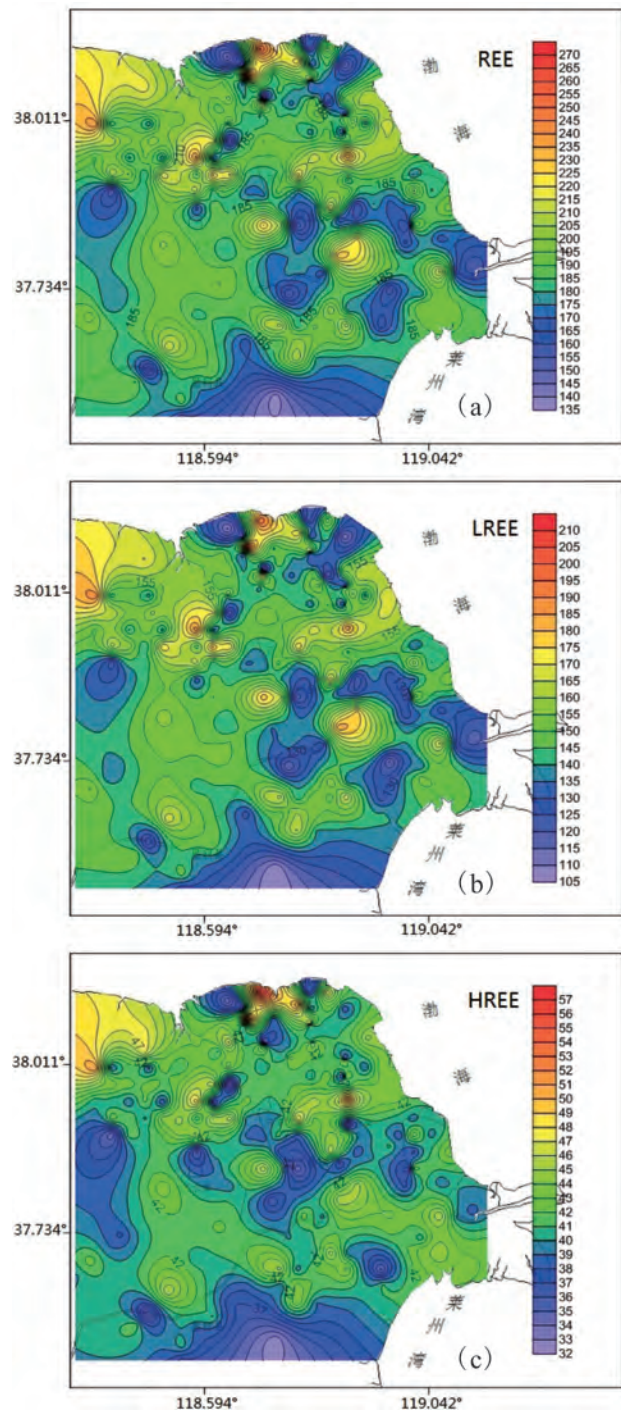


图2 黄河三角洲稀土元素分布
a—稀土元素(REE)分布;b—轻稀土元素(LREE)分布;
c—重稀土元素(HREE)分布

Fig.2 The distribution of rare earth elements in Yellow River delta area

a—Distribution of rare earth elements; b—Distribution of light rare earth elements; c—Distribution of heavy rare earth elements

表1 黄河三角洲表层土壤REE各项主要参数
Table 1 Several main parameters of REE in surface soil sediments of Yellow River delta

植被类型		$\Sigma\text{REE}/10^6$	$\text{LREE}/10^6$	$\text{HREE}/10^6$	LREE/HREE	δEu	δCe	$(\text{La}/\text{Yb})_N$	$(\text{La}/\text{Sm})_N$	$(\text{Gd}/\text{Yb})_N$
芦苇	最小值	151.97	117.74	33.86	3.14	0.61	0.79	6.09	2.70	1.29
	最大值	240.14	189.10	51.85	4.02	0.77	1.11	9.88	4.19	1.71
	平均值	189.66	148.43	41.23	3.60	0.69	0.95	7.99	3.60	1.45
	标准偏差	18.76	15.79	3.25	0.18	0.03	0.04	0.63	0.26	0.08
	分异系数 σ	0.10	0.11	0.08	0.05	0.04	0.04	0.08	0.07	0.06
碱蓬	最小值	165.67	127.91	36.18	3.33	0.59	0.87	7.27	3.22	1.36
	最大值	251.78	195.19	56.59	4.01	0.74	1.03	10.49	4.62	1.73
	平均值	197.84	155.19	42.65	3.64	0.68	0.94	8.21	3.64	1.49
	标准偏差	19.79	15.94	4.32	0.19	0.03	0.04	0.66	0.27	0.10
	分异系数 σ	0.10	0.10	0.10	0.05	0.05	0.04	0.08	0.07	0.07
怪柳	最小值	152.46	116.65	33.96	3.02	0.59	0.83	5.17	2.50	1.33
	最大值	267.82	211.15	56.67	3.93	0.72	0.98	9.01	3.92	1.68
	平均值	187.89	146.21	41.69	3.51	0.66	0.92	7.93	3.54	1.51
	标准偏差	23.48	19.51	4.44	0.23	0.04	0.04	0.79	0.32	0.09
	分异系数 σ	0.12	0.13	0.11	0.07	0.06	0.05	0.10	0.09	0.06
光滩	最小值	143.14	109.03	34.11	3.20	0.62	0.84	6.67	2.86	1.39
	最大值	207.75	160.26	48.03	3.67	0.69	0.97	8.32	3.62	1.67
	平均值	184.30	142.53	41.77	3.41	0.66	0.89	7.42	3.22	1.50
	标准偏差	18.99	15.31	3.86	0.13	0.03	0.04	0.51	0.28	0.09
	分异系数 σ	0.10	0.11	0.09	0.04	0.04	0.05	0.07	0.09	0.06
长江浅海湿地 ^[18]	平均值	204.68	162.64	42.04	3.87	0.67	0.97	9.88	3.38	1.81
浅海湿地	最小值	143.11	113.54	29.57	3.35	0.61	0.92	7.08	3.53	1.26
	最大值	222.48	174.87	47.61	3.93	0.79	1.00	9.09	4.00	1.57
	平均值	180.80	141.90	38.90	3.65	0.69	0.96	8.34	3.74	1.44
	标准偏差	20.27	16.16	4.36	0.16	0.04	0.02	0.56	0.12	0.09
	分异系数 σ	0.11	0.11	0.11	0.04	0.06	0.02	0.07	0.03	0.06
长江沉积物 ^[19]	平均值	190.94	149.49	41.45	3.61	0.69	0.88	10.69	3.61	2.01
黄河沉积物 ^[19]	平均值	158.38	122.66	35.72	3.43	0.67	0.88	9.33	3.54	1.82
上三角洲平原	最小值	137.29	105.07	32.21	2.71	0.59	0.72	4.98	2.30	1.29
	最大值	267.82	211.15	56.67	4.02	0.77	1.11	10.49	4.62	1.73
	平均值	188.56	147.07	41.49	3.54	0.68	0.93	7.90	3.54	1.47
	标准偏差	20.06	16.95	3.56	0.22	0.03	0.05	0.74	0.32	0.09
	分异系数 σ	0.11	0.12	0.09	0.06	0.05	0.05	0.09	0.09	0.06

3 讨 论

3.1 不同类型湿地土壤中稀土元素分馏特征

测试结果经过整理,研究区表层土壤稀土元素各项主要参数及其与黄河、长江沉积物对比见表1,其中La~Eu为轻稀土组元素(LREE),Gd~Lu和Y为重稀土组元素(HREE)。LREE/HREE为轻、重稀土元素的比值,在一定程度上反映分析样品的轻、重稀土元素的分异程度。在同一类岩石中,若该比值越大,则说明轻、重稀土元素分异明显,轻稀土元素相对富集,重稀土元素则相对亏损。N表示球粒陨石标准化。(La/Yb)_N为REE球粒陨石标准化图解中分布曲线的斜率,反映曲线的倾斜程度,因此也能

表征LREE和HREE的分异程度,如(La/Yb)_N>1,曲线为右倾斜,富集轻稀土。Eu异常的程度一般以参数 δEu 来度量,Ce异常的程度一般以参数 δCe 来度量。其计算公式为:

$$\delta\text{Eu} = \text{Eu}/\text{Eu}^* = \text{Eu}_N/(\text{Sm}_N \cdot \text{Gd}_N)^{1/2} \dots (1)$$

$$\delta\text{Ce} = \text{Ce}/\text{Ce}^* = \text{Ce}_N/(\text{La}_N \cdot \text{Pr}_N)^{1/2} \dots (2)^{[20]}$$

各类型湿地土壤中LREE/HREE为3.30~3.64,平均值为3.49;(La/Yb)_N为7.39~8.21,平均值为7.79,表明轻稀土相对富集;(La/Sm)_N为3.22~3.64,平均值为3.46;(Gd/Yb)_N为1.45~1.51,平均值为1.49;将表1中各类型湿地的相关参数进行方差分析(ANOVA)来确定其统计意义,得到各类型湿地以下近似关系,稀土元素整体分馏程度为:光滩湿

地 < 柽柳湿地 < 芦苇湿地 < 碱蓬湿地 < 浅海湿地 ($p=1.74 \times 10^{-25} < 0.05$; 注: p 值为经过方差分析后判断数据有无统计意义的参数, $p > 0.05$ 为无统计意义, $p < 0.05$ 为具有统计意义); 轻稀土组元素的分馏程度为: 光滩湿地 < 柽柳湿地 < 芦苇湿地 < 碱蓬湿地 < 浅海湿地 ($p=3.71 \times 10^{-4} < 0.05$); 而由于重稀土组元素的方差分析 ($p=0.533 > 0.05$), 因此其分馏程度不据统计意义。

REE 在自然界发生分馏的原因包括结晶化学因素 (半径 R 差别)、碱性差异 (从 La 至 Lu 逐渐降低)、电价差别 (Ce^{4+} 、 Eu^{2+})、络合作用不等及被吸附能力不同等^[21]。REE 的碳酸盐离子络合物是 REE 主要的溶解相, 且络合作用从 LREE 向 HREE 有规律地增加^[22-25], 使得 LREE 优先被吸附到颗粒表面上, 而 HREE 优先残留在溶剂中。溶解的 HREE 在海水中比 LREE 更稳定, 使 HREE 在自然界迁移能力强于 LREE^[26]。

河流是陆源物质远距离搬运迁移的重要通道^[27], 浅海湿地的沉积物来源于黄河入海物质, 黄河沉积物的近海沉积导致稀土元素的含量急剧增加, 而其中轻稀土元素的增加量远高于重稀土元素, 导致浅海湿地稀土元素整体及轻稀土元素的分馏程度来说, 具有高于上三角洲平原各类湿地的分异程度, 重稀土元素相反, 具有最低分异程度; 由于光滩湿地处在潮汐作用强烈的潮间带, 受海水作用的影响, 稀土元素整体及轻稀土元素的分异程度最低, 而重稀土元素分异程度却较高, 仅低于柽柳湿地; 植物中稀土元素含量与其生长的土壤类型密切相关, 不同稀土元素对植物生长的影响是不同的^[28]。因此上三角洲平原各类型湿地分馏程度的差异很可能与不同类型植被的生长有关。

3.2 Ce、Eu 异常

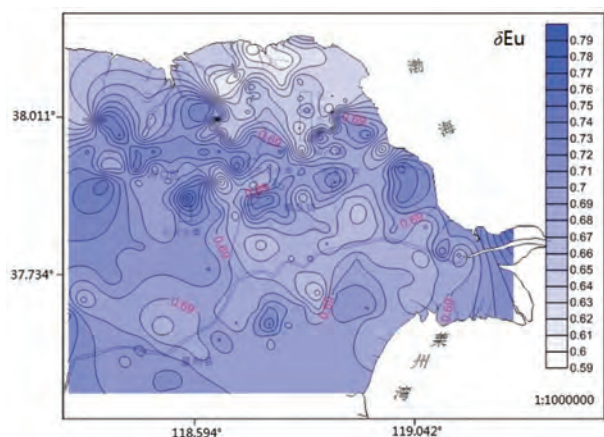
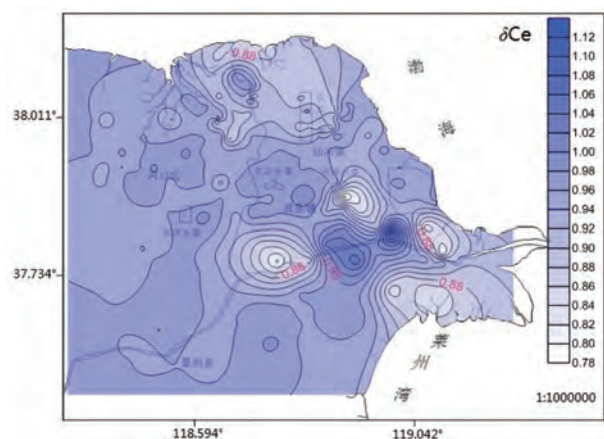
Ce 是一个变价元素, 有 +3 价和 +4 价。在岩石风化过程中, Ce^{4+} 在弱酸性条件下, 极易发生水解而停留于原地, 致使淋出的溶液产生 Ce 异常。Eu 也是变价元素, 在一般情况下, 呈 Eu^{3+} 存在, 这时的性质与其他 REE^{3+} 相似, 共同迁移, 但在还原条件下, 部分 Eu^{3+} 可还原成 Eu^{2+} , 因其稳定存在的碱性程度与 REE^{3+} 差别较大而发生分离。因此, δEu 和 δCe 异常是反映环境的重要参数。其中, δEu 和 δCe 大于 1.05 为正异常, 小于 0.95 为负异常。不同类型湿

地表层土壤稀土元素经过球粒陨石标准化后, 各类型湿地的 Ce 呈现弱负异常状态, Eu 呈现明显负异常状态; 在图 6-b 中经过北美页岩标准化的各类型湿地, 光滩湿地的 Ce 相对北美页岩出现明显负异常, 碱蓬湿地的 Ce 出现明显正异常; 仅近海沉积物的 Eu 相对北美页岩出现明显负异常, 其他类型湿地的表层土壤在 Eu 处都出现明显正异常。按 δEu 值从小到大对各类型湿地排序: 光滩湿地 < 柽柳湿地 < 碱蓬湿地 < 上三角洲平原湿地 < 浅海湿地 < 芦苇湿地, 按 δCe 值从小到大排序: 光滩湿地 < 柽柳湿地 < 上三角洲平原湿地 < 碱蓬湿地 < 芦苇湿地 < 浅海湿地。有机质是 REE 最强的吸附剂之一, 在磷酸盐碎屑中, REE 的最高含量产生在富含有机质的地段^[20], 黄河三角洲湿地表层土壤中, 有机质含量丰富, N 含量高^[29]; 根据叶思源等相关研究黄河三角洲表层土壤有机碳平均含量 (>1%) 显著地高于黄河流域沉积物的平均有机碳浓度 (<1%), 上三角洲平原湿地研究区 δEu 和 δCe 平均值比黄河流域沉积物高, 推测是由于整个黄河三角洲生物作用繁盛, 有机质含量高引起的。

从整个上三角洲平原湿地来看, Eu 整体呈现负异常, 在三角洲北部区域出现比较大的负异常程度, 由于滨海湿地地区含有较高的有机碳含量, 导致沉积物呈还原性所致, 而在三角洲中部局部区域 Eu 的负异常程度稍微降低; Ce 的异常程度具有从三角洲中部向东部入海口呈现负异常区域逐渐过渡到正异常区域, 最后在入海口附近又再次过渡为负异常的趋势; 这与河流入海口, 水盐度扮演的角色密切相关 (图 3~4)。

3.3 REE 配分模式

本研究采用 Masuda 等^[30]提出的 6 个球粒陨石的平均值^[31]和 Haskin^[32]提出的 40 个北美页岩的平均值^[33], 对所测数据进行球粒陨石标准化和北美页岩标准化, 并与杨守业等^[19]在 1996—1998 年所测数据进行了比较 (图 5)。在对沉积物的 REE 标准化配分模式解释时要注重曲线的几何形态, 而不是其绝对丰度^[34]。经标准化后显示, 上三角洲平原研究区表层土壤与现代黄河流域沉积物的 REE 总体配分曲线相近, 但上三角洲平原研究区表层土壤中 REE 的含量均高于黄河流域沉积物中 REE 的含量, 尤其 HREE 更为明显。其原因可能有以下几个方面: (1)

图3 黄河三角洲 δEu 等值线图Fig.3 Contour map of δEu in Yellow River delta图4 黄河三角洲 δCe 等值线图Fig.4 Contour map of δCe in Yellow River delta

在河口沉积过程中,沉积物因黄河水体中含有的丰富悬浮颗粒物质,使呈溶解态的REE主要赋存胶体和有机质被强烈吸附,并伴随在颗粒物沉降中大量沉积^[35],从而导致沉积物中REE的含量的增加;(2)河口区较高的pH值(平均为8.29)使得胶体物质在水体中的大量存在变得困难,也同时降低了水体中溶解态REE的浓度^[36],而使沉积物中REE的含量增加。

对整个黄河三角洲研究区各类型湿地稀土元素含量平均后,分别进行球粒陨石化和北美页岩化作图,并将得到的各类型湿地数据相互进行比较(图6-a,6-b),在用球粒陨石标准化图中,REE曲线呈现右倾,Eu负异常明显,推测Eu在土壤中会由三

价还原成为二价而被淋滤掉,Ce具有负异常,盐度是能造成Ce负异常的主要原因,因为盐度易导致稀土与海水中的胶体发生凝聚作用,使得海水中Ce优先分馏出来^[36],LREE相对分散,HREE相对集中,黄河沉积物配分曲线整体下移,与各类型湿地配分曲线相分离,表明黄河沉积物各稀土元素含量较黄河三角洲各类型湿地低。上三角洲平原各类型湿地几乎相互平行,表明各研究对象的分馏程度相近。

在北美页岩图中,稀土元素配分曲线整体平坦,相互平行,表现出强烈的同源性,上三角洲平原各类型湿地的配分曲线整体相对集中,配分曲线整体高于浅海湿地,仅在La、Ce处,浅海湿地高于光滩湿地,而黄河沉积物平均配分曲线整体低于浅海湿地及上三角洲平原各类型湿地的配分曲线。上三角洲平原各类型湿地的LREE较北美页岩相对富集,仅光滩湿地的Ce具有明显亏损,上三角洲平原各类型湿地的HREE较北美页岩相对亏损,仅在Gd、Tb处具有明显富集;碱蓬湿地和光滩湿地的配分曲线比较接近,尤其是在HREE部分,完全重合,推测与大部分碱蓬湿地在光滩附近,受潮水影响有关,在LREE部分,光滩湿地的La、Ce、Pr、Eu低于碱蓬湿地,且La、Ce低于上三角洲平原各类型湿地,可能是光滩湿地受潮水影响的结果;芦苇湿地和柽柳湿地的配分曲线也比较接近,大部分点重合,具有配分曲线整体低于碱蓬湿地和光滩湿地的趋势,柽柳湿地在Ce、Eu处低于芦苇湿地的同名参数,而在Gd处却高于芦苇湿地的同名参数,推测这与不同植被对稀土元素的选择性吸收有关;从两类图中很容易发现,LREE较分散,差距明显,HREE较集中甚至重合,表明LREE较多地参与了植被的生物地球化学循环。

将黄河浅海湿地稀土元素进行标准化作图,并与杨守业等^[19]在1996—1998年所测黄河沉积物数据以及庄克琳等^[18]在2002年所测的长江水下三角洲数据进行了比较得到图7-a、7-b。在球粒陨石标准化图中,整体呈右倾式,在Eu处出现下凹,表明Eu在这些湿地中亏损,3类湿地在LREE处相对分散,HREE处几乎重合。在北美页岩标准化图中,整体平坦,黄河沉积物的稀土配分曲线较黄河三角洲浅海湿地的稀土元素配分曲线下移,但相互平行,表现出强烈的同源性,黄河浅海湿地的轻稀土组元

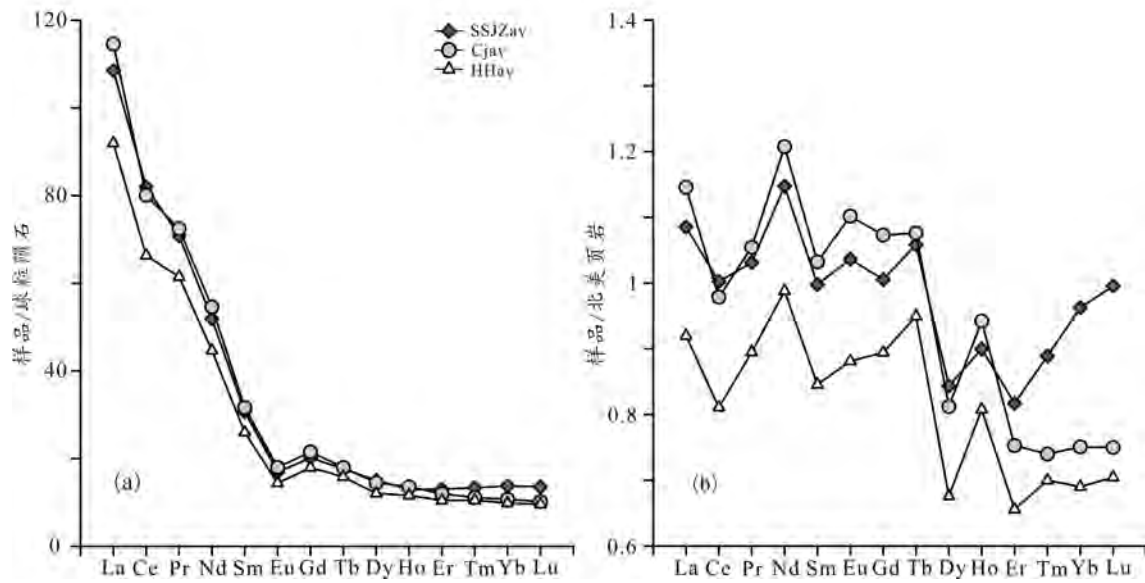


图5 黄河上三角洲平原表层土壤、长江沉积物和黄河沉积物稀土元素配分图
a—球粒陨石标准化曲线比较图;b—北美页岩标准化曲线比较图

SSJZav—黄河上三角洲平原表层土壤平均;CJav—长江沉积物平均^[19];HHav—黄河沉积物平均^[19]

Fig.5 Comparison of REE distribution patterns between surface soil in upper delta plain of Yellow River delta and sediments in the Yangtze River and the Yellow River

a—Chondrite normalization; b—North America shale normalization; SSJZav—Average REE content of surface soil in upper delta plain of Yellow River delta; CJav—Average REE content of surface sediments in the Yangtze River^[19]; HHav—Average REE content of surface sediments in the Yellow River^[19]

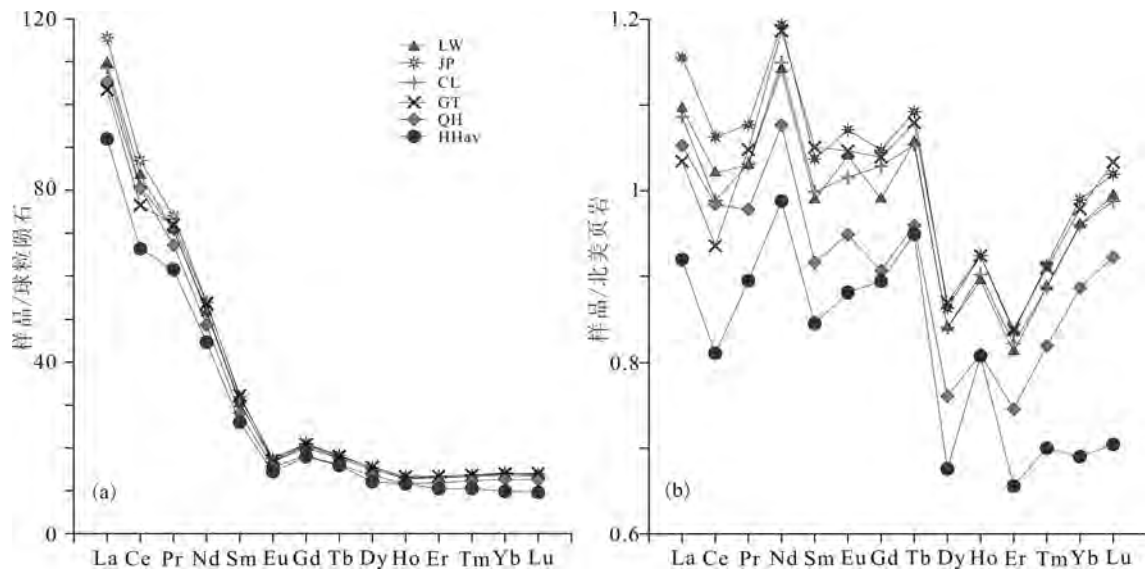


图6 黄河三角洲不同类型湿地稀土元素配分对比图

a—球粒陨石标准;b—北美页岩标准化

LW—芦苇湿地;JP—碱蓬湿地;CL—柽柳湿地;GT—光滩湿地;QH—浅海湿地;HHav—黄河沉积物^[19]

Fig. 6 Comparison between distribution patterns of REE in different kinds of wetlands of Yellow River delta

a—Chondrite normalization; b—North America shale normalization; LW—Average REE content of surface soil in reed wetlands; JP—Average REE content of surface soil in sea-blite wetlands; CL—Average REE content of surface soil in China's Tamarisk wetlands; GT—Average REE content of surface sediments in bare wetlands; QH—Average REE content of surface sediments in shallow sea wetlands; HHav—Average REE content of surface sediments in the Yellow River^[19]

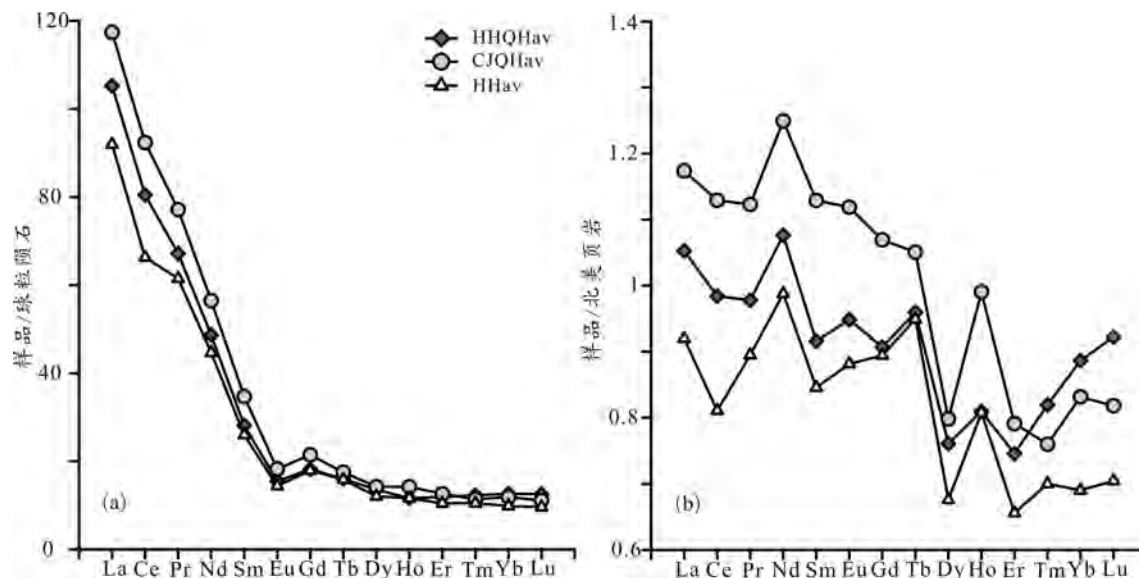


图7 黄河浅海湿地、长江浅海湿地与黄河沉积物稀土元素配分

a—球粒陨石标准;b—北美页岩标准化

HHQHav—黄河三角洲浅海湿地平均,CJQHav—长江三角洲浅海湿地平均^[18],HHav—黄河沉积物平均^[19]

Fig.7 Comparison between REE distribution patterns of shallow sea wetlands in the Yellow River and those of shallow sea wetlands in the Yangtze River as well as those of sediments in the Yellow River

a—Chondrite normalization; b—North America shale normalization; HHQHav—Average REE content of surface sediments in shallow sea wetlands of Yellow River delta; CJQHav—Average REE content of surface sediments in shallow sea wetlands of the Yangtze River^[18]; HHav—Average REE content of surface sediments in the Yellow River^[19]

素(LREE)整体低于长江浅海湿地,在重稀土元素(HREE)中Gd-Er含量低于长江浅海湿地,Tm-Lu高于长江浅海湿地。

通过对表1的分析,得到 Σ REE平均含量,浅海湿地<光滩湿地<柽柳湿地<芦苇湿地<碱蓬湿地;LREE平均含量具有与 Σ REE相同的特征;HREE平均含量,浅海湿地<芦苇湿地<柽柳湿地<光滩湿地<碱蓬湿地。结合以上近似关系,发现稀土元素(Σ REE)、轻稀土元素(LREE)和重稀土元素(HREE)的含量具有黄河沉积物<浅海湿地<上三角洲平原湿地的一致趋势;仅在分馏程度上有变化,稀土元素(Σ REE)和轻稀土元素(LREE)的分馏程度为黄河沉积物<上三角洲平原湿地<浅海湿地,重稀土元素(HREE)的分馏程度为浅海湿地<上三角洲平原湿地<黄河沉积物。

推测由于REE主要以颗粒态搬运,而在水中溶解态含量极低($n \times 10^{-11} \sim n \times 10^{-12}$),在黄河进入三角洲以后,由于水动力条件减弱,自身携带的大量颗粒发生卸载,加之河口区地球化学反应造成稀土元素含量发生变化,其中水中的盐度扮演着重要角色。

在 $0 \sim 6 \times 10^{-3}$ 的低盐度区,呈可溶态的三价稀土元素从海水中大量去除。去除的顺序为:重稀土<轻稀土。这时由于盐度造成的稀土与海水中胶体发生凝聚,轻稀土较重稀土先被去除而沉积下来。

4 结 论

(1)在不同类型植被覆盖的湿地中,碱蓬湿地和光滩湿地的配分曲线比较接近,尤其是在HREE部分,芦苇湿地和柽柳湿地的配分曲线也比较接近,具有配分曲线整体低于碱蓬湿地和光滩湿地的趋势;LREE有较大分离,HREE相对集中甚至重合,黄河三角洲湿地系统LREE较多的参与到了植被的生物地球化学循环,而HREE在湿地生态系统呈生物化学惰性。

(2)在黄河上三角洲平原研究区,碱蓬湿地的 Σ REE、LREE和HREE平均含量都远高于芦苇湿地、碱蓬湿地和光滩湿地同名参数的平均含量。在三角洲前缘研究区的浅海湿地, Σ REE、LREE和HREE三个参数具有一致的趋势,高于黄河沉积物同名参数的含量,低于长江浅海湿地的同名参数的含量。

(3)整个黄河三角洲湿地研究区(包括上三角洲平原湿地和浅海湿地),呈现出稀土元素(ΣREE)、轻稀土元素(LREE)和重稀土元素(HREE)含量都高于黄河沉积物的同名参数的趋势,上三角洲平原研究区表层土壤稀土元素(ΣREE),低于长江三角洲土壤的稀土元素平均含量及珠江三角洲土壤的稀土元素平均含量,接近全国土壤稀土元素含量平均值,高于世界土壤稀土元素含量平均值和地壳稀土元素含量平均值。对于浅海湿地, ΣREE 、LREE和HREE三个参数同时低于长江浅海湿地的同名参数的含量。

(4)上三角洲平原湿地研究区 δEu 和 δCe 平均值比黄河流域沉积物高,推测是由于湿地生态系统生物作用繁盛,有机质含量高引起的, Eu 整体呈现负异常,在三角洲北部区域出现比较大的负异常程度,而在三角洲中部局部区域 Eu 的负异常程度稍微降低; Ce 的异常程度具有从三角洲中部向东部入海口呈现负异常区域逐渐过渡到正异常区域,最后在入海口附近又再次过渡为负异常的趋势。

(5)黄河浅海湿地的REE整体高于杨守业的黄河沉积物数据,LREE整体低于长江浅海湿地的数据,而在HREE中Gd-Er含量低于长江浅海湿地, Tm-Lu 含量高于长江浅海湿地。黄河三角洲不同植被覆盖的湿地,其LREE较分散,差距明显,HREE较集中甚至重合,表明LREE较多的参与到了湿地系统的生物地球化学循环。

(6)在黄河三角洲研究区中,无论是稀土元素(ΣREE)、轻稀土元素(LREE)和重稀土元素(HREE)含量还是稀土元素配分模式均表现出黄河沉积物<浅海湿地<上三角洲平原湿地的一致趋势;各生态系统稀土元素(ΣREE)和轻稀土元素(LREE)的分馏程度为黄河沉积物<上三角洲平原湿地<浅海湿地,重稀土元素(HREE)的分馏程度不具统计意义。

参考文献(References):

- [1] Rollinson H R. Using Geochemical Data: Evaluation, Presentation, Interpretation[M]. London: Longman Scientific Technical Press, 1993: 1-352.
- [2] 许宝泉, 吴水英. 稀土金属对植物生长影响的研究进展[J]. 广西轻工业, 2006, 95: 62-87.
- Xu Baoquan, Wu Shuiying. The research progress of REE to the

- plant growth[J]. Guangxi Journal of Light Industry, 2006, 95: 62-87 (in Chinese).
- [3] Ye S Y, Edward A L, Robert G, et al. Trace element remobilization following the resuspension of sediments under controlled redox conditions: City Park Lake, Baton Rouge, LA[J]. Applied Geochemistry, 2012(28): 91-99.
- [4] Mitsch W J, Gosselink J G. Wetlands[M]. New York: Van Nostrand Reinhold, 1986: 722.
- [5] Mitsch W J, Gosselink J G. Wetlands 2nd Edition[M]. New York: John Wiley & Sons, 1993: 722.
- [6] Mitsch W J, Gosselink J G. Wetlands 3rd Edition[M]. New York: John Wiley & Sons, 2000: 700.
- [7] Mitsch W J, Gosselink J G. Wetlands 4th Edition[M]. New York: John Wiley & Sons, 2007: 685.
- [8] 庞守吉, 叶思源. 黄河三角洲滨海湿地表层土壤稀土元素分布特征[J]. 地球学报, 2008, 29(5): 602-617.
- Pang Shouji, Ye Siyuan. REE distribution characteristics of coastal wetlands surface soil from the Yellow River Delta[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2008, 29(5): 602-617(in Chinese with English abstract).
- [9] 魏为兴. 福州市表层土壤农业生态环境质量评价[J]. 中国地质, 2007, 34(2): 354-358.
- Wei Weixing et al. Assessments of agricultural eco-environmental quality of top soils in Fuzhou City[J]. Geology in China, 2007, 34 (2): 354-358(in Chinese with English abstract).
- [10] 丁士明, 梁涛, 张自立. 稀土对土壤的生态效应研究进展[J]. 土壤, 2004, 36(2): 157-163.
- Ding Siming, Liang Tao, Zhang Zili. Advances of ecological effect of rare earths on soil[J]. Soils, 2004, 36 (2): 157-163 (in Chinese with English abstract).
- [11] 朱立新, 马生明, 王之峰. 中国东部平原土壤生态地球化学基准值[J]. 中国地质, 2006, 33(6): 1400-1405.
- Zhu Lixin, Ma Shengming, Wang Zhifeng. Soil eco-geochemical baseline in alluvial plains of eastern China[J]. Geology in China, 2006, 33(6): 1400 - 1405(in Chinese with English abstract).
- [12] 陈祖义, 刘玉, 程微. 稀土元素 ^{147}Pm 、 ^{141}Ce 和 ^{147}Nd 的环境毒理研究[J]. 农村生态环境, 2002, 18(4): 52-55.
- Chen Zuyi, Liu Yu, Cheng Wei. Environmental toxicology of rare earth elements ^{147}Pm , ^{141}Ce , ^{147}Nd [J]. Rural Eco-environment, 2004, 18 (4): 52-55 (in Chinese with English abstract).
- [13] 朱维晃, 杨元根, 毕华. 海南土壤中稀土元素含量及分布特征[J]. 地球与环境, 2004, 32(2): 20-25.
- Zhu Weihuang, Yang Yuangen, Bi Hua. The concentrations and distribution characteristics of the rare earth elements (REEs) in soils of Hainan Province[J]. Earth and Environment, 2004, 32(2): 20-25(in Chinese with English abstract).
- [14] 叶思源, Smith G J, 高茂生, 等. 黄河三角洲滨海湿地健康条件评价概念模型[J]. 地质论评, 2009, 55(4): 545-551.
- Ye Siyuan, Smith G J, Gao Maosheng, et al. A conceptual model

- for the assessment of coastal wetlands health in the Yellow River delta[J]. *Geological Review*, 2009, 55(4): 545–551(in Chinese with English abstract).
- [15] Wang H, Wang R, Yu Y, et al. Soil organic carbon of degraded wetlands treated with freshwater in the Yellow River Delta, China[J]. *Journal of environmental management*, 2011, 92(10): 2628–2633.
- [16] 付慧, 樊景凤, 陈佳莹. 黄河三角洲北部互花米草盐沼地区与贝壳沉积区微生物群落的 DGGE 分析[J]. *海洋环境科学*, 2011, 30(2): 216–219, 226.
Fu Hui, Fan Jingfeng, Chen Jiaying, et al. Analysis on microbial diversity in *Spartina alterniflora* salt marsh and shellfish sediments areas in northern part of Yellow River Delta by PCR – DGGE[J]. *Marine Environmental Science*, 2011, 30(2): 216–219, 226(in Chinese with English abstract).
- [17] 骆永明, 刘五星, 吴龙华. 长江、珠江三角洲土壤及其环境[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 22–43, 299–314.
Luo Yongming, Liu Wuxing, Wu Longhua. *The Soil of Yangtze River Delta, Pearl River Delta Region and Its Environment*[M]. Beijing: Science Press, 2012: 22–43, 299–314(in Chinese).
- [18] 庄克琳, 毕世普, 苏大鹏. 长江水下三角洲表层沉积物稀土元素特征[J]. *海洋地质与第四纪地质*, 2005, 25(4): 15–22.
Zhuang Kelin, Bi Shipu, Su Dapeng. Rare earth elements of surface sediments in the subaqueous Yangtze delta[J]. *Marine Geology & Quaternary Geology*, 2005, 25(4): 15–22(in Chinese with English abstract).
- [19] 杨守业, 李从先. 长江与黄河沉积物 REE 地球化学及示踪作用[J]. *地球化学*, 1999, 28(4): 374–379.
Yang Shouye, Li Congxian. REE geochemistry and tracing application in the Yangtze River and the Yellow River sediments[J]. *Geochemistry*, 1999, 28(4): 374–380 (in Chinese with English abstract).
- [20] 王中刚, 于学元, 赵振华. 稀土元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 88–93, 271–272.
Wang Zhonggang, Yu Xueyuan, Zhao Zhenhua. *Geochemistry of Rare Earth Element*[M]. Beijing: Science Press, 1989: 88–93, 271–272(in Chinese).
- [21] 杨守业, 李从先. REE 示踪沉积物物源研究进展[J]. *地球科学进展*, 1999, 14(2): 164–167.
Yang Shouye, Li Congxian. Research progress in REE tracer for sediment source[J]. *Advance in Earth Sciences*, 1999, 14(2): 164–167(in Chinese with English abstract).
- [22] Byrne R H, Kim KH. Rare earth element scavenging in sea water[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, 54: 2645–2656.
- [23] Lee J H, Byrne R H. Examination of comparative rare earth element complexation behavior using linear free–energy relationships[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 1127–1138.
- [24] Millero F J. Stability constants for the formation of rare earth in organic complexes as a function of ionic strength[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1992, 56: 3123–3132.
- [25] Cantrell K J, Byrne R H. Rare earth element complexation by carbonate and oxalate ions[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1987, 51: 597–605.
- [26] Turner D R. The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1981, 45: 855–881.
- [27] 周国华, 孙彬彬, 曾道明, 等. 中国东部主要入海河流河口区地球化学特征: 理化指标与水溶态元素浓度[J]. *中国地质*, 2012, 39(2): 283–294.
Zhou Guohua, Sun Binbin, Zeng Daoming, et al. Hydrogeochemical characteristics of major estuaries in eastern China: Physicochemical indicators and soluble element concentrations of river water[J]. *Geology in China*, 2012, 39(2): 283–294(in Chinese with English abstract).
- [28] 胡勤海, 叶兆杰. 稀土元素的植物生理效应[J]. *植物生理学通讯*, 1996, 32(4): 296–300.
Hu Qin Hai, Ye Zhaojie. Physiological effects of rare earth elements on plants[J]. *Plant Physiology Communications*, 1996, 32(4): 296–300(in Chinese with English abstract).
- [29] 丁玉蓉, 叶思源, 赵全升. 黄河三角洲新生湿地土壤对营养成分和碳的扣留[J]. *地质论评*, 2012, 58(1): 183–189.
Ding Yurong, Ye Siyuan, Zhao Quansheng. Nutrients and carbon sequestration in the newly created wetlands of Yellow River Delta[J]. *Geological Review*, 2012, 58(1): 183–189(in Chinese with English abstract).
- [30] Masuda A, Nakamura N, Tanaka T. Fine structures of mutually normalized rare earth patterns of chondrites[J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1973, 37: 239–248.
- [31] 赵志根. 不同球粒陨石平均值对稀土元素参数的影响[J]. *标准化报道*, 2000, 21(3): 16.
Zhao Zhigen. Effect of different chondrite on the parameter of rare–earth elements[J]. *Reporting of Standardization*, 2000, 21(3): 16(in Chinese with English abstract).
- [32] Haskin L A. Petrogenetic Modeling—Use of Rare Earth Elements in Henderson Ped Rare Earth Element Geochemistry[M]. New York: Elsevier, 1984: 115–150.
- [33] 韩吟文, 马振东, 张宏飞. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 2003: 199.
Han Yinwen, Ma Zhen Dong, Zhang Hongfei. *Geochemistry*[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2003: 199(in Chinese).
- [34] Richard W M. Chemical criteria to identify the depositional environment of chert: General principles and applications[J]. *Sedimentary Geology*, 1994 (90): 213–232.
- [35] 王江涛. 黄河、长江和钱塘江水体中的胶体有机碳[J]. *科学通报*, 1998, 43(8): 840–843.
Wang Jiangtao. Colloid organic carbon in water of Changjiang River and Qiantang River[J]. *Chinese Science Bulletin*, 1998, 43

- (8): 840–843(in Chinese).
- [36] Hu M H, Stallard R F, Edmond J M. Major ion chemistry of some large Chinese rivers[J]. *Nature*, 1982, (298): 550–553.
- [37] 陈莹, 王晓蓉. 稀土元素分馏作用研究进展[J]. *环境科学进展*, 1999, 7(1): 10–17.
- Chen Ying, Wang Xiaorong. The research progress of fraction among the rare earth elements[J]. *Advances in Environmental Science*, 1999, 7(1): 10–17(in Chinese with English abstract).
- [38] 李建, 郑春江. 环境背景值数据手册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1988.
- Li Jian, Zheng Chunjiang. *The Handbook of the Environmental Background Value*[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1988(in Chinese).
- [39] 杨守业, 李从先. 黄河沉积物中REE制约与示踪意义再认识[J]. *自然科学进展*, 2003, 13(4): 365–371.
- Yang Shouye, Li Congxian. Reintroduction of REE condition and provenance in Yellow River sediments[J]. *Progress in Natural Science*, 2003, 13(4): 365–371(in Chinese).
- [40] 王立军, 张朝生, 章申. 珠江广州江段水体中稀土元素的地球化学特征[J]. *地理学报*, 1998, 53(5): 453–462.
- Wang Lijun, Zhang Chaosheng, Zhang Shen. Geochemistry characteristics of rare earth elements in the Zhujiang River in Guangzhou[J]. *Acta Geographica Sinica*, 1998, 53(5): 453–462(in Chinese with English abstract).

REE distribution characteristics of different kinds of wetlands in Yellow River delta

MIAO Xiong-yi^{1,2,3}, YE Si-yuan^{2,3}, DING Xi-gui^{2,3}, YUAN Hong-ming^{2,3}, ZHAO Guang-ming^{2,3}, WANG Jin^{2,3}

(1. *MLR Ocean University of China, Qingdao 266071, Shandong, China*; 2. *Key Laboratory of Coastal Wetland Biogeosciences, China Geological Survey, Qingdao 266071, Shandong, China*; 3. *Key Laboratory of Marine Hydrocarbon Resources and Environmental Geology, Ministry of land and Resources, Qingdao 266071, Shandong, China, Qingdao Institute of Marine Geology, Qingdao 266071, Shandong, China*)

Abstract: Utilizing 208 surface soil samples collected from the coastal wetlands of Yellow River delta in 2006–2008, the authors studied REE distribution characteristics in wetlands covered by different kinds of vegetation and measured 14 kinds of elements in each sample by ICP–MS method. Some conclusions have been reached: Σ REE content in surface soil of wetlands in upper delta plain is 137.29×10^{-6} – 267.82×10^{-6} , with an average of 166.73×10^{-6} ; the REE distribution characteristics in sea–blite wetlands are similar to those in bare wetlands; the REE distribution characteristics in reed wetlands are similar to those of China's Tamarisk wetlands, but both of them are lower than the REE distribution characteristics in sea–blite and bare wetlands; the Σ REE content of the surface sediments of wetlands in shallow sea is 143.11×10^{-6} – 222.48×10^{-6} , with an average of 180.80×10^{-6} ; the distribution curve of REE of wetlands in upper delta plain of the Yellow River is higher than that in shallow sea of the Yellow River; the distribution curve of REE of wetlands in shallow sea of the Yellow River is higher than that in sediments of the Yellow River. LREE has more possibility to participate in the circulation of biogeochemistry than HREE.

Key words: REE; distribution model; wetland; Yellow River delta

About the first author: MIAO Xiong-yi, male, born in 1988, master, engages in the study of environmental geology; E-mail: 44224630@qq.com.

About the corresponding author: YE Si-yuan, female, born in 1963, senior researcher, engages in the study of environmental geochemistry; E-mail: ye_siyuan@sina.com.