

摘要

本文选择福建某大型金—铜矿和厦门东孚垃圾填埋场为研究对象,根据矿业的开采工艺划定了矿山不同区域,通过对矿山不同区域土壤、水体、植物的野外采样和室内分析测试,讨论了重金属在土壤、水体、植物等不同环境介质中含量、存在形态以及迁移转化规律,评价了矿山开采造成在土壤、水体中的重金属潜在生态危害性,寻筛选了一些的重金属耐性物种;本文还就生活垃圾填埋场重金属污染环境植物自然定居的生态对策、群落特征以及重金属的耐性分析。

主要结论如下:

(1) 矿区土壤的重金属 As、Cu、Zn、Cr、Hg 污染严重, As、Cu、Zn、Cr、Hg 的平均含量为 111.1 mg/kg、570.3 mg/kg、396.8 mg/kg、262.2 mg/kg 和 0.101mg/kg, 分别为福建省背景值的 17.62、25.01、4.61、5.96、1.62 倍。As、Zn、Cu、Cr 和 Hg 之间均呈正相关性, 其中 Cu 与 As 呈现极显著相关。As、Cu 的生态风险为中等危害, Hg、Cr 和 Zn 的生态风险为轻度危害。各区域土壤重金属污染程度递降顺序为: 尾矿区>矿石运输区>原矿脉土>矿业废水区>矿区外土壤壤, 其中尾矿区和矿石运输区为中等危害。

(2) 各区域土壤重金属 As 存在方式顺序为: 残渣态>有机态>Fe-Mn 氧化态>碳酸盐态>可交换态。各区域重金属 Cu、Zn 存在方式顺序均为: 残渣态>Fe-Mn 氧化态>有机态>碳酸盐态>可交换态。尾矿区土壤含有较高的可交换态和碳酸盐态重金属, 选矿废水排放区含有较高的有机态重金属。

(3) 矿区水体的重金属 As、Cu、Zn、Cr 和 Hg 污染严重, As、Cu、Zn、Cr 和 Hg 平均含量为 2.253 mg/L、30.946 mg/L、7.614 mg/L、3.876 mg/L 和 0.438 ug/L 分别是国家Ⅲ类地表水标准 45.06、30.95、7.16、3.88 和 4.38 倍。水体重金属污染程度依次: As>Cu>Zn>Hg>Cr。不同水体重金属污染程度为: 选矿废水>雨积水>汀溪水>山涧水。水体中 As、Cu 和 Hg 以颗粒态为主, Cr、Zn 以可溶解态为主。另外水体过于酸性。

(4) 矿区尾矿自然定居植物有 18 个科 30 种, 尾矿地植物小飞蓬 *Conyza canadensis* (L.)、一点红 *E. sonchifolia* (L.) DC、山油麻 *Tdielsiana dielsiana*、崖豆藤、红背山麻杆 *Alchornea.trewioide*(Benth.)对金属铜均具有一定的耐性。形成赤

楠群落+截叶铁扫帚群落、水生黍群落、野牡丹群落、芒萁群落、鸡眼草+小飞蓬群落等 5 个比较典型的群落。群落的演替规律上，鸡眼草+小飞蓬群落可能是冶炼渣的先锋植物，随着鸡眼草、小飞蓬的入侵和定居，待基质条件改善后，赤楠群落、截叶铁扫帚和水生黍慢慢过渡为优势种，野牡丹群落、芒萁群落土壤可能为新的入侵种。尾矿地自然定居不同形态植物对不同重金属的吸收特性各有不同尾矿优势植物 Hg 的转运系数为 2.033。

(5) 厦门东孚垃圾填埋场定居植物有 4 科 6 种，其中南美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata* 根部体内 Cu 含量为 235.1 mg/kg，地上部分 Cu 含量为 100.7 mg/kg，对重金属 Cu 具有较好的耐性。

关键词：矿区；环境影响；重金属形态；自然定居植物

Abstract

In this paper, one gold-copper mine and the Xiamen landfill for study, according to the exploitation of mining different area, the mine through different patches of soil, water, plants of various heavy metals Pollution carried out data collection, field sampling and laboratory analysis test, discussed the heavy metals in the soil, water and plants in different environmental media the existence of patterns, migration and transformation of a heavy metal mining and environmental effects, the evaluation of the heavy metals in the soil, water the potential ecological harm, and heavy metals pollution of the natural environment of the settlement of ecological measures, as well as community characteristics of the heavy metal tolerance of the search and selection of heavy metal contaminated areas patience species.

(1) As of heavy metals mine soil, Cu, Zn, Cr, Hg pollution is serious, As, Cu, Zn, Cr, Hg, the average level of 111.1 mg/kg g and 570.3 mg/kg and 396.8 mg/kg 262.2 mg/kg and 0.101 mg/kg, respectively, 17.62,25.01,4.61,5.96,1.62 times the Fujian background values. As, Zn, Cu, Cr and Hg There was a positive correlation, them As and Cu show a significant correlation. As, Cu show middle ecological risk hazards, and Hg, Cr, Zn show mild the ecological risk harm. District of the heavy metal pollution of the soil in descending order: Tailings mining area> Ore Transport Area> original veins soil> Mining District wastewater> soil out of mind.

(2) District of heavy metals in soils As for the existence of the order: residue-> organic> Fe-Mn oxide species> carbonate species> exchangeable. District of the heavy metals Cu, Zn existence of the order are: residual> Fe-Mn oxide species> organic> carbonate species> exchangeable. Mei mine soils containing higher exchangeable and carbonate heavy metals, mineral processing wastewater discharge area with a higher organic metals.

(3) Mine water body of heavy metals As, Cu, Zn, Cr and Hg cause serious pollution, the average content of 2.253 mg / L, 30.946 mg / L, 7.614 mg / L, 3.876 mg

/ L and 0.438 ug / L respectively, the state of the surface III 45.06,30.95,7.16,3.88 water standards and 4.38 times. Metal pollution of the water body weight followed: As> Cu> Zn> Hg> Cr. Different weight metal pollution of the water: mineral processing wastewater> rain water> Ting stream> mountain stream water.

(4) Tailings Plant *Conyza canadensis* (L.), *E. sonchifolia* (L.) DC, *Tdielsiana*. *Dielsiana*, *Alchornea.trewioide* (Benth.) are a patience on the Cu. *Bridelia balansae* communities + *Lespedeza cuneata* community, *Panicum.paludosum* Community , *Melastoma candidum* community, *Kummerowia striata* communities + *Conyza canadensis* community, *Dicranopteri dichotoma* community five a typical community, dominant plant tailings Hg transshipment coefficient 2.033.

(5) Xiamen plant Landfill settlers 4 Section 6, of which *Wedelia trilobata* roots in Cu content of 235.1 mg / kg, on the Cu content of 100.7 mg / kg of heavy metals Cu has good patience.

Key Words: Mine; environmental impact ;heavy metals form;natural plant settlement

厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文产生的权利和责任。

声明人（签名）：高平强

2008年元月15日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人完全了解厦门大学有关保留、使用学位论文的规定。厦门大学有权保留并向国家主管部门或其指定机构送交论文的纸质版和电子版，有权将学位论文用于非赢利目的的少量复制并允许论文进入学校图书馆被查阅，有权将学位论文的内容编入有关数据库进行检索，有权将学位论文的标题和摘要汇编出版。保密的学位论文在解密后适用本规定。

本学位论文属于

1、保密（ ），在 年解密后适用本授权书。

2、不保密（☒）

（请在以上相应括号内打“√”）

作者签名：高卫强 日期：2008年元月15日

导师签名：丁振宇 日期：2008年元月15日

第一章 前言

1.1 矿区土壤重金属的环境影响

通常把密度大于 5 的金属称为重金属,如镉、铬、铜、镍、铅、锌等。砷虽然不是金属,但由于其对环境的影响与重金属类似,通常也被称为重金属。环境中的重金属来源广泛,如各种工业废水和城镇生活污水排放、汽车尾气农药和化肥施用等,其中矿业活动则是环境中重金属的主要来源或最主要来源之一^[1]。金属矿山的开采过程产生大量的尾矿、废弃的低品位矿石等。这些废弃物重金属含量很高的,露天堆放条件下,迅速风化,导致重金属向周边环境释放,从而产生重金属污染问题。美国蒙大拿洲西部 Clark Fork 河盆地,由于 100 多年前铜及其他金属采选和冶炼活动,污染土壤中重金属含量比正常岩石高出几百、甚至上千倍^[2]。重金属可迁移性差,不仅不能降解,而且会在生态系统中不断积累,并沿食物链呈放大积累,最后通过食物链影响人体健康^[3]。

1.1.1 矿区土壤重金属污染的研究进展

矿山开采过程中产生的重金属污染问题广泛而且异常复杂,由于矿业的开采原本处于深部的矿石暴露地表,使重金属的释放成了可能,随着地表径流、风力传送、雨水淋滤等自然作用,重金属等不断渗透和扩散到土壤、水体和植物等生态系统,给采矿区及周围环境带来严重的污染^[4]。据不完全统计,我国金属矿山积存尾矿约 40 多亿吨,并以每年 1 亿多吨的速度在增加,造成大面积土壤重金属污染^[5]。近年来众多学者对金属矿区重金属污染进行了大量的研究,发现金属矿区重金属污染十分严重。张鑫^[6]对铜陵矿区重金属在地表水、沉积物、尾矿库和土壤中的空间分布特征进行了详细研究,全面系统地分析了矿山开采活动给铜陵地区带来的环境影响,并建立了重金属在不同介质体中及其之间释放、迁移和转化模式。张敏^[7]通过测定长江铜陵段枯、丰水期江水中 Cu、Pb、Zn 和 Cd 不同形态的含量,显示长江铜陵段江水中各重金属总量丰水期时大于枯水期,丰水期时 Cu、Zn、Pb 以活跃态和稳定态为主, Cd 以活跃态为主;枯水期时 Zn 主要以溶解态和稳定态为主, Pb 以稳定态方式被携带,而 80% 的 Cu、Cd 是以溶解态形式存于水中;悬浮物(丰水期)对重金属的吸附能力大小顺序为 Pb>Cu>Zn

>Cd。杨西飞等人^[8]对铜陵矿区农田表层土壤重金属污染进行了评价,显示该矿区农田表层土壤普遍受到了重金属不同程度的污染,不同元素污染程度主要表现在 Cd 污染最严重,平均含量已达到其参考的土壤环境背景值的 20.21 倍,其次是 Cu,也达到 4.04 倍,其它各元素依次为 Pb>As>Zn>Hg,引用污水灌溉农田是该区土壤重金属污染的主要来源。黄长干^[9]等人对江西德兴铜矿采矿区、尾矿堆积区、生活区以及下游河流大圻河、乐安河的水域、土壤进行了铜污染状况的调查显示矿区铜污染极为严重,土壤中铜含量平均高达 186mg/kg,大圻河水铜含量在 15~30mg/L 之间,底泥的铜含量在 500~9000mg/kg 之间,乐安河的底泥铜含量达 500mg/kg。陈翠华^[10]等人采用富集因子分析,结合 GIS 空间分析技术对江西德兴地区进行了较系统的土壤重金属污染评价显示德兴地区有不同程度的砷、汞、镉、锌、铜和铅重金属污染尤其以德兴矿区为中心的区域污染最为严重,铬污染程度小。苏静^[11]等人研究了德兴铜矿土壤中铜存在的化学形态和生物可利用性显示德兴铜矿各功能区表层土壤均已受到不同程度的 Cu 污染,分布趋势为尾矿库>采矿区>菜田>稻田>生活区。表层土壤中 Cu 的直接利用性不高,但可利用态 Cu 所占比例较高,可能造成潜在的生态毒性。土壤剖面中 Cu 的化学形态分布趋势为残余态>有机结合态>氧化态>碳酸盐结合态>可交换态。刘小红^[12]等人研究发现江苏九华铜矿区约有一半的采样点土壤全 Cu 含量超过我国土壤环境质量三级标准(400 mg/kg),其 DTPA 提取态 Cu 含量的平均值为 117 mg/kg,土壤 Cu 与 Zn、Pb、Cd、Co 之间呈极显著的正相关关系($p<0.01$)。周东美^[13]对江西德兴铜矿、安徽铜陵铜矿和江苏九华铜矿的矿区典型污染土壤现状进行了初步研究表明,三个铜矿尾矿砂中铜含量超标,其高低次序为德兴铜矿>铜陵铜矿>九华铜矿,而锌含量顺序依次为铜陵铜矿>九华铜矿>德兴铜矿。

1.1.2 矿山重金属污染土壤的形态和生物有效性研究概况

重金属的生物毒性不仅与其总浓度有关,更大程度上由其形态分配所决定。不同的形态产生不同的环境效应,直接影响到重金属的毒性、迁移及在自然界的循环^[14]。因此,借助形态分析阐明重金属在环境中的迁移、转化规律以及最终的归宿以成为当今研究热点。根据国际纯粹与应用化学联合会的定义,形态分析是指一个元素在环境中存在的各种不同化学形态与物理形态的过程^[15]。许多学者关于土壤中重金属形态提出了不同的方法。Forstner^[16]提出了 7 步连续提取法,

将重金属形态分为交换态、碳酸盐结合态、无定型氧化锰结合态、有机态、无定型氧化铁结合态、晶型氧化铁结合态、残渣态、化物沉淀态和残渣态。Tiesser 等人^[17]则提出的将土壤或者沉积物中的金属元素分为交换态、碳酸盐结合态、铁-锰氧化物结合态、有机物结合态与残渣态。欧共体标准物质局提出了 3 步萃取法^[18], 将土壤中重金属形态分为水溶态、可交换态与碳酸盐结合态 B1, 铁-锰氧化物结合态 B2, 有机物和硫化物结合态 B3。土壤重金属形态分析虽然能够在一定程度上反映重金属形态分布及毒性。但目前为止, 形态分析仍然有一定的局限性, 如由于萃取剂对重金属的萃取机理不同及重金属的赋存状态的差异, 不同萃取剂对重金属的萃取效果也不同, 而且同一萃取剂对土壤中不同重金属的萃取效果差别也很大缺乏可比性。相对而言, Tiesser 法仍是最常用的方法。

重金属形态分析的主要目的是确定具有生物毒性的重金属含量。重金属的生物有效性(Bioavailability)指重金属能被生物吸收或对生物产生毒性的性状, 可由间接的毒性数据或生物体浓度数据评价^[19], 生物有效性研究对环境健康风险性评估具有重要意义。有关土壤中重金属元素生物可利用性的研究方法有生物试验法、植物指示法、化学形态分析法等。植物指示法是其中正在迅速发展的, 也是前景最为看好的一种方法。该法利用植物吸收重金属的量来判断重金属污染程度或评价重金属的生物可利用性, 与其他评估方法相比, 具有成本低、效果好、无二次污染等优点, 但是该法更多处于概念和实验阶段, 比较少被应用于生物可利用性的评价上。目前应用最多的是化学形态分析法。

1.1.3 重金属污染土壤修复治理概况

目前改良和治理矿区重金属污染的方法主要有: 工程治理法、物理修复法、化学修复法和生物修复法。工程治理措施是指用客土、换土、去表土和深耕翻土等工程措施, 使聚积在表层的污染物分散到更深的层次或者移到他处, 以达到稀释的目的。物理修复法是指应用电解、络合、加热等物理措施, 实现污染土壤样品的减污或清洁。化学修复法是指向土壤投入改良剂, 使其改变土壤的酸碱性、土壤氧化还原条件或土壤中离子的构成情况, 进而对重金属的吸附作用、氧化还原作用、拮抗或沉淀作用产生影响, 最终降低重金属的污染。生物措施主要包括动物治理、微生物修复(bioremediation)和植物修复。目前, 研究较多的为植物修复技术。植物修复是利用某些植物能忍耐和超量积累某种重金属的特性, 诱导土

壤中某种过量的元素转移到植物体内,随后收割茎叶或者其他措施将土壤中的重金属清除。植物修复措施主要研究内容包括:一是积极寻找、筛选对重金属耐性植物或者超积累植物,进行超积累植物资源调查,了解其分布规律、生长特点、生长环境,收集并建立超积累植物的数据库;二是研究超积累植物的遗传机制及基因定位并通过基因工程等分子生物学手段培育出生物量较大的超积累植物;三是研究重金属在生物体内的活化、吸收、转移、毒害以及生物体的解毒和抗性等行为特探索富集超富集机理。工程治理法、物理修复法、化学修复法这些方法投资成本太高,需花费大量的人力与财力,同时还需要以改变原有土壤的物理化学性质为前提,只能用于污染非常严重的地点。随着人们对环境保护日益重视,能够保持土壤结构和微生物活性的植物修复技术为矿山土壤污染治理提供了新的希望。重金属污染土壤植物修复技术因其潜在的高效、廉价及其环境友好性已被科学界和各国政府部门的认可和选用,正逐步走向商业化。其缺点是修复植物通常都矮小、生物量低、生长缓慢且周期长,治理效率低,使得植物修复技术更多的是处于田间试验和示范阶段。

1.2 重金属耐性植物的研究进展

通常,富集植物的界定考虑两个主要因素:①植物地上部富集的重金属应达到一定的量;②植物地上部的重金属含量应高于根部。由于各种重金属在地壳中的丰度及在土壤和植物中的背景值存在较大差异因此对不同重金属,超富集植物富集浓度界限也有所不同,目前采用较多的是 Baker 和 Brooks^[20]提出的参考值,即把植物叶片或地上部(干重)中含 Cd 达到 100 mg/kg,含 Co、Cu、Ni、Pb 达到 1000 mg/kg, Mn、Zn 达到 10000 mg/kg 以上的植物称为超富集植物。同时这些植物还应满足 $S/R > 1$ 的条件(S 和 R 分别指植物地上部和根部重金属的含量)。

自 1983 年 Chaney 提出了利用超富集植物清除土壤重金属污染的思想以来,国内对修复植物材料的研究。曹德菊^[21]等人调查了安徽省铜陵宝山矿区自然植被,记录了 11 种植物,优势度较高种分别为鸭跖草、酸模、空心泡,并分析了以上 3 种优势植物,发现了鸭跖草是 Cu 的超富集植物,空心泡和酸模属于 Cu 耐性植物。杨世勇^[22]等人通过对铜陵铜尾矿上的自然和人工定居尾矿上的植物研究发现禾本科、豆科、菊科植物物种数量占有尾矿地定居物种数量的 72.5%。储玲^[23]等通过调查安徽铜陵五公里铜矿废弃地的植被及植物区系显示该

矿区定居植物有 49 种, 隶属 22 科 46 属, 其中禾本科 12 种、菊科 8 种、豆科 4 种、蓼科 4 种, 定居植物形成 4 种相对稳定的演替群落类型有狗牙根+白茅植物群落, 白茅+三叶草+狗牙根植物群落, 天蓝苜蓿+三叶草植物群落和小飞蓬+一年蓬植物群落。刘一^[24]通过对铜陵矿区野生植物修复潜力研究及可食用性作物重金属污染评价表明叶菜类对 Cd、Pb 的富集大于果菜类和根菜类。束文圣^[25]等人对湖北铜绿山古铜矿冶炼渣植被调查共记录到高等植物 28 种, 隶属 25 属 15 科, 优势种包括海洲香薷、蝇子草、鸭跖草、头花蓼、滨蒿、白茅和狗尾草等 7 种植物, 植物分布与土壤中 Cu 含量有一定的相关性, 鸭跖草分布区土壤中的 Cu 含量最高, 白茅分布区土壤中的 Cu 含量最低。黄长干^[9]等人通过采集德兴铜矿周边的各种植物 140 余种, 并测定植物体内铜的含量, 表明禾本科的芦苇、苋科的空心莲子草、蓼科的辣蓼和粘毛蓼、鸭跖草科的鸭跖草等可用于水体铜污染的植物修复; 禾本科的狗尾巴草、菊科的野艾蒿、桑科的构树、莎草科的莎草具有较高的重金属耐性。刘小红^[12]等人对九华铜矿耐铜植物的筛选研究显示叶菜类植物对重金属具有较强的耐性作用。此外还有陈同斌^[26]等对湖南石门县雄黄矿、杨肖娥^[27]等人对铅锌尾矿库定居植物进行研究等。通过矿区自然定居植被的重金属调查研究, 一些学者发现了较多的富集植物或超富集植物, 陈同斌等^[26]通过对湖南石门县雄黄矿研究发现砷超富集植物—蜈蚣草(*Pteris vittata* L.), 野外调查其羽片的含砷量达到 1540 mg/kg, 在室内栽培时蜈蚣草羽片的含砷量达到 5070 mg/kg, 且可在含砷量高达 23400 mg/kg 的含砷矿碴中正常生长, 韦朝阳等^[28]发现与蜈蚣草同属生境相同的另一种凤尾蕨植物—大叶井口边草(*Pteris cretica*), 其地上部平均含砷量可达 428 mg/kg, 最大含砷量可达 694 mg/kg。杨肖娥等^[27]发现锌的超富集植物—东南景天(*Sedum aliedii* Hance), 地上部 Zn 含量为 4134~5000 mg/kg, 平均为 4515 mg/kg, 当生长介质中 Zn 浓度为 80mg/L 时, 地上部 Zn 含量积累量达到最高值为 19674mg/kg。薛生国等^[29]在湖南湘潭锰矿污染区发现锰超富集植物—商陆(*Phytolacca acinosa* Roxb.), 其叶片锰含量最高达 19299 mg/kg, 最低也达 12069 mg/kg, 平均锰含量 14476 mg/kg。刘威等^[30]在宝山矿区发现宝山堇菜(*Viola baoshanensis*)在自然条件下地上部 Cd 平均含量为 1168 mg/kg, 变化范围为 465-2310 mg/kg; 地下部 Cd 平均含量为 981 mg/kg, 变化范围为 233-1846 mg/kg, 营养液 Cd 浓度为 50 mg/kg 时地上部 Cd 平均含量达到 4825

mg/kg。郑洁敏等^[31]发现了铜积累植物——密毛蕨，野外调查分析和温室营养液砂培实验结果表明，密毛蕨所生长的废铜矿土壤中，地上部 Cu 含量平均为 201 mg/kg，最高达 567 mg/kg；地下部 Cu 含量平均为 346 mg/kg，最高达 1723 mg/kg。汤叶涛等^[32]发现一种新的多金属超富集植物——圆锥南芥(*Arabis Paniculata* L.)。

我国生活垃圾相应的回收机制还不完善，含重金属的物质被作为一般生活垃圾进行填埋，造成垃圾填埋场周围的生态环境的重金属污染。同矿山重金属污染区域一样，垃圾填埋场自然定居的植物一般也具有较强的耐重金属的能力。关于垃圾填埋场自然定居的研究，不同学者从不同角度进行探索。姜必亮^[33]等人对长于广州市李坑垃圾填埋场有渗滤液回灌的地表和未经渗滤液回灌的地表上的三个优势植物种发现牛筋草，孔雀稗和狗牙根对重金属均有耐性。周乃杰^[34]等以上海老港垃圾堆场建立的植被生态系统为研究对象，发现具有重金属耐性的植物种类为：枸杞、马尼拉草、画眉草、结缕草和加拿大黄花。汤庆合等人^[35]研究发现典型植物加拿大黄花的根毛与土壤可挥发汞有较好的相关性。韩志萍等^[36]针对芦苇这种具有生物量大，根系发达，适应性强等特征的植物进行重金属耐性研究，发现芦苇对 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Hg^{2+} 以及 Cr^{6+} 均具有较强耐性。

1.3 本论文的研究意义

近年来，国内外学者对矿产资源开发的重金属污染评价、矿区环境重金属污染特征进行了大量的研究，取得了丰硕的成果。但是重金属污染伴随着矿产资源开采的整个过程，每个阶段有其不同的污染特征，了解不同的功能区域重金属污染特征，对正确评价矿山废弃地重金属的环境影响以及在此基础的植被恢复或者重金属污染治理具有重要意义。同时重金属富集或者耐性植物种类与实际应用需要和我国丰富的野生植物资源状况极不相称，加强对矿区植物重金属耐性调查，为矿区治理和植被恢复提供可参考物种，也为研究植物对重金属的耐性机理提供材料^[37]。

本文选择福建某大型金—铜矿和厦门东孚垃圾填埋场为研究对象，并根据矿业的开采工艺划定了不同区域，通过采取不同区域的土壤、水体、植物，研究重金属在这些介质中的含量、存在形态、迁移转化规律，评价重金属在土壤、水体中的潜在生态危害和生态环境效应。对该矿山开发所产生的环境问题进行了全面

分析,有助于更好的认识矿山开采造成环境问题产生的过程和重点,为修复和改良已污染土壤提供科学依据。通过对矿区和、垃圾填埋场重金属污染环境下的植物自然定居的生态对策、群落特征以及重金属的耐性分析,寻找和筛选重金属耐性物种,为尾矿治理和植被恢复提供可参考物种。

第二章 材料和方法

2.1 研究区域概况

本研究中试验选择的2个样地分别为龙岩市某金-铜矿和厦门某垃圾填埋场，样地基本情况如下：

2.1.1 某金—铜矿区域概况

某金—铜矿位于福建省龙岩市，地处武夷山脉和戴云山脉之间的玳瑁山西南部的余脉。矿区土壤为红壤和红黄壤，呈酸性反应。该矿山为陆相火山岩型金铜矿，矿岩石为早燕山花岗岩、晚燕山期英安玢岩及火山隐爆角砾岩等^[38]。矿物结构为“上金下铜”，现已探明黄金储量 153 吨，铜储量 146 万吨。矿石的金属矿物主要为黄铁矿，其次为蓝辉铜矿、铜蓝、辉铜矿、块硫砷铜矿等^[39]。金矿初期主要采用平硐溜井开拓方式，选矿采用堆浸提金工艺，技改后开采方式逐步由地下转为露天，选矿方式采用以堆浸为主、炭浸为辅的联合提金工艺，铜矿采用的细菌堆浸—萃取—电积提铜工艺^[40]。

2.1.2 厦门某垃圾填埋场区域概况

厦门东孚垃圾填埋场位于岛外集美区东孚镇寨后村西北的山坳里，填埋场区三面为山丘环抱，北部高差较小，西部和南部高差较大，山体相连构成场区主要分水岭，东面山谷口宽约 210m，西部有一条东北向冲沟，呈 V 字形，南部 2 条冲沟较宽，呈 U 字形。矿区土壤为红壤和红黄壤，呈酸性反应。

2.2 样品的采集和处理

原矿地土壤长期受风化作用影响，使得矿石内的重金属向周边环境释放；矿区的开采运输由于矿石散落和扬尘，部分重金属也进入道路两边土壤；选矿产生大量的尾矿存放在尾矿库和经简单处理后的矿山废水外排至周边水体是矿区重金属向外扩散的主要途径。本文根据有矿山开采的工艺和矿物向重金属释放的过程，将矿区功能区域区划为 5 个：原矿区（S1）、矿石运输区（S2）、尾矿区（S3）、选矿废水排放区（S4）、矿区外土壤（S5）。除了尾矿区 S3 设立老尾

矿土、新尾矿土、冶炼渣 3 个样地外, 其他各样地均取一个样地。随机采样, 按照梅花采样法采集植物地面、地下部分和表层土壤 (0~20cm), 样品置于密封的封口袋中带回实验室。样品采集于 2004 年 9 月完成。土壤样品风干、过 2mm 筛后, 分为两部分, 一半用于测定土壤样品中重金属总量、一半用于测定土壤样品中重金属形态。植物样品分清地面地下部分, 用去离子水清洗, 105 °C 杀青 30 min, 80 °C 下烘干、研磨, 过 100 目筛。

矿区废水的最后受体为汀溪, 选择山涧水、选矿废水、雨积水和汀溪水 4 个不同功能区样点, 采集表层水, 现场测定 pH 值后, 用硝酸初步处理, 48 小时内带回实验室进一步处理。部分水样^[41]直接消解后测定总量, 部分水样过 0.45 μm 醋酸纤维素滤膜后进行测定, 为可溶解态, 总量和可溶解态的差值为颗粒态, 硝化、定容、保存。用容器均用 10% (体积分数) 的 HNO_3 浸泡 24 h 以上。

表 1 采样点和样品

Tab.1 Samples tested and sampling sets

功能类型	编号	样地说明	供测的样品
原矿脉土壤	S1	矿部东约 150 m, 地势较高, 土壤、植被均未受过破坏	土壤、植物
运输污染区	S2	矿石运输公路边, 多有粉碎过低品味矿石, 植被受干扰	废矿石、植物、选矿废水
尾矿区	S3	选洗过的尾矿堆积的尾矿库。	新覆盖土、老覆盖土、选矿土、植物、雨积水
选矿废水排放区	S4	选矿废水排放口附近土壤	土壤、植物、汀溪水
矿区外土壤	S5	矿外 300 m 山地	土壤、植物、山涧水

2.3 样品的测定

2.3.1 重金属全量测定

土壤、植物样品用王水经 MARs240/50 微波消解系统消化后, Cu、Zn、Cr

用 AAnalyst800 原子吸收光谱仪（火焰法）测定，As、Hg 用氢化物发生原子吸收光谱法测定。每批样品同时做空白样。用河系标准沉积物 GSP1-3 做质量控制。

2.3.2 重金属形态测定：

重金属形态研究采用 Tessier 五步提取法^[17]。

(1) 可交换态。取 1mol/L 的 $MgCl_2$ 溶液 8ml(pH=7)倒入样品中，室温下振荡 1h，离心分离，取其上清液作为原子吸收测定液，洗涤残渣，离心分离，残渣备下步提取用；

(2) 碳酸盐结合态。取上步残渣，加入 1mol/L CH_3COONa 溶液 8ml(pH=5.0)，室温下振荡 5h，分离处理，其余步骤同，取其上清液作为原子吸收测定液，洗涤残渣，离心分离，残渣备下步提取用；

(3) 铁(锰)氧化物结合态。取上步残渣，加入 0.04 mol/L 的 $NH_2OH \cdot HCl$ 和 25% (V/V) $HOAc$ 混合液 20ml，96℃下适当搅拌 6h，离心分离，取其上清液作为原子吸收测定液，洗涤残渣，离心分离，残渣备下步提取用；

(4) 有机质结合态。残渣中加 0.02mol/L HNO_3 溶液 3mL 和 30% H_2O_2 溶液 5mL(pH=2)，85℃下搅拌 2h，再加入 5mL 3.2mol/L NH_4OAc 和 20% (V/V) HNO_3 混合液室温连续搅拌 0.5h，离心分离，取其上清液作为原子吸收测定液；

(5) 残渣结合态。用全量扣出上面四个部分为残渣结合态。

2.3.3 环境评价方法：

土壤环境污染程度的评价是研究土壤污染程度并进行治理的依据。目前土壤重金属元素污染评价方法很多，主要有单因子指数法、综合污染指数法和富集因子法等。考虑到重金属的不同的重金属对环境的毒性响应程度不同，本文采用潜在生态危害指数值(RI 值)^[42]。

其计算方法为：

(1) 单个重金属潜在生态危害评价

E_i 为第 i 种重金属潜在生态危害系数(The potential ecological risk factor)，计算公式为：

$$E_i = T_i \cdot C_i^* = T_i \cdot C_i / C_n$$

T_i 为各重金属的毒性响应系数，此值被用来反映环境对重金属的污染的敏

感程度；

C_i 为某一重金属的污染系数；

C_d 为重金属浓度实测值；

C_n 为计算所需要的参照值；

C_n 和 T_r 采用 Hakanson 提出的标准见表 2。

表 2 重金属生物毒性响应因子

Tab. 2 Potential ecological risk factors for toxicity of heavy metals

	As	Cr	Zn	Cu	Hg
C_n	15	90	175	50	0.25
T_r	10	2	1	5	40

(2) RI 表示土壤中多种重金属潜在生态危害指数，计算公式为：

$$RI = \sum E_i = \sum T_r \cdot C_d / C_n$$

对水质评价方法评价，国内外许多学者相继提出多种方法，各种评价方法使用条件、适用范围和评价效果各有其特点。本文采用国内通常采用综合污染指数 Pollution Index(PI)^[166]来反映总的污染程度，计算式为：

$$PI = \sum (C_i / S_i) / n$$

C_i 为重金属 i 的实测浓度的统计平均值；

S_i 土壤中重金属 i 的评价标准，本文采用国家Ⅲ类地表水标准。

2.3.4 土壤化学性质的测定

pH 值测定：水体的 pH 值用 pH 试纸测定；

土壤的 pH 值用 pH 计测定^[53]（土水比为 1：2.5）

2.3.5 植物种类调查

群落的优势度按目测估计分为五级^[54]：①极少；②稀少；③不常见；④丰富；⑤极丰富。

2.3.6 植物重金属耐性调查

转运系数是指植物地上部某元素浓度与其地下部相应元素浓度之比，其计算公式是：

转运系数=植物地上部元素的浓度/植物地下部相应元素的浓度；

吸收系数(也称生物富集系数)是指植物地上部某元素浓度与土壤中相应元素浓度之比，其计算公式是：

吸收系数=植物地上部元素浓度/土壤中相应元素浓度

2.4 数据处理

试验数据的处理、相关性分析和显著性检验均由 EXCEL 和 SPSS10.0 软件完成。

第三章 金—铜矿矿区对环境重金属的影响

3.1 矿区土壤的重金属污染特征

3.1.1 矿山不同区域土壤重金属总量分析

矿山不同区域土壤样品的 As、Cu、Zn、Cr、Hg 5 种重金属的含量见表 3。从表 3 可以看出：各样地土壤的重金属 As、Cu、Zn、Cr、Hg 5 种重金属污染严重，其中 As 的含量为 56.5~140.2 mg/kg，平均值为 105.1 mg/kg，Cu 的含量为 405.8~694.2 mg/kg，平均值为 261.6 mg/kg，Zn 的含量为 344.5~448.9 mg/kg，平均值为 393.0 mg/kg，Cr 的含量为 224.1~319.6 mg/kg，平均值为 262.2 mg/kg，Hg 的含量为 0.057~0.131 mg/kg，平均值为 0.101mg/kg。按平均值，As、Cu、Zn、Cr、Hg 为分别国家土壤背景值的 9.91、25.23、5.35、4.30 倍、2.32 倍，分别为福建省背景值的 17.62、25.01、4.61、5.96、1.62 倍，与土壤环境质量三级标准（GB 15618-1995）相比，As、Cu 的平均值分别为土壤环境质量三级标准的 2.77 和 1.36 倍，可见该矿的开采造成

表 3 不同样地土壤重金属的含量

Tab.3 Heavy metal content in soils					(mg/kg)
样地	As	Cr	Zn	Cu	Hg
S1	86.7	224.1	366.8	488.1	0.127
S2	129.4	285.0	399.2	648.2	0.099
S3-A	140.2	319.6	389.4	694.2	0.151
S3-B	126.6	261.1	448.9	558.2	0.068
S3-C	119.6	258.9	433.7	546.6	0.057
S4	56.5	247.4	368.7	470.7	0.131
S5	77.0	235.0	344.5	405.8	0.083
平均值	105.1	261.6	393.0	544.5	0.101
全国土壤背景值 ^[45]	11.2	61.0	74.2	22.6	0.065
福建省土壤背景值 ^[45]	6.3	44.0	86.1	22.8	0.093
土壤三级环境标准	40	300	500	400	1.5

土壤 As、Cu 污染。与其他矿山相比，该矿造成的铜污染情况低于湖北大冶铜绿山铜绿山矿区^[46](Cu 为 1645~8950 mg/kg, 平均 5843 mg/kg, Zn 为 216.5~1055 mg/kg, 平均 721.5 mg/kg) 和江西德兴铜矿^[10] (Cu 为 2526 mg/kg, Zn 为 360.7 mg/kg), 与安徽铜陵铜矿^[13] (Cu 为 537.8 mg/kg, Zn 为 360.7mg/kg) 污染情况相当，其 As 的污染情况高于安徽铜陵铜矿 (As 含量为 30 mg/kg) 和江西德兴铜矿 (As 含量的 6.3 mg/kg)，这可能跟该铜矿中金属矿物为富 As 黄铁矿的为主有关。

3.1.2 矿区土壤重金属的相关性分析

表 4 矿区土壤中重金属的相关系数 (n=7)

Tab.4 Correlation coefficient between the element contents of soils (n=7)

元素	As	Cr	Zn	Cu	Hg
As	1				
Cr	0.767*	1			
Zn	0.680*	0.327	1		
Cu	0.869**	0.719*	0.481	1	
Hg	0.160	0.304	0.551	0.260	1

注: *P ≤0.05 **P ≤0.01

矿山不同区域土壤样品的 As、Cu、Zn、Cr、Hg 5 种重金属含量的相关性分析结果见表 4，从表 4 可知，As、Zn、Cu、Cr 和 Hg 之间均呈正相关性，其中 Cu 与 As 呈现极显著相关，Cu 与 Cr、As 与 Zn、As 与 Cr 呈现显著相关，Hg 与其它几种重金属元素曾不显著正相关。污染重金属元素之间的相关性在一定程度上反映了元素污染程度的相似性或污染元素有相似的来源。表明该矿区 As、Zn、Cu、Cr 和 Hg 五种金属污染有其相似的来源，其中 Cu 与 As 有极相似的来源，也表明矿山 Hg 污染源的比较复杂，可能是具有多源性的。

3.1.3 矿区不同区域土壤重金属污染生态评价

各种重金属及各样地的污染情况潜在生态危害评价见图 1、图 2。从图 1 可以看出各种重金属的污染情况大小表现为 As>Cu>Hg>Cr>Zn。根据标准 $E_i^j < 40$ 时为轻微危害， $40 < E_i^j < 80$ 时为中等危， $80 < E_i^j < 160$ 为强度危害， $160 < E_i^j < 320$

很强危害, $E_i > 320$ 为极强危害。As 的生态风险参数为 73.99, Cu 生态风险参数为 57.10, 属于中等危害; Hg、Cr 和 Zn 三种重金属的生态风险参数均未超过 40, 属于轻度危害。矿山的开采造成重金属 As、Cu 对环境的中等危害, 所以本矿区的重金属控制对象应该要以重金属 As、Cu 控制为主。

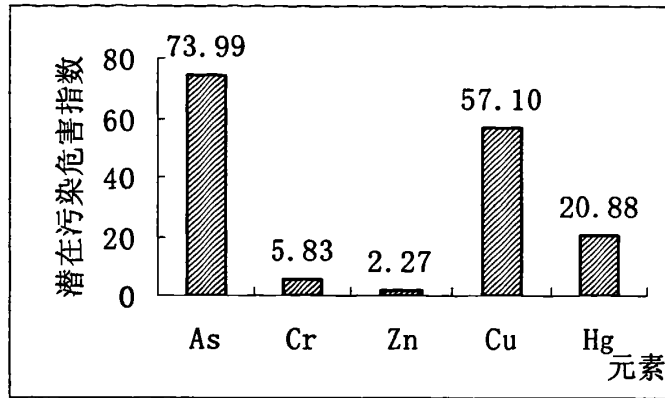


图 1 单种重金属潜在生态危害评价图

Fig.1 Pollution Index of solid samples of different mental

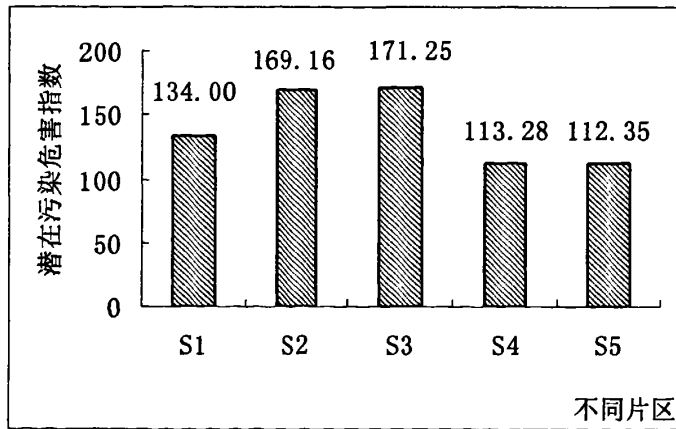


图 2 不同区域土壤污染综合指数

Fig.2 Pollution Index of solid samples of different polluted zones

从图 2 可以看出: 功能区域 S1、S2、S3、S4、S5 潜在生态风险指数分别

134.00、169.16、171.25、113.28、112.35，各区域土壤重金属污染程度递降顺序为：尾矿区>矿石运输区>原矿区>选矿废排水放区>矿区外土壤。当 $R1 < 150$ ，为轻微危害； $150 < R1 < 300$ 为中等危害； $300 < R1 < 600$ ，为强度危害； $R1 < 600$ ，很强危害。这说明尾矿区和矿石运输区为中等危害，也说明了矿石的直接开采和矿石运输污染是矿山造成重金属污染的主要原因，其中尾矿是重金属向环境释放迁移最重要的场所，矿业活动中治理和控制重金属污染重点应放在尾矿区。本矿山矿石运输区土壤之所以表现较高污染，是由于长期以来运输车未采取任何防护措施下汽车运输洒落和雨天淋洗所造成的结果。选矿废水排放区污染值低于原矿区，除了矿石爆破产生气体灰尘沉降到原矿脉土外，还和本矿山规范设置排污口有关。

3.1.4 矿区土壤中重金属形态分析

根据 Tessier 等的五步连续提取法^[17]，将金属元素分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态以及残余态。各样地重金属 As、Cu 和 Zn 不同形态的质量分数列于图 3、图 4 和图 5。

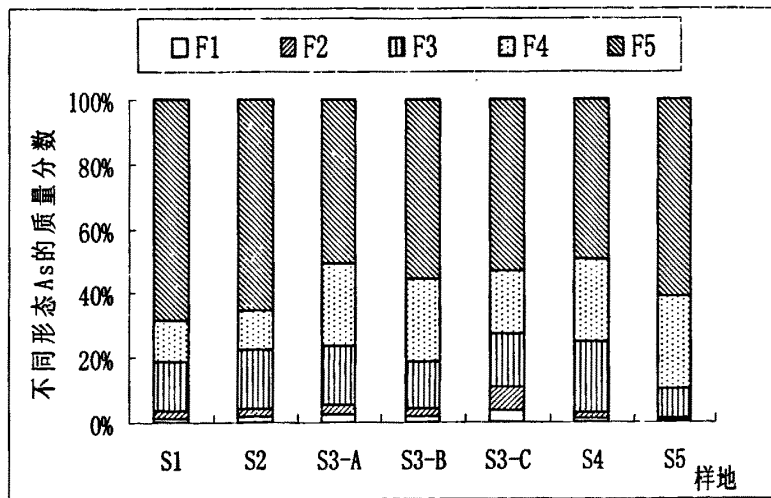


图 3 土壤中 As 的形态分布

fig.3 Speciation patterns of As in soils

从图中 3 可以看出，重金属 As 存在方式顺序为：残渣态>有机态>Fe-Mn 氧化态>碳酸盐态>可交换态。各样点土壤中 As 均以残渣态为主，占总 As 质量百分比的

49.44%~68.29%，平均为 57.47%，其次是有机态为 12.30%~28.72%（平均为 21.07%）、Fe-Mn 氧化态为 14.71%~22.216%（平均为 16.41%）、碳酸盐态 0.70%~7.39%（平均为 3.17%），最少的是交换态最少，占总 As 质量百分比的 0.42%~3.58%，平均为 1.87%。

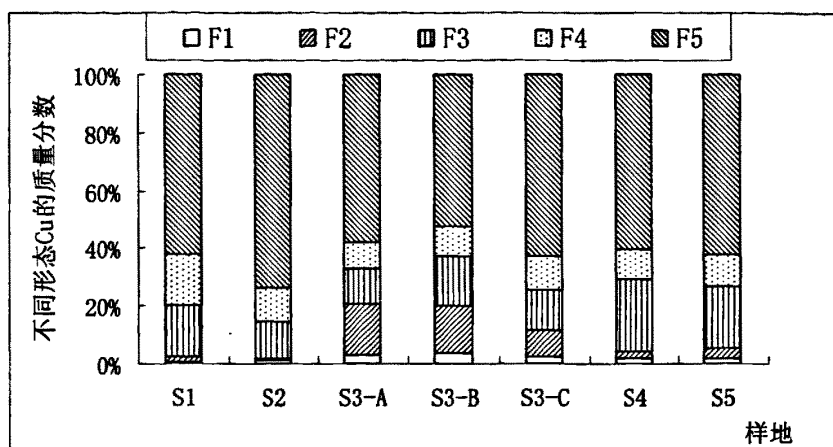


图4 土壤中 Cu 的形态分布

fig.4 Speciation patterns of Cu in soils

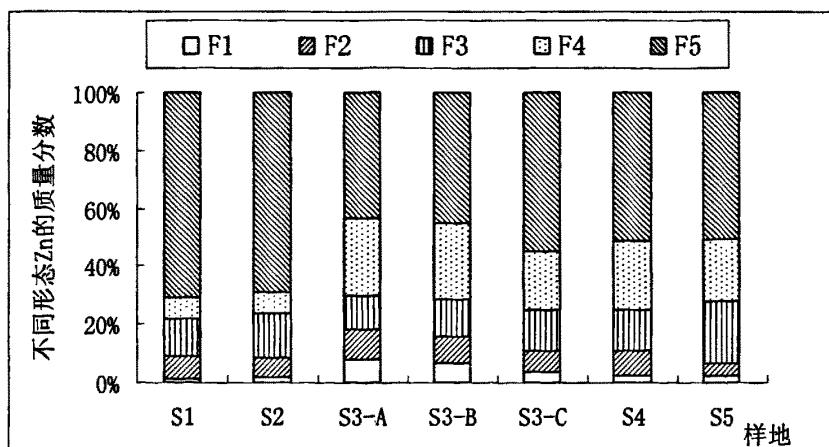


图5 土壤中 Zn 的形态分布

fig.5 Speciation patterns of Zn in soils

从图4、图5中可以看出，重金属 Cu、Zn 存在方式顺序为：残渣态> Fe-Mn 氧

化态>有机态>碳酸盐态>可交换态。各样点土壤中 Cu 均以残渣态为主, 占全 Cu 质量百分比的 54.89%~75.02%, 平均为 61.83%, 其次是 Fe-Mn 氧化态为 11.30%~25.00% (平均为 15.71%)、有机态为 8.99%~20.56% (平均为 12.56%)、碳酸盐态 1.08%~17.32% (平均为 8.01%), 可交换态为 0.78%~3.0%, 平均为 2.14%。各样点土壤中 Zn 均以残渣态为主, 占总 Zn 质量百分比的 43.52%~70.73%, 平均为 54.87%, 其次是 Fe-Mn 氧化态为 7.17%~26.30% (平均为 18.89%)、有机态为 11.61%~21.56% (平均为 14.66%)、碳酸盐态为 4.28%~10.66% (平均为 7.85%), 可交换态最少, 占总 Zn 质量百分比的 1.03%~7.91%, 平均为 3.73%。

As、Cu、Zn 各重金属形态分布均以残渣态为主, 同时 Cu、Zn 可交换态、碳酸盐态质量百分比高于 As 可交换态、碳酸盐态质量百分比, 表明矿石 As 的结合态更为稳定, 而 Cu、Zn 更容易被风化而环境。重金属 Cu、Zn 的 Fe-Mn 氧化态大于有机态, 而 As 的有机态大于 Fe-Mn 氧化态。

各样点也表现不同的形态差异: 原矿土、道路土、矿区外土壤对各个形态含量所占的比率相对比较一致, 尾矿地土壤可交换态和碳酸盐态含量所占比率远高于其他样地土壤, 选矿废水排放区土壤有机态所占比率高于其他样地土壤。

3.2 矿区水体的重金属污染特征

3.2.1 矿区不同水体重金属的污染特征

水样品的重金属的浓度和 pH 值如表 6 所示, 从表 6 可见矿区水样的 As、Cu、Zn、Cr 和 Hg 5 种重金属全部超标, 污染严重, 其中 As 的含量分别为 0.736~4.470 mg/L, 平均值为 2.253 mg/L, Cu 的含量为 5.956~89.001 mg/L, 平均值为 30.946 mg/L, Zn 的含量为 2.537~17.067 mg/L, 平均为 7.614 mg/L, Cr 的含量为 3.224~5.824 mg/L, 平均值为 3.876 mg/L, Hg 的含量为 0.284~0.709 ug/L, 平均为 0.438ug/L, As、Cu、Zn、Cr 和 Hg 5 种重金属平均值含量是国家Ⅲ类地表水标准 (GB3838—2002) 45.06、30.95、7.16、3.88 和 4.38 倍。以照国家Ⅲ类地表水标准 (GB3838—2002) 为参照, 本区域水体重金属污染程度依次是 As>Cu>Zn>Hg>Cr。

表 6 样地水样的重金属含量

Tab.6 Heavy metal contents in waters (mg/L, Hg 为 ug/L)

样地	形态	重金属的含量					PH 值	PI
		As	Cr	Zn	Cu	Hg		
山涧水	总量	1.114	3.224	4.839	12.683	0.284	5.4	5.648
	可溶态	0.396	2.574	4.028	8.764	0.130		
	颗粒态	0.718	0.650	0.811	3.919	0.154		
选矿废水	总量	4.470	5.824	17.067	89.002	0.709	3.9	40.472
	可溶态	1.172	3.109	8.457	35.754	0.172		
	颗粒态	3.298	2.715	8.610	50.748	0.537		
雨积水	总量	2.344	3.123	7.389	32.029	0.347	5.3	19.076
	可溶态	0.624	2.276	4.968	13.231	0.139		
	颗粒态	1.270	0.847	2.421	18.799	0.208		
汀溪河水	总量	0.736	3.042	2.537	5.956	0.411	4.3	9.19
	可溶态	0.380	1.520	2.119	3.956	0.147		
	颗粒态	0.356	1.522	0.419	1.904	0.254		
Ⅲ类标准		0.05	1	1	1	0.1		

注:GB 3838-2002.地表水环境质量标准未对 Cr 限制,本文采用污染排放标准 GB 8978-1996 Cr=1.5 mg/L.

从表 6 可以看出矿区水体 As、Cu 和 Hg 存在形式以颗粒态为主,颗粒态占总量的 64.7%、53.4%和 65.8%,而 Cr、Zn 以可溶解态为主,可溶解态占总量 62.3%和 61.5%。由于水体中同时存在着多种金属离子,重金属在水相与沉积物、悬浮物间的平衡取决于金属离子的竞争吸附过程^[47]。表明该状态下,水中悬浮物对重金属的吸附能力顺序是 Hg>As>Cu>Zn>Cr。

从表 6 可以看出矿区地表水均呈酸性,其 pH 值大小分别为选矿废水<山涧水<雨积水<汀溪河水,选矿废水酸性最强与该矿的提铜工艺需要用大量的酸有关。水体中重金属的化学活性和生物毒性与 pH 显著相关,pH 越低,其化学活性和生物毒性越大,反之则越小^[48],水选矿废水的重金属的化学活性和生物有效性更大,对生态环境的潜在危害也更大。

3.2.2 矿区不同水体重金属的环境评价

根据综合污染指数评价, 采用 S_i 取国家地表水Ⅲ类标准 (GB3838—2002) 为评价标准, 各单重金属、样地水体 PI 值如图 6、图 7 所示。

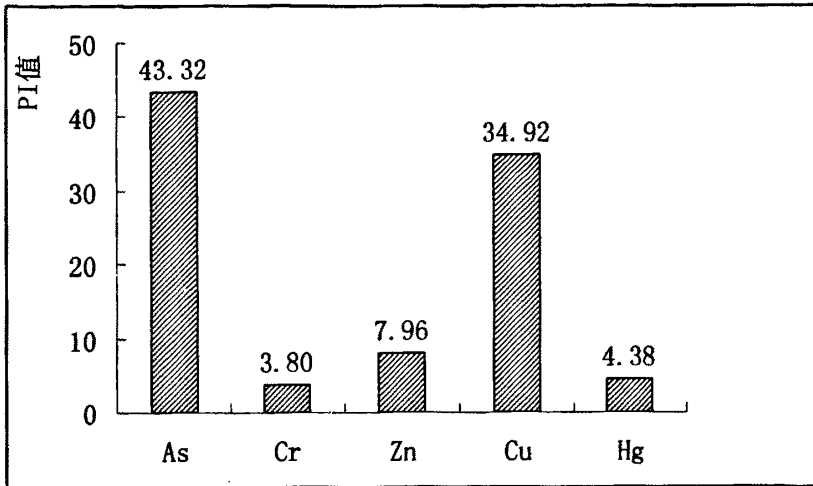


图 6.单重金属污染综合评价图

Fig.6 Pollution index of single heavy metal

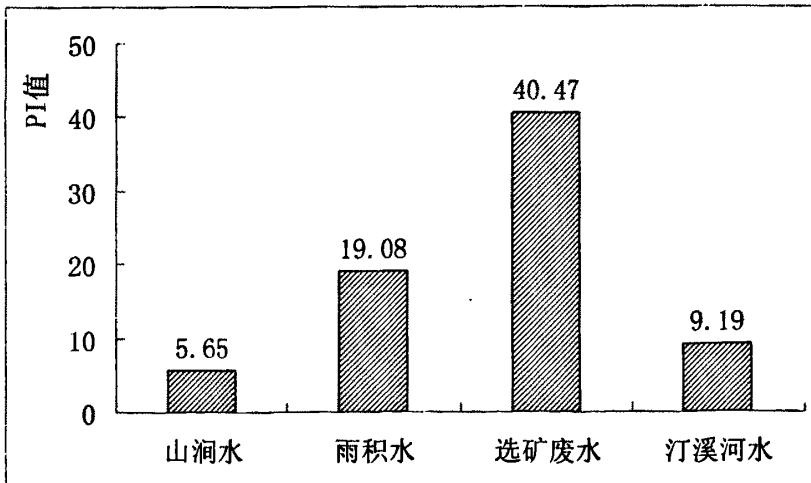


图 7 水体污染综合指数

Fig.7 Pollution Index of water

如图 6 所示,从单项重金属的综合污染评价的 PI 值大小表现为 $As > Cu > Zn > Hg > Cr$ 。As 的 PI 值为 14.72~89.40,平均值为 43.320,其次是 Cu 元素,其 PI 值为 5.956~89.0,平均值为 34.92, Hg 的 PI 值为 2.84~7.09,平均为 4.38, Cr 的 PI 值为 3.12~5.82,平均为 3.80, Zn 的 PI 值为 2.54~17.07,平均为 7.59。根据评价标准, $PI < 1.0$ 为未受污染, $1.0 < PI < 2.0$ 为轻污染, $2.0 < PI < 10$ 为中度污染, $PI > 10$ 为重污染。评价结果显示矿业开采造成矿区 As、Cu 重金属的重污染, Zn、Hg、Cr 此三种重金属的 PI 值均超过 2,属于中度污染。

如图 7 所示,矿区水体 4 个主要样地重金属综合污染评价的 PI 为 5.648~40.472,平均为 18.56,选矿废水的水污染最严重,其 PI 值为 40.47,其次为雨积水、汀溪河水, PI 值分别为 19.08 和 9.19,山涧水最低,其 PI 值为 5.65。根据 $PI < 1.0$ 为未受污染, $1.0 < PI < 2.0$ 为轻污染, $2.0 < PI < 10$ 为中度污染, $PI > 10$ 为重污染,表明包括汀溪河水在内的矿区水体受到重金属的严重污染。山涧水 PI 值低于汀溪河水,表明矿业的开采是造成汀溪重金属污染的重要原因。尾矿的雨积水, PI 值分别为 19.08,表明矿区雨积水也是矿区水系的污染源之一,也要列入矿区水体重金属污染治理的范畴。

3.3 矿区植物的重金属污染特征

土壤受到污染,重金属会通过土壤—植物系统的作用转移到植物体内,植物的污染情况可以反映出系统的污染情况。矿区不同功能区植物重金属污染情况列于表 7,从表 7 可以看到,矿区植物 As 的含量为 19.5 mg/kg, Cr 含量为 15.1 mg/kg, Zn 含量为 158.5 mg/kg, Cu 的含量为 52.1 mg/kg。比较于植物的背景值 As 的含量为 5 mg/kg, Cr 含量为 10 mg/kg, Zn 含量为 100 mg/kg, Cu 的含量为 10 mg/kg^[25],分别是一般植物 As、Cr、Zn、Cu 含量的 3.90 倍、1.51 倍、1.59 倍和 5.21 倍,表明矿区的植物也已经受到重金属污染,主要的污染重金属是 Cu 和 As。

不同的样地,同一种植物对重金属的吸收能力也不同。芒萁 *Dicranopteris linearis* 体内 Cu 和 As 的含量以在尾矿区内生长的芒萁体内 Cu 和 As 的含量为最高。刺楠 *Bridelia balansae*、岗松 *Baeckea frutescen* 体内 Zn 的含量以在运输污染区生长为最高。表明植物体内重金属的含量除了和所在土壤重金属含量有关外,还和植物的习性有关。

表 7 样地植物的重金属含量

Tab.7 Heavy metal content in plants (mg/kg)					
样地	植物名录	As	Cr	Zn	Cu
S1	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	28.0	7.0	239.6	20.8
	芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	3.3	27.9	249.0	26.3
	岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	15.5	4.9	156.2	56.9
S2	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	31.4	66.4	247.0	27.1
	岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	18.0	3.5	247.5	72.8
	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	43.3	7.0	101.7	74.4
S3	岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	29.0	10.5	100.9	93.9
	芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	43.5	5.2	151.8	90.5
	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	5.8	21.0	82.0	76.6
S4	岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	2.4	7.0	93.4	37.1
	芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	8.7	10.5	114.5	15.5
	芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	10.0	10.5	118.1	33.1
矿区平均值		19.5	15.1	158.5	52.1
植物的背景值		5.0	10.0	100.0	10.0

第四章 尾矿自然定居植物的研究

4.1 矿区尾矿自然定居植物的种类分析

与许多现代的矿业废弃地情形相同,尾矿较大部分区域是裸露的,集群分布有灌木和草本丛,以赤楠(*Bridelia balansae*)、鸡眼草(*Kummerowia striata*)、岗松(*Baeckea frutescens*)为主,总投影盖度在40%左右。生长在尾矿上的植物与生长在正常土壤上的同种植物相比,生长较差,表现为生长高度较低、叶色较淡、根系生长不良,如马尾松高度都低于1.5米,主根伸长生长受到明显抑制,根部表现为根毛较少。在该尾矿样地S3内,记录到的高等植物种类列于表11,从植物种群来看,记录到尾矿地自然定居植物30种,率属于18个科,其中禾本科3种,菊科4种,豆科5种;从生态型来看,1年生草本植物4种、多年生草本植物8种、灌木12种、乔木4种、木质藤本2种。

植物在尾矿这种基质条件极端恶劣的原生裸地上自然定居,首先是取决于植物繁殖体的存在,其次是能适应极端的基质条件^[49]。调查发现尾矿库内可以发现大量的由繁殖体萌发形成的幼苗,还发现尾矿自然定居的30种植物种类,大部分能在原矿地找到,比如尾矿分布的的两种大型乔木也是该矿区主要分布的两种主要类型,松树是该矿区大面积人工造林物种,乌桕是运输道路上的景观物种。说明了尾矿本身的种子库的存在并发挥了重要作用。

由尾矿库内矿种子库和周围山坡植物种类的繁殖体萌发所形成的幼苗,绝大部分的植物很快死亡,只有少数的植物继续生长、形成群落,表现出对于尾矿基质良好的适应性。绝大部分植物死亡的原因或由于干旱或由于贫瘠、极端的pH(如酸化区域)以及重金属毒性。少数植物由于具有耐重金属毒性、耐干旱或者营养繁殖等特性,使得它们在矿废弃地上处于优势地位。豆科植物具有天然的固氮能力及一定较强的耐贫瘠性有关^[50],菊科和禾本科植物种子不仅具有较强的繁殖能力,植物本身也有较强、较广的适应性,为诸多废弃地的先锋植物^[51]。桃金娘科植物也具有明显的耐旱机制。跟其他铜矿山废弃地不同的是矿山的优势种群,本矿山的优势种群为赤楠(*Bridelia balansae*)、鸡眼草(*Kummerowia striata*)岗松(*Baeckea frutescens*),而其他铜矿土壤中常有海洲香薷、蓼科、鸭跖草的优势种群分布,本次调查发现海洲香薷、鸭跖草等植物在虽然矿

表 8 尾矿样子的植物组成分析

Tab. 8 List of plant species growing on ZhiJinShan copper tailing

科名	种名	多度
乌毛蕨	乌毛蕨 <i>Blechnum orientale</i>	1
里白科属	芒萁 <i>Dicranopteris dichotoma</i>	2
松科	马尾松 <i>Pinus massoniana</i>	1
樟科	刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	4
榆科	山油麻 <i>Tdielsiana .dielsiana</i>	1
豆科	鸡眼草 <i>Kummerowia striata</i>	4
	崖豆藤	2
	截叶铁扫帚 <i>Lepedeza cuneata</i>	2
	崖豆藤 <i>Millettia nitida</i>	1
	含羞草决明 <i>Cassia mimosoides</i>	1
大戟科	乌桕 <i>Sapium discolor</i>	2
	红背山麻杆 <i>Alchornea rewioide</i>	1
锦葵科	黄花稔 <i>Sida cut Burm</i>	1
山茶科	木荷 <i>Schima superba</i>	1
瑞香科	了哥王 <i>Wikstroemia indica</i>	1
	芫花	1
桃金娘科	岗松	3
	岗稔 <i>Baeckea frutescens</i>	2
野牡丹科	野牡丹 <i>Melastoma candidum</i>	3
伞形科	积雪草 <i>Centella asiatica</i>	3
鸭跖草科	鸭跖草 <i>Commelina communis</i>	2
马鞭草科	黄荆 <i>Vitex negundo</i>	1
菊科	藜肠 <i>Eclipta prostrata</i>	2
	小飞蓬 <i>Conyza canadensis</i>	3
	一点红	2
	红花地胆草 <i>Elephantopus scaber</i>	2
百合科	小果菝葜 <i>Smilax davidiana</i>	2
禾本科	鹧鸪草 <i>Eriache pallesans</i>	2
	水生黍 <i>Panicum.paludosum</i>	3
	四脉金茅 <i>Eulalia quadrinervis</i>	2

注 Note : 1 为极少 very rare; 2 为稀少 rare; 3 为不常见 infrequent; 4 为丰富 abundant; 5 为极丰富 very

abundant

区有分布但不是优势树。同种金属矿不同地区矿区植物种类的不同，可能和地区气候影响及金属矿的形成机制有关。

4.2 尾矿地植物群落结构分析

表 9 尾矿地群落特征和群落内土壤铜含量

Tab.9 Community feature and copper content in soil

群落类型	盖度	优势植物	群落内土壤 铜含量
赤楠群落 + 截叶铁扫 帚 <i>Bridelia balansae</i> + <i>Lespedeza cuneata</i>	70—90	赤楠 <i>Bridelia balansae</i> 截叶铁扫帚 <i>Lespedeza cuneata</i> 崖豆藤 <i>Millettia nitida</i> 鸡眼草 <i>Kummerowia striata</i>	565.1
水生黍群落 <i>Panicu paludosum</i>	70—80	水生黍 <i>Panicum paludosum</i> 芒萁 <i>Dicranopteri dichotoma</i> 截叶铁扫帚 <i>Lespedeza cuneata</i>	592.3
野牡丹群落 <i>Melastoma candidum</i>	50—60	野牡丹 <i>Melastoma candidum</i> 小飞蓬 <i>ConConyza canadensis</i>	502.1
鸡眼草+小飞蓬群落 <i>Kummerowia striata</i> + <i>Conyza canadensis</i>	50—70	鸡眼草 <i>Kummerowia striata</i> 小飞蓬 <i>ConConyza canadensis</i>	765.6
芒萁 <i>Dicranopteri dichotoma</i>	50—60	芒萁 <i>Dicranopteri dichotoma</i>	462.5

尾矿植物群落特征与相关土壤中的 Cu 含量见表 9，从表 9 中可以看出该尾矿形成 5 种相对稳定的演替群落，分别为、赤楠群落+截叶铁扫帚群落、水生黍群落、野牡丹群落、芒萁群落、鸡眼草+小飞蓬群落。鸡眼草+小飞蓬群落的土壤中 Cu 的含量最高，赤楠群落+截叶铁扫帚群落和水生黍群落次之，以芒萁群落的土壤 Cu 的含量最低。

植物在重金属毒性较高的废弃地上能成功定居,主要有三种生态对策:耐性对策、根茎对策和微生境(逃避)对策^[52]。有些自然定居植物本身不具有重金属耐性,而是通过定居于先锋植物的枯枝落叶、人为干扰形成的营养状况较好、重金属毒性较低的微生境中对策为微生境(逃避)对策,这自然定居的大部分偶见种都属这种情况。有些植物根茎发达,通过根茎的延伸,其营养繁殖后代,因而优势度较高,属典型的根茎对策,禾本科就是这个类型的典型。有些植物本身对重金属具有较高的耐性,一般在早期演替中扮演重要角色,如菊科、豆科,属于耐性对策。根据植物对重金属耐性对策分析,鸡眼草和小飞蓬对不良基质条件的耐性最高,可能是 Cu 冶炼渣自然演替中的先锋植物,随着鸡眼草、小飞蓬的入侵和定居,待基质条件改善后,赤楠群落、截叶铁扫帚和水生黍慢慢过渡为优势种,野牡丹、芒其土壤 Cu 的含量最低,可能为新的入侵种。

4.3 尾矿地植物的重金属含量分析

4.3.1 尾矿地植物的重金属含量分析

尾矿自然定居不同形态植物对重金属的吸收特性见表 10,如表 10 所示,尾矿自然定居植物 As 的含量介于 1.6~26.7 mg/kg 之间,平均为 8.1mg/kg。从生态型的角度上看,自然定居植物 As 的含量表现为一年生草>藤本=乔木>灌木>多年生草本,其中以一年生草本最高,为 11.2 mg/kg,藤本、乔木、灌木、多年生草本 As 的含量依次为 8.8 mg/kg、8.8 mg/kg、7.6 mg/kg 和 6.9 mg/kg。

尾矿自然定居植物 Cr 的含量介于 0.5~8.6 mg/kg 之间,平均为 3.2mg/kg,从生态型的角度上看,自然定居植物 Cr 的含量表现为藤本>一年生草本>多年生草本>灌木>乔木,其中以藤本类最高,为 5.7 mg/kg,一年生草本、多年生草本、灌木、乔木 Cr 的含量依次为 4.3 mg/kg、3.0 mg/kg、2.5 mg/kg 和 1.7 mg/kg。

尾矿自然定居植物 Zn 的含量为 79.6~646.9 mg/kg,平均为 184.6mg/kg,从生态型的角度上看,自然定居植物 Zn 的含量表现为一年生草本>多年生草本>灌木>乔木>藤本,其中以一年生草本类最高,为 268.9 mg/kg,多年生草本、灌木、乔木、藤本含量 202.9 mg/kg、167.0 mg/kg、156.7 mg/kg、105.0 mg/kg。

尾矿自然定居植物 Cu 的含量幅度范围 21.9~156.9 mg/kg,平均为 75.7 mg/kg,从生态型的角度上看,自然定居植物 Cu 的含量表现为一年生草本>乔木

>藤本>灌木>多年生草本，其中以一年生草本类最高，为 84.0mg/kg，乔木、藤本、灌木、多年生草本，依次为 79.8 mg/kg、71.0 mg/kg、70.7 mg/kg、69.1 mg/kg

Hg 的含量幅度范围未检出~0.485mg/kg，平均为 0.071 mg/kg。从生态型的角度上看，自然定居植物 Hg 的含量表现为藤本>乔木>多年生草本>灌木>一年生草本，其中以藤本类最高，为 0.255 mg/kg，乔木类、多年生草本、灌木、一年生草本分别为 0.093 mg/kg、0.054 mg/kg、0.051 mg/kg 和 0.048 mg/kg。

表 10 矿区尾矿自然定居植物不同形态对重金属吸收特征

Tab. 10 Heavy metals contents in plant species growing on tailing (mg/kg)

	As	Cr	Zn	Cu	Hg
最小值	1.6	0.5	79.6	21.9	0
最大值	26.7	8.6	646.9	156.8	0.485
平均值	8.1	3.1	184.6	75.7	0.071
一年生草本	11.2	4.3	268.9	84.0	0.048
多年生草本	6.9	3.0	202.9	69.1	0.054
乔木	8.8	1.7	156.7	70.7	0.093
灌木	7.6	2.5	167.0	79.8	0.051
藤本	8.8	5.7	105.0	71.0	0.255

尾矿上部分自然定居植物体内的重金属含量见表 11，从表中可以看出小飞蓬 *Conyza canadensis*、一点红、山油麻 *Tdielsiana dielsiana*、崖豆藤、红背山麻杆 *Alchornea trewioide* 这几种植物体内铜含量都已超过 100 mg/kg，虽然离铜超富集植物 1000 mg/kg 有段距离，考虑植物体内正常的 Cu 含量一般都在 25 mg/kg 以内，超过 25 mg/kg 就会对植物产生毒害，说明这几种植物对铜均具有一定的耐性^[46]。其中小飞蓬和一点红不仅对铜有比较高的耐性，也广见于其他的矿区，考虑到他们是外来入侵种，不大适合做植物的修复种，而崖豆藤、山油麻、红背山麻杆和黄荆，是乡土树种，且生物量很大，可以考虑作为矿区废弃地的植被恢复和铜污染污染的植物修复的植物材料。

表 11 部分尾矿自然定居植物的重金属含量

Tab. 11 Heavy metals contents in part plant species growing on tailing (mg/kg)

	砷	铬	锌	铜
山油麻	14.4	1.0	213.8	113.6
崖豆藤	12.6	5.5	105.4	112.1
红背山麻杆	16.3	3.8	106.8	156.8
小飞蓬	12.0	3.2	163.7	146.1
一点红	26.6	8.6	646.9	120.9

4.3.2 植物体内重金属的相关性分析

实验采集的植物根部重金属相关分析见表 12。从表 12 可以看出，供试植物重金属元素相关性表现为正相关，其中 As 与 Zn，As 与 Cr 为显著相关，As 和 Cu 为极显著相关。

表 12 植物各重金属元素浓度的相关性

Tab.12 Correlationships between concentrations of heavy metals in plants

元素	相关系数 Correlation coefficient				
	As	Cr	Zn	Cu	Hg
As	1				
Cr	0.318*	1			
Zn	0.484*	0.245	1		
Cu	0.685**	0.186	0.216	1	
Hg	0.168	0.108	0.144	0.236	1

N=32

4.3.3 尾矿地优势植物的重金属含量分析

矿区优势植物的对重金属的吸收特征见于表 13。从表 13 可知，生长在尾矿上的不同植物对 As、Cr、Zn、Cu 和 Hg 的重金属的富集率表现出极大的差异，对 As 的富集，以芒萁 *Dicranopteris linearis* 最高，富集率为 0.326，以水生黍

表 13 矿区优势植物的重金属含量

Tab.13 Heavy metal concentration in dominant plants in diggings(mg/kg)

种类(Species)	部位 (Tissue)	重金属				
		As	Cr	Zn	Cu	Hg
刺楠 <i>Bridelia balansae</i>	shoot	31.4	66.4	247.0	27.1	0.011
	root	67.4	34.0	398.2	74.4	0.008
	转运系数	0.466	1.951	0.62	0.365	1.375
芒萁 <i>Dicranopteris linearis</i>	富集率	0.235	0.229	0.589	0.043	0.120
	shoot	43.5	5.2	151.8	90.5	0.081
	root	82.1	16.3	265.3	212.3	0.034
岗松 <i>Baeckea frutescens</i>	转运系数	0.530	0.320	0.572	0.426	2.382
	富集率	0.326	0.018	0.362	0.145	0.880
	shoot	29.0	10.5	100.9	93.9	0.039
野牡丹 <i>Melastoma candidum</i>	root	41.1	18.2	189.3	142.3	0.041
	转运系数	0.346	0.340	0.329	0.549	4.364
	富集率	0.093	0.009	0.239	0.134	0.522
鸡眼草 <i>Kummerowia striata</i>	shoot	12.3	2.5	100.0	84.0	0.048
	root	35.7	7.3	304.2	153.2	0.011
	转运系数	0.346	0.340	0.329	0.549	4.364
小飞蓬 <i>yza canadensis</i>	富集率	0.093	0.009	0.239	0.134	0.522
	shoot	4.4	1.5	142.4	35.0	0.003
	root	23.1	9.3	212.2	75.3	0.005
水生黍 <i>Panicum paludosum</i>	转运系数	0.191	0.161	0.671	0.464	0.600
	富集率	0.033	0.005	0.340	0.056	0.033
	shoot	12.0	3.2	163.3	146.1	0.039
	root	30.2	5.1	324.3	348.2	0.025
	转运系数	0.398	0.629	0.504	0.420	1.560
	富集率	0.090	0.011	0.390	0.233	0.424
	shoot	2.2	2.6	235.3	52.8	0.027
	root	2.6	12.1	364.1	41.2	0.009
	转运系数	0.852	0.211	0.646	1.282	3.00
	富集率	0.017	0.009	0.561	0.084	0.293

Panicum paludosum 最低, 富集率为 0.017, 植物平均富集率平均为 0.145, 对 Cr

的富集,以赤楠 *Bridelia balansae* 最高,富集率为 0.229,以鸡眼草 *Kummerowia striata*,富集率为 0.005,植物平均富集率平均为 0.045,对 Zn 的富集,其中赤楠 *Bridelia balansae* 最高,富集率为 0.589,以岗松 *Baeckea frutescens* L,富集率为 0.241,植物平均富集率平均为 0.389,对 Cu 的富集,以小飞蓬 *ConConyza canadensis* 最高,富集率为 0.365,赤楠 *Bridelia balansae* 最低,富集率为 0.043,植物平均富集率平均为 0.121,对 Hg 的富集,以芒萁 *Dicranopteris linearis* 最高,富集率为 0.880,小飞蓬 *Conyza canadensis* 最低,富集率为 0.033,植物平均富集率平均为

为 0.385,比较而言,从富集的角度来看,蕨类植物对易挥发性的重金属 As 和 Hg 富集率较高,草本植物如小飞蓬 *Conyza canadensis* 对难迁移的重金属 Cu 有较高富集率,而木本植物,对易迁移的重金属 Cr、Zn 有叫高的富集率。

根据表 13 还可知,生长在尾矿上的植物对不同的重金属 As、Cr、Zn、Cu 和 Hg 的重金属的转运系数表现出极大的差异,特别是 Hg,在 0.6~4.364 之间,平均为 2.033,而其他重金属转运系数均小于 1,按平均值大小顺序为分别为 Cr (0.598)>Cu(0.595)>Zn(0.553) >As(0.498)。这些植物对相应的重金属的转运系数大于 1,就意味着有重金属吸收和累积在植物地上部分器官中,这样有力与通过收割后植物体地上部分的,来实现重金属从污染土壤中转移出。另外 Hg 在地上部分含量比较高,可能和 Hg 的易挥发性、植物叶片对大气的吸收有关。

第五章 垃圾填埋场定居植物重金属含量的研究

5.1 垃圾填埋场土壤重金属污染情况

土壤样品的 As、Cu、Zn、Cr、Hg 5 种重金属的含量见表 14。从表 14 可以看出垃圾填埋场土壤 As 的含量为 0.6~15.1 mg/kg, 平均值为 5.8 mg/kg, Cu 的含量为 34.0~59.1mg/kg, 平均值为 44.1 mg/kg, Zn 的含量为 90.1~120.8 mg/kg, 平均值为 107.4 mg/kg, Cr 的含量为 16.5~25.4 mg/kg, 平均值为 15.9 mg/kg, Hg 的含量为 0.057~0.131 mg/kg, 平均值为 0.101mg/kg。按平均值, As、Cu、Zn、Cr、Hg 5 种重金属为分别国家土壤背景值的 0.52、2.61、1.44、1.95 倍、3.92 倍, 分别为福建省背景值的 0.92、3.61、1.25、1.93、2.74 倍。表明垃圾填埋场以 Hg、Cu 重金属污染为主。

表 14 不同样地土壤重金属的含量

Tab.14 Heavy metal content in soils (mg/kg)					
样地	As	Cr	Zn	Cu	Hg
1	15.1	19.6	120.8	59.1	0.025
2	5.9	25.4	90.1	42.9	0.034
3	0.6	18.5	117.6	40.2	0.002
4	1.5	16.5	101.0	34.0	0.016
平均值	5.8	15.9	107.4	44.0	0.025
全国土壤背景值 ^[45]	11.2	61.0	74.2	22.6	0.065
福建省土壤背景值 ^[45]	6.3	44.0	86.1	22.8	0.093

5.2 垃圾填埋场自然定居植物的组成分析

在厦门东孚垃圾填埋场的记录到的高等植物种类列于表 15, 共采集到植物 4 科 6 种, 其中海南蒲桃 *Syzygium samarangense*、狗牙根 *Cynodon dactylon*、南美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata*、柚木 *Tectona spp* 为人工种, 覆盖度较高, 形成完整的草本—乔木群落。稗草 *Echinochloa crusgalli* 和牛筋草 *Eleusine indica* 为野生种,

呈集群或者零星分布有。

表 15 垃圾场填埋场的自然定居的植物名录

Tab.15 Natural plant colony in landfill

科名	种名	拉丁名	生活型	多度
禾本科	狗牙根	<i>Cynodon dactylon</i>	多年生草本	5
	稗草	<i>Echinochloa crusgalli</i>	一年生草本	2
	牛筋草	<i>Eleusine indica</i>	一年生草本	2
桃金娘科	海南蒲桃	<i>Syzygium samarangense</i>	乔木	3
菊科	南美蟛蜞菊	<i>Wedelia trilobata</i>	多年生草本	5
马鞭草科	柚木	<i>Tectona spp</i>	乔木	3

注 Note : 1 为极少 very rare; 2 为稀少 rare; 3 为不常见 infrequent; 4 为丰富 abundant; 5 为极丰富 very abundant

5.3.垃圾场优势植物的重金属含量

垃圾场自然定居植物的重金属含量列于表 16, 从表 16 可知, 生长在尾矿上的不同植物 As、Cr、Zn、Cu 和 Hg 等重金属的含量无论在地上部分还是地下部分都存在着很大差异, 垃圾填埋场自然定居植物体内对 Cu 含量差异性表现, 南美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata* > 稗草 *Echinochloa crusgalli* > 海南蒲桃 *Syzygium samarangense* > 柚木 *Tectona spp* > 牛筋草 *Eleusine indica* > 狗牙根 *Cynodon dactylon*。其中南美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata* 根部体内 Cu 含量为 235.1 mg/kg, 地上部分 Cu 含量为 100.7 mg/kg。考虑植物体内正常的 Cu 含量一般都在 25 mg/kg 以内, 超过 25 mg/kg 就会对植物产生毒害, 说明这几种植物对 Cu 均具有一定的耐性^[46]。说明南美蟛蜞菊对重金属 Cu 具有较好的耐性。南美蟛蜞菊适应性强、生物量大, 可以考虑作为矿区废弃地的植被恢复和铜污染污染的植物修复的植物材料。生长在垃圾场上的不同植物对 As、Cr、Zn、Cu 和 Hg 的重金属的富集率表现出极大的差异, 南美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata* 对 As 的富集最高, 富集率为 0.780, 海南蒲桃 *Syzygium samarangense* 对 As 的富集最低, 富集率为 0.012, 植

表 16 垃圾场优势植物的重金属含量

Tab.16 Heavy metal concentrations in dominant plant species in landfill

种类	部位	重金属的含量				
		As	Cr	Zn	Cu	Hg
狗牙根 <i>Cynodon dactylon</i>	shoot	0.7	30.9	12.0	2.5	0.001
	root	1.0	60.5	30.1	15.4	0.001
	转运系数	0.660	0.511	0.397	0.162	1.000
	富集率	0.110	1.943	0.111	0.057	0.039
稗草 <i>Echinochloa crusgalli</i>	shoot	1.9	23.5	8.0	14.8	0.034
	root	2.2	80.3	42.2	71.4	0.021
	转运系数	0.900	0.292	0.190	0.206	1.619
	富集率	0.331	1.475	0.074	0.335	1.335
海南蒲桃 <i>Syzygium samarangense</i>	shoot	0.1	24.9	7.3	22.4	0.086
	root	0.1	45.3	17.3	34.1	0.071
	转运系数	0.581	0.550	0.419	0.657	1.211
	富集率	0.012	1.567	0.067	0.509	3.377
南美蟛蜞菊 <i>Wedelia trilobata</i>	shoot	4.5	34.2	46.7	100.7	0.001
	root	8.6	42.2	76.3	235.1	0.001
	转运系数	0.525	0.811	0.612	0.428	1.000
	富集率	0.780	2.153	0.435	2.288	0.039
柚木 <i>Tectona spp</i>	shoot	0.6	22.7	31.7	24.9	0.008
	root	0.9	35.3	52.2	57.2	0.006
	转运系数	0.675	0.644	0.606	0.436	1.333
	富集率	0.101	1.427	0.295	0.567	0.314
牛筋草 <i>Eleusine indica</i>	shoot	0.2	8.2	1.8	12.2	0.002
	root	0.3	30.4	17.4	56.2	0.001
	转运系数	0.692	0.27	0.101	0.217	2.000
	富集率	0.038	0.517	0.016	0.277	0.079

物平均富集率平均为 0.228; 对 Cr 的富集, 以南美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata* 最高, 富集率为 2.153, 以牛筋草 *Eleusine indica* 最低, 富集率为 0.517, 植物平均富集率平均为 1.514; 对 Zn 的富集, 其中南美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata* 最高, 富集率为 0.435, 以岗牛筋草 *Eleusine indica*, 富集率为 0.016, 植物平均富集率平均为 0.051; 对 Cu 的富集, 以南美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata* 最高, 富集率为 2.288, 狗牙根 *Cynodon dactylon* 最低, 富集率为 0.057, 植物平均富集率平均为 0.672; 对 Hg 的富集, 以海南蒲桃 *Syzygium samarangens* 最高, 富集率为 3.377, 狗牙根 *Cynodon dactylon* 和美蟛蜞菊 *Wedelia trilobata* 最低, 富集率为 0.039, 植物平均富集率平均为 0.864。

根据表 16 还可知, 生长在尾矿上的植物对不同的重金属 As、Cr、Zn、Cu 和 Hg 的重金属的转运系数表现出极大的差异, 特别是 Hg, 在 1.000~2.000 之间, 平均为 1.361, 而其他重金属转运系数均小于 1, 按其转运系数大小顺序为 Hg(1.361)>As(0.672)>Cr(0.513)>Zn(0.388)>Cu(0.351), 如果植物对相应的重金属的转运系数大于 1, 就意味着有重金属吸收和累积在植物地上部分器官中, 这样就可以通过收割后植物体地上部分的, 来实现重金属从污染土壤中转移出。另外 Hg 在地上部分含量比较高, 可能和 Hg 的易挥发性有关。

第六章 结论和展望

通过研究得出以下结论:

(1) 矿区土壤的重金属 As、Cu、Zn、Cr、Hg 污染严重, As、Cu、Zn、Cr、Hg 的平均含量为 111.1 mg/kg、570.3 mg/kg、396.8 mg/kg、262.2 mg/kg 和 0.101mg/kg, 分别为福建省背景值的 17.62、25.01、4.61、5.96、1.62 倍。As、Zn、Cu、Cr 和 Hg 之间均呈正相关性, 其中 Cu 与 As 呈现极显著相关。As、Cu 的生态风险为中等危害, Hg、Cr 和 Zn 的生态风险为轻度危害。各区域土壤重金属污染程度递降顺序为: 尾矿区>矿石运输区>原矿脉土>矿业废水区>矿区外土壤壤, 其中尾矿区和矿石运输区为中等危害。

(2) 各区域土壤重金属 As 存在方式顺序为: 残渣态>有机态>Fe-Mn 氧化态>碳酸盐态>可交换态。各区域重金属 Cu、Zn 存在方式顺序均为: 残渣态>Fe-Mn 氧化态>有机态>碳酸盐态>可交换态。尾矿区土壤含有较高的可交换态和碳酸盐态重金属, 选矿废水排放区含有较高的有机态重金属。

(3) 矿区水体的重金属 As、Cu、Zn、Cr 和 Hg 污染严重, 平均值含量为 2.253 mg/L、30.946 mg/L、7.614 mg/L、3.876 mg/L 和 0.438ug/L 分别是国家Ⅲ类地表水标准 45.06、30.95、7.16、3.88 和 4.38 倍。水体重金属污染程度依次: As>Cu>Zn>Hg>Cr。不同水体重金属污染程度为: 选矿废水>雨积水>汀溪水>山涧水。水体重金属污染以选矿废水为主。水体中 As、Cu 和 Hg 以颗粒态为主, Cr、Zn 以可溶解态为主。

(4) 矿区尾矿自然定居植物有 18 个科 30 种, 形成赤楠群落+截叶铁扫帚群落、水生黍群落、野牡丹群落、芒萁群落、鸡眼草+小飞蓬群落等 5 个比较典型的群落。鸡眼草、小飞蓬对不良基质条件的耐性最高, 可能是 Cu 冶炼渣自然演替中的先锋植物, 随着鸡眼草、小飞蓬的入侵和定居, 待基质条件改善后, 赤楠群落、截叶铁扫帚和水生黍慢慢过渡为优势种, 野牡丹群落、芒萁群落土壤 Cu 的含量最低, 表明野牡丹和芒萁可能为新的入侵种。

(5) 尾矿地植物小飞蓬、一点红、山油麻、崖豆藤、红背山麻杆对 Cu 均具有一定的耐性。尾矿地优势植物中芒萁对 As 和 Hg 具有较高富集率, 小飞蓬对 Cu 具有较高富集率, 而木本植物, 赤楠对 Cr、Zn 具有较高的富集率。生长

在尾矿上的植物对重金属 Hg 的转运系数为 2.033。

(6) 厦门东孚垃圾填埋场定居植物有 4 科 6 种, 其中南美蟛蜞菊根部体内 Cu 含量为 235.1 mg/kg, 地上部分 Cu 含量为 100.7 mg/kg, 对重金属 Cu 具有较好的耐性。

因为种种条件限制, 本论文只能完成部分工作, 但在工作中, 笔者认为应加强以下几方面的研究:

- (1) 矿区重金属释放迁移的地球化学循环。
- (2) 植物小飞蓬、一点红、山油麻、崖豆藤、红背山麻杆、美蟛蜞菊对 Cu 的耐性研究。
- (3) 不同矿区植被的种类与成矿性质和地区气候特征的关系。

参考文献

- [1] Thornton I. Applied geochemistry in relation to mining and the environment. In: Jones M J, ed. Minerals and the Environment[M], London: Institution of Mining Metal, 1974, 87~102.
- [2] Tessier P.G.C, Campbell M. B. Sequential extraction procedure for the speciation of trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-850.
- [3] M. Yaman, Y. Dilgin, S. Gucer. Speciation of lead in soils and relation with its concentration in fruits[J]. Analytica. Chimica. Acta, 2000, 410(1-2): 119-125.
- [4] R.A. Sutherland, F.M.G Tack, C.A. Tolosa, et al. Operationally defined metal fractions in road deposited sediment, Honolulu, Hawaii [J]. Environment Quality, 2000, 29: 1431-1439.
- [5] 潘明才. 中国土地复垦概况及发展趋势与对策[J]. 资源产业, 2000, 527(7).
- [6] 张鑫. 安徽铜陵矿区重金属元素释放迁移地球化学特征及其环境效应研究[D]. 合肥工业大学, 2005.
- [7] 张敏, 王德淑. 长江铜陵段表层水中重金属含量及存在形态分布研究[J]. 安全与环境学报, 2003,(06).
- [8] 杨西飞. 铜陵矿区农田土壤及水稻的重金属污染现状研究[D]. 合肥工业大学, 2007
- [9] 黄长干, 邱业先. 江西德兴铜矿污染状况调查及植物修复研究[J]. 土壤通报, 2005,(06):991-994.
- [10] 陈翠华, 倪师军, 何彬彬, 等. 江西德兴矿集区土壤重金属污染分析[J]. 地球与环境, 2007,(02):133-138.
- [11] 苏静, 欧今次仁, 尼霞次仁, 等. 德兴铜矿周边土壤中铜的形态分布[J]. 环境科学与技术, 2007,(01):15-19.
- [12] 刘小红, 周东美, 郝秀珍, 等. 九华铜矿重金属环境污染状况研究[J]. 土壤, 2007,39(4):497~502
- [13] 周东美, 王玉军, 郝秀珍, 等. 铜矿区重金属污染分异规律初步研究[J]. 农业环境保护, 2002,(03):225-227.
- [14] 钱进, 王子健, 单孝全, 等. 土壤中微量金属元素的植物有效性研究进展[J]. 环境科学, 1995,16(6):73-75.
- [15] Kota, Namiesnikj. The role of speciation in analytical chemistry Trends[J]. Anal. Chem.,

- 2000,19:69.
- [16] Forsher U. Metal pollution Aquatic Environment[M].Berlin:Spriongerverlag,1981.
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Anal. Chem.,1976,51:844.
- [18] Querauviller P H, Rauret G, Griepiepiuk B. Single and sequential extraction in sediments and soils[J].Intern. J. Environ. Anal. Chem.,1993,51,231.
- [19] 朱熈婉, 沈壬水, 钱钦文. 土壤重金属元素五个组分的连续提取法[J]. 土壤, 1989, 10 (5): 163 - 166.
- [20] Baker A J M, Brooks R R, Pease A J, et al. Studies on copper and cobalt tolerance in three closely related taxa within the genus *Silene* L.(Caryophyllaceae) from Zaire[J]. Plant and Soil.1983, 73: 377~385.
- [21] 曹德菊, 王光宇, 汪琰, 等. 安徽铜陵矿区优势植物的重金属富集特性研究[J]. 农业环境科学学报, 2005,06; 189-193.
- [22] 杨世勇, 谢建春, 刘登义. 铜陵铜尾矿复垦现状及植物在铜尾矿上的定居[J]. 长江流域资源与环境, 2004,05:153-156.
- [23] 储玲, 王友保, 刘登义. 安徽铜陵五公里铜尾矿废弃地的植被调查[J]. 生物学杂志, 2003,(01):15-19.
- [24] 刘一. 铜陵矿区野生植物修复潜力研究及可食用性作物重金属污染评价[D]. 合肥工业大学, 2006.
- [25] 束文圣, 杨开颜, 张志权, 等. 湖北铜绿山古铜矿冶炼渣植被与优势植物的重金属含量研究[J]. 应用与环境生物学报, 2001, 7(1):7~12.
- [26] 陈同斌, 韦朝阳, 黄泽春. 砷超富集植物蜈蚣草及其对砷的富集特征[J]. 科学通报, 2002, 03.
- [27] 杨肖娥, 龙新究. 东南景天(*Sedum alfredii*H)——一种新的锌超积植物[J]. 科学通报, 2002, 47(13):1003~1006.
- [28] 韦朝阳, 陈同斌, 黄泽春, 等. 大叶井口边草——一种新发现的富集砷的植物[J]. 生态学报, 2002, 22(5): 777-778.
- [29] 薛生国, 陈英旭, 等. 中国首次发现的锰超积植物——商陆[J]. 生态学报, 2003, 5 (23): 935-937.
- [30] 刘威, 束文圣. 宝山堇菜(*Viola baoshanensis*)——一种新的镉超富集植物[J]. 科学通报,

- 2003,48(19): 2046-2049.
- [31] 郑洁敏, 楼丽萍, 王世. 一种新发现的铜积累植物—密毛蕨[J]. 应用生态学报, 2006, 17(3):507-511.
- [32] 汤叶涛, 仇荣亮, 曾晓雯, 等. 一种新的多金属超富集植物—圆锥南芥(*Arabis Paniculata* L.) [J]. 中山大学自然科学版, 2005,44(4):135-136.
- [33] 姜必亮, 王伯荪, 蓝崇钰. 垃圾填埋场渗滤液灌溉地土壤和植物中重金属积累[J]. 应用与环境生物学报, 2000,6(4):374-378.
- [34] 周乃杰, 胡兵, 张志强, 等. 植被对恢复卫生填埋场环境的作用[J]. 上海环境科学, 1998, 17(4):41-45.
- [35] 汤庆合, 丁振华, 王文华, 等. 不同垃圾填埋单元土壤—植物系统中汞的污染和迁移[J]. 上海环境科学, 2003, 22(11):768-771.
- [36] 韩志萍, 胡正海. 芦竹对不同重金属耐性的研究[J]. 应用生态学报, 2005,16(1):161-165.
- [37] 王剑虹, 麻密. 植物修复的机制[J]. 植物学通报, 2000,17(6):504~510.
- [38] 陈景河. 紫金山金铜矿勘查与开发的思考[J]. 金属矿山, 2000(3):1-4.
- [39] 张江. 紫金山铜金矿床地质地球化学特征[J]. 地质与勘探, 2001(3):17-20.
- [40] 胡世丽, 王观石. 细菌浸铜技术在紫金山铜矿的应用[J]. 江苏地质, 2003, 27(1):31-33.
- [41] 水和废水监测分析方法. 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法编委会编[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [42] Junge M C. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au—Ag mine, Korea[J]. Applied Geochemistry, 2001.
- [43] 鲁有坤. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京: 中国农学科技出版社, 2000.
- [44] Brooks RR. Plants that Hyperaccumulate Heavy Metals[M]. Wallingford: CAB International, 1998.
- [45] 中国环境监测总站. 中华人民共和国土壤环境背景值图集[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1994.
- [46] 柯文山, 席红安, 杨毅, 等. 大冶铜绿山矿区海州香薷—植物地球化学特征分析[J]. 生态学报, 2001(6):908—914.
- [47] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化[J]. 环境科学研究, 2005(3):5—10.
- [48] 吴攀, 刘丛强, 张国平等. 黔西北炼锌地区河流重金属污染特征[J]. 农业环境保护,

- 2002,21(5):443-446.
- [49] Ash HJ, Gemmell R, Bradshaw AD. The introduce of native plant species on industrial waste heaps: a test of immigration and other factors affecting primary succession[J]. Appl Ecol. 1994, 31: 74~84.
- [50] Gemmell RP. Colonization of Industrial Wasteland[M]. London: Edwars Arnold, 1997.
- [51] Baker AJM, Proctor J. The influence of cadmium, copper, lead and zinc on the distribution and evolution of metallophytes in British Isles[J]. Pl Syst Evol. 1990, 173: 91~108.
- [52] Shu WS, Lan CY, Zhang ZQ, Wang YF, Zhang HT. Natural colonization on five lead/ zinc mine tailings in South China. In : Farina A, Kennedy J, Bossù Ved. Proceedings of International Congress of Ecology[J]. Italy : Firenze ,1998.

致 谢

在导师丁振华教授的精心指导下, 本文最终得以完成。从论文的选题到实验工作的具体展开以及论文的撰写, 此间无不浸透着导师的心血。感谢丁老师多年来对我学业上孜孜不倦的教导以及生活上给予的真诚关心和爱护。丁老师严谨的治学态度, 敏锐的学术思想, 宽容的待人之道以及平和的处世作风令我获益匪浅, 受用终生。

论文的完成离不开诸多老师、同学和朋友的支持和帮助。衷心感谢侯学良老师、郑文教老师、严重玲老师、李振基老师、王文卿老师、林益明老师、郑海雷等老师的关心和指导。感谢实验中心的谢忠老师在样品测定过程中给予了详尽的指导, 江南大学贡小倩老师、虞锐鹏老师对于野外沉积物样品中的砷、汞含量进行了测定。

感谢向平博士、卢豪良博士、谢陈笑、叶文景、宋爱琴、付娇艳、刘金铃、李柳强、林慧娜、刘小伟、陈俊德等同学给予的无私帮助。感谢所有关心、支持、鼓励、批评我的同学朋友们。

感谢我的家人对我学业的支持和无私的付出。

最后, 感谢国家自然科学基金项目 40676064 的支持。

附录

作者攻读硕士期间发表的论文:

1. 某大型金—铜矿对环境的重金属污染及生态影响, 厦门大学学报(自然科学版), 2006 (S1), 第一作者。
2. 漳江口红树林区沉积物中 Cu、Zn、Cr 的分布及形态特征, 厦门大学学报(自然科学版), 2006 (S1), 第三作者。