

2种优势植物对不同粒径炼锌废渣团聚体养分及重金属赋存形态分布的影响

吴兴玉¹, 吴永贵^{1,2,3}, 罗有发¹, 孙航¹, 周佳佳¹, 吴攀¹

(1.贵州大学资源与环境工程学院, 贵阳 550025; 2.贵州大学应用生态研究所, 贵阳 550025; 3.贵州省喀斯特环境生态工程研究中心, 贵阳 550025)

摘要:为评价土法炼锌废渣堆场上自然着生的优势植物对废渣团聚体中重金属的控制效应及生态修复效果,以废渣堆场上已自然定居且生长茂盛的本土植物土荆芥(*Chenopodium ambrosioides* L.)和大叶醉鱼草(*Buddleja davidii* Franch.)为研究对象,以未经修复的空白废渣为对照,分析这2种优势植物对根际、非根际废渣内不同粒径团聚体中主要养分(氮、磷、有机质)和主要重金属(Cu、Pb、Zn、Cd)赋存形态及含量分布的影响。结果表明:土法炼锌废渣堆场上自然着生的2种优势植物对根际与非根际不同粒径炼锌废渣的主要养分含量具有显著影响,且不同种类植物参与对根际与非根际废渣中有机质的贡献明显不同。养分在粒径<1 mm的团聚体废渣中分布含量较高,除大叶醉鱼草非根际废渣中的总氮含量低于对照废渣外,植物影响下的各粒径团聚体中的养分含量总体高于对照废渣。优势植物生长明显影响炼锌废渣中Cu、Pb、Zn、Cd等主要重金属在不同粒径废渣中的含量分布及赋存特征,Cu和Cd主要分布在粒径<0.25, 0.25~0.5, 0.5~1 mm团聚体中,Zn主要分布在粒径<0.25, 2~5 mm团聚体中,Pb则在0.25~5 mm的4种不同粒径团聚体中含量分别达最高;且其降低了各粒径废渣团聚体中Cu、Pb含量,对粒径>5 mm团聚体中的Cd含量有一定的提高作用,其中,2种优势植物影响下的粒径<5 mm团聚体中的酸可溶解态Cu、Pb、Zn的比例明显降低,而残渣态Zn和酸可溶解态Cd的比例有所提升。主成分分析结果表明,2种优势植物对根际和非根际粒径<5 mm团聚体中的养分、Zn全量及酸可溶解态Cd含量贡献率高,但对粒径>5 mm团聚体中的养分影响不大。综上,自然定居且繁茂生长的土荆芥和大叶醉鱼草可显著改善铅锌冶炼废渣中的养分状况,同时可有效减小废渣中重金属Cu、Pb、Zn对环境生态的潜在风险,开展铅锌冶炼废渣堆场水土保持及生态修复相关工作时可优选这2种植物作为先锋植物。

关键词:土法炼锌废渣; 团聚体; 优势植物; 养分; 重金属; 赋存形态

中图分类号:X53;X171.5

文献标识码:A

文章编号:1009-2242(2020)01-0307-08

DOI:10.13870/j.cnki.stbcxb.2020.01.044

Effects of Two Dominant Plants on Nutrients and Occurrence Mode of Heavy Metals in Aggregate of Different Sizes of Indigenous Zinc Smelting Slag

WU Xingyu¹, WU Yonggui^{1,2,3}, LUO Youfa¹, SUN Hang¹, ZHOU Jiajia¹, WU Pan¹

(1.College of Resources and Environment Engineering, Guizhou University, Guiyang 550025; 2.Institute of Applied Ecology Guizhou University, Guiyang 550025; 3. Karst Eco-environmental Engineering Research Center of Guizhou Province, Guiyang 550025)

Abstract: To evaluate the effects of dominant plants on controlling heavy metal pollution and the ecological restoration on indigenous zinc smelting slag dump, this study analyzed the effects of two naturally colonized and lushly grown plants (*Chenopodium ambrosioides* L. and *Buddleja davidii* Franch.) on the slag dump, basing on unpaired blank slags. The effects of the two dominant plants on the main nutrient (nitrogen, phosphorus, and organic matter) and the content and occurrence mode of main heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Cd) in the different particle size aggregates in rhizosphere and non-rhizosphere were examined. The results showed that the two naturally colonized dominant plants had significant effects on the main nutrient contents in the different size slags of rhizosphere and non-rhizosphere on the dump. Different plants had significantly different contributions to the organic matter in the rhizosphere and non-rhizosphere slags. The nu-

收稿日期:2019-07-04

资助项目:国家自然科学基金—贵州省联合项目(U1612442-3);国家自然科学基金项目(41663009);贵州省教育厅一流学科建设项目(GNYL[2017]007);贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教合KY字(2016)011)

第一作者:吴兴玉(1995—),女,在读硕士研究生,主要从事矿山生态修复研究。E-mail:1142816075@qq.com

通信作者:吴永贵(1972—),男,教授,博士生导师,主要从事污染生态效应、污染生态控制及环境生态修复研究。E-mail:ygwu72@126.com

trient content had higher distribution in the size <1 mm aggregates. In addition to the total nitrogen content in the non-rhizosphere residue of *B. davidii* Franch. the nutrient content in the medium were wholly higher than in the blank waste slags. The growth of dominant plants significantly affected the content distribution and occurrence mode characteristics of main heavy metals (Cu, Pb, Zn, and Cd) in different size slags. Cu and Cd were mainly distributed in aggregates with sizes <0.25 , $0.25 \sim 0.5$ and $0.5 \sim 1$ mm. Zn was mainly distributed in aggregates with sizes <0.25 and $2 \sim 5$ mm. Pb had the highest content in four different aggregates which sizes were from 0.25 to 5 mm. The contents of Cu and Pb were reduced in the aggregates of various size slags, but the Cd content was improved in aggregates with size >5 mm. Among them, the proportion of acid-soluble Cu, Pb, and Zn decreased significantly, but the proportion of residual Zn and acid-soluble Cd increased in the size <5 mm aggregates. Principal component analysis showed that the plants had a high contribution to the nutrient, total Zn, and acid-soluble Cd content of the size <5 mm aggregates, but had little effects on the nutrient at the size >5 mm aggregate in the rhizosphere and non-rhizosphere. In summary, the vigorous growth of the two plants (*C. ambrosioides* L. and *B. davidii* Franch.) can effectively improve the nutrient status of lead-zinc smelting slags, and also reduce the potential risks of heavy metals Cu, Pb, and Zn to environmental ecology. Both plants can be used as pioneer-repairing species for lead-zinc smelting slags dump.

Keywords: Indigenous zinc smelting slag; aggregates; pioneer plants; nutrient; heavy metals; occurrence mode

贵州黔西北铅锌冶炼活动至今已有 300 多年的历史,是我国土法炼锌活动最为典型的区域之一^[1]。虽然该区域土法炼锌活动已在 2006 年时被彻底取缔,但长期冶炼活动产生的大量铅锌废渣中 Pb、Zn、Cd、Cu 等重金属含量高,土法炼锌废渣的长期堆存和风化过程中的重金属持续释放,将对周边及下游的水生生态系统、农业生态系统与农产品安全带来潜在的生态风险,亟需在铅锌冶炼废渣堆场上及时开展污染控制及生态恢复工作^[2]。在生态修复工作中,废渣中团聚体的形成对污染控制及生态修复效果产生举足轻重的作用,作为土壤矿物颗粒和有机物质结合形成的不同尺度的多孔结构单元,团聚体本身的化学结构和组成特点会对土壤的许多物理化学性质产生影响。有研究^[3-6]表明,不同粒径团聚体对土壤养分的保持、供应能力以及重金属在不同粒径团聚体中的分配规律均有所不同。在尾矿及废渣的植物修复过程中,通过根系分泌物释放以及凋落物分解可以增加土壤有机质的含量,从而促进团聚体的形成和稳定性的提高^[7],并明显改善尾矿及废渣的物理和化学特性,继而进一步促进尾矿及废渣团聚^[8-9]。目前,关于尾矿堆场植物修复的研究主要集中于建立植物的可能性和提高植物生物量等方面,对优势植物参与下尾矿或废渣团聚体中养分和重金属含量分布的研究鲜见报道。为深入评价经植生改良后土法炼锌废渣堆场上自然定居且生长茂盛的优势植物对废渣团聚体中重金属赋存形态及生态修复效果,本文以贵州省威宁县已修复 6 年的土法冶炼废渣堆场为研究区域,选择经基质改良后废渣堆场上自然定居、生长茂盛且生物量巨大的本土植物土荆芥 (*Chenopodium ambrosioides* L.) 和大叶醉鱼草

(*Buddleja davidii* Franch.) 为研究对象,分析 2 种优势植物对根际和非根际不同粒径团聚体废渣中的有效氮、有效磷、全氮、全磷、有机质等养分和 Cu、Pb、Zn、Cd 等重金属赋存形态及含量分布的影响,以期对炼锌废渣堆场水土保持及生态修复工作中先锋植物的选择、植物参与下废渣重金属对环境和人类的潜在风险的影响及矿山堆场无土生态修复中植物必需养分的可持续供给提供理论参考。

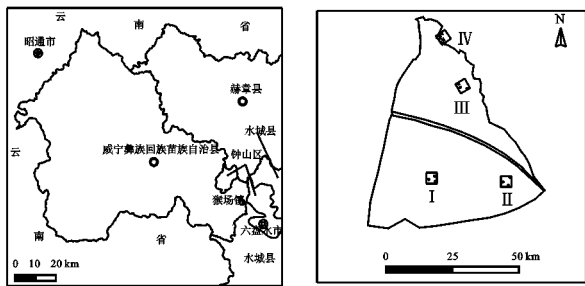
1 材料与方 法

1.1 研究区概况与样品采集处理

研究区域为贵州省黔西北威宁县猴场镇群发村内历史遗留土法炼锌废渣堆场(北纬 $26^{\circ}41'14''$,东经 $104^{\circ}43'45''$),面积 $5\ 000\ \text{m}^2$ (图 1),平均海拔 $2\ 200\ \text{m}$,年均气温 $10\ ^{\circ}\text{C}$,无霜期 182 d,年均日照时间 $1\ 800\ \text{h}$,年均降水量 $890\ \text{mm}$ 。2012 年本课题组对植物立地条件极差的该废渣堆场施用植生基质进行植生特性改良,在不覆盖土壤的情况下直接在该废渣堆场上大规模建植了黑麦草、三叶草、柳杉及槐树等乔灌木进行渣场的无土快速生态修复工作,以上各类植物一直生长良好。随着废渣堆场植生特性的显著改善,在翌年及第 3 年时发现了大量非人工种植的生长茂密的土荆芥和大叶醉鱼草 2 种植物在废渣场上自然定居,且生物量大,至今长势仍然良好。土荆芥 (*Chenopodium ambrosioides* L.) 为藜科藜属一年生或多年生草本,有强烈臭气,茎直立,分枝繁茂,具有生长快、生物量大的特点。大叶醉鱼草 (*Buddleja davidii* Franch.) 为玄参科,醉鱼草属灌木,高可达 $5\ \text{m}$,具有成活率高、生长快、繁殖迅速的特点。

选择渣场生态修复示范区域中成片自然茂盛生

长的土荆芥、大叶醉鱼草为研究对象,根据 2 种植物的分布特点划分为 3 个采样区域(图 1),在每个采样区域(各采样区域中均有大叶醉鱼草和土荆芥的单一聚集生长群)中设置 4 m×4 m 的样方采集植物样品,分别在每个样方中随机选择 3 株长势基本相同且呈单一聚群分布的大叶醉鱼草和土荆芥,每种植物在各自分布区里按“S”形路线选择 3 株植物,取其根际废渣挖取具有完整根系的渣体,先轻轻抖落大块不含根系的废渣,然后用力将根表面附着的废渣全部抖落下来,获得根际废渣,按树种分别混合,再按四分法进行取样,3 次重复。非根际废渣在 2 种植物各自分布区里各选 3 个取样点,于株间处废渣层 0—20 cm 深度下取出,将所有非根际废渣按四分法取一部分渣样进行混合,3 次重复。同时在该研究区域内选择未经修复的废渣区域为对照,按照“S”形路线采集 0—20 cm 废渣样品混匀后作为 1 个对照样品,共采集 5 个对照样品,采集后的废渣装入自封袋密封保存带回实验室内自然风干,风干后的样品中不同粒径组分通过干法提取划分为<0.25,0.25~0.5,0.5~1,1~2,2~5,>5 mm。



注: I、II、III、IV 分别为采样区域 1、采样区域 2、采样区域 3、采样区域 4(裸地对照)。

图 1 研究区分布

1.2 测定指标及方法

废渣养分(有效氮、有效磷、全氮、全磷、有机质等)测定参照鲍士旦^[10]的《土壤农化分析》进行,其中,有效氮采用碱解扩散法测定,有效磷采用 0.5 mol/L NaHCO₃ 溶液浸提—钼锑抗比色法进行测定,全氮采用半微量凯氏定氮法测定,全磷采用 H₂SO₄—HClO₄ 消煮—钼锑抗比色法测定,有机质采用灼烧法测定。

重金属元素化学形态分析采用改进的 BCR 顺序提取^[11],残渣态和全量采用 HClO₄—HNO₃—HF 进行消解后定容,提取液和消解液用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP—AES,日本岛津 ICPE—9820)进行重金属含量测定。

1.3 数据处理

采用 Excel 2016 及 IBM SPSS Statistics 19.0 软件进行统计分析,Origin 9.0 软件进行作图。采用单因素方差分析法(one-way ANOVA)对废渣养分进行方差分析

和差异显著性检验($p=0.05$),并采用 Duncans 法进行多重比较,采用 PCA 主成分分析方法对各粒径团聚体养分和重金属全量及酸可溶解态含量进行主成分分析,图表数据均以平均值±标准差表示。

2 结果与分析

2.1 植物参与下根际与非根际不同粒径废渣团聚体中养分分布特征

土法炼锌废渣堆场上自然着生的 2 种优势植物参与对根际与非根际中不同粒径炼锌废渣内有机质、有效氮、有效磷、全氮、全磷等主要养分含量具有显著影响(表 1)。优势植物参与下废渣中的有机质含量随废渣粒径的增大呈现先升高后降低的趋势,且与对照差异显著($p<0.05$),其中粒径 0.25~0.5,0.5~1 mm 团聚体中的有机质含量显著高于其他粒径团聚体($p<0.05$),而粒径>5 mm 团聚体中有机质含量最低。不同种类植物参与对根际与非根际废渣中有机质的贡献明显不同,大叶醉鱼草根际废渣各粒径团聚体有机质含量显著高于非根际($p<0.05$),但土荆芥根际与非根际对应粒径团聚体中有机质含量差异不显著($p>0.05$)。优势植物的参与下,废渣中的总氮含量与有机质的分布呈现相似的规律,均随着废渣粒径的增大呈现出先升高后降低的分布规律;除大叶醉鱼草非根际废渣中的总氮含量较对照废渣低外,土荆芥根际、非根际和大叶醉鱼草根际各粒径废渣团聚体中的总氮、总磷含量均得到了不同程度的提高。植物影响下的总磷含量在不同粒径团聚体废渣中的分布差异较为显著($p<0.05$),其中,土荆芥根际、非根际废渣中的总磷含量分别在粒径 0.5~1,0.25~0.5 mm 团聚体中最高,都在粒径>5 mm 中最低,而大叶醉鱼草根际和非根际废渣中的总磷含量均分别在粒径<0.25,>5 mm 团聚体中最高和最低。在粒径<2 mm 团聚体中,废渣基有效氮、有效磷含量随团聚体粒径的增大呈降低的趋势且差异显著($p<0.05$),废渣中各粒径团聚体有效氮、有效磷含量总体表现为根际>非根际>对照,表现出明显的根际聚集现象。

2.2 植物参与下根际与非根际不同粒径废渣团聚体中主要重金属含量分布特征

2 种优势植物参与对土法炼锌废渣堆场上根际与非根际内不同粒径废渣团聚体中 Cu、Pb、Zn、Cd 等主要重金属的分布特征具有重要影响(图 2)。对照废渣团聚体中 Cu、Pb 含量均高于对应粒径的植物根际、非根际废渣(除大叶醉鱼草非根际废渣粒径<0.25 mm 外)。与对照相比,土荆芥和大叶醉鱼草根际、非根际各粒径团聚体中的 Cu 含量分别降低了 18.64%~36.77%,31.55%~55.35%,9.16%~31.38%,15.43%~76.95%,Pb 含量分别降低了

1.76%~54.43%, 21.01%~51.62%, 14.63%~51.69%, 18.01%~62.37%。粒径>5 mm 团聚体中的 Cu、Pb 含量明显低于其余粒径团聚体, Cu 含量随着粒径的增大总体呈降低的分布规律, 在粒径<0.25, 0.25~0.5, 0.5~1 mm 这 3 种团聚体中分布含量较高, 在粒

径>5 mm 团聚体中最低; Pb 含量随着团聚体粒径的增大总体呈“Λ”形分布规律, 对照、土荆芥废渣中的 Pb 含量分别在粒径 0.25~1, 0.5~1 mm 团聚体中分布含量最高, 而在大叶醉鱼草根际和非根际废渣中, 则分别在粒径 1~2, 2~5 mm 团聚体中最高。

表 1 2 种优势植物参与对根际与非根际中不同粒径炼锌废渣中主要养分含量的影响

养分 指标	粒径/ mm	对照	土荆芥		大叶醉鱼草	
			根际	非根际	根际	非根际
有机质/ (g·kg ⁻¹)	$d < 0.25$	116.04±1.41Cc	249.50±5.89Ca	253.75±3.66Ca	223.50±11.08Bb	213.83±20.03Bb
	$0.25 < d < 0.5$	135.94±2.06Ac	297.00±3.77Aa	296.70±0.47Aa	266.33±20.74Ab	254.67±34.88Ab
	$0.5 < d < 1$	136.37±0.42Ac	280.46±0.01Ba	278.24±3.32Ba	284.17±23.33Aa	224.00±4.24Bb
	$1 < d < 2$	122.45±3.07Bc	242.17±0.44Da	229.13±3.74Da	230.67±17.44Ba	187.17±20.51Cb
	$2 < d < 5$	103.51±2.73Dc	171.35±5.86Ea	171.46±4.43Ea	179.33±15.56Ca	129.00±10.84Db
总氮/ (g·kg ⁻¹)	$d > 5$	86.84±2.70Eb	112.85±10.85Fa	117.25±5.48Fa	92.17±9.67Db	50.67±5.66Ec
	$d < 0.25$	1.76±0.22ABc	3.44±0.05Ca	2.88±0.23Aab	4.79±0.70ABa	1.19±0.08Bbc
	$0.25 < d < 0.5$	2.21±0.17Ad	4.37±0.07Aa	3.05±0.05Ac	6.97±0.63ABb	1.29±0.04Ae
	$0.5 < d < 1$	2.60±0.28Ac	3.96±0.35Ba	2.98±0.13Ab	3.80±0.01Aa	1.10±0.04Cd
	$1 < d < 2$	1.82±0.46ABb	2.66±0.05Da	2.16±0.03Bb	2.91±0.03Ba	1.03±0.05Cc
总磷/ (g·kg ⁻¹)	$2 < d < 5$	1.44±0.10Bc	1.67±0.01Eb	1.65±0.06Cb	3.12±0.77Ca	0.81±0.07Dbd
	$d > 5$	1.30±0.50Ba	1.53±0.12Ea	1.68±0.10Ca	1.26±0.17Da	0.59±0.03Eb
	$d < 0.25$	0.28±0.02Bc	0.90±0.07Da	0.65±0.07Bb	0.93±0.03Aa	0.66±0.01Ab
	$0.25 < d < 0.5$	0.28±0.00Bc	1.25±0.04ABa	0.76±0.02Ab	0.71±0.00Cc	0.52±0.03Bd
	$0.5 < d < 1$	0.33±0.01Ac	1.39±0.05Aa	0.58±0.02Cc	0.85±0.03Bb	0.51±0.01Bd
有效氮/ (mg·kg ⁻¹)	$1 < d < 2$	0.33±0.01Ac	1.13±0.17BCa	0.58±0.00Cb	0.65±0.02Cb	0.41±0.01Cc
	$2 < d < 5$	0.34±0.03Ac	1.05±0.02Ca	0.53±0.02Cb	0.52±0.08Db	0.41±0.01Cc
	$d > 5$	0.33±0.01Ac	0.71±0.06Ea	0.33±0.03Db	0.39±0.03Eb	0.24±0.03Cc
	$d < 0.25$	56.35±0.11Ad	189.21±4.95Aa	150.24±6.93Ab	137.20±9.62Ab	97.65±5.44Ac
	$0.25 < d < 0.5$	48.99±1.00Bd	166.81±4.47Ba	111.14±10.23Bb	122.50±3.92Ab	81.90±3.46Bc
有效磷/ (mg·kg ⁻¹)	$0.5 < d < 1$	38.62±3.93Cd	123.18±4.96Ca	128.66±4.05Bab	91.47±1.07Bab	65.80±4.95Cbc
	$1 < d < 2$	33.59±4.48Cc	69.28±0.99Da	47.58±8.05Cb	79.33±1.98Ba	47.95±1.48Db
	$d < 0.25$	5.48±0.08Ac	42.67±6.15Aa	16.70±3.20ABbc	31.20±0.42Aab	18.63±2.76Abc
	$0.25 < d < 0.5$	5.15±0.43Ac	37.83±7.50Aa	18.17±3.04Abc	26.50±1.27Aab	14.00±1.34ABbc
	$0.5 < d < 1$	3.90±0.31Bc	30.13±9.69Ba	14.30±2.62ABbc	21.40±1.48ABab	9.50±2.86BCbc
	$1 < d < 2$	2.78±0.68Bc	17.20±6.29Ca	7.97±1.98Bbc	13.23±0.14Bab	4.87±1.41Cbc

注:表中数据为平均值±标准差;不同大写字母表示同一类型废渣中不同粒径存在的差异显著性($p < 0.05$);不同小写字母表示同一粒径不同类型废渣存在的差异显著性($p < 0.05$)。

植物影响的各废渣团聚体中的 Zn 含量不同程度地高于对照废渣。与对照相比,土荆芥和大叶醉鱼草根际、非根际废渣团聚体中的 Zn 含量分别提高了 9.71%~46.50%, 9.86%~51.91%, 3.69%~66.01%, 18.74%~60.27%。Zn 含量主要在粒径<0.25, 2~5 mm 团聚体中达到最高,在粒径>5 mm 中最低。与对照废渣相比,植物参与下的不同粒径团聚体废渣中的 Cd 含量既有升高又有降低。土荆芥根际废渣中, <2 mm 的各粒径团聚体中的 Cd 含量得到一定程度的提高,而土荆芥非根际、大叶醉鱼草根际和非根际>5 mm 粒径团聚体中的 Cd 含量得到了明显的提高,提高幅度分别达到 13.51%, 39.37%, 17.29%, 其余粒径团聚体中的 Cd 含量则以降低作用为主。

2.3 植物参与下根际与非根际不同粒径废渣团聚体中重金属形态分布特征

由图 3 可知,未经修复的对照废渣团聚体中的

Cu、Cd 主要以残渣态比例最大, Pb 主要以残渣态和可还原态存在, Zn 主要以酸可溶解态比例最大。在土荆芥和大叶醉鱼草影响下,各粒径废渣团聚体中可氧化态 Cu、Pb、Zn、Cd 的比例得到不同程度的提升,其中,可氧化态 Cu 比例的提升效果最为显著;残渣态 Cu、Cd 的比例明显降低,尤其以土荆芥参与下的降低作用最明显,而残渣态 Zn 的比例得到了不同程度的提高(除粒径>5 mm 团聚体外),以大叶醉鱼草的提升效果较高;可还原态 Cd 的比例明显上升。

在这 4 种重金属形态中,酸可溶解态重金属在环境中最为活跃,对环境的潜在危害最大。优势植物参与下的酸可溶解态 Cu、Pb、Zn 在各粒径废渣团聚体中的分配比例总体随粒径的增大而增大,且植物生长明显提高了酸可溶解态 Cu、Pb 比例在各粒径废渣中的差异,而酸可溶解态 Cd 的比例在粒径 2~5 mm 团聚体中总体高于其余粒径废渣,其在各粒径团聚体中差异较小。这 2 种

植物的参与降低了各粒径团聚体(除大叶醉鱼草 >5 mm 外)中酸可溶解态 Cu、Pb、Zn 的比例, 却对酸可溶解态 Cd 的比例略有提升效果。其中, 与非根际废渣相比,

酸可溶解态 Cu、Pb 的比例在根际环境中能得到降低(除大叶醉鱼草根际废渣粒径 >5 mm 外), 而酸可溶解态 Zn、Cd 在各粒径团聚体中的比例则总体得到提高。

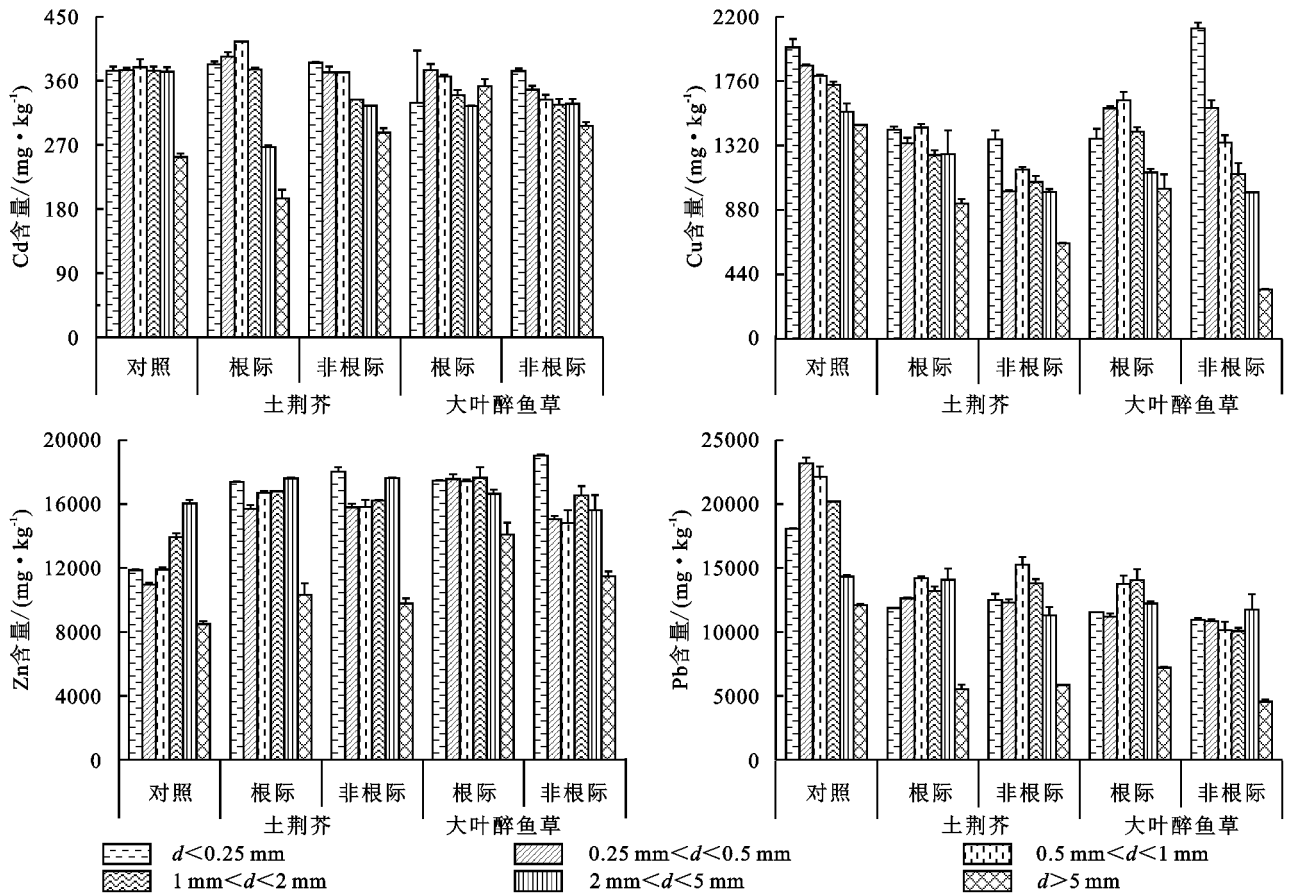


图 2 2 种优势植物参与对根际与非根际内不同粒径炼锌废渣中主要重金属全量分布特征的影响

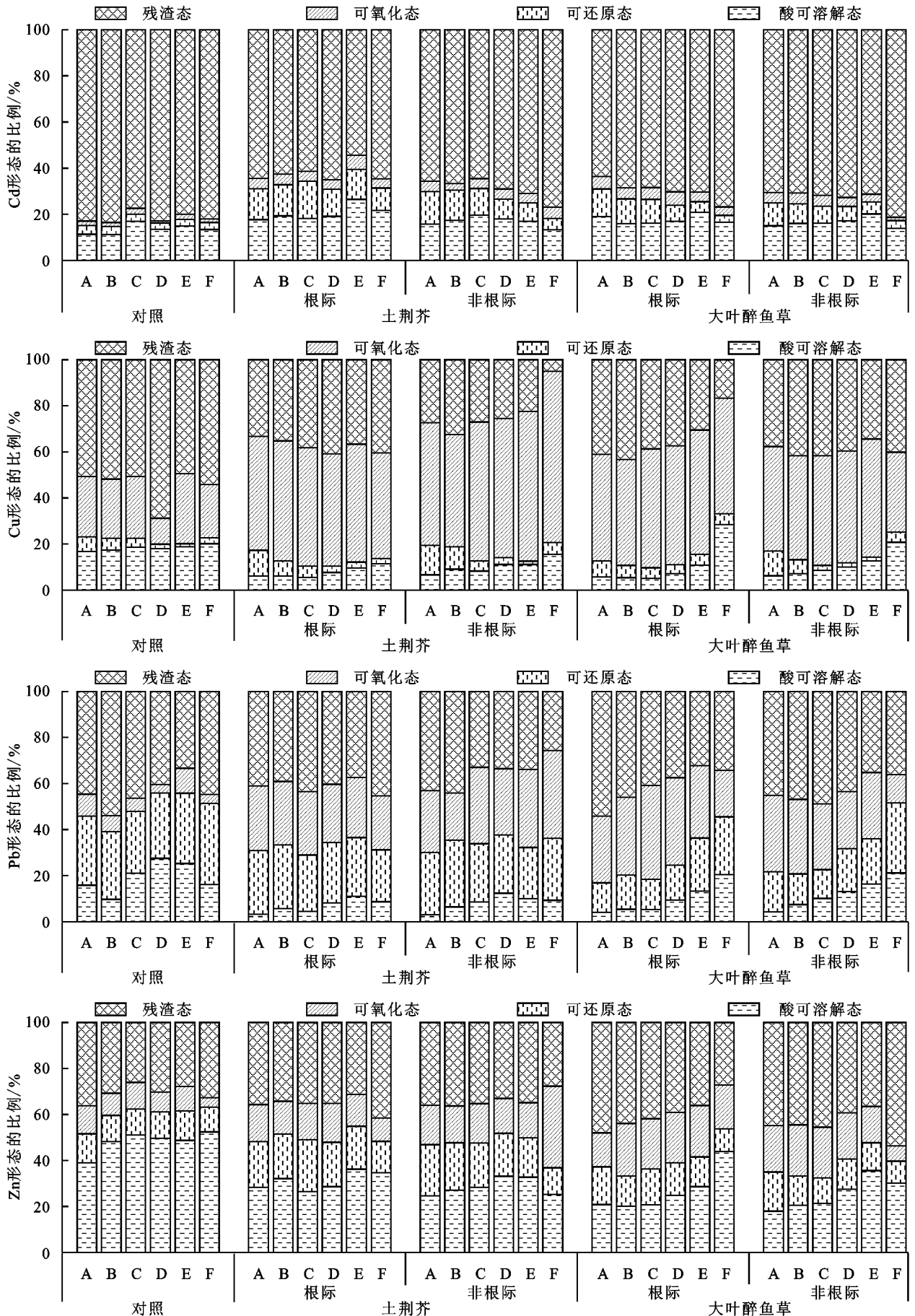
3 讨论

3.1 优势植物参与下根际与非根际废渣团聚体中养分差异的形成机制

主成分分析结果(图 4)表明, 土荆芥根际、非根际和大叶醉鱼草根际对废渣团聚体中的养分含量有较高的贡献率, 而大叶醉鱼草非根际对废渣养分的贡献率不高, 植物对废渣团聚体中养分的贡献率表现为土荆芥 $>$ 大叶醉鱼草。植物在生长—死亡的循环中不断以凋落物、根茬等形式进入土壤分解, 并通过腐殖化作用和土壤胶体的吸附作用使这些植物源有机质贡献于土壤有机质^[12]。土荆芥和大叶醉鱼草根际废渣中的氮素和磷素均显著高于非根际废渣 ($p < 0.05$), 尤其是有效氮、磷养分在根际废渣中得到明显活化, 说明土荆芥和大叶醉鱼草对氮素和磷素具有明显的根际富集作用, 这与邢容容等^[13]的研究结果一致。已有研究^[14]发现, 根际产物会通过降低根际 pH 来增加养分的溶解度和移动性, 进而促进植物对这些养分的吸收和利用。

由于不同粒径团聚体形成方式和胶结物质不同, 它们对有机碳、氮素和磷素的吸附形态以及稳定性存在差

异, 导致对养分固定及转化能力的不同^[15]。本研究中, 有机质、氮素、磷素主要在粒径 < 1 mm 的 3 种团聚体中含量分布较高, 且均在粒径 > 5 mm 中最低, 这与主成分分析中所发现的粒径 > 5 mm 团聚体对废渣养分含量的贡献率极低的结果一致。其中, 有机质、总氮、总磷主要在粒径 0.25~0.5, 0.5~1 mm 团聚体中最高, 有效氮和有效磷则主要在粒径 < 0.25 mm 中含量最高, 说明养分更容易在小粒径废渣中富集, 而在大粒径废渣中周转, 这与 Gelaw 等^[16]研究发现的土壤养分在大团聚体中周转迅速, 在微团聚体中长期贮存的结论一致。其可能是由于不同粒径废渣中的物理性质和微生物特性的差异, 造成不同粒径废渣中养分周转和养分固定效率不同^[17]。通过主成分分析(图 4)发现, 废渣各养分之间呈现较为密切的正相关关系, 且试验结果发现, 植物参与下的小粒径废渣中养分含量的提高较大粒径明显, 这与区晓琳等^[18]对植被恢复过程中的亚热带侵蚀红壤中的有机碳、全氮、全磷呈极显著正相关关系, 且粒径越小, 养分含量提高越明显的结果一致。这主要是与较小粒径团聚体比表面积大, 吸附有机质能力强, 不易被土壤微生物分解有关^[19]。



注:A表示 $d < 0.25$ mm,B表示 $0.25 < d < 0.5$ mm,C表示 $0.5 < d < 1$ mm,D表示 $1 < d < 2$ mm,E表示 $2 < d < 5$ mm,F表示 $d > 5$ mm。下同。

图 3 2 种优势植物参与对根际与非根际内不同粒径废渣团聚体中主要重金属赋存形态的影响

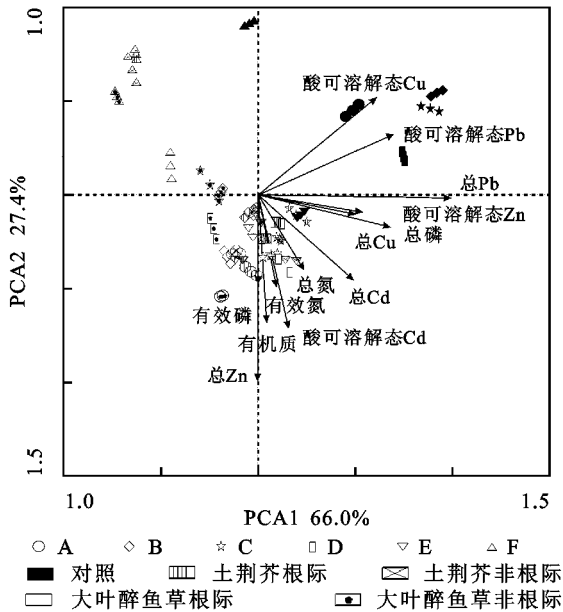


图 4 植物参与下不同粒径团聚体中养分和重金属的 PCA 分布

3.2 优势植物参与下根际与非根际废渣团聚体中重金属差异的形成机制

研究发现,土荆芥和大叶醉鱼草参与不同程度地降低了废渣中的 Cu、Pb 含量,相关研究^[20-21]表明,土荆芥和大叶醉鱼草对 Cu、Pb、Zn、Cd 具有富集能力,说明该区域中的土荆芥和大叶醉鱼草可能对 Pb、Cu 进行了富集,Cd 含量既有升高又有降低,说明 Cd 在各粒径废渣中易进行迁移并再分配。通过主成分分析(图 4)发现,植物根际、非根际与废渣中 Zn 含量具有较强的相关性,Zn 含量的提高可能是对废渣场地进行植生特性改良时所带来的。与非根际废渣相比,大部分粒径团聚体废渣中重金属(Cu、Pb、Zn、Cd)出现了不同程度的根际重金属富集现象,这与郁珊珊等^[22]的研究结果相似。由于自然状态下植物根际对土壤中养分和重金属需求利用较高,且根系分泌物中某些金属结合蛋白和特殊有机酸能螯合重金属^[23],导致了植物根际土壤养分和重金属含量在一定程度上要高于非根际。研究表明,Cu、Pb、Cd 在小粒径团聚体中的含量分布较大粒径团聚体高,罗有发^[24]和 Quenea 等^[25]研究也表明,重金属(Cu、Zn、Cd、Pb)的含量随着土壤颗粒尺寸的减少而增加,这与小颗粒废渣比表面积较大、有机质含量高、表面携带负电荷、且含有较多的黏土矿物(云母、伊利石、绿泥石)等因素,从而有较高的吸附性能,对重金属的亲合力强有关^[26-29]。黔西北土法炼锌废渣中含量较多的矿物为石英及硅酸盐、玻璃体和有机碳(烧失量较大),其次是氧化铁矿物和尖晶石、硅酸锌,而 Cu、Pb、Zn、Cd 等的阳离子半径小,很易以类质同象方式进入次生层状黏土矿物晶格中,却较难替代 K、Na、Ca 等大半径离子进入长石晶格以及紧密结构的石英晶格中。因此,随粒径增大,重金属含量

下降符合元素结晶化学和胶体化学行为,以及原生矿物和次生矿物化学成分差异^[30]。

重金属元素总量并不能提供土壤重金属的迁移与风险等信息,不同粒径的土壤颗粒组分重金属形态和分配比例不同,其迁移能力和生物有效性不同,产生的环境风险和效应也不同^[31]。土荆芥和大叶醉鱼草的生长降低了各粒径废渣中 Cu、Pb、Zn 的酸可溶解态的比例,却提高了酸可溶解态 Cd 的比例。Chaignon 等^[32]研究表明,植物可通过酸化根际土壤增加重金属的移动性,但土荆芥和大叶醉鱼草对 Cd 的吸收能力较差,从而导致 Cd 的酸可溶解态升高并在各粒径废渣中进行再分配。植物参与不同程度地提高了各粒径废渣中 Cu、Pb、Zn、Cd 的可氧化态比例,这种有机物及硫化物结合态重金属比例的提高可能是植物生长过程中有机质含量的提高所带来的。相关研究^[33]表明,有机质含量对重金属的形态转化有着重要的影响,土壤中有有机质可以通过吸附、螯合来固定重金属;此外,有机物自身分解时所产生的还原条件,也有利于重金属硫化物沉淀的生成^[34]。但值得注意的是,可氧化态 Pb 是引起儿童铅暴露和血铅污染的主要来源与因素^[35],应当密切注意。植物参与明显升高了可还原态 Cd 的占比,但对可还原态 Cu、Pb、Zn 影响不大,说明植物参与下的 Fe/Mn 氧化物等对 Cd 的结合强度大。除 Cd 外,Cu、Pb、Zn 的酸可溶解态比例主要在大粒径废渣中的较大,在小粒径废渣中较小,这很有可能是由于小粒径废渣中的有机质和磷素含量高,与重金属的结合强度较大,且磷酸根通过离子交换、表面吸附、共沉淀等方式使重金属的移动性得到减弱^[36]。由此可知,在土荆芥和大叶醉鱼草参与下的风化成土过程能降低铅锌冶炼废渣中的重金属的迁移转化能力,降低重金属对植物的毒害作用,但应注意酸可溶解态 Cd 在小粒径废渣中富集由于风力、雨水冲刷等因素进行迁移所带来的潜在生态风险。

4 结论

土法炼锌废渣堆场上优势本土植物(土荆芥和大叶醉鱼草)的自然生长可显著改善铅锌冶炼废渣中的养分状况,同时可有效减小废渣中重金属 Cu、Pb、Zn 对环境生态的潜在风险。

(1)植物养分主要在粒径 <0.25 、 $0.25\sim 0.5$ 、 $0.5\sim 1$ mm 等团聚体中富集,且自然着生的 2 种优势植物的根际与非根际不同粒径废渣中的养分含量得到明显提高,有助于炼锌废渣堆场生境的持续改善与生态修复效果的长效保障。

(2)重金属含量总体上呈现出在小粒径团聚体中富集而在大团聚体中亏损的状态,酸可溶解态 Cu、Pb、Zn 则在小粒径废渣中占比较低;植物修复不同程

度降低了铅锌冶炼废渣中 Cu、Pb、Cd 总量和 Cu、Pb、Zn 的酸可溶解态比例,对废渣中的重金属 Cu、Pb、Zn 具有较好的稳定效果,但对堆场废渣中 Cd 的原位固持作用不够明显。

参考文献:

- [1] Yang Y G, Li S, Bi X Y, et al. Lead, Zn, and Cd in slags, stream sediments, and soils in an abandoned Zn smelting region, southwest of China, and Pb and S isotopes as source tracers [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2010, 10(8):1527-1539.
- [2] Bi X X, Feng X B, Yang Y G, et al. Allocation and source attribution of lead and cadmium in maize (*Zea mays* L.) impacted by smelting emissions [J]. *Environmental Pollution*, 2009, 157(3):834-839.
- [3] Arai M, Tayasu I, Komatsuzaki M, et al. Changes in soil aggregate carbon dynamics under no-tillage with respect to earthworm biomass revealed by radiocarbon analysis [J]. *Soil and Tillage Research*, 2013, 126:42-49.
- [4] Kussainova M, Durmuş M, Erkoçak A, et al. Soil dehydrogenase activity of natural macro aggregates in a toposequence of forest soil [J]. *Eurasian Journal of Soil Science*, 2013, 2(1):69-75.
- [5] Das A, Patel G G. Dynamics of soil organic carbon, bulk density and water stable aggregates in relation to yield of rice-rice crop sequence as affected by exclusive inorganic and integrated nutrient management practices [J]. *Journal of Agricultural Physics*, 2012, 12(2):124-132.
- [6] 王润珑,徐应明,王农,等.天津污灌区菜地土壤团聚体中有机碳和重金属含量特征[J].*环境科学学报*, 2018, 38(11):4490-4496.
- [7] 徐磊,周俊,张文辉,等.植被恢复对重金属污染土壤有机质及团聚体特征的影响[J].*水土保持研究*, 2017, 24(6):194-199, 204.
- [8] Wang J, Zhang C B, Ke S S, et al. Different spontaneous plant communities in Sanmen Pb/Zn mine tailing and their effects on mine tailing physico-chemical properties [J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 62(4):779-786.
- [9] Ehrmann J, Ritz K. Plant: Soil interactions in temperate multi-cropping production systems [J]. *Plant and Soil*, 2014, 376(1/2):1-29.
- [10] 鲍士旦.土壤农化分析[M].3版.北京:中国农业出版社, 2007.
- [11] 陈璐.铅锌尾矿及其周边土壤重金属形态分布与浸出特征研究[D].乌鲁木齐:新疆大学, 2016.
- [12] Prescott C E. Litter decomposition: What controls it and how can we alter it to sequester more carbon in forest soils? [J]. *Biogeochemistry*, 2010, 101(1/3):133-149.
- [13] 邢容容,吴永贵,罗有发,等.先锋修复植物对土法炼锌废渣基质养分及微生物学特性的影响[J].*水土保持研究*, 2018, 25(5):103-111.
- [14] 史伟,杨群,蒋跃军,等.4种园林绿化植物根际对土壤养分的富集效应[J].*江苏农业科学*, 2018, 46(8):140-145.
- [15] Novara A, Gristina L, La Mantia T, et al. Carbon dynamics of soil organic matter in bulk soil and aggregate fraction during secondary succession in a Mediterranean environment [J]. *Geoderma*, 2013, 193:213-221.
- [16] Gelaw A M, Singh B R, Lal R. Organic carbon and nitrogen associated with soil aggregates and particle sizes under different land uses in Tigray, Northern Ethiopia [J]. *Land Degradation & Development*, 2015, 26(7):690-700.
- [17] 李秋嘉,薛志婧,周正朝.宁南山区植被恢复对土壤团聚体养分特征及微生物特性的影响[J].*应用生态学报*, 2019, 30(1):137-145.
- [18] 区晓琳,陈志彪,陈志强,等.亚热带侵蚀红壤区植被恢复过程中土壤团聚体化学计量特征[J].*土壤学报*, 2018, 55(5):1156-1167.
- [19] 郑子成,何淑勤,王永东,等.不同土地利用方式下土壤团聚体中养分的分布特征[J].*水土保持学报*, 2010, 24(3):170-174.
- [20] 邱静,吴永贵,罗有发,等.两种先锋植物对铅锌废渣生境改善及重金属迁移的影响[J].*农业环境科学学报*, 2019, 38(4):798-806.
- [21] 邢丹,李瑞,曹星星,等.土法炼锌渣场大叶醉鱼草对重金属的耐性特征[J].*山地农业生物学报*, 2010, 29(3):226-230.
- [22] 郁珊珊,王浩,王亚军.南京市不同园林植物根际土壤养分和重金属富集特征[J].*水土保持学报*, 2016, 30(3):120-127.
- [23] 黄国勇,胡红青,刘永红,等.根际与非根际土壤铜化学行为的研究进展[J].*中国农业科技导报*, 2014, 16(2):92-99.
- [24] 罗有发.植物修复对土法炼锌废渣中重金属的生物地球化学过程的影响[D].贵阳:贵州大学, 2018.
- [25] Quenea K, Lamy I, Winterton P, et al. Interactions between metals and soil organic matter in various particle size fractions of soil contaminated with waste water [J]. *Geoderma*, 2009, 149(3/4):217-223.
- [26] Acosta J A, Cano A F, Arocena J M, et al. Distribution of metals in soil particle size fractions and its implication to risk assessment of playgrounds in Murcia City (Spain) [J]. *Geoderma*, 2009, 149(1/2):101-109.
- [27] Qin F, Ji H, Li Q, et al. Evaluation of trace elements and identification of pollution sources in particle size fractions of soil from iron ore areas along the Chao River [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 138:33-49.

参考文献:

- [1] 赵彤, 闫浩, 蒋跃利, 等. 黄土丘陵区植被类型对土壤微生物量碳氮磷的影响[J]. 生态学报, 2013, 33(18): 5615-5622.
- [2] Devi N B, Yadava P S. Seasonal dynamics in soil microbial biomass C, N and P in a mixed-oak forest ecosystem of Manipur, North-east India [J]. Applied Soil Ecology, 2006, 31(3): 0-227.
- [3] 周正虎, 王传宽. 生态系统演替过程中土壤与微生物碳氮磷化学计量关系的变化[J]. 植物生态学报, 2016, 40(12): 1257-1266.
- [4] He Z L, Yang X E, Baligar V C, et al. Microbiological and biochemical indexing systems for assessing quality of acid soils [J]. Advances in Agronomy, 2003, 78(2): 89-138.
- [5] Sterner R W, Elser J J. Ecological stoichiometry: The biology of elements from molecules to the biosphere [M]. Princeton, NJ: Princeton University Press, 2003, 25(9): 1183-1183.
- [6] 曾全超, 李鑫, 董扬红, 等. 陕北黄土高原土壤性质及其生态化学计量的纬度变化特征[J]. 自然资源学报, 2015, 30(5): 870-879.
- [7] Michaels A F. Biogeochemistry: The ratios of life [J]. Science, 2003, 300(5621): 906-907.
- [8] Schlesinger W H. Biogeochemistry: An analysis of global change [J]. Quarterly Review of Biology, 1997, 54(4): 353-423.
- [9] 杨菁, 谢应忠, 吴旭东, 等. 不同种植年限人工苜蓿草地植物和土壤化学计量特征[J]. 草业学报, 2014, 23(2): 870-879.
- [10] 闫俊华, 刘兴诏, 褚国伟, 等. 南亚热带森林不同演替阶段植物与土壤中 N、P 的化学计量特征[J]. 植物生态学报, 2010, 34(1): 64-71.
- [11] 丁小慧, 罗淑政, 刘金巍, 等. 呼伦贝尔草地植物群落与土壤化学计量学特征沿经度梯度变化[J]. 生态学报, 2012, 32(11): 3467-3476.
- [12] 袁大刚, 张甘霖. 不同利用方式下南京城市土壤碳、氮、磷的化学计量学特征[J]. 中国土壤与肥料, 2013(3): 19-25.
- [13] 吴金水, 肖和艾, 陈桂秋, 等. 旱地土壤微生物磷测定方法研究[J]. 土壤学报, 2003, 40(1): 70-78.
- [14] Sabine G Å. N : P ratios in terrestrial plants: Variation and functional significance [J]. New Phytologist, 2004, 164(2): 243-266.
- [15] 胡良军, 邵明安, 杨文治. 黄土高原土壤水分的空间分异及其与林草布局的关系[J]. 草业学报, 2004, 13(6): 14-20.
- [16] 曾全超, 李鑫, 董扬红, 等. 黄土高原不同乔木林土壤微生物量碳氮和溶解性碳氮的特征[J]. 生态学报, 2015, 35(11): 3598-3605.
- [17] 李国辉, 陈庆芳, 黄懿梅, 等. 黄土高原典型植物根际对土壤微生物量碳、氮、磷和基础呼吸的影响[J]. 生态学报, 2010, 30(4): 976-983.
- [18] Liptzin C D. C : N : P Stoichiometry in soil: Is There a "redfield ratio" for the microbial biomass? [J]. Biogeochemistry, 2007, 85(3): 235-252.
- [19] 李婷, 邓强, 袁志友, 等. 黄土高原纬度梯度上的植物与土壤碳、氮、磷化学计量学特征[J]. 环境科学, 2015, 36(8): 2988-2996.
- [20] 王宝荣, 杨佳佳, 安韶山, 等. 黄土丘陵区植被与地形特征对土壤和土壤微生物生物量生态化学计量特征的影响[J]. 应用生态学报, 2018, 29(1): 247-259.
- [21] 李洪杰, 刘军伟, 杨林, 等. 海拔梯度模拟气候变暖对高山森林土壤微生物生物量碳氮磷的影响[J]. 应用与环境生物学报, 2016, 22(4): 599-605.
- [22] 吴建平, 韩新辉, 许亚东, 等. 黄土丘陵区不同植被类型下土壤与微生物 C、N、P 化学计量特征研究[J]. 草地学报, 2016, 24(4): 783-792.
- [23] 李丹维, 王紫泉, 田海霞, 等. 长白山不同海拔土壤碳、氮、磷含量及生态化学计量特征[J]. 土壤学报, 2017, 54(1): 160-170.
- [24] and bioavailability are controlled by rhizosphere pH in rape grown in an acidic Cu-contaminated soil [J]. Environmental Pollution, 2009, 157(12): 3363-3369.
- [33] 高文文, 刘景双, 王洋. 有机质对冻融黑土重金属 Zn 赋存形态的影响[J]. 中国生态农业学报, 2010, 18(1): 147-151.
- [34] 赵一鸣, 董颖博, 林海, 等. 土壤理化性质对重金属形态的影响[J]. 农业工程, 2018, 8(12): 38-43.
- [35] 郑顺安, 陈春, 郑向群, 等. 污染土壤不同粒级团聚体中铅的富集特征及其与叶类蔬菜铅吸收之间的相关性[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 556-564.
- [36] 李益斌. 解磷菌改良典型重金属污染土壤的应用研究[D]. 北京: 北京有色金属研究总院, 2018.

(上接第 314 页)

- [28] 张良运, 李恋卿, 潘根兴, 等. 重金属污染可能改变稻田土壤团聚体组成及其重金属分配[J]. 应用生态学报, 2009, 20(11): 2806-2812.
- [29] 陈岩, 朱先芳, 季宏兵, 等. 北京市得田沟和崎峰茶金矿周边土壤中重金属的粒径分布特征[J]. 环境科学学报, 2014, 34(1): 219-228.
- [30] 邓秋凤, 胡慧萍, 李珊珊, 等. 贵州土法炼锌废渣的矿物学特征及综合利用[J]. 矿产综合利用, 2013(5): 55-59.
- [31] 吴婷, 李小平, 蔡月, 等. 铅污染不同粒径土壤的重金属地球化学行为与风险[J]. 中国环境科学, 2017, 37(11): 4212-4221.
- [32] Chaignon V, Quesnoit M, Hinsinger P. Copper availability