

铜矿尾矿库无土修复植物营养元素含量特征

杨菲^{1,3}, 肖唐付^{1*}, 周连碧², 宁增平¹, 贾彦龙^{1,3}, 姜涛^{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:分析了安徽铜陵冬瓜山铜矿杨山冲尾矿库 10 种无土修复植物中 10 种营养元素含量特征。结果表明:平均含量大于 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的元素有 7 个, 含量从大到小顺序为 $\text{Ca} > \text{N} > \text{S} > \text{K} > \text{Fe} > \text{Mg} > \text{P}$; 平均含量为 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1} \sim 1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的元素有 3 个, 含量从大到小的顺序为 $\text{Na} > \text{Si} > \text{Mn}$ 。营养元素含量的变异系数均小于 1, Na 的变异系数最小, 为 19.1%; Mg 的变异系数最大, 为 80.8%。不同的植物营养元素含量不同, 元素含量之间的比值差异也较大, K/Mg 比值最大, K/Ca 比值最小。元素间的相关分析表明: K 和 Ca、Ca 和 Si、Mg 和 N、Fe 和 Mn 具有极显著相关关系 ($p < 0.01$), Ca 和 Mg、Ca 和 Mn、Mg 和 Mn、Mg 和 P、S 和 Na 具有显著相关关系 ($p < 0.05$), 除 S 和 Na 为负相关外, 其余为正相关关系。对营养元素进行主成分分析得到的四个主成分因子, 反映了植物的营养元素含量信息。通过综合因子得分排名, 金鸡菊、野艾蒿和猪屎豆为前三名, 营养元素含量较其它植物种高, 在尾矿砂的生长状况要好于其它修复植物。

关键词:尾矿库; 植物; 营养元素; 含量

中图分类号: Q946.91 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2011)04-0464-05

在尾矿库进行无土植物修复是一项艰巨的工作。尾矿砂保水保肥能力差, 缺乏营养物质和微生物, 重金属污染严重, 植物很难在上面正常生长。植物中营养元素含量体现了植物在一定生境条件下吸收营养元素的能力。植物中营养元素含量影响着植物的新陈代谢和生长发育, 它不仅能揭示植物种的特性, 还能反映植物与环境间的关系^[1]。尾矿库中植物的营养元素含量水平可以反映植物在尾矿砂上的生长状况。要在尾矿砂上进行植被恢复工作, 首先应该选出能在尾矿砂上生长良好的植物。本文对铜矿尾矿库区无土修复植物的营养元素含量特征进行研究, 评估修复植物的营养状况, 对了解尾矿库植被生长的生物地球化学过程具有重要意义, 为尾矿库的生态恢复提供技术支持。

1 研究区概况

研究区位于安徽铜陵冬瓜山铜矿杨山冲尾矿库, 距矿区 1.5 km, 该尾矿库 1966 年投入使用, 1990 年闭库。年平均温度 16.4°C , 降水量 1488

mm, 蒸发量 1500 mm, 风速 2.5 m/s。1998 年起, 冬瓜山铜矿与北京矿冶研究总院合作, 在库区进行无土植物修复, 使整个库区基本被绿色植被覆盖。主要的植物种有: 禾本科芦苇 (*Phragmites australis*)、荨麻科苕麻 (*Boehmeria nivea*)、菊科野艾蒿 (*Artemisia lavandulaefolia*)、菊科金鸡菊 (*Coreopsis drummondii*)、禾本科狗牙根 (*Cynodon dactylon*)、禾本科五节芒 (*Miscanthus floridulus*)、禾本科金竹 (*Phyllostachys sulphurea*)、豆科猪屎豆 (*Crotalaria pallida*)、木贼科节节草 (*Equisetum ramosissimum*)、禾本科狗尾草 (*Setaria viridis*)。迄今对这些植物在尾矿库生态恢复中的营养状况还缺乏深入了解。

2 样品采集与分析

2.1 样品采集

采集植物地上部分茎叶, 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°C) 烘干。用植物粉碎机粉碎, 过 60 目筛, 用于营养元素含量

收稿日期: 2010-11-25; 改回日期: 2011-07-18

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@gmail.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。

测试。

2.2 样品处理和分析

N、S用元素分析仪(PE2400-II)测定,P用酸溶-钼锑抗比色法测定。植物样用HNO₃-HF高温密闭消解后,营养元素(K、Ca、Na、Mg、Fe、Mn、Si)含量在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ICP-OES(Vista MPX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%。

2.3 数据处理

各项分析数据统计计算、相关分析、主成分分析在SPSS16.0 for windows上完成。

3 结果与讨论

3.1 植物营养元素含量特征

表1列出了尾矿库栽种的10种植物中10个营养元素的含量水平。由于各元素含量呈偏态分布(N为左偏态,其余为右偏态),采用几何均值为元素的平均含量。平均含量大于1000 μg·g⁻¹的元素有7个,含量从大到小顺序为Ca>N>S>K>Fe>Mg>P;平均含量介于100 μg·g⁻¹~1000 μg·g⁻¹的元素有3个,含量从大到小的顺序为Na>Si>Mn。其中N、P、S、K、Ca、Mg、Si是植物正常生长发育所需的常量元素,Na、Fe、Mn是微量元素^[2]。分析结果表明,S、Fe含量高于世界陆生植物叶片含量^[3],可能因为尾矿砂的主要矿石成分是黄铜矿和黄铁矿等。N的含量低于世界陆生植物叶片含量的平均水平,表明植物普遍不同程度缺氮,施加一定的

氮肥有助于植物生长。整体上来说,铜矿尾矿库植物的营养元素特点是Ca>K>Mg型,这与其它地方报道的植物元素含量结果相一致^[4,5]。

从10种植物营养元素含量的变异系数来看,各营养元素变异系数均未超过1,植物间元素的差异不明显。Na的变异系数最小,为19.1%;Mg的变异系数最大,为80.8%,可见在本研究区Mg元素的种间差异最大,Na元素的种间差异最小。P最大含量是最小含量的7.59倍,Fe为7.42倍,Mn为7.21倍,Ca为5.74倍,K为4.83倍,Si为4.46倍,N为4.11倍,S为3.00倍。一定植物种对不同元素具有一定内在的吸收选择力,因此不同植物中同一元素的含量会表现出高低变化特性^[6]。

3.2 植物中营养元素的相互关系

由于植物体中元素之间的拮抗和协同作用,元素间的比值可反映其作用关系,同时这一指标也是植被元素含量的特征值之一。N/P、K/Ca、K/Mg、K/Na、Ca/Mg、Ca/Na、Mg/Na的比值表明,虽然各植物间元素含量比值有差异,但变异系数都未超过1,所以这些元素间基本上比较协调(表2)。尾矿库区生长的10种植物N/P比值含量在5.58~51.0之间。N/P大于16时,说明植物的生长受到P含量的限制;N/P小于14时,植物生长受到N含量的限制;N/P在14至16之间时,N与P单独或共同影响植物的生长^[7]。由表2可得出,芦苇、金鸡菊、狗牙根、五节芒、金竹、狗尾草属于P制约型植物;苕麻、野艾蒿和节节草属于N制约型植物;猪屎豆的生长同时受到N和P制约。前人通过添加Cu含量研究对豆科植物氮磷钾含量的影响时发现,当Cu²⁺添加量≥1200 μg·g⁻¹会抑制豆科植物氮、磷、

表1 铜矿尾矿库10种主要植物各营养元素含量

元素	最大值	最小值	最大值/ 最小值	中间值	算术			几何均值	偏度系数	陆生植物 含量 ^[2]
					平均值	标准偏差	变异系数			
K	15810	3270	4.83	8295	8633	4025	0.466	7756	0.638	1000~68000
Na	1071	517	2.07	724	737	141	0.191	726	1.246	2~1500
Ca	33910	5905	5.74	10968	14043	8790	0.626	11989	1.388	400~50000
Mg	2809	233	12.1	817	1149	928	0.808	815	0.695	700~9000
Fe	3956	533	7.42	1051	1902	1367	0.719	1486	0.602	2~700
Mn	245	34	7.21	81	114	78	0.687	91.2	0.851	0.3~100
Si	424	95	4.46	124	171	103	0.601	152	1.931	200~62000
N	15210	3700	4.11	9590	9852	3596	0.365	9163	-0.159	12000~75000
P	1478	195	7.59	600	620	392	0.632	513	1.058	120~10000
S	15800	5250	3.00	7420	8063	2985	0.370	7685	2.177	600~2000

钾的含量^[8]。考虑到尾矿砂中 Cu 的含量高,抑制了猪屎豆中 N、P 含量,有可能使猪屎豆同时受到 N、P 的制约。不同的植物元素含量不同,元素含量之间的比值差异也较大。不同植物种 K/Mg、Mg/Na 的比值变化较大,最高值与最低值分别相差 12 和 11 倍。K/Ca 比值较小,变化也最小,最高值与最低值相差 4.4 倍。金竹的 N/P 与 K/Ca 比值最大,苕麻的 K/Mg 与 Ca/Mg 比值最大,金鸡菊的 K/Na 与 Ca/Na 比值最大,猪屎豆的 Mg/Na 比值最大。元素含量之间的比值既可以进一步反映出植物元素含量的特征,也能反映出元素之间的关系,如 K^+ 对 Na^+ 和 Mg^{2+} , Ca^{2+} 对 Na^+ , Ca^{2+} 对 Mg^{2+} 等可能具有拮抗作用。拮抗作用的原理包括性质和水合半径相似的两种离子对载体同一结合部位上的竞争;一种离子通过改变载体的结构和性质从而抑制另一种离子的吸收;过量的某一离子阻碍另一离子在植物体内的转运和吸收等。植物体内的正常代谢要求各元素按一定的比例吸收利用,并在体内保持相对平衡。而元素的供应过量或不足以及气候的差

异会改变这种平衡。例如乌鲁木齐河源区、贵州喀斯特、海南、长江三峡等地区得到的元素间的相互关系就有很大不同^[4-6,9]。

植物元素含量之间相关性分析结果表明植物元素之间的相关系数在较大范围内变动(表 3)。在 45 个元素对中,有 9 对元素相关性显著,占总元素对的 20%。元素间在 $p < 0.01$ 水平上具有极显著相关关系的有 4 对,即 K 和 Ca、Ca 和 Si、Mg 和 N、Fe 和 Mn,相关系数分别为 0.826、0.819、0.792 和 0.783;在 $p < 0.05$ 水平上有显著相关关系的元素有 5 对,为 Ca 和 Mg、Ca 和 Mn、Mg 和 Mn、Mg 和 P、S 和 Na,相关系数分别为 0.757、0.657、0.761、0.659、-0.698,S 与 Na 有负相关关系,其它元素间相关关系不明显。

根据上述元素间存在显著或极显著的线性相关关系,建立相应的线性相关方程线性相关方程为 $Y = AX + B$ (表 4)。以 K-Ca 组合为例,式中 K 表示 X,Ca 表示 Y,其余相同。

表 2 各植物营养元素比值

Table 2 Nutrient element ratios in various plant

	芦苇	苕麻	野艾蒿	金鸡菊	狗牙根	五节芒	金竹	猪屎豆	狗尾草	节节草	C. V. (%)
N/P	29.3	5.58	10.3	16.3	17.2	31.2	51.0	14.6	30.4	9.90	63.9
K/Ca	0.539	0.846	0.516	0.466	1.225	0.301	1.327	0.489	0.673	0.724	47.1
K/Mg	9.66	36.3	4.44	7.08	20.3	7.49	17.3	3.03	10.0	6.90	81.8
K/Na	6.79	11.7	11.6	25.0	10.1	4.50	7.60	10.8	21.8	10.3	53.8
Ca/Mg	17.9	42.9	8.59	15.2	16.6	24.8	13.0	6.19	14.9	9.53	62.1
Ca/Na	12.6	13.9	22.5	53.7	8.21	14.9	5.72	22.1	32.4	14.3	70.5
Mg/Na	0.702	0.323	2.62	3.54	0.495	0.600	0.440	3.57	2.17	1.50	81.0

表 3 营养元素相关性分析

Table 3 The correlation between nutrient elements of plants

	K	Na	Ca	Mg	Fe	Mn	Si	N	P	S
K		-0.026	0.826**	0.565	-0.032	0.267	0.588	0.559	0.312	-0.259
Na			-0.292	-0.053	-0.027	-0.178	-0.368	0.031	-0.085	-0.698*
Ca				0.757*	0.335	0.657*	0.819**	0.623	0.420	-0.125
Mg					0.311	0.761*	0.320	0.792**	0.659*	-0.146
Fe						0.783**	0.498	-0.092	0.059	-0.405
Mn							0.540	0.381	0.274	-0.200
Si								0.259	0.005	-0.136
N									0.552	-0.044
P										0.032
S										

* $p \leq 0.05$; ** $p \leq 0.01$

表 4 营养元素相关方程

Table 4 Correlation equation of the nutrient elements

因子	斜率(A)	常数(B)	标准化 回归系数	Sig T
K-Ca	1.804	-1532.632	0.826	0.003
Ca-Si	0.010	36.374	0.819	0.004
Mg-N	3.072	6321.691	0.792	0.006
Fe-Mn	0.045	28.827	0.783	0.007
Ca-Mg	0.080	27.807	0.757	0.011
Ca-Mn	0.006	31.879	0.657	0.039
Mg-Mn	0.064	40.215	0.761	0.011
Mg-P	0.278	300.145	0.659	0.038
S-Na	-0.033	1003.683	-0.698	0.025

3.3 植物营养元素主成分分析

植物营养元素主成分分析结果(表 5)表明,从特征值大小来看, $\lambda_1 = 4.451$, $\lambda_2 = 1.846$, $\lambda_3 = 1.703$, $\lambda_4 = 1.151$, 其它均小于 1; 从贡献率来看, λ_1 的贡献率为 44.513%, λ_2 的贡献率为 18.458%, λ_3 的贡献率为 17.030%, λ_4 的贡献率为 11.509%。从累积贡献率来看, 取前 4 个特征值为主成分因子, 累积贡献率达 91.510%。表 6 列出了四个主成分因子旋转后的载荷矩阵, 第一主成分(因子 1)主要反映 Mg、N、P、S 的信息, 第二主成分(因子 2)主要反映了 K、Ca、Si 的信息, 第三主成分(因子 3)主要反映了 Fe 和 Mn 的信息, 第四主成分(因子 4)主要反映了 Na 的信息。根据主成分数学模型原理, 将综合因子得分表达为: $F = 0.44513 \times F1 + 0.18458 \times F2 + 0.17030 \times F3 + 0.11509 \times F4$ 并排序, 排序结果见表 7。通过综合因子得分排名, 金鸡菊、野艾蒿和猪屎豆排前三位, 营养元素含量较高, 在尾矿砂上的元素吸收能力好于其它修复物种。

表 5 主成分分析特征值表

Table 5 Characteristic values of principal component analysis

序号	特征值 λ	贡献率(%)	累计贡献率(%)
因子 1	4.451	44.513	44.513
因子 2	1.846	18.458	62.970
因子 3	1.703	17.030	80.001
因子 4	1.151	11.509	91.510
因子 5	0.455	4.554	96.063
因子 6	0.221	2.208	98.271
因子 7	0.124	1.239	99.510
因子 8	0.037	0.369	99.879
因子 9	0.012	0.121	100.000
因子 10	2.55E-16	2.558E-15	100.000

表 6 旋转后四主成份因子载荷矩阵

Table 6 Rotated component matrix of four principal components

	因子			
	1	2	3	4
K	0.360	0.873	-0.113	0.156
Na	0.026	-0.208	-0.142	0.932
Ca	0.451	0.818	0.321	-0.103
Mg	0.847	0.323	0.357	0.044
Fe	-0.046	0.072	0.972	0.135
Mn	0.391	0.259	0.844	-0.035
Si	-0.071	0.841	0.450	-0.158
N	0.813	0.387	-0.079	0.060
P	0.866	-0.022	0.057	-0.074
S	0.042	-0.185	-0.275	-0.903

表 7 主成份因子得分

Table 7 Score of principal component factors

植物名	F1	F2	F3	F4	F5	排名
芦 苇	-2.275	2.349	-1.674	0.507	-0.806	7
芒 麻	-1.878	0.234	-0.203	-0.478	-0.882	8
野艾蒿	1.111	1.517	1.056	1.056	1.202	2
金鸡菊	4.319	0.077	-0.953	-0.953	1.623	1
狗尾草	-1.649	0.230	-0.212	-0.212	-0.649	6
五节芒	-0.669	-1.977	0.307	0.307	-0.940	10
金 竹	-1.900	-1.543	-0.907	-0.907	-0.921	9
猪屎豆	1.901	-0.512	1.703	1.703	1.071	3
狗尾草	1.042	0.827	-1.828	-1.828	0.493	4
节节草	-0.002	-1.202	0.806	0.806	-0.189	5

4 结论

安徽铜陵尾矿库无土修复植物营养元素含量呈偏态分布, 采用几何均值作为元素的平均含量。平均含量大于 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的元素有 Ca、N、S、K、Fe、Mg、P, 平均含量大于 $100 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 但小于 $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 的元素有 Na、Si、Mn。与世界陆生植物叶片含量相比, 尾矿库区栽种的植物不同程度缺氮, 但 S、Fe 含量高。各营养元素变异系数均未超过 1, Na 的变异系数最小, 为 19.1%, Mg 的变异系数最大, 为 80.8%, 元素含量种间差异不显著。不同的植物元素含量不同, 元素含量之间的比值有差异, K/Mg 变异最大, K/Ca 变异最小, 但变异系数也未超过 1。元素间的相关分析表明, K 和 Ca、Ca 和 Si、Mg 和 N、Fe 和 Mn 极显著相关 ($p < 0.01$), Ca 和 Mg、Ca 和 Mn、Mg 和 Mn、Mg 和 P、S 和 Na 显著相关 ($p <$

0.05),其中 S 和 Na 呈负相关关系。对营养元素进行主成分分析,可以得到四个主成分因子反映植物的营养元素含量信息。通过综合因子得分排名,金

鸡菊、野艾蒿和猪屎豆为前三名,营养元素含量较高,它们在尾矿砂的生长状况要好于其它修复植物。

参 考 文 献

- [1] 莫江明,张德强,黄忠良,等. 鼎湖山南亚热带常绿阔叶林植物营养元素含量分配格局研究[J]. 热带亚热带植物学报, 2000,8(3):198-206.
- [2] 潘瑞炽. 植物生理学[M]. 北京高等教育出版社,2004.
- [3] Bowen H J M. Environmental chemistry of elements[M]. Beijing Science Press,1986:712-713.
- [4] 安黎哲,刘艳红,冯虎元,等. 乌鲁木齐河源区高寒冰源植物化学元素的含量特征[J]. 西北植物学报,2000,20(6):1063-1069.
- [5] 杨成,刘丛强,宋照亮,等. 贵州喀斯特山区植物营养元素含量特征[J]. 生态环境,2007,16(2):503-508.
- [6] 莫大伦,吴建学. 海南岛 86 种植物的化学成分特点及元素间的关系研究[J]. 植物生态学与地植物学学报,1988,12(1):51-62.
- [7] Koerselman W,Meuleman A F M. The vegetation N:P ration:a new tool to detect the nature of nutrient limitation[J]. Journal of Applied Ecology,1996,33:1441-1450.
- [8] 韩晓姝,曹成有,姚金东,等. 铜、镉对三种豆科植物生长及氮磷钾含量的影响[J]. 生态学杂志,2009,28(11):2250-2256.
- [9] 贺金生,陈伟烈,王其兵. 长江三峡地区优势植物的化学元素含量特征[J]. 植物学报,1998,40(5):453-460.

Characteristics of Nutrient Element Contents in Plants Grown in Copper Mine Tailings

YANG Fei^{1,3}, XIAO Tang-fu^{1,*}, ZHOU Lian-bi², NING Zeng-ping¹,
JIA Yan-long^{1,3}, JIANG Tao^{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 100039, China)

Abstract: The concentrations of ten nutrient elements in ten plant species grown in the Yangshanchong mine tailings of the Dongguashan Copper Mine in Tongling, Anhui Province, were analyzed. The results showed that the contents of Ca, N, S, K, Fe, Mg and P are higher than $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ in descending order; those of Na, Si and Mn vary between 100 and $1000 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ in descending order. The coefficients of variation (C. V.) for these elements are less than 1. Na has the lowest C. V. at about 19.1%, but Mg has the highest C. V. at about 80.8%. Different plants have changing element contents and element ratios. K/Mg has the maximum ratio, but K/Ca has the minimum. Correlation analysis among elements indicated K and Ca, Ca and Si, Mg and N, Fe and Mn are statistically significant in different plant species ($p < 0.01$); Ca and Mg, Ca and Mn, Mg and Mn, Mg and P, S and Na are of positive correlation ($p < 0.05$), but S and Na are of negative correlation. Four principal components were obtained to indicate the element contents in plants using principal component analysis. Basis on the composite factor scores, *Coreopsis drummondii*, *Artemisia lavandulaefolia*, *Crotalaria pallida* rank the top three, which means they have higher element contents than others, and their growing conditions are better than the others.

Key words: mine tailing; plant; nutrient element; content