

铜矿尾矿库修复植物香根草及其根际尾矿砂中重金属形态研究

杨菲^{1,3}, 肖唐付^{1*}, 周连碧², 宁增平¹, 贾彦龙^{1,3}

1. 中国科学院地球化学研究所环境地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;
2. 北京矿冶研究总院, 北京 100044; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 香根草是一种能在极端环境中生长的草本植物。对安徽铜陵冬瓜山铜矿水木冲尾矿库生态修复植物香根草及其根际尾矿砂中重金属 Cu、Zn、Mo 和 Cd 进行了赋存形态分析。香根草根际尾矿砂中四种元素形态绝大部分是残渣态, 但 Cu 和 Cd 的有效态含量远高于香根草正常生长所需, 是主要胁迫元素。香根草的生物富集系数(BCF)和转运系数(TF)均小于 1, 表明它严格限制这四种重金属元素在根—茎叶中的迁移。乙醇提取态和去离子水提取态是植物体中活性较高的重金属形态。香根草地下部分 Cu、Zn、Mo 和 Cd 的乙醇提取态和去离子水提取态之和占各形态总和的比例分别为 10%、23%、51% 和 16%; 地上部分相应的比例为 24%、26%、47% 和 12%。不同重金属元素表现出不同形态分布特征, 这与香根草对它们的吸收和转运方式有关。香根草根际尾矿砂及其体内重金属形态决定了它对重金属的耐受性, 表明香根草是有色金属矿山尾矿库理想的生态修复植物。

关键词: 香根草; 尾矿砂; 重金属; 形态

中图分类号: X142; P595 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2010)03-0280-06

有色金属矿山选矿活动产生的大量尾矿砂堆存于尾矿库中, 是矿山环境重要的重金属污染源。因此, 通过种植适宜植物, 固定尾矿砂中的重金属, 减少重金属扩散及其环境污染, 是尾矿库生态修复的重要途径。香根草是禾本科岩兰草属的一种多年生草本植物, 生物量高, 根系发达, 地上部分簇生成丛, 具有很强的生态适应性。香根草根部分容易渗入土壤深部, 起到固定土壤的作用。香根草能忍耐极端恶劣的环境(-20℃~60℃), 对生长环境中酸度、碱度和盐度耐受性高, 已广泛应用于矿山废弃地生态修复^[1]。

目前, 针对尾矿库生态修复的香根草根际环境中有害重金属迁移特性以及香根草耐受重金属毒性的机理等还缺少深入认识。本文通过研究安徽铜陵冬瓜山铜矿水木冲尾矿库已开展的无土修复植物的香根草及其根际尾矿砂重金属 Cu、Zn、Mo 和 Cd 形态, 分析了这四种重金属在根际尾矿砂—香根草界面的迁移特点和形态分布特征, 初步探讨香根草耐

受重金属毒性的机理。

1 研究区概况

研究区位于安徽铜陵冬瓜山铜矿水木冲尾矿库。该库设计库容 670.48 万 m³, 1990 年建成使用, 现已闭库。库址位于铜官山铜矿背斜南东翼, 三面环山, 基岩为三叠纪灰岩、火成岩和变质岩^[2]。区内属北亚热带湿润季风气候, 多年平均气温 16.2℃, 降水量 1364.4 mm, 全年主导风向为东北风, 平均风速 3.1 m/s, 平均无霜期 258 d。水木冲尾矿库无植被覆盖处, 风蚀、水蚀、风扬现象均较严重, 但在边坡栽种香根草后, 香根草长势良好, 株高平均达到 1 m 以上, 尾矿砂表层更加稳定, 有效防止了尾矿库边坡尾矿砂的流失与风蚀。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

收稿日期: 2010-04-12; 改回日期: 2010-06-17

基金项目: 国家科技支撑计划项目(2006BAC09B04); 国家重点基础研究发展计划(2009CB426307)。

第一作者简介: 杨菲(1983—), 女, 博士研究生, 主要从事矿山重金属污染环境地球化学研究, E-mail: yangf83@gm ail. com.

* 通讯作者: 肖唐付, 研究员, 从事环境地球化学研究, E-mail: xiaotangfu@vip. gyig. ac. cn.

选择生物量相似的香根草植株, 将其完整挖出。现场采集根际尾矿砂。香根草每采集 5~8 株混合成一个组合样品, 分成地下部分和地上部分装入布袋, 带回实验室后置于冷藏柜中(4℃), 48 h 内进行重金属形态分析。

香根草根际尾矿砂在室内自然风干后用玛瑙碾钵碾碎, 过 200 目筛后用于重金属总量测试和形态分析。

香根草植株地下部分(根)和地上部分(茎、叶)用自来水冲洗干净后, 再用去离子水清洗数遍, 置于烘箱中(45℃)烘干。新鲜植物样品剪成 1~2 mm 的碎片用于重金属形态分析, 烘干的植物样用植物粉碎机粉碎, 过 60 目筛, 用于重金属总量测试。

2.2 样品分析

根际尾矿砂的 pH、CEC 和有机质测定参考鲍

士旦(2000)^[3], 全氮含量用元素分析仪(PE2400-II)测定, 全磷测试用酸溶—钼锑抗比色法, 全钾测试用酸溶—原子吸收法。

重金属总量测试用高温密闭消解法。称取根际尾矿砂 50 mg(香根草地下部分和地上部分各 100 mg)置于 Teflon 管中, 加入 0.8 mL 优级纯 HF 和 1 mL 超纯 HNO₃, 将 Teflon 管放置于钢罐中密封, 在 185℃下烘箱中加热 24 h, 冷却后将 Teflon 管取出, 放在 145℃的电热板上蒸干, 再加入 1 mL 的 HNO₃ 蒸干(干透), 最后加入 2 mL HNO₃ 和 3 mL 超纯水密封后在 140℃烘箱内加热 5 h, 冷却后定容到 100 mL 容量瓶里。

根际尾矿砂重金属的形态分析采用修改后的 BCR 连续提取法(表 1)。

表 1 根际尾矿砂重金属元素形态分析流程

Table 1 Sequential extraction procedures of heavy metal speciations in rhizospheric tailings

提取步骤	形态	提取液
1	水溶态	1:10(尾矿砂: 超纯水)
2	弱酸态	40 mL 0.11 mol/L 醋酸
3	可还原态	40 mL 0.50 mol/L 盐酸羟胺(pH=1.5)
4	可氧化态	10 mL 8.8 mol/L 双氧水(pH=2~3); 50 mL 1 mol/L 醋酸铵(pH=2)
5	残渣态	剩余残渣恒温箱干燥, 高温密闭消解

香根草中重金属形态连续提取所用的提取剂依次为: 80%乙醇、去离子水、1 mol/L 氯化钠溶液、2%醋酸和 0.6 mol/L 盐酸。其中 80%乙醇提取以硝酸盐、氯化物为主的无机盐和氨基酸盐; 去离子水提取水溶性有机酸盐、磷酸二氢盐等; 1 mol/L 氯化钠提取果胶酸盐、与蛋白质呈结合态或吸着态的重金属; 2%醋酸提取难溶于水的磷酸盐, 0.6 mol/L 盐酸提取草酸盐。具体方法如下: 准确称取 2.500 g 新鲜香根草样品, 置于烧杯中, 加入 50 mL 提取剂, 在 30℃恒温箱内放置 18 h 后回收提取液, 再在放置样品的烧杯中加入等体积的提取液, 浸取 2 h 后再回收提取液, 重复提取两次。收集 4 次提取液(共 200 mL)于烧杯中, 在 140℃电热板上蒸发近干后, 用 4:1 的硝酸和高氯酸 15 mL 消解, 定容到 100 mL。

各消解样分别取待测液 10 mL, 加入 0.2 mL Rh(500 ng/mL)内标上机测试。Cu、Zn、Mo 和 Cd 等重金属元素在中国科学院地球化学研究所 ICP-MS(美国 Perkin Elmer 公司 ELAN DRC-e 型)仪器

上完成测试。通过重复样、空白样和标样的 QA/QC 控制测试, 分析结果误差在 95%置信度水平上均控制在 ±10%以内; 空白样测试结果都低于检测限; 标样测试结果与推荐值的误差为 ±10%。

3 结果与讨论

3.1 香根草根际尾矿砂理化性质、重金属含量和形态分析

香根草根际尾矿砂的理化性质分析结果(表 2)表明, 根际尾矿砂 pH 值为 6.41, 呈弱酸性。CEC 为 0.132 cmol/kg, 远低于普通土壤的 CEC(1~5 cmol/kg), 说明尾矿砂的保肥保水能力差。有机质的多少代表了土壤肥力的大小, 正常土壤的有机质平均值为 1.98%, 香根草根际尾矿砂的有机质含量为 1.50%。氮、磷、钾是植物生长所需三大主要营养元素, 我国土壤中氮的含量为 0.02%~0.50%, 磷的含量变动在 0.04%~0.25%之间, 钾的含量为 15~18 g/kg, 而在香根草根际尾矿砂中这三种营养元素的含量都比较低, 分别为 0.033%、0.01%和

4.27 g/kg, 没有达到植物正常生长土壤的水平。由此可见, 香根草处在一个弱酸、营养物质匮乏、保肥

保水能力差的生长环境中, 这表明香根草的生态适宜性较强。

表2 根际尾矿砂的基本化学性质

Table 2 Chemical properties of rhizospheric tailings

	pH	CEC(cmol/kg)	有机质(%)	全N(%)	总P(%)	全K(g/kg)
根际尾矿砂	6.41	0.132	1.50	0.033	0.01	4.27
正常土壤 ^[4]	4-9	1-5	1.98	0.02-0.50	0.04-0.25	15-18

香根草根际尾矿砂中重金属总量分析结果表明, 根际尾矿砂中Cu的含量高达2047 mg/kg, Zn、Mo和Cd的含量分别为590 mg/kg, 10.4 mg/kg和3.67 mg/kg, 分别是植物正常生长土壤中对应含量的93、5.9、6.1和37.8倍(表3)。

Cd是对植物生长有毒有害的元素, Cu、Zn、Mo是植物生长所需微量元素, 但超过一定量也会对植物生长产生毒害作用。对香根草根际尾矿砂的形态分析发现, 82%的Cu、73%的Zn、97%的Mo和67%的Cd在香根草根际尾矿砂中是残渣态, 难以被香根草吸收利用。Cu元素的形态分布为残渣态>可氧化态>弱酸态>可还原态>水溶态; Zn的形态分布为残渣态>弱酸态>可氧化态>可还原态>水溶态; Mo的形态分布趋势为残渣态>可氧化态>可还原态>弱酸态>水溶态; Cd的形态分布为残渣态>可还原态>弱酸态>可氧化态>水溶态(表3, 图1)。一般可以用水溶态与弱酸态赋存的重金属含量指示重金属的生物有效性大小, 即在植物生长期间可以被有效利用的量。计算结果表明, 688%的Cu、11.1%的Zn、0.037%的Mo和10.8%的Cd以生物有效态存在, 相应的浓度分别为122 mg/kg、56.1 mg/kg、0.003 mg/kg和0.405 mg/kg。这部分的元素有可能被香根草直接吸收利用, 其中有效态的Cu和Cd含量仍然超过了正常土壤, 表明Cu和Cd是香根草生长的主要胁迫元素。

表3 根际尾矿砂中重金属总量和形态

Table 3 Total concentrations and speciations

of heavy metals in rhizospheric tailings mg/kg

类型	Cu	Zn	Mo	Cd
总量	2047	590	10.4	3.67
水溶态	0.979	1.09	0.001	0.022
弱酸态	121	55.0	0.002	0.383
可还原态	44.1	35.3	0.066	0.529
可氧化态	146	43.3	0.172	0.302
残渣态	1460	372	8.20	2.5
回收率*	86.6%	85.9%	81.2%	102%
正常土壤 ^[4]	22	100	1.7	0.097

*回收率=连续提取中各形态之和/总量×100%

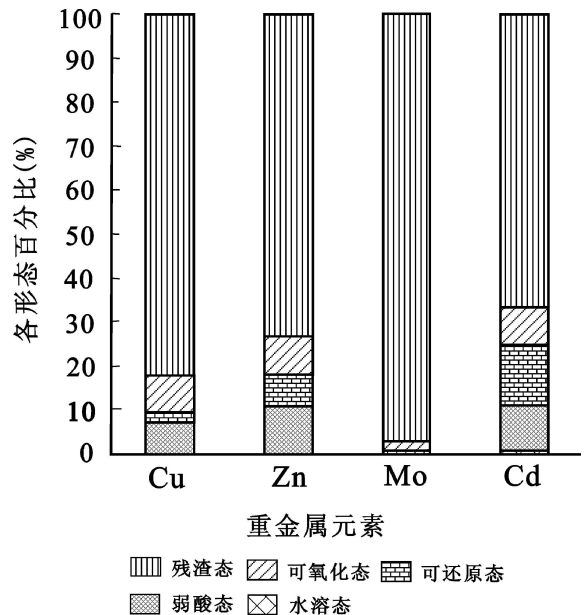


图1 根际尾矿砂中各重金属形态分布

Fig. 1 Geochemical fractions of heavy metals in rhizospheric tailings

3.2 香根草中重金属含量和形态分析

Cu、Zn、Mo和Cd在香根草地下部分和地上部分的含量分析结果表明(表4), 重金属大量累积在香根草根部分。一般可以用生物富集系数和转运系数来评价植物用于生态修复的潜力, 其中生物富集系数(BCF)=重金属在植物根系中的含量/重金属在土壤中的含量; 转运系数(TF)=重金属在植物地上部分的含量/重金属在植物地下部分的含量^[9]。计算结果表明, Cd的BCF值(0.417)最大, 表明它从根际尾矿砂向根部迁移的能力最强; Mo的TF值(0.764)最大, 表明它从地下部分向地上部分的迁移能力最强(表5)。四种元素BCF和TF值均小于1, 说明香根草对重金属的吸收富集能力弱, 属于重金属耐性植物。一般而言, 耐性植物会严格限制有毒有害元素在尾矿砂—根—茎和叶等体系中的迁移转运, 因此这些元素在植物地上部分的含量要比地下部分小得多。各元素在香根草根部分中的含量高于茎和叶, 表明香根草根对重金属具有固定作用, 使

其较难从根部迁移到地上部分。铜陵冬瓜山铜矿水木冲尾矿库通过栽种香根草进行无土植物修复可以定义为植物固定修复。

表 4 香根草地下部分和地上部分
重金属含量和赋存形态

Table 4 Total concentrations and concentrations
in various geochemical fractions of heavy
metals in vetiver

		mg/ kg			
样品部位	类型	Cu	Zn	Mo	Cd
香根草 地下部分	总量	686	89.8	0.72	1.53
	乙醇提取态	18.6	10.6	0.024	0.075
	去离子水提取态	30.3	5.68	0.268	0.141
	氯化钠提取态	26.9	11.4	0.026	0.518
	醋酸提取态	283	23.8	0.060	0.456
	盐酸提取态	152	20.6	0.198	0.203
	回收率*	74.5%	80.2%	79.8%	91.1%
香根草 地上部分	总量	29.2	30.9	0.55	0.328
	乙醇提取态	2.64	4.64	0.035	0.017
	去离子水提取态	2.75	4.28	0.167	0.033
	氯化钠提取态	4.98	15.0	0.067	0.279
	醋酸提取态	5.26	5.76	0.014	0.041
	盐酸提取态	7.10	5.24	0.146	0.033
	回收率*	77.8%	113%	78.0%	123%

* 回收率=各形态含量之和/总量×100%

表 5 香根草中重金属的生物富集系数和转运系数

Table 5 Accumulation and translocation
coefficients of heavy metals in vetiver

指标	Cu	Zn	Mo	Cd
BCF	0.335	0.152	0.069	0.417
TF	0.043	0.344	0.764	0.214

Cu、Zn、Mo 和 Cd 四种重金属元素在香根草地下部分的赋存形态分析结果表明(图 2), Cu 和 Zn 是以醋酸提取态和盐酸提取态为主; Mo 主要为去离子水提取态和盐酸提取态; Cd 主要是氯化钠提取态和醋酸提取态。重金属优势赋存形态对于重金属在植物体内的运移、累积及毒性有着显著的影响。Cu 和 Zn 在根部主要是以磷酸盐和草酸盐形态存在; Mo 主要以水溶性有机酸盐, 磷酸二氢盐和草酸盐形态存在; Cd 多与蛋白质结合或以磷酸盐形态存在。连续提取所用溶剂极性是不断增强的, 所提取出重金属元素的生物有效活性是不断降低的, 其迁移能力依次替减, 与植物基质的结合程度也越来越紧密, 对植物体的毒性也逐渐减弱^[7]。Cu、Zn、Cd 在根部的形态主要是活性低的醋酸提取态、盐酸提取态和氯化钠提取态。Mo 大量以去离子水提取态存在表明它容易向地上部分迁移。乙醇提取态和去

离子水提取态是两种活性较高的形态。香根草根部 Cu、Zn、Mo 和 Cd 元素乙醇提取态和去离子水提取态之和占各形态总和的比例分别为 10%、23%、51%和 16%, 生物有效性比例从高到低排列为 Mo、Zn、Cd、Cu, 这与它们的 TF 值大小排列相一致(图 3)。香根草根部各元素的赋存形态决定了 TF 值, TF 值反映了根部重金属的赋存形态分布特征。

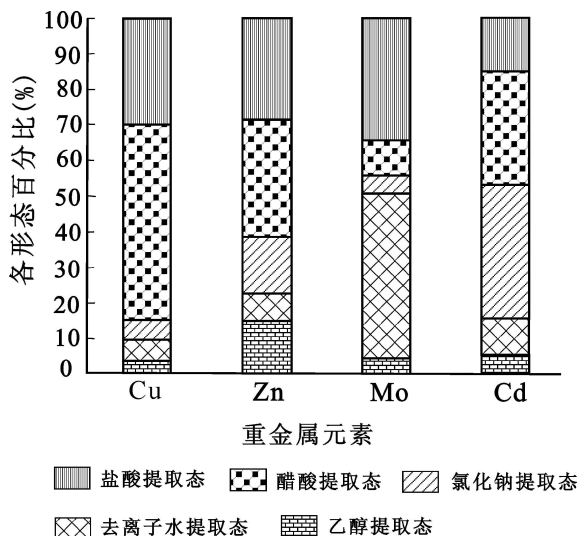


图 2 香根草地下部分各重金属形态分布

Fig. 2 Geochemical fractions of heavy metals in the underground part of vetiver

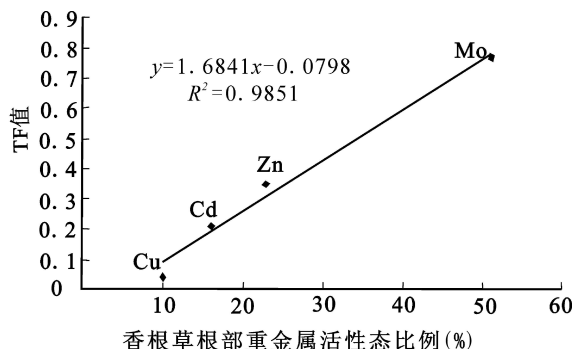


图 3 香根草根部重金属活性态比例与 TF 值相关性

Fig. 3 Correlation between active proportion in the root of vetiver and TF value

Cu、Zn、Mo 和 Cd 四种重金属元素在香根草地上部分(茎叶)的赋存形态分析结果表明(图 4), Cu 的优势形态是盐酸提取态和醋酸提取态, 分别占总量的 31%和 23%; Zn 和 Cd 是氯化钠提取态, 分别占总量的 43%和 69%; Mo 的优势形态是去离子水提取态和盐酸提取态, 分别占总量的 39%和 34%。Cu、Zn、Mo 和 Cd 的活性态比例分别为 24%、26%、47%和 12%。Cu、Zn 和 Mo 是植物微量营养元素,

植物对它们的需要远高于 Cd 元素,表现在香根草茎叶中活性态比例也就大大高于 Cd。

植物根系主要吸收二价铜离子, Cu 能从根交换位置交换大多数其它离子,从而牢固结合在根的自由空间里^[8],表现在根部是以活性低的醋酸提取态和盐酸提取态为主。植物根系依靠 Zn 转运蛋白对 Zn 离子吸收和转运。Mo 主要以螯合形态(如磷钼酸盐)被植物吸收,以无机阴离子和有机钼-硫氨基酸络合物形态在植物体内移动^[9],因此 Mo 在香根草地上部分和地下部分均以去离子水提取态为主。Cd 对蛋白质有很强亲合力,与蛋白质结合形成有机金属络合物^[10],所以 Cd 在香根草地上部分和地下部分的形态主要是氯化钠提取态。香根草对这四种重金属元素的吸收和转运方式的差异性,决定了它们的赋存形态分布不同。

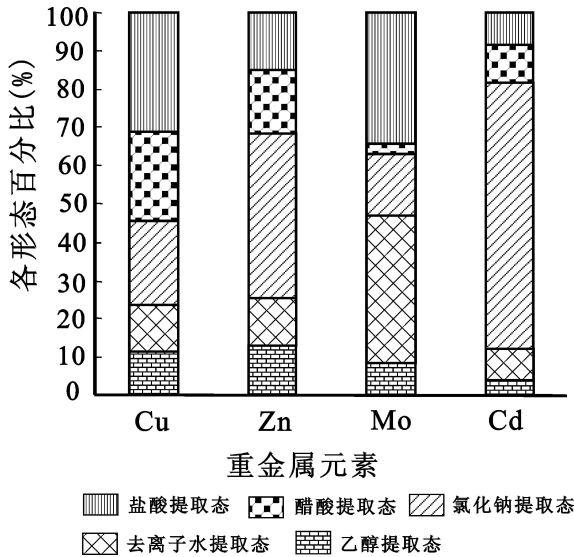


图 4 香根草地上部分各重金属形态分布

Fig. 4 Geochemical fractions of heavy metals in the aboveground part of vetiver

对香根草根际尾矿砂的形态分析表明 Cu、Zn、Mo 和 Cd 的形态大部分是残渣态,能被植物直接吸收利用的是一小部分。从生物有效性方面考虑,只有 Cu 和 Cd 的含量超过正常土壤值。对香根草地

下部分和地上部分的形态分析可知, Cu 被大量固定在根部,向上迁移能力小; Cd 在植物体的吸收和转运主要依靠与蛋白质结合,这种形态对植物产生的危害小。因此根际尾矿砂中能对香根草产生直接毒害作用的重金属量没有有效态值那么大。香根草是一种能耐极端环境的植物,尽管根际尾矿砂缺乏营养成分,但根际尾矿砂和香根草根一茎叶中重金属的形态决定了重金属对香根草的毒性效应被限制在可以忍耐的范围内。所以,香根草能成功用于铜陵冬瓜山铜矿水木冲尾矿库的无土植物修复。

4 结 论

安徽铜陵冬瓜山铜矿水木冲尾矿库香根草根际尾矿砂中 Cu、Zn、Mo 和 Cd 四种重金属元素以残渣态为主,水溶态和弱酸态含量少。从有效浓度来看, Cu 和 Cd 是主要的胁迫元素。根际尾矿砂的重金属含量远大于香根草地下部分的含量,香根草地下部分的含量又大于地上部分的含量,说明香根草是一种耐性植物。对香根草地下部分和地上部分的重金属形态分析表明,不同重金属在植物地下部分和地上部分的形态分配上具有不同特征。香根草地下部分 Cu 和 Zn 的形态以醋酸提取态和盐酸提取态为主; Mo 的形态主要是去离子水提取态和盐酸提取态; Cd 的形态主要是氯化钠提取态和醋酸提取态。香根草地上部分 Cu 的形态主要是盐酸提取态和醋酸提取态; Zn 和 Cd 的形态是氯化钠提取态; Mo 的形态是去离子水提取态和盐酸提取态。四种元素地下部分乙醇和去离子水提取态之和占各形态总和的比例大小排序与 TF 值排序相一致。香根草根各部各元素的形态决定了 TF 值, TF 值反映了根部重金属的赋存形态特征。香根草对四种元素的吸收和转运方式不同决定了它体内重金属的形态分布不同。香根草通过自身作用,将根际尾矿砂和体内重金属的有效含量限制在可以忍受的范围内,是它能成功用于有色金属尾矿山矿库无土植物修复的原因。

参 考 文 献

[1] Srivastava J, Kayasthan S, Jamil S, et al. Environmental perspectives of *Vetiveria zizanioides* (L.) Nash[J] . Acta Physiol Plant. 2008, 30: 413— 417.

[2] 过仕民, 李东. 尾矿库无土植被护坡工程技术研究[J] . 矿业快报, 2005, 10: 23— 27.

[3] 鲍士旦. 土壤农化分析(第三版)[M] . 中国农业出版社, 2000.

[4] 吕贻忠, 李保国. 土壤学[M] . 中国农业出版社, 2000.

- [5] 刘铮, 唐丽华, 朱其清, 韩玉勤, 等. 我国主要土壤中微量元素的含量与分布初步总结[J]. 土壤学报, 1978, 15(2): 138—150.
- [6] Yoon J K, Cao X D, Zhou Q X, *et al.* Accumulation of Pb, Cu and Zn in native plants growing on contaminated Florida site[J]. The Science of the Total Environment, 2006, 368: 456—464.
- [7] 刘军, 李先恩, 王涛, 等. 药用植物中铅的形态和分布研究. 农业环境保护[J], 2002, 21(2): 143—145.
- [8] 曹恭, 梁鸣早. 铜—平衡栽培体系中植物必须的微量元素. 土壤肥料[J], 2004(2): 50—51.
- [9] 曹恭, 梁鸣早. 铅—平衡栽培体系中植物必须的微量元素. 土壤肥料[J], 2004(3): 加1—4.
- [10] 许嘉琳, 鲍子平, 杨居荣, 等. 农作物体内铅镉铜的化学形态研究. 应用生态学报[J], 1991, 2(3): 244—248.

Geochemical Fractions of Heavy Metals in both *Vetiveria zizanioides* (L.) Nash and Rhizospheric Copper Tailings

YANG Fei^{1, 3}, XIAO Tang-fu^{1, *}, ZHOU Lian-bi²,
NING Zeng-ping¹, JIA Yan-long^{1, 3}

(1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China; 2. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China;
3. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Vetiver (*Vetiveria zizanioides* (L.) Nash) is a specific herbaceous plant that can grow in extreme environment. The vetiver grass planted in Shuimuchong mine tailings of Dongguashan Copper Mine in Tongling City, Anhui Province was selected to study the geochemical fractions of heavy metals Cu, Zn, Mo and Cd in the vetiver and its rhizospheric tailings. The major fraction of these four metals in the rhizospheric tailings was the residual fraction. With respect to the high total concentrations of Cu and Cd, their bioavailable concentrations were far above the amounts necessary for vetiver growth, and presented as the primary threatening metals. Both bioconcentration factors and translocation factors of vetiver were less than one, which suggested that the four metals were limited strictly from root to stem. Ethanol- and water-extractable heavy metals have higher toxicity in plants. The proportion of ethanol- and water-extractable Cu, Zn, Mo and Cd in the underground part of vetiver were 10%, 23%, 51% and 16%, respectively, whereas the aboveground part were 24%, 26%, 47%, 12%, respectively. Different heavy metals show various distributions of geochemical fractions which were related to their specific absorption and transportation by vetiveria. The geochemical fractions of heavy metals in vetiver and its rhizospheric tailings constrained its tolerance to heavy metals which proved that vetiver is an ideal plant used for mine site restoration.

Key words vetiver; tailings; heavy metals; geochemical fractions