

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020042107

程俊伟, 蔡深文, 黄明琴. 黔北典型钼矿尾库区优势植物重金属富集特征[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2419-2429.

CHENG Junwei, CAI Shenwen, HUANG Mingqin. Heavy metal enrichment in dominant plant species growing in the molybdenum mining tailings area in north Guizhou Province[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2419-2429.

黔北典型钼矿尾库区优势植物重金属富集特征^{*}

程俊伟 蔡深文 ** 黄明琴

(遵义师范学院资源与环境学院, 遵义, 563006)

摘要 为筛选出适应钼矿区生态修复的先锋植物, 测定了黔北毛石镇钼矿区土壤及14种优势植物地上部和根部中Mo、Pb、Cd、Cu、Cr、Mn和Zn含量, 并对比分析了优势植物对重金属元素的吸收、富集和转移特征。结果表明, 钼矿区周边土壤Mo、Cu、Cd、Zn存在严重污染, 单因子污染指数分别为26.71、12.90、2.36和2.87, 内梅罗综合污染指数达19.48, 远超重度污染水平限值, 表现为Mo-Cu-Cd-Zn的复合污染; 14种优势植物对Cd的生物富集系数均大于1, 含量均超出植物正常范围; 野艾蒿(*Artemisia lavandulaefolia*)、一年蓬(*Erigeron annuus*)和倒提壶(*Cynoglossum amabile*)对Cu、Cr、Zn的富集含量最高, Mn在酸模叶蓼(*Polygonum lapathifolium*)地上部的富集系数值大于1, 小蓬草(*Conyza Canadensis*)和土荆芥(*Chenopodium ambrosioides*)根部中Mo的富集含量接近超富集临界值, 蛇葡萄(*Ampelopsis glandulosa*)、野艾蒿(*A. lavandulaefolia*)、毛连菜(*Picris hieracioides*)和倒提壶(*C. amabile*)对Mo、Pb、Cd、Cu和Mn的生物转移系数均大于1, 体现出在钼矿区潜在的修复应用价值。

关键词 钼矿区, 重金属, 污染评价, 富集特征, 植物修复。

Heavy metal enrichment in dominant plant species growing in the molybdenum mining tailings area in north Guizhou Province

CHENG Junwei CAI Shenwen ** HUANG Mingqin

(College of Resources and Environment, Zunyi Normal University, Zunyi, 563006, China)

Abstract In order to select the pioneer plants for ecosystem restoration in the molybdenum mining area, concentrations of Mo, Pb, Cd, Cu, Cr, Mn, and Zn in soils and the aboveground parts and root of 14 dominant plant species from the Maoshi molybdenum mining area in north Guizhou were measured, and the bioaccumulation and translocation of heavy metals by different plants were compared and analyzed. The results showed that Mo, Cu, Cd and Zn in soils were extremely contaminated, with the single pollution index of 26.71, 12.90, 2.36, and 2.87, respectively, and the Nemerow index of 19.48, indicating a heavily contaminated status with a compound pollution of Mo-Cu-Cd-Zn. The bioconcentration factors (BCF) of Cd in 14 dominant plant species were all exceed 1 and the Cd concentrations in these plants were beyond the normal range. Concentrations of Cu, Cr

2020年4月21日收稿(Received: April 21, 2020).

* 贵州省教育厅青年科技人才成长项目(黔教合KY字[2019]116, 黔教合KY字[2019]110)和贵州省黔北土壤资源与环境特色重点实验室开放基金(黔教合KY字[2017]010号, KLSREQ2018005)资助。

Supported by The Scientific Research Foundation of Education Department of Guizhou Province, China (Qian Jiao He KY [2019], 116, 110) and the Key Laboratory of Soil Resources and Environment in Qianbei of Guizhou Province (Qian Jiao He KY [2017] 010, KLSREQ2018005).

** 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 0851-28950875, E-mail: caishenwen@163.com

and Zn were highest in *Artemisia lavandulaefolia*, *Erigeron annuus* and *Cynoglossum amabile*. The bioconcentration coefficient of Mn in the aboveground part of *Polygonum lapathifolium* was larger than 1. Concentration of Mo in roots of *Conyza Canadensis* and *Chenopodium ambrosioides* were close to the critical value of hyperaccumulation. The biological transfer factors (BTF) of Mo, Pb, Cd, Cu and Mn for *Ampelopsis glandulosa*, *A. lavandulaefolia*, *Picris hieracioides* and *C. amabile* were all beyond 1, suggesting their potential application value in the ecosystem restoration of the molybdenum mining area.

Keywords molybdenum mining area, heavy metal, pollution assessment, enrichment characteristics, phytoremediation.

贵州省的生态资源与矿产资源蕴藏丰富,尤以中北部成为稀有金属钼镍矿的主要分布区域^[1],储量巨大,如遵义毛石即是典型的钼镍硫化物金属矿层,以王见山脉为主线形成钼矿的富集开采区。由于钼不是普遍性的土壤污染物^[2-3],国内外关于钼在土壤和植物中形态累积及毒性研究较少,但钼矿与多种重金属具有伴生性,易形成更为严重的重金属综合性污染。经实地勘查、走访显示,该区域多数钼矿洞虽已处于禁采状态,但矿区未经修复,大面积矿层露天裸露,且尾渣堆无序堆积,部分垮塌,对周边土壤、水域、植被造成巨大的环境污染风险^[4-6]。可见,钼矿尾库重金属污染已成为当地水土安全与生态保持的主要隐患,如何修复钼矿尾库区土壤与周边环境重金属污染是目前亟待解决的环境问题。

植物修复作为一种绿色原位土壤修复技术,其成本低、无二次污染,兼顾美观与实用意义,成为矿区重金属污染土壤修复普遍采用的技术之一^[7-9]。超富集植物概念^[10]的引入使国内外学者致力于寻找适用污染修复的各类先锋植物,目前,以筛选环境友好型、耐性高、富集量大以及易于大面积推广的特征植物作为研究热点^[11]。Kobra 等^[12]以某铅锌矿区 40 种本土优势植物作为重金属富集研究对象,结果发现芹叶牻牛儿苗 (*Erodium cicutarium*) 和欧薄荷 (*Mentha longifolia*) 对 Pb 和 Zn 具有稳定富集特征、绒藜 (*Londesia eriantha*)、扁柄草 (*Lallemandia royleana*) 和旱雀麦 (*Bromus tectorum*) 对伴生金属 Ag 具有高浓度富集量,均可作为重金属超富集稳定化提取物种; Sasmaz 等^[13]研究了 Keban 锌矿区优势植物对 Sr 的累积和迁移特征,结果显示大戟 (*Euphorbia macroclada*)、毛蕊花 (*Verbascum cheiranthifolium*) 和黄芪 (*Astragalus gummifer*) 的芽和根中锶的富集因子均超过或接近 1,可以成为 Sr 的高效生物蓄积植被用于污染土壤修复;刘胜洪等^[14]对广东下车镇某稀土矿区土壤及优势植物重金属富集特征进行了分析,认为马唐草 (*Digitaria sanguinalis*) 和望江南 (*Cassia occidentalis*) 对 Mn 和 Zn 的生物富集和转移系数均大于 1,是 Mn 和 Zn 的超富集植物;叶文玲等^[15]研究了安徽铜陵石灰窑和相思谷尾矿区土壤及 14 种优势植物的重金属转移和富集特征,结果表明续断菊 (*Sonchus asper*) 对 Cd 的转移和富集能力突出,在 Cu、Zn、Cd 含量比较高的尾矿区,可以选用苏槐蓝 (*Indigofera carlesii* Craib)、续断菊 (*Sonchus asper*)、苦荬菜 (*Ixeris chinensis*) 和巢菜 (*Vicia sepium* L.) 等 4 种乡土优势植物作为耐性植物联合种植。综上可见,目前对稀有难熔金属(如钼、钛、钒和铌等)矿区先锋植物的特征研究甚少,筛选该类矿区优势本土先锋植物对尾矿区重金属污染修复具有重要意义。

因此,本研究以黔北毛石镇钼矿区土壤和主要优势植物作为研究对象,分析评价该地区土壤重金属污染状况,考察植物对重金属的富集能力和耐性,旨在筛选出适应性、推广性强,并对多种重金属伴生复合型污染土壤有较高耐性和修复能力的优势先锋植物,以期为该地区生态修复提供科学依据。

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 研究区概况

研究区位于黔北遵义市西北部毛石镇钼矿区,地处东经 106.7610°、北纬 27.8099°,整个矿区为王见山脉连体矿场区,现有大型矿洞采场 6 个,地层为钼镍硫化物金属层,属于黔北钼矿典型集中群区。

该区域属于中亚热带高原湿润季风区,海拔 1246 m,四季分明,年平均光照 3.253—3.718 MJ·m⁻²,降水量 1000—1300 mm,气温 12.6—13.1 °C。区域土壤以黄壤土为主,次有石灰土夹杂,植被多以草本

和低丛灌木为主。采场产生大面积的裸露废弃地，并伴有选矿渣堆边坡堆砌滑失，严重破坏该区生态环境。

1.2 样品采集

于2019年5月，对研究区内植被群落和土壤状况进行了现场调查和样品采集，根据优势度筛查，选取长势旺盛、分布较多的14种植物作为研究对象，分属9科13属，如表1所示，分别取其根、茎、叶部位，每种植被样随机采集3株，并进行标记；同时，利用梅花形布点法，采集0—20 cm深度的尾矿区土壤样品，混合土样，用四分法取1—2 kg样品装入塑封袋中。

表1 研究区优势植物种类

Table 1 Dominant plant species in the study area

科Family	属Genus	种Species
菊科	白酒草属	小蓬草(<i>Conyza canadensis</i>)
		香丝草(<i>Conyza bonariensis</i>)
	蒿属	野艾蒿(<i>Artemisia lavandulaefolia</i>)
	毛连菜属	毛连菜(<i>Picris hieracioides</i>)
	飞蓬属	一年蓬(<i>Erigeron annuus</i>)
	禾本科	牛筋草(<i>Eleusine indica</i>)
禾本科	稻属	芒草(<i>Misanthus sinensis</i>)
	芒属	毛蕨(<i>Cyclosorus interruptus</i>)
金星蕨科	毛蕨属	酸模叶蓼(<i>Polygonum lapathifolium</i>)
蓼科	蓼属	蛇葡萄(<i>Ampelopsis glandulosa</i>)
葡萄科	葡萄属	姬蕨(<i>Hypolepis punctata</i>)
商陆科	商陆属	商陆(<i>Phytolacca acinosa</i>)
紫草科	琉璃草属	倒提壶(<i>Cynoglossum amabile</i>)
藜科	藜属	土荆芥(<i>Chenopodium ambrosioides</i>)

1.3 样品处理与测定

土壤样品采集后去除枯枝落叶、根、虫体和砾石等杂质，室内自然阴干，研磨，过200目筛。植物根、茎、叶分别用去离子水冲洗3—4次，105℃杀青30 min后，置于65℃烘至恒重，破碎至粉状。采用过氧化氢-硝酸-氢氟酸消解法对样品进行消解，金属Mo采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定(Thermo ICAP6300-duo, USA)，Pb、Cd、Cu、Cr、Mn和Zn采用原子吸收分光光度法测定(岛津AA-6880)，同时设置空白和质控样参比，各样平行重复3次。

1.4 数据处理与分析

1.4.1 土壤重金属评价方法

土壤重金属污染评价采用单因子污染指数法和内梅罗综合污染指数法^[16]，计算公式及评价标准如下：

单因子指数法： $P_i = \frac{X_i}{S_i}$ ，其中 P_i 表示*i*污染物单项污染指数； X_i 表示*i*污染物的实测值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)； S_i 表示*i*污染物的标准背景值，本文采用贵州土壤背景值^[17]。分级标准： $P_i \leq 1$ 无污染； $1 < P_i \leq 2$ 为轻微污染； $2 < P_i \leq 3$ 为轻度污染； $3 < P_i \leq 5$ 为中度污染； $P_i > 5$ 为重度污染。

内梅罗综合污染指数法： $P_{\text{综}} = \sqrt{\frac{P_{j\text{Max}}^2 + P_{j\text{Ave}}^2}{2}}$ ，其中 $P_{\text{综}}$ 为监测点内梅罗综合污染指数； $P_{j\text{Max}}$ 表示*j*监测点所有污染物单项污染指数中最大值； $P_{j\text{Ave}}$ 表示*j*监测点所有污染物单项污染指数平均值。分级标准： $P_{\text{综}} \leq 0.7$ 为安全； $0.7 < P_{\text{综}} \leq 1.0$ 为警戒级； $1.0 < P_{\text{综}} \leq 2.0$ 为轻度污染； $2.0 < P_{\text{综}} \leq 3.0$ 为中度污染； $P_{\text{综}} > 3.0$ 为重度污染。

1.4.2 植物重金属累积能力

植物重金属累积能力采用生物富集系数(BCF)^[18]和生物转移系数(BTF)^[19]进行评价，其分别反映植物从土壤中吸收重金属的能力和植物吸收重金属后从根部转移到地上部的能力，计算公式如下：

$$\text{BCF} = C_{\text{plant}}/C_{\text{soil}},$$

其中 C_{plant} 表示植物体内的重金属含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_{soil} 表示根际土壤中重金属含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

$$\text{BTF} = C_{\text{above}}/C_{\text{root}},$$

其中 C_{above} 表示植物地上部的重金属含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$); C_{root} 表示植物根部的重金属含量 ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$).

2 结果与讨论(Results and discussion)

2.1 土壤重金属污染状况

钼矿区土壤重金属的污染状况如表2所示, 各重金属含量分别为: Mo 23.35—206.2 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb 14.54—59.81 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cd 0.03—7.27 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cu 333.70—483.86 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cr 15.00—79.05 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Mn 97.48—1509.38 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn 97.15—716.30 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 含量均值顺序为: Mn>Cu>Zn>Mo>Cr>Pb>Cd. 以贵州省土壤背景值作为评价标准, 7种重金属单因子污染指数分别为 26.71、0.95、2.36、12.90、0.50、0.76 和 2.87, 表现出 Mo>Cu>Zn>Cd>Pb>Mn>Cr 的趋势, Mo、Cu、Cd、Zn 污染最为严重. 其中, Mo 和 Cu 的单因子指数均大于 5, 达重度污染水平; Cd 和 Zn 的单因子污染指数大于 2, 为轻度污染水平; Pb、Cr 和 Mn 的单因子污染指数小于 1, 表现为未污染水平. 研究区内梅罗污染指数达 19.48, 远超过重度污染水平限值, 表现为 Mo-Cu-Cd-Zn 的复合污染. 马先杰等^[20]研究了贵州水城典型铅锌矿区土壤重金属富集特征, 结果表明在铅锌矿区土壤中 Pb、Zn、Cd 和 Cu 分别超过贵州土壤背景值的 34.0、23.9、10.0、3.4 倍, 内梅罗综合污染指数高达 27.46, 也表现为 Pb-Zn-Cd-Cu 的伴生复合重度污染. 张迪等^[21]对贵州松林 Ni-Mo 矿区土壤进行了监测分析, 矿区旱地、植被和作物土壤中 Mo 的含量为 11.83—64.66 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 远低于本研究区土壤 Mo 含量, 但仍属 Mo 重度污染水平, Mo 造成的健康风险值高达 3.62, 存在较大健康隐患.

表 2 样地土壤重金属含量及污染指数

Table 2 Concentration of heavy metals in soils and the pollution index

项目 Items	Mo	Pb	Cd	Cu	Cr	Mn	Zn
含量范围/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	23.35—206.2	14.54—59.81	0.03—7.27	333.70—483.86	15.00—79.05	97.48—1509.38	97.15—716.30
平均/($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	64.11	33.39	1.56	412.76	47.55	604.44	285.17
贵州土壤背景/ ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)	2.4	35.2	0.66	32.0	95.9	794	99.5
平均超标倍数	25.71	NE	1.36	11.90	NE	NE	1.87
单因子污染指数	26.71	0.95	2.36	12.90	0.50	0.76	2.87
内梅罗综合污染指数						19.48	

注: 平均超标倍数=(平均值-评价标准值)/评价标准值; NE 表示未超标.

Note: Average over-standard multiple = (average value - standard value)/standard value; NE means not exceeding the standard.

2.2 优势植物重金属富集能力

2.2.1 优势植物体内重金属含量

植物对重金属的吸收能力因植物部位和重金属类型的不同而存在较大差异, 含量分布如图1所示. 14种优势植物地上部分各重金属的含量范围分别为: Mo 4.02—20.63 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb 2.53—23.48 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cd 4.57—18.02 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cu 6.28—56.49 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cr 0.85—11.31 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Mn 25.03—816.25 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn 34.88—145.13 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 根部各重金属的含量范围分别为: Mo 1.35—40.58 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb 3.25—26.87 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cd 2.53—17.17 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cu 3.38—78.80 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cr 1.40—13.90 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Mn 14.07—98.40 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn 21.38—133.08 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. 综合来看, 蛇葡萄、香丝草和野艾蒿对 7 种重金属的富集主要为地上部>根部, 牛筋草对重金属的富集均为根部>地上部, 且富集优势明显. Cd、Mn 和 Zn 在优势植物地上部的富集量高于根部, Cr 主要富集于优势植物根部, Mo 和 Pb 在菊科植物中地上部富集量高于根部, 其余植被主要存在于根部. 这与李俊凯等^[22]所采集研究植被中重金属 Cd、Cu、

Mn、Zn 含量均为根部富集量大于地上部的分布特征有所差异。植物体内 7 种重金属含量高低顺序为: Mn>Cu>Zn>Mo>Pb>Cd>Cr, 与土壤中含量测定结果基本一致。

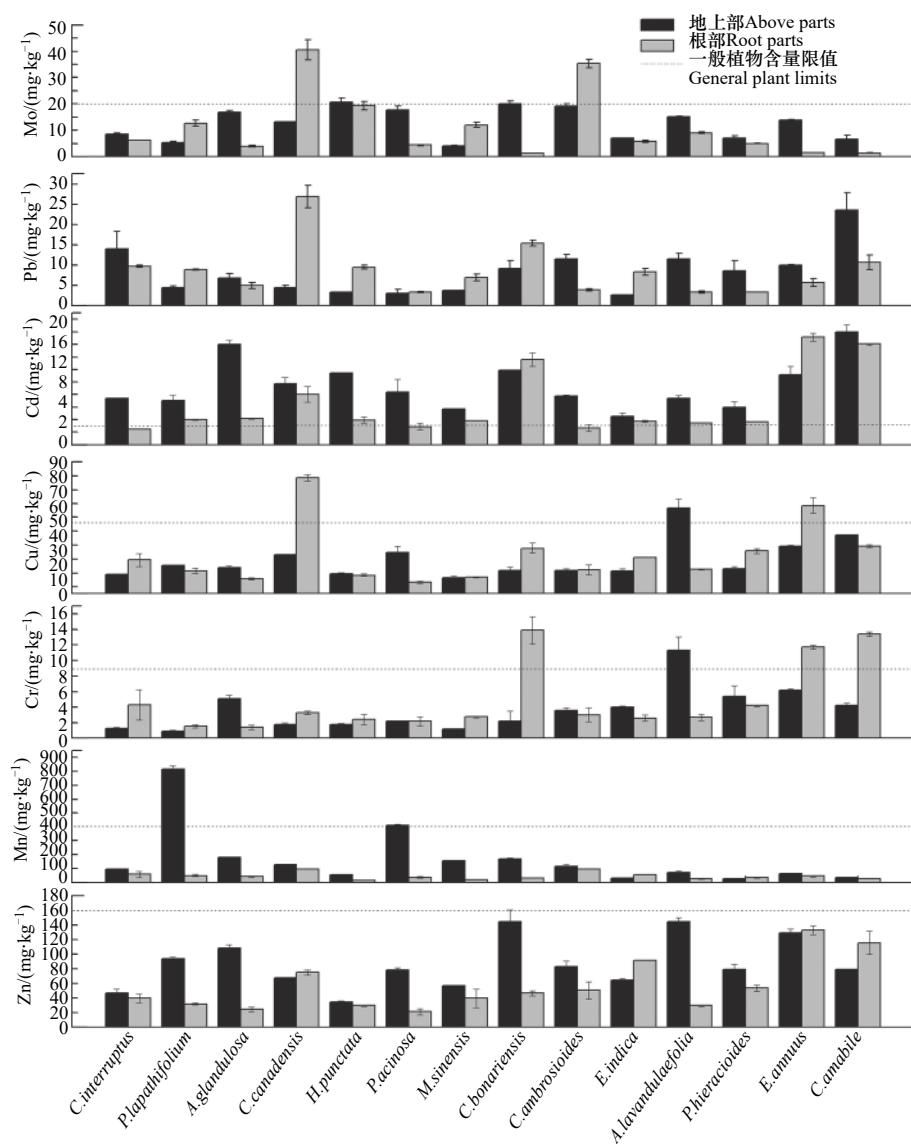


图 1 优势植物体内重金属含量

Fig.1 Concentration of heavy metals in the dominant plant species

何东等^[23]和 Baker 等^[24]通过研究植物、地质、生态、重金属与环境毒理耐性之间的关系,提出了重金属 Pb、Cd、Cu、Cr、Mn 和 Zn 在一般植物体内的含量范围,并界定了超富集植物临界值分别为 1000、100、1000、1000、10000、10000 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。方维萱等^[25]总结以往硒、钼、钒富集植物及生态环境地球化学研究成果,提出了金属 Mo 在正常、耐性、富集和超富集植物体内的含量范围和临界值,Mo 的超富集临界值为 50 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,以此作为比较标准可以发现,研究区内 14 种优势植物对不同重金属的富集效应特点不同。Cd 具有生物毒性,本研究中 14 种优势植物对 Cd 的富集量均超出正常范围,超标倍数为 3.18—11.35 倍,未达到超富集植物临界值,且除一年蓬外,其余 13 种植物的富集部位主要为地上部,表现出较强 Cd 富集性和耐性。野艾蒿、一年蓬和倒提壶对 Cu、Cr、Zn 的富集含量均较高,富集超标倍数分别为:1.09—1.67 倍、1.64—2.13 倍和 1.22—2.09 倍,表明此 3 种优势植物具备修复复合污染土壤的潜在价值。徐华伟等^[26]研究了铅锌矿区野艾蒿对 Cu、Zn 和 Pb 的富集吸附特征,也验证了野艾蒿在复合污染条件下不存在滋留效应,能够吸收富集多种重金属并且具有重金属耐性。张龙等^[27]同

样研究了云南兰坪铅锌矿区中毛连菜和倒提壶对 Pb、Zn、Cd 和 Cu 的富集情况, 其中受研究区土壤中富 Cd 低 Cu 含量的影响, 倒提壶对 Cu 的富集量明显偏低, 毛连菜对 Cd 的地上部和根部富集量分别达 $85.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $57.22 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 远高于本研究中毛连菜种株含量, 但富集系数和主要富集部位与本研究结果较为一致。Mn 作为研究区背景土中的高含量金属, 主要富集于酸模叶蓼和商陆中, 超标倍数分别为 2.16 倍和 1.12 倍, 且主要存在于地上部位, 具备富集植物潜在应用价值。杨贤均等^[28] 和罗为桂等^[29] 分别研究了酸模叶蓼和商陆对高浓度锰的耐性和吸收机制特征, 表明二者均可在高浓度锰环境中完成整个生命周期, 具有稳定修复锰污染功能。Pb 的生物有效性较低, 且研究区土壤背景中 Pb 的含量较低, 均未超过植物正常含量范围。Mo 作为植物必需的营养元素, 在不同优势植物中含量差异显著, 其中, 以小蓬草和土荆芥对 Mo 的富集能力最为突出, 根部富集含量接近超富集植物临界值, 具有富集植物研究价值。

2.2.2 优势植物对重金属的富集与转移特征

图 2 反映了优势植物对不同重金属的 BCF 值差异, 体现了植物对重金属吸收能力的大小。由图 2 可知, 14 种优势植物地上部位对重金属的整体吸收表现为: Cd>Zn>Mn>Mo>Pb>Cr>Cu, 根部对重金属的整体吸收表现为: Cd>Pb>Mo>Zn>Mn>Cr>Cu。所有优势植物地上部和根部对 Cd 的 BCF 值均大于 1, 表明这些植物在复合污染土壤体系中对 Cd 的富集能力较为突出, 其中, 小蓬草、香丝草、一年蓬和倒提壶等 4 种植物地上部和根部的 BCF 分别达 6.26—5.15、7.61—8.72、7.18—11.01 和 11.55—10.27, 尤其表现出极强的 Cd 吸收效果。王学锋等^[30] 和甘龙等^[31] 对小蓬草和倒提壶在 Cd 胁迫下的污染累积研究结果显示, 二者具有较强的 Cd 富集、转移和光合适应能力, 具有土壤 Cd 污染修复应用潜质。酸模叶蓼对 Mn 有较强的富集能力, 其地上部对 Mn 的 BCF 值达 1.35。优势植物对 Mo、Pb、Zn、Cr 和 Cu 的 BCF 均小于 1, 表明优势植物对以上 5 类重金属的富集能力相对较弱。

图 3 反映了优势植物对不同重金属的生物转移系数(BTF)值差异, 体现了植物体内对重金属转运能力的大小。由图 3 可知, 14 种优势植物对重金属的转运能力表现为: Mo>Mn>Cd>Zn>Cr>Pb>Cu。毛蕨、蛇葡萄、姬蕨、商陆、香丝草、牛筋草、野艾蒿、毛连菜、一年蓬和倒提壶对 Mo 的 BTF 均大于 1, 体现出较强的 Mo 转运能力。除香丝草和一年蓬外, 其余 12 种优势植物对 Cd 的 BTF 均大于 1, 结合其 BCF 也大于 1, 表明 12 种优势植物对 Cd 兼具迁移能力和富集能力, 具备超富集植物的特征性, 有潜在研究价值。土荆芥、野艾蒿和毛连菜对 Pb 的转运能力较高, BTF 分别达 2.98、3.49 和 2.65; 酸模叶蓼和商陆对 Mn 的 BTF 最高, 分别达 16.50 和 11.35, 表明二者对 Mn 的转运能力极强, 从而能将根部 Mn 大量转移至地上部, 形成重金属的吸收和累积; 蛇葡萄、商陆和野艾蒿对 Cu、Cr、Zn 的 BTF 均大于 1, 但 BCF 值均小于 1, 说明 3 种优势植物对 Cu、Cr 和 Zn 虽然有由根部向地上转运的趋势和能力, 但对重金属的吸收还取决于重金属元素价态、离子浓度和溶解度等综合因素影响^[32—34]。蛇葡萄、野艾蒿、毛连菜和倒提壶对 Mo、Pb、Cd、Cu 和 Mn 的 BTF 均大于 1, 表明在以 Mo、Pb、Cd、Cu 和 Mn 为复合污染元素的钼矿区, 此 4 种优势植物联种可能是研究耐性机制和修复的优佳选择。

2.3 优势植物重金属与土壤相关性

14 种优势植物地上部、根部和矿区土壤重金属含量的相关性分析结果如图 4 所示, 结果表明, 矿区土壤中 Mo、Cd、Cr、Mn、Zn 含量与植物地上部分 Cu 含量呈显著正相关关系($P<0.05$)、与 Cr 含量呈极显著正相关关系($P<0.01$), 土壤中 Mo、Cd、Cu、Cr、Mn、Zn 含量与植物根部 Zn 含量呈显著正相关关系($P<0.05$), 说明钼矿区土壤中 Mo、Cd、Cr、Mn 和 Zn 元素的较高含量能促进此类优势植物对 Cu、Cr 和 Zn 的吸收; 植物地上部分 Pb 和根部 Cr 含量呈显著正相关关系($P<0.05$), 地上部分 Cd 和根部 Cd 呈显著正相关关系($P<0.05$), 既说明优势植物根部 Cr 的吸收促进地上部 Pb 的积累, 也表明钼矿区优势植物对 Cd 由根部向地上部的迁移方式为主动吸收过程, 与陈昌东等^[35] 对煤矿区植物被动吸收部分重金属的研究结果有所差异, 其原因可能在于不同尾矿砂区 N、P 等营养元素贫瘠度不同导致优势植被生长形态和吸收能力存在差异, 而植被对重金属的吸收富集又与营养元素吸收能力呈一定相关性所致。在植物根部重金属元素中, Mo 和 Mn 含量呈极显著正相关关系($P<0.01$), Zn、Cd 与 Cu、Cr 含量呈极显著正相关关系($P<0.01$), 说明 Mo 与 Mn、Zn 与 Cd、Cu 和 Cr 元素在钼矿区优势植物中存在协同促进关系, 暂未发现胁迫抑制现象产生。

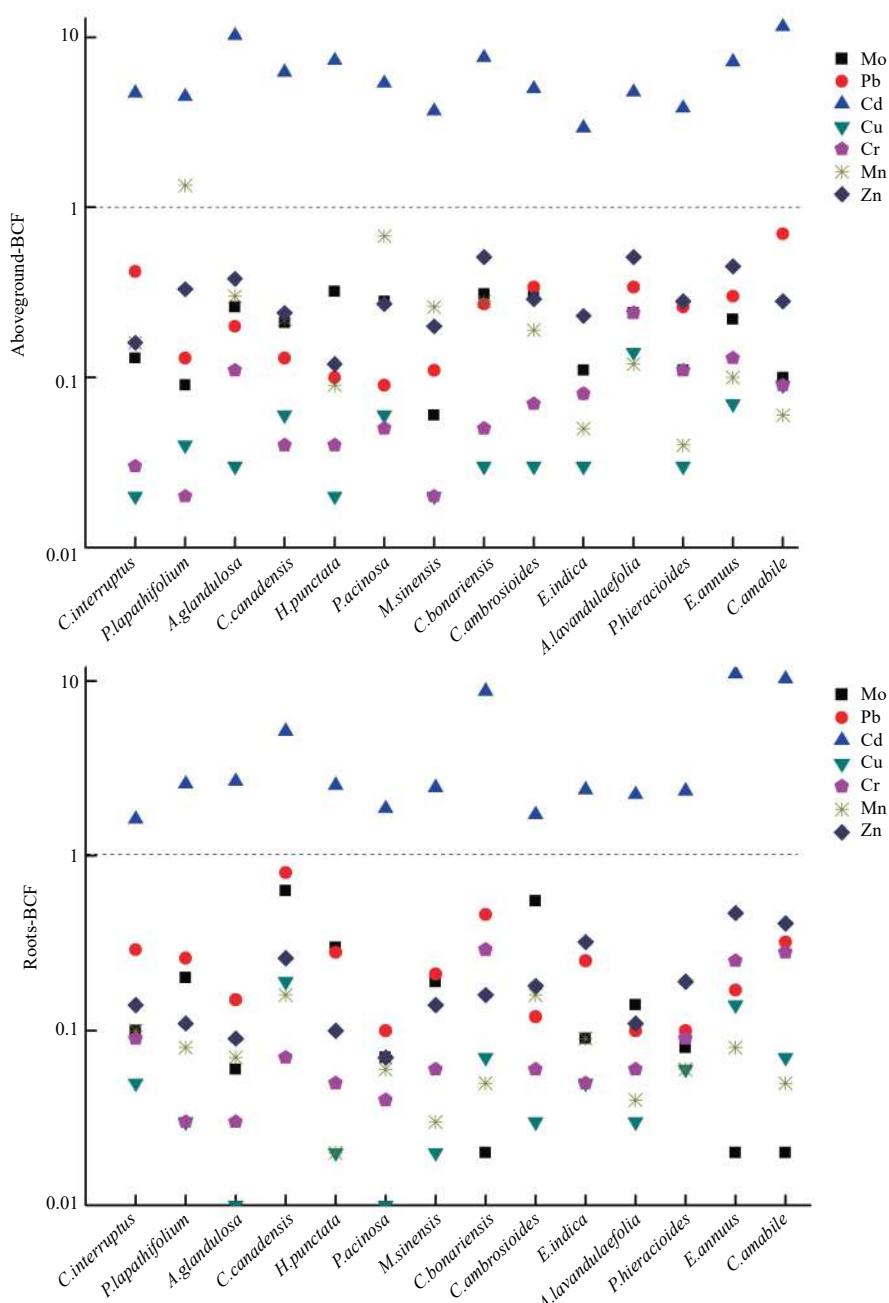


图2 优势植物不同部位对重金属的BCF

Fig.2 BCF of heavy metals in different parts of the dominant plant species

2.4 优势植物耐性分型

不同植物在重金属污染地区表现出较大的耐性差异。根据植物体内重金属含量特征和 BTF 值大小^[36],研究区所选优势植物可分为富集型和根部固积型两类(表3),无规避型植物。其中,富集型植物体现为对重金属由土壤至地上部的主动吸收性和累积性,便于收割和清除,在复合污染严重且土地使用价值较高的区域种植^[37],本研究中,蛇葡萄、野艾蒿和商陆对7种重金属的BTF均大于1,且体内含量均较高,属富集型植物;酸模叶蓼对Cd、Cu、Mn和Zn属富集型植物;毛蕨和姬蕨对Mo、Cd、Mn、Zn属富集型植物;土荆芥对除Mo以外的6种重金属均属富集型植物,黄小娟等^[38]对重庆溶溪锰矿区优势植被进行耐性分型也表明商陆、酸模叶蓼和土荆芥均属对Mn的富集型植物;毛连菜对Mo、Pb、Cd、Cr和Zn属富集型植物,同样在铅锌矿区优势植被体系中对Pb、Zn和Cd也具备富集型植物特征^[27];倒提壶对Mo、Pb、Cd、Cu和Mn属富集型植物,说明以上优势植物在钼矿复合污染区既对重金

属体现出综合耐性,又表现出较强的金属转移能力,具有修复筛选价值。根部固积型植物则通过自身机制阻止重金属向地上部迁移,减少毒性效应^[39],适宜在复合污染严重但土地利用价值不高的区域种植,如小蓬草和芒草对Mo、Pb和Cr的含量均较高,但BTF均小于1,属固积型植物;香丝草和牛筋草对Pb和Cu,一年蓬对Cd、Cu和Cr也属固积型植物,说明该类植物的应用价值体现于耐性机理研究,在区域复合污染土壤修复中可针对性的与富集型植物进行选择性套种。

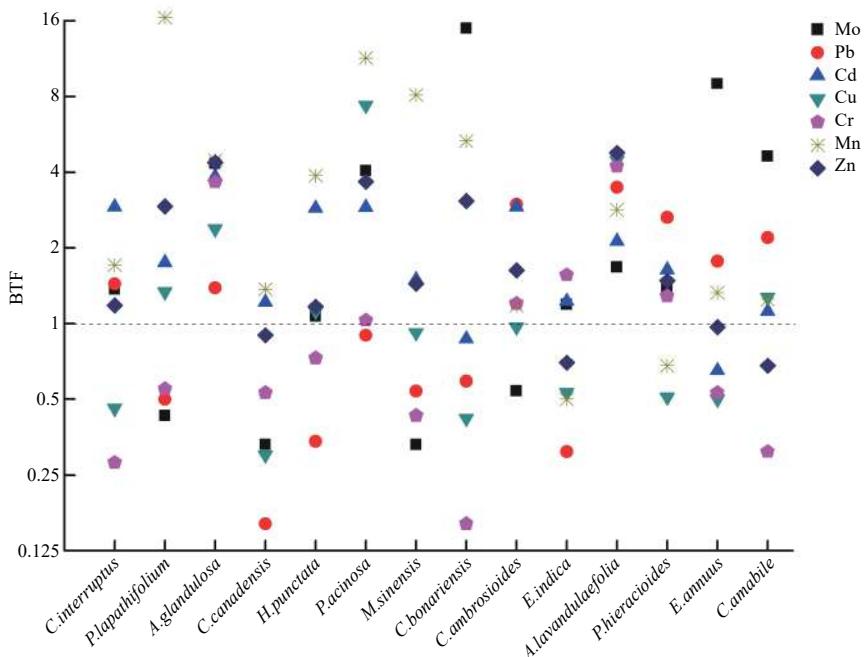


图3 优势植物对重金属的BTF

Fig.3 BTF of heavy metals for the dominant plant species

		矿区土壤 Mine soil							根部 Root parts						
		Mo	Pb	Cd	Cu	Cr	Mn	Zn	Mo	Pb	Cd	Cu	Cr	Mn	Zn
地上部	Mo	-0.377	-0.064	-0.354	-0.235	-0.276	-0.280	-0.342	0.219	0.012	0.046	0.083	0.056	0.072	-0.277
	Pb	0.348	0.454	0.379	0.454	0.438	0.436	0.392	-0.239	-0.059	0.497	0.120	0.622*	-0.025	0.422
	Cd	0.017	-0.092	0.004	-0.046	-0.032	-0.030	-0.003	-0.198	0.187	0.616*	0.146	0.532	-0.202	0.261
	Cu	0.556*	0.369	0.558*	0.511	0.534*	0.537*	0.557*	-0.135	-0.093	0.311	0.199	0.219	-0.159	0.237
	Cr	0.678**	0.610*	0.702**	0.719*	0.726**	0.726**	0.711**	-0.252	-0.432	0.106	0.02	0.080	-0.183	0.167
	Mn	-0.421	-0.444	-0.444	-0.486	-0.481	-0.480	-0.454	0.013	-0.022	-0.218	-0.264	-0.293	0.039	-0.405
	Zn	0.276	0.225	0.282	0.278	0.284	0.285	0.284	-0.336	-0.144	0.442	0.131	0.432	-0.109	0.102
	Mo	-0.497	0.033	-0.450	-0.238	-0.308	-0.316	-0.427	1	0.466	-0.286	0.309	-0.404	0.696**	-0.112
	Pb	-0.238	-0.404	-0.272	-0.366	-0.343	-0.340	-0.286	0.466	1	0.327	0.698**	0.222	0.375	0.221
	Cd	0.376	0.162	0.366	0.293	0.320	0.323	0.360	-0.286	0.327	1	0.596**	0.924**	-0.115	0.760**
根部	Cu	0.249	0.101	0.241	0.190	0.209	0.211	0.237	0.309	0.698**	0.596**	1	0.418	0.463	0.678**
	Cr	0.346	0.205	0.345	0.303	0.321	0.323	0.342	-0.404	0.222	0.924**	0.418	1	-0.185	0.642*
	Mn	-0.307	0.244	-0.245	-0.013	-0.086	-0.095	-0.221	0.696**	0.375	-0.115	0.463	-0.185	1	0.187
	Zn	0.612*	0.520	0.630*	0.631*	0.641*	0.642*	0.635*	-0.112	0.221	0.760**	0.678**	0.642*	0.187	1

图4 植物地上部、根部与土壤中重金属含量的相关系数

注: *在0.05水平上显著(双侧); **在0.01水平上显著(双侧)。

Fig.4 Correlation coefficients of heavy metal contents in different parts of plants and soils

Note: *: Significantly correlated at 0.05 level (bilateral); **: Significantly correlated at 0.01 level (bilateral).

表3 优势植物对不同重金属的耐性分类

Table 3 Classification of the tolerance of the dominant plant species for heavy metals

	Mo	Pb	Cd	Cu	Cr	Mn	Zn
毛蕨	F	F	F	T	T	F	F
酸模叶蓼	T	T	F	F	T	F	F
蛇葡萄	F	F	F	F	F	F	F
小蓬草	T	T	F	T	T	F	F
姬蕨	F	T	F	F	T	F	F
商陆	F	F	F	F	F	F	F
芒草	T	T	F	F	T	F	F
香丝草	F	T	F	T	T	F	F
土荆芥	T	F	F	F	F	F	F
牛筋草	F	T	F	T	F	T	T
野艾蒿	F	F	F	F	F	F	F
毛连菜	F	F	F	T	F	T	F
一年蓬	F	F	T	T	T	F	F
倒提壶	F	F	F	F	T	F	T

注:“F”代表相应金属的富集型植被;“T”代表相应金属的根部囤积型植被。

Note: “F” stands for the enriched vegetation of the corresponding metal; “T” stands for the rooted vegetation of the corresponding metal.

3 结论(Conclusions)

(1) 黔北毛石钼矿区周边土壤 Mo 和 Cu 达到重度污染水平, Cd 和 Zn 为轻度污染水平; 内梅罗污染指数达 19.48, 远超过重度污染水平限值, 表现为 Mo-Cu-Cd-Zn 的复合污染。

(2) 14 种优势植物对 Cd 的 BCF 值均大于 1, 酸模叶蓼地上部对 Mn 的 BCF 值大于 1, 富集优势明显; 蛇葡萄、野艾蒿、毛连菜和倒提壶对 Mo、Pb、Cd、Cu 和 Mn 的 BTF 均大于 1, 对以上重金属的转移能力极强; Mo 在小蓬草和土荆芥根部的富集含量接近超富集植物临界值, 具备富集植物研究价值。

(3) 优势植物对重金属耐性分型存在差异, 蛇葡萄、野艾蒿、商陆、酸模叶蓼、毛蕨、姬蕨、土荆芥、毛连菜和倒提壶属富集型植物特征, 小蓬草、芒草、香丝草、牛筋草和一年蓬属囤积型植物特征。

参考文献(References)

- [1] 樊正烈. 贵州钼矿地质特征及找矿前景 [J]. *贵州地质*, 2006, 23(2): 103-108.
FAN Z L. Geologic characteristics and forecastin exploration of Molybdenum deposits in Guizhou Province [J]. *Guizhou Geology*, 2006, 23(2): 103-108(in Chinese).
- [2] 徐金鸿, 徐瑞松. 钼及其植物生理生态效应 [J]. *广东微量元素科学*, 2005, 12(2): 11-14.
XU J H, XU R S. Physiological and ecological effects on molybdenum in plant [J]. *Guangdong Trace Elements Science*, 2005, 12(2): 11-14(in Chinese).
- [3] 杨自军, 龙塔, 冉林武, 等. 钼的生物学功能及其在动物生产中的作用 [J]. 河南科技大学学报(农学版), 2004, 24(2): 40-43.
YANG Z J, LONG T, RAN L W, et al. Molybdenum's biological function and roles in animal production [J]. *Journal of Henan University of Science and Technology(Agricultural Science)*, 2004, 24(2): 40-43(in Chinese).
- [4] ESMAEILI A, MOORE F, KESHAVARZI B, et al. A geochemical survey of heavy metals in agricultural and background soils of the Isfahan industrial zone, Iran [J]. *Catena*, 2014, 121: 88-98.
- [5] DURUIBE J O, OGUEGBU M O C. Heavy metal pollution and human biotoxic effects [J]. *International Journal of Physical Sciences*, 2007, 2(5): 112-118.
- [6] KUANG J L, HUANG L N, CHEN L X, et al. Contemporary environmental variation determines microbial diversity patterns in acid mine drainage [J]. *ISME Journal*, 2013, 7(5): 1038-1050.
- [7] MERIEM L, BOUAMAR B, HASSAN E H, et al. Phytoremediation mechanisms of heavy metal contaminated soils: A review [J]. *Open Journal of Ecology*, 2015, 5: 375-388.

- [8] SUN Z, CHEN J J, WANG X W, et al. Heavy metal accumulation in native plants at a metallurgy waste site in rural areas of northern China [J]. *Ecological Engineering*, 2016, 86: 60-68.
- [9] 韩存亮, 黄泽宏, 肖荣波, 等. 粤北某矿区周边镉锌污染稻田土壤田间植物修复研究 [J]. 生态环境学报, 2018, 27(1): 158-165.
HAN C L, HUANG Z H, XIAO R B, et al. Field phytoremediation of cadmium and zinc contaminated paddy soil around a mining area in northern guangdong province [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2018, 27(1): 158-165(in Chinese).
- [10] ROBINSIN B H, MILLS T M, PETIT D, et al. Natural and induced cadmium-accumulation in poplar and willow: Implications for phytoremediation [J]. *Plant and Soil*, 2000, 227: 301-306.
- [11] SARWAR N, IMRAN M, SHAHEEN M R, et al. Phytoremediation strategies for soils contaminated with heavy metals: modifications and future perspectives [J]. *Chemosphere*, 2017, 171: 710-721.
- [12] KOBRA M, SEYED M G, MASOUD T M. Accumulation and phytoremediation of Pb, Zn and Ag by plants growing on Koshk lead-zinc mining area, Iran [J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2017, 5(17): 1310-1320.
- [13] SASMAZ A, SASMAZ M. The phytoremediation potential for strontium of indigenous plants growing in a mining area [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2009, 67(1): 139-144.
- [14] 刘胜洪, 张雅君, 杨妙贤, 等. 稀土尾矿区土壤重金属污染与优势植物累积特征 [J]. 生态环境学报, 2014, 23(6): 1042-1045.
LIU S H, ZHANG Y J, YANG M X, et al. Heavy metal contamination of soil and concentration of dominant plants in rare earth mine tailing area [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2014, 23(6): 1042-1045(in Chinese).
- [15] 叶文玲, 陈增, 徐晓燕. 铜陵铜尾矿库优势植物对重金属富集特征研究 [J]. 环境科学与技术, 2015, 38(5): 11-20.
YE W L, CHEN Z, XU X Y. Heavy metal contents and enrichment characteristics of dominant plants in copper mine tailings in Tongling of Anhui Province [J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 38(5): 11-20(in Chinese).
- [16] 陈岩, 季宏兵, 朱先芳, 等. 北京市得田沟金矿和崎峰茶金矿周边土壤重金属形态分析和潜在风险评价 [J]. 农业环境科学学报, 2012, 31(11): 2142-2151.
CHEN Y, JI H B, ZHU X F, et al. Fraction distribution and risk assessment of Heavy Metals in soils around the gold mine of Detiangou-Qifengcha, Beijingcity, China [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2012, 31(11): 2142-2151(in Chinese).
- [17] 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
Central Station of Environmental Monitoring of China. Background Values of Soil Elements in China[M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990(in Chinese).
- [18] 谷雨, 蒋平, 谭丽, 等. 6种植物对土壤中镉的富集特征研究 [J]. *中国农学通报*, 2019, 35(30): 119-123.
GU Y, JIANG P, TAN L, et al. Enrichment characteristics of cadmium by six plants in soil [J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin*, 2019, 35(30): 119-123(in Chinese).
- [19] 刘亚峰, 龙胜桥, 邵树勋. 碎米荠对硒、镉超富集特性研究 [J]. 地球与环境, 2018, 46(2): 173-178.
LIU Y F, LONG S Q, SHAO S X. A study on hyperaccumulation of Se and Cd in *Cardamine violifolia* [J]. *Earth and Environment*, 2018, 46(2): 173-178(in Chinese).
- [20] 马先杰, 陆凤, 陈兰兰, 等. 贵州水城典型铅锌矿区土壤和蔬菜中重金属累积特征及风险评价 [J]. 环境污染与防治, 2019, 41(10): 1227-1232.
MA X J, LU F, CHEN L L, et al. Accumulation characteristics and risk assessment for heavy metals in soil and vegetables in typical lead-zinc mining region of Shuicheng, Guizhou [J]. *Environmental Pollution&Control*, 2019, 41(10): 1227-1232(in Chinese).
- [21] 张迪, 周明忠, 熊康宁, 等. 贵州遵义松林Ni-Mo多金属矿区土壤Mo污染及农作物健康风险初步评价 [J]. *环境化学*, 2019, 38(6): 1328-1338.
ZHANG D, ZHOU M Z, XIONG K N, et al. Preliminary risk assessment of molybdenum in the soils and crops around the Ni-Mo polymetallic mining area in SongLin, Zunyi, China [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(6): 1328-1338(in Chinese).
- [22] 李俊凯, 张丹, 周培, 等. 南京市铅锌矿采矿场土壤重金属污染评价及优势植物重金属富集特征 [J]. 环境科学, 2018, 39(8): 3845-3853.
LI J K, ZHANG D, ZHOU P, et al. Assessment of heavy metal pollution in soil and its bioaccumulation by dominant plants in a lead-zinc mining area, Nanjing [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(8): 3845-3853(in Chinese).
- [23] 何东, 邱波, 彭尽晖, 等. 湖南下水湾铅锌尾矿库优势植物重金属含量及富集特征 [J]. 环境科学, 2013, 34(9): 3595-3600.
HE D, QIU B, PENG J H, et al. Heavy metal contents and enrichment characteristics of dominant plants in a lead-zinc tailings in Xiashuiwan of Hunan Province [J]. *Environmental Science*, 2013, 34(9): 3595-3600(in Chinese).
- [24] BAKER A J M, BROOKS R R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements-a review of their distribution, ecology and phytochemistry [J]. *Biorecovery*, 1989, 1: 81-126.
- [25] 方维萱, 兀鹏武, 左建莉, 等. 硒、钼、钒污染环境的生态地球化学修复物种筛选与展望 [J]. 矿物岩石球化学通报, 2005, 24(3): 222-231.
FANG W X, WU P W, ZUO J L, et al. Selection of plant species for ecologically geochemical phytoremediation of the environments

- polluted by selenium, molybdenum and vanadium and its perspectives [J]. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 2005, 24(3): 222-231(in Chinese).
- [26] 徐华伟, 张仁陟, 谢永. 铅锌矿区先锋植物野艾蒿对重金属的吸收与富集特征 [J]. *农业环境科学学报*, 2009, 28(6): 1136-1141.
- XU H W, ZHANG R Z, XIE Y. Accumulation and distribution of heavy metals in *Artemisia lavandulaefolia* at lead-zinc mining area [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2009, 28(6): 1136-1141(in Chinese).
- [27] 张龙, 张云霞, 宋波, 等. 云南兰坪铅锌矿区优势植物重金属富集特性及应用潜力 [J]. *环境科学*, 2020, 41(9): 4210-4217.
- ZHANG L, ZHANG Y X, SONG B, et al. Potential of accumulation and application of dominant plants in Lanping Lead-zinc Mine, Yunnan Province [J]. *Environmental Science*, 2020, 41(9): 4210-4217(in Chinese).
- [28] 杨贤均, 刘可慧, 刘华, 等. 锰污染对酸模叶蓼生长、锰吸收及抗氧化物活性的影响 [J]. *植物科学学报*, 2016, 34(6): 926-933.
- YANG X J, LIU K H, LIU H, et al. Effects of manganese contamination on the growth, Mn accumulation and antioxidants of *Polygonum lapathifolium* Linn [J]. *Plant Science Journal*, 2016, 34(6): 926-933(in Chinese).
- [29] 罗为桂, 刘四喜, 段海风, 等. 普通商陆耐锰特性研究及除锰能力评估 [J]. *湖南农业科学*, 2012, 23: 42-44.
- LUO W G, LIU S X, DUAN H F, et al. Characteristics of manganese tolerance of normal *Phytolacca acinosa* roxb. and its capacity of removing manganese from soil [J]. *Hunan Agricultural Sciences*, 2012, 23: 42-44(in Chinese).
- [30] 王学锋, 陈亚青, 马鑫, 等. 某工业区排污河道周边植物重金属富集特征 [J]. *环境科学与技术*, 2013, 36(1): 74-78.
- WANG X F, CHEN Y Q, MA X, et al. Heavy metal in plants around drainage waterway of an industrial zone: characteristics of absorption and accumulation [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 36(1): 74-78(in Chinese).
- [31] 甘龙, 罗玉红, 李晓玲, 等. Cd胁迫下一年蓬的生长、Cd积累及叶绿素荧光特性 [J]. 武汉大学学报(理学版), 2018, 64(1): 70-78.
- GAN L, LUO Y H, LI X L, et al. Growth, Cd accumulation, and chlorophyll fluorescence characteristic of *Erigeron annuus* under Cd stress [J]. *Journal of Wuhan University(Natural Science Edition)*, 2018, 64(1): 70-78(in Chinese).
- [32] 宋清海, 蔡信德, 吴颖欣, 等. 香根草对污染土壤水溶态重金属组分胁迫响应研究 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(12): 2715-2722.
- SONG Q H, CAI X D, WU Y X, et al. Response of *Vetiveria zizanioides* to the stress of water-soluble components of heavy metals in contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2019, 38(12): 2715-2722(in Chinese).
- [33] 陆金, 赵兴青, 黄健, 等. 铜陵狮子山矿区尾矿库及周边17种乡土植物重金属含量及富集特征 [J]. *环境化学*, 2019, 38(1): 78-86.
- LU J, ZHAO X Q, HUANG J, et al. Heavy metal contents and enrichment characteristics of 17 species indigenous plants in the tailing surrounding in Shizishan, Tongling [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(1): 78-86(in Chinese).
- [34] TANG Y T, QIU R L, ZENG X W, et al. Lead, zinc, cadmium hyperaccumulation and growth stimulation in *Arabis paniculata* Franch [J]. *Environmental and Experimental Botany*, 2009, 66(1): 126-134.
- [35] 陈昌东, 张安宁, 腊明, 等. 平顶山矿区矸石山周边土壤重金属污染及优势植物富集特征 [J]. *生态环境学报*, 2019, 28(6): 1216-1223.
- CHEN C D, ZHANG A N, LA M, et al. Soil heavy metal contamination and enrichment of dominant plants in coal waste piles in Pingdingshan area [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2019, 28(6): 1216-1223(in Chinese).
- [36] 陈勤, 沈羽, 方炎明, 等. 紫湖溪流域重金属污染风险与植物富集特征 [J]. *农业工程学报*, 2014, 30(14): 198-205.
- CHEN Q, SHEN Y, FANG Y M, et al. Heavy metals pollution risk and characteristics of plant accumulation along Zihu River [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2014, 30(14): 198-205(in Chinese).
- [37] 谭立敏, 李科林, 李顺. 株洲霞湾港域乡土植物及其根际土壤重金属蓄积特性 [J]. *水土保持学报*, 2013, 27(4): 161-165.
- TAN L M, LI K L, LI S. Accumulation characteristics of heavy metals in native plants and rhizosphere soil at Harbor Area in Zhuzhou [J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2013, 27(4): 161-165(in Chinese).
- [38] 黄小娟, 江长胜, 郝庆菊. 重庆涪溪锰矿区土壤重金属污染评价及植物吸收特征 [J]. *生态学报*, 2014, 34(15): 4201-4211.
- HUANG X J, JIANG C H, HAO Q J. Assessment of heavy metal pollutions in soils and bioaccumulation of heavy metals by plants in Rongxi Manganese mineland of Chongqing [J]. *Acta Ecologica Sinica*, 2014, 34(15): 4201-4211(in Chinese).
- [39] VACULIK M, KONLECHNER C, LANGER I, et al. Root anatomy and element distribution vary between two *Salix caprea* isolates with different Cd accumulation capacities [J]. *Environmental Pollution*, 2012, 163: 117-126.