

先锋植物修复介导的根际微域对铅锌冶炼废渣中重金属的形态分异特性影响

朱鑫维¹, 吴永贵^{1,2,3}, 李鑫龙¹, 罗有发^{1,4}, 孙航¹

(1. 贵州大学资源与环境工程学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 贵州大学应用生态研究所, 贵州 贵阳 550025; 3. 贵州喀斯特环境生态系统教育部野外科学观测研究站, 贵州 贵阳 550025; 4. 贵州大学喀斯特地质资源与环境教育部重点实验室, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 为研究金属冶炼废渣堆场内典型先锋草本植物对废渣养分及重金属形态的影响, 以开展植被重建 5 年的铅锌冶炼废渣堆场上先锋草本植物 (三叶草, *Trifolium repens*; 黑麦草, *Lolium perenne*) 根际微域为研究对象, 分析在生态修复过程中两种草本植物根际微域不同粒径废渣 (<0.25、0.25~0.5、0.5~1、1~2、2~5、>5 mm) 中重金属含量与赋存形态及养分的分异特征。结果表明: 废渣内植物养分主要分布在<1 mm 的小粒径废渣中; 植物根际与非根际废渣中有机质与全氮含量总体上随废渣粒径增加呈先升高后降低的趋势, 而有效氮、有效磷含量则随废渣粒径增加呈降低趋势; 两种草本植物对废渣养分的改善效果主要表现为三叶草>黑麦草>对照, 并表现出明显的根际效应 (根际>非根际)。两种植物修复作用显著影响废渣重金属含量及其赋存形态在不同粒径中的分布: (1) 三叶草根际废渣 Pb、Cu 含量显著低于对照, 并促使 Cd 向残渣态转化; (2) 黑麦草根际不同粒径废渣 Cu、Cd 含量发生再分配, 在细小粒径 (<0.5 mm) 废渣中的含量显著降低; (3) 两种植物根际废渣酸可溶解态 Cu、Pb、Cd、Zn 的比例明显降低, 且比例随废渣粒径增加而上升。综上, 三叶草和黑麦草作为废渣堆场生态修复的先锋植物, 可为外来优势植物的自然定居创造良好的植生条件, 并对细小粒径废渣扩散迁移生态风险的控制具有重要意义。

关键词: 铅锌冶炼废渣; 先锋草本植物; 粒径; 养分; 重金属; 根际微域

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.017

中图分类号: TD982; X753 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2022) 06-0094-10

矿产资源的大规模采冶在推动社会发展的同时, 也因污染物的大量排放给采冶区域带来了严重的环境生态问题^[1-2]。贵州黔西北地区曾开展过大规模的土法炼锌活动, 遗留下近 2000 万 t 废渣无序露天堆积于矿区周边的土壤和河岸^[3]。由于土法炼锌工艺粗放且金属回收率低, 废渣中 Pb、Zn、Cu 和 Cd 的最高含量分别达到 31631、57178、2367 和 311.5 mg/kg^[4], 其中富含重金属的小粒径废渣在水土流失、风力扩散等因素下更易迁移至周边水体、土壤与大气环境^[5], 从而对河流下游及

周边生态环境造成严重威胁^[6], 因此, 急需对该区域露天堆存的铅锌冶炼废渣堆场进行植被重建, 增强水土保持功能以有效控制废渣中污染物的释放及迁移^[7]。

植物根际是生物地球化学过程最活跃的区域^[8], 有关铅锌废渣植被重建的研究表明, 自然定居的优势植物大量生长可显著改善根际废渣的养分条件与微生物活性^[9], 植物根际活跃的生物生理活动对废渣环境的改善程度同样是评价植物修复成功与否的重要内容^[10]。而针对植物修复对冶炼

收稿日期: 2020-12-04; 改回日期: 2021-09-12

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1802602); 国家自然科学基金-贵州省联合资助项目 (U1612442); 国家自然科学基金 (41663009); 贵州省百层次创新人才培养计划项目 (黔科合平台人才 (2020) 6002)

作者简介: 朱鑫维 (1996-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事矿山生态环境修复研究。

通信作者: 吴永贵 (1972-), 男, 博士, 教授, 研究方向为环境生态修复、污染生态效应和污染生态控制。

废渣中重金属的控制作用至今仍存在较大争议,许多研究认为植被修复后大量植物根系分泌的有机酸等根系分泌物在溶解与活化废渣中的重金属发挥着重要作用^[11],由此将大大增加废渣中重金属的移动性和生态环境风险;而不少研究则认为在冶炼废渣堆场上建植丰富的植被进行生态修复后,其上大量着生的植物将可通过凋落物及根际沉淀的形式将冶炼废渣中的重金属有效固持在根际周围^[12],并通过抑制异养微生物对金属螯合物的利用来降低冶炼废渣中重金属的生物有效性^[13],从而降低废渣中重金属释放和迁移扩散风险。另有研究表明,环境中养分含量的变化、废渣粒径的分布也影响着废渣中重金属的迁移与转化^[14],尤其是优势植物修复废渣堆场后Cd在植物根际发生迁移并富集在细小粒径的铅锌废渣中^[15],这明显会增加其经水力和风力扩散所带来的潜在环境风险。

重金属耐受性高的黑麦草(*Lolium perenne*)与三叶草(*Trifolium repens*)已被用做炼锌废渣堆场生态修复的先锋草本植物^[16],研究主要关注植物修复作用对整体废渣养分、重金属有效性的影响及植物修复作用下养分与重金属在垂直梯度剖面上的分布特征,尚未从粒径角度分析先锋草本植物根系作用对废渣养分及重金属的分异特征,这将导致废渣堆场生态修复后各粒径废渣中重金属在环境中的潜在威胁认识不足。为进一步研究金属冶炼废渣堆场生态修复过程中植物根系对废渣养分及重金属形态在不同粒径中的分异特征,以贵州省威宁县已开展生态修复5年的铅锌冶炼废渣堆场上人工建植的三叶草和黑麦草根际微域为研究对象,分析两种先锋草本植物根际和非根际内各粒径废渣中有机质、全氮、碱解氮、全磷、有效磷含量及Pb、Zn、Cu、Cd总量与赋存形态,以期为我国金属冶炼废渣堆场生态修复过程中污染物的控制与植物生长条件的改善提供理论依据。

1 材料与方法

1.1 研究区域概况与样品采集

研究区位于贵州省威宁县猴场镇一处铅锌冶炼废渣堆场(26°41'14"N, 104°43'45"E),该区域年平均气温约10℃,年降水量约890 mm,无霜期

180 d。课题组于2012年初在此通过工程措施进行废渣场地平整并采用有机物料(厩肥、植物凋落物及苔藓植物)改良废渣基质恶劣的植生环境,在无客土覆盖的条件下直接在堆场上先行种植三叶草和黑麦草先锋草本植物及乔木(构树、刺槐)进行原位生态修复示范工程。

2016年11月初,课题组在5000 m²生态修复示范基地设置3个40 m×40 m样方,每个样方内按照“S”路线选取株龄及长势相对一致的黑麦草、三叶草(植株高度分别在20~25 cm、15~20 cm间;主根长25~30 cm)各3株,参照文献^[17]采集废渣样品,具体方法如下:首先将植株连根拔起,轻轻抖落不紧密附着于植物根系上的废渣(距根系表面>5 mm的废渣),然后用力抖落并收集紧密附着在根系表面<5 mm的废渣即为植物根际废渣,同时在固定深度0~20 cm且距离根系50 cm处采集该植株的非根际废渣;将每个样方中同种植物对应的根际与非根际废渣分别混合成一个综合样品。同时在同一区域选择无植物生长的裸露铅锌冶炼废渣作为对照,采集9个0~20 cm对照废渣样品,并将其分别均匀混合为3个综合样品。将样品带回实验室内自然风干后分别过不同孔径的尼龙筛,得到<0.25、0.25~0.5、0.5~1、1~2、2~5、>5 mm共计6个粒径废渣样品。

1.2 实验方法

废渣中养分含量参照《土壤农化分析》中方法测定,其中:碱解氮采用碱解扩散法测定,有效磷采用0.5 mol/L NaHCO₃溶液浸提-钼锑抗比色法测定,全氮采用半微量凯氏定氮法测定,全磷采用硫酸高氯酸体系消煮-钼锑抗比色法测定,有机质采用《HJ/T20.761 固体废物中有机质的测定-灼烧减量法》测定。重金属元素化学形态分析采用改进的BCR顺序提取,总量消解方法同残渣态,使用ICPE-9820原子发射光谱仪进行重金属含量测定,所有样品测试过程中均同时使用空白试剂、平行样品进行质量控制。

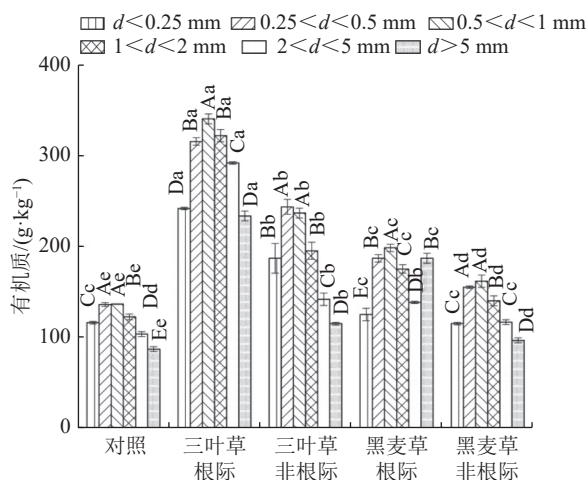
1.3 数据处理

采用Excel 2010及IBM SPSS Statistics 19.0软件进行统计分析,Canoco 5进行PCA排序,Origin 2017进行作图。采用单因素方差分析法(one-way ANOVA)对各组数据进行方差分析和差异显著性检验($p=0.05$)。

2 结果与分析

2.1 两种草本植物根际微域各粒径废渣中有机质的分布特征

植物根际微域各粒径废渣中有机质含量分布见图1。两种草本植物根际、非根际与对照废渣有机质含量随废渣粒径增加大致呈先升高后降低的趋势。其中,根际 0.5~1 mm 粒径废渣中有机质含量显著高于其他粒径 ($p<0.05$), 非根际 0.25~1 mm 粒径废渣有机质含量显著高于其他粒径 ($p<0.05$)。三叶草与黑麦草生态修复后, 废渣有机质含量别为对照的 1.3~2.8 倍和与 1.1~2.2 倍, 说明废渣堆场建植两种草本植物均可提升废渣中



注: 同一组中不同大写字母表示各粒径废渣指标存在差异显著性 ($p<0.05$), 同一粒径中不同小写字母表示不同组间存在差异显著性

图1 两种草本植物根际微域各粒径废渣中有机质含量的分布特征

Fig.1 Distribution of organic matter content in plant rhizosphere and non-rhizosphere waste slag with different particle sizes

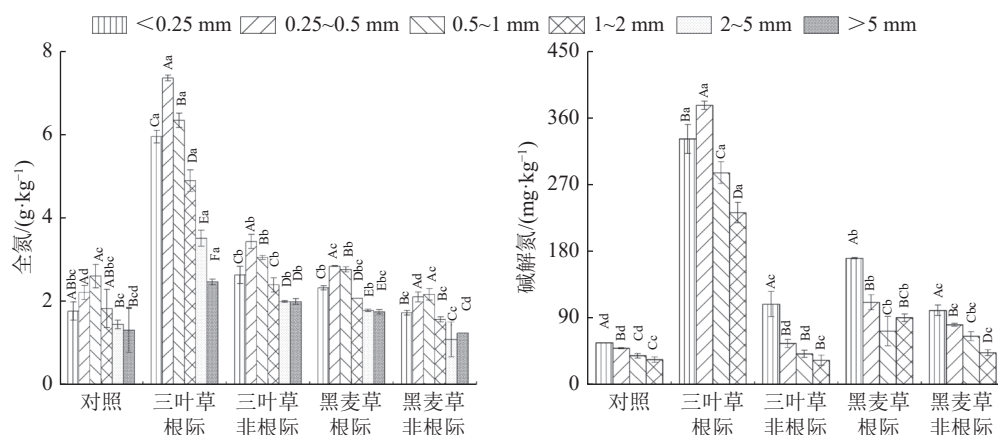


图2 两种草本植物根际微域各粒径废渣中氮素含量的分布特征

Fig.2 Distribution of nitrogen content in plant rhizosphere and non-rhizosphere waste slag with different particle sizes

有机质的含量。三叶草提高量要显著高于黑麦草 ($p<0.05$); 且根际废渣有机质含量明显高于其非根际。

2.2 两种草本植物根际微域各粒径废渣中氮素的分布特征

由图2可知, 三叶草和黑麦草建植后废渣中全氮与有机质含量的变化规律相似, 均表现为随废渣粒径增加呈先升高后降低的趋势, 0.25~1 mm 粒径废渣中全氮含量显著高于其他粒径 ($p<0.05$)。黑麦草根际仅有 0.25~1 mm、2~5 mm 粒径废渣全氮含量显著高于对照; 三叶草根际各粒径废渣全氮含量则全部显著高于对照 ($p<0.05$), 其非根际废渣全氮含量并显著高于黑麦草非根际。碱解氮含量随废渣粒径增加大致呈下降趋势。两种植物根际废渣碱解氮含量均显著高于对照 ($p<0.05$); 三叶草根际废渣碱解氮含量为对照废渣的 5.9~7.7 倍, 黑麦草根际废渣碱解氮含量则仅为对照废渣的 1.9~3 倍, 显著低于三叶草的提升效果 ($p<0.05$)。综上, 三叶草对废渣氮素提升效果优于黑麦草, 且同种植物内呈现根际优于非根际的规律。

2.3 两种草本植物根际微域各粒径废渣中磷素的分布特征

两种草本植物生态修复后加剧了全磷含量在不同粒径废渣间的分异(图3)。其中, 三叶草根际 <1 mm 粒径废渣全磷含量是对照的 3.8~4.9 倍, 黑麦草根际各粒径废渣全磷含量是对照的 1.1~3.5 倍, 植物根际全磷含量同样高于非根际。而有效磷含量在各组中随废渣粒径增加大致呈下降趋势, 粒径<0.5 mm 的废渣中有效磷含量显著高于其

他粒径 ($p < 0.05$)。三叶草、黑麦草均显著增加废渣中有效磷含量, 根际各粒径废渣中有效磷含量分

别是对照废渣的 5.6~10.4 倍和 5.7~6.4 倍, 并表现出强烈的有效磷的根际聚集效应。

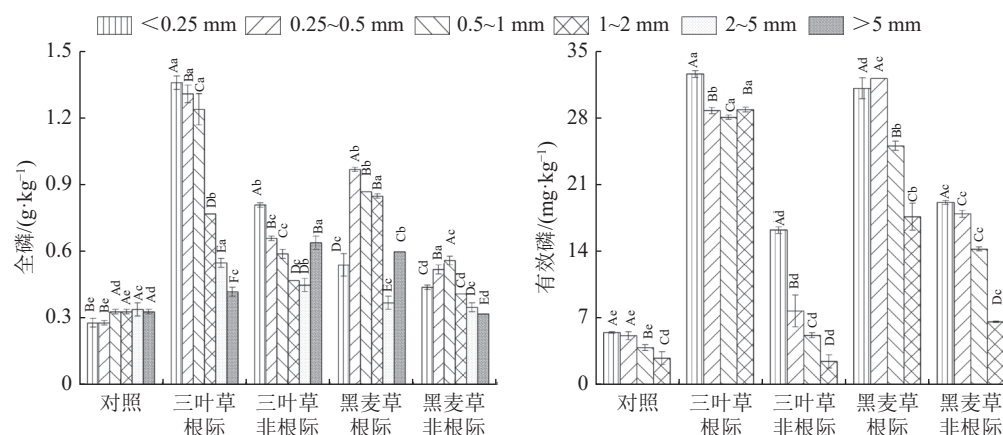


图 3 两种草本植物根际微域各粒径废渣中磷素含量的分布特征

Fig.3 Distribution of phosphorus content in plant rhizosphere and non-rhizosphere waste slag with different particle sizes

2.4 两种草本植物根际微域各粒径废渣重金属的分布特征

三叶草和黑麦草生态修复对废渣中重金属的分布具有重要影响 (图 4)。对照废渣中 Cu 含量随废渣粒径增加呈下降趋势, Pb 含量则呈先升高后降低的趋势, Cu、Pb 均在 >5 mm 粒径废渣中含量最低。三叶草根际与非根际各粒径废渣中 Cu 含量

降为对照废渣含量的 46.3%~65.2% 和 62.3%~68.7%, Pb 含量降为对照废渣含量的 17.1%~54.2% 和 30.3%~59.5% ($p < 0.05$)。黑麦草根际 <0.5、>5 mm 粒径废渣中 Cu 含量较对照降低, 又在 0.5~5 mm 粒径废渣中含量升高, 说明废渣在黑麦草作用下使得 Cu 在不同粒径废渣间发生了再分配。

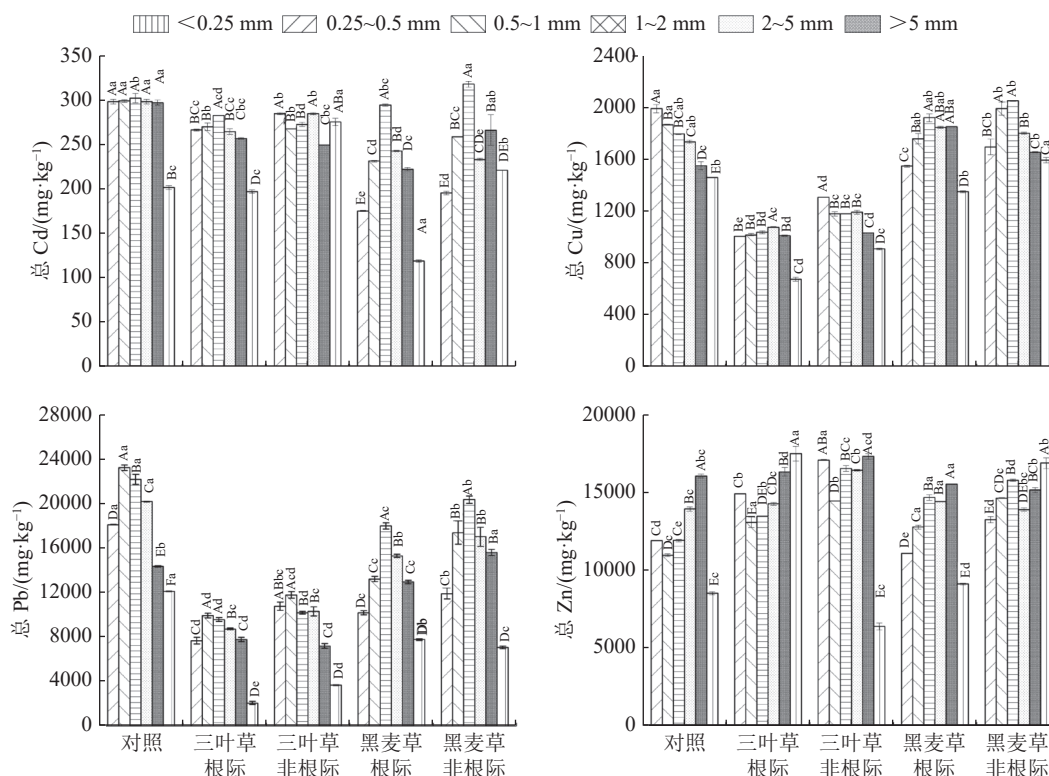


图 4 两种草本植物根际微域各粒径废渣中重金属的含量分布特征

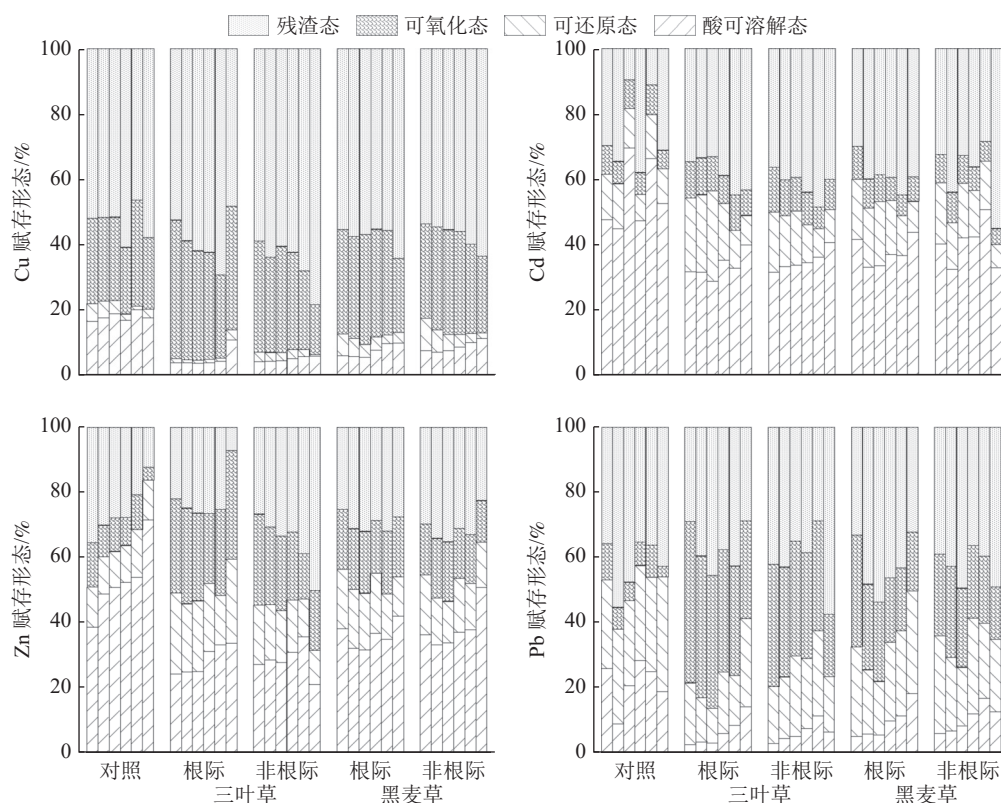
Fig.4 Distribution of heavy metal content in plant rhizosphere and non-rhizosphere waste slag with different particle sizes

两种植物根际与非根际 0.25~5 mm 粒径废渣中 Zn 含量总体表现为逐渐升高的趋势,除黑麦草非根际废渣外,其他废渣样品 Zn 含量均在>5 mm 粒径中最低。三叶草根际各粒径废渣 Zn 含量为对照废渣含量的 1.1~2.1 倍,黑麦草根际<0.5、1~2 mm 粒径废渣 Zn 含量也显著高于对照废渣 ($p<0.05$)。<5 mm 粒径的对照废渣中 Cd 含量无显著差异,而黑麦草根际与非根际各粒径废渣中 Cd 含量差异显著。其中,0.5~1 mm 粒径废渣 Cd 含量显著高于其他粒径 ($p<0.05$),而其他粒径降为对照含量的 58.8%~81.5%,说明黑麦草生长促进不同粒径废渣 Cd 含量再分配。三叶草根际<5 mm 粒径废渣 Cd 含量显著低于对照废渣 ($p<0.05$),但其含量变化幅度不大 (4.5%~16.1%)。

2.5 两种草本植物根际微域各粒径废渣中重金属的赋存形态特征

两种草本植物根际、非根际各粒径废渣中重金属的赋存形态变化见图 5。对照废渣中 Cu 的赋存形态占比由高到低为:残渣态>可氧化态>酸可溶解态>可还原态。两种植物修复后废渣中酸可溶

解态 Cu 含量占比下降至 4.1%~6.3% 和 5.7%~11.2%。黑麦草根际与非根际废渣中可还原态 Cu 比例均高于对照废渣,说明黑麦草生长可提高废渣中可还原态 Cu 的占比。对照废渣中 Pb 同样多以残渣态分布于各粒径废渣中,占比范围为 35.1%~55.3%,其他赋存形态占比由高到低为:可还原态>酸可溶解态>可氧化态。两种草本植物修复后废渣中酸可溶解态 Pb 含量降至的 3.1%~14.3% 与 5.3%~18.5%。而三叶草根际废渣中可氧化态 Pb 的比例增加至 27.1%~50.2%,明显高于黑麦草根际废渣 (19.1%~38.4%) 与对照废渣 (26.6%~35.1%),残渣态 Pb 比例则无明显变化。对照废渣中 Cd 赋存形态占比由高到低为:酸可溶解态>残渣态>可还原态>可氧化态。各粒径废渣中酸可溶解态 Cd 比例均大于 45%,为主要赋存形态。在两种草本植物根际与非根际废渣中酸可溶解态 Cd 含量占比降至 29.1%~40.3%、31.4%~40.1% 和 33.6%~44.5%、32.4%~51.4%,明显低于对照废渣。三叶草根际各粒径废渣中残渣态 Cd 的比例为 33.5%~45.8%,高于黑麦草根际废渣



注: 各组中六个百分比堆积柱状图由左向右依次表示<0.25、0.25~0.5、0.5~1、1~2、2~5、>5 mm 粒径

图 5 两种草本植物根际微域各粒径废渣中重金属赋存形态特征

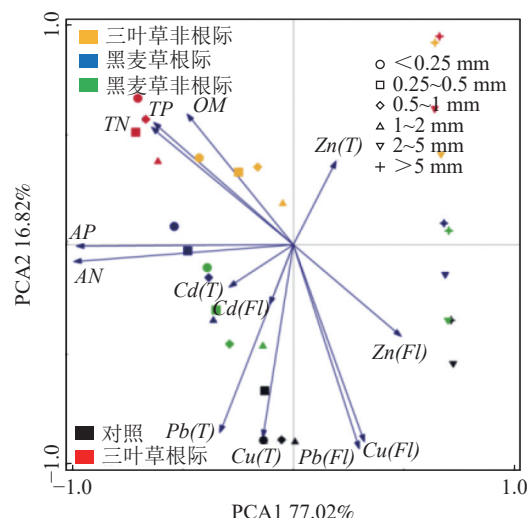
Fig.5 Proportion of heavy mental chemical form in plant rhizosphere and non-rhizosphere waste slag with different particle sizes

(30.1%~40.2%)与对照废渣(10.1%~38.2%)，而三叶草根际各粒径废渣中Cd总量变化幅度不大(图4)，说明三叶草根际对残渣态Cd比例的提高效果要优于黑麦草。对照废渣中Zn赋存形态占比由高到低为：酸可溶解态>残渣态>可还原态≈可氧化态，酸可溶解态含量平均占比为54.5%，是Zn的主要赋存形态。两种植物根际、非根际废渣中酸可溶解态Zn的占比分别为24.3%~34.3%、21.4%~36.6%和31.4%~42.5%、33.3%~51.6%，明显低于对照废渣。而可氧化态Zn含量占比在三叶草根际与非根际废渣中分别为22.1%~33.4%和14.4%~28.2%，在黑麦草根际与非根际废渣中分别为16.7%~19.3%和13.5%~18.4%，均较对照废渣明显提高。

2.6 两种草本植物根际微域各粒径废渣中养分与重金属含量主成分分析及相关性分析

两种草本植物根际与非根际各粒径废渣中养分与重金属含量PCA排序见图6，结果表明：三叶草修复作用对根际、非根际<5 mm粒径范围废渣中全氮、总磷、有机质、Zn含量贡献率高，黑麦草修复作用对废渣中有效氮、有效磷的含量贡献率较高，但两种植物对重金属及其酸溶态含量贡献率低。相关性分析表明，不同粒径废渣中养分含量的变化与酸可溶解态重金属含量间表现出一定的相关性(表1)，酸可溶解态Cu、Pb、Zn、Cd含量与养分含量间呈负相关关系，其中酸可溶

解态Cu含量与有机质、全氮、总磷、有效磷之间呈极显著负相关；酸可溶解态Pb与有机质、总磷、有效磷之间呈极显著负相关；酸可溶解态Zn与有效氮、总磷、有效磷之间呈极显著负相关，整体来说，废渣中养分含量越高，酸可溶解态Cu、Pb、Zn、Cd含量越低。且除废渣中有机质含量与有效磷含量间达到显著($p<0.05$)正相关外，有机质、全氮、总磷、有效氮、有效磷含量间达到极显著($p<0.01$)正相关。



(T): 重金属含量; (FI): 酸可溶解态重金属含量; OM、TN、AN、TP、AP 分别表示: 有机质、全氮、有效氮、总磷、有效磷含量
图6 不同类型草本植物修复下各粒径废渣中养分、重金属的PCA分布规律

Fig.6 Principal component analysis of nutrients between heavy metals in slag with different particle sizes

表1 不同类型植物根际微域各粒径养分、酸可溶解态重金属含量间相关性

	OM	TN	AN	TP	AP	Cu(FI)	Pb(FI)	Zn(FI)	Cd(FI)
OM	1								
TN	0.863**	1							
AN	0.709**	0.909**	1						
TP	0.716**	0.848**	0.836**	1					
AP	0.477*	0.586**	0.778**	0.774**	1				
Cu(FI)	-0.662**	-0.527**	-0.532*	-0.642**	-0.593**	1			
Pb(FI)	-0.514**	-0.419*	-0.484*	-0.548**	-0.611**	0.880**	1		
Zn(FI)	-0.443*	-0.455*	-0.708**	-0.526**	-0.711**	0.430*	0.335	1	
Cd(FI)	-0.274	-0.304	-0.244	-0.065	0.137	0.010	0.018	0.045	1

**表示在 $p<0.01$ 水平(双侧)上极显著相关。*表示在 $p<0.05$ 水平(双侧)上显著相关。

3 讨论

土法炼锌废渣堆场物理结构差、养分贫瘠等

特点是植物修复的限制条件^[7]，其中值得注意的是，废渣中有机质含量变化范围在86.8~340 g/kg，远超土壤有机质含量背景值，这是由于土法炼锌

废渣中含有未燃尽的煤与还原性物质^[18], 导致有机质含量虚高。植物生长过程中, 根系在废渣中纵横交错, 其脱落的根毛、调亡的根表皮及根系分泌物可极大的增加根际废渣的养分, 植物凋落物分解产生的有机物质也提高了非根际废渣中养分的含量。铅锌冶炼废渣 pH 值较高, 在此环境下, 钙和磷易结合生成 $\text{Ca}_{10}\text{-P}$ 沉淀^[19], 形成稳定状态, 不易被植物吸收, 在此养分胁迫条件下, 发达的植物根系可向根际释放多种有机或无机物, 用以活化稳定态的养分。三叶草显著提高了根际各粒径废渣中氮素、磷素、有机质含量, 比黑麦草效果明显 (图 1、2), 主成分分析也表明, 三叶草修复作用对根际与非根际 <5 mm 粒径范围废渣中全氮、总磷、有机质含量的提升有较大作用, 这归因于豆科植物三叶草拥有强大的固氮能力, 有学者研究表明在以三叶草为主的植被形成后, 尾矿植物修复无需再人工追肥^[20], 从而确保了其修复的可持续性。同样还有研究表明, 同属豆科植物的大豆根系分泌物和根细胞壁对难溶磷具有一定的活化作用^[21], 这可能是三叶草增加废渣基质中有效磷的原因。

根据 Six 提出的团聚转化模型理论, 小粒径废渣在有机质胶结等作用下可向大粒径废渣转化^[22]。本实验结果显示, 0.25~1 mm 粒径废渣中有机质含量较高, 为其向大粒径废渣的团聚转化提供了条件。废渣粒径越小, 比表面积越大, 能吸附的有机物质也越多, 而氮素又主要源于有机质的分解^[23], 导致全氮在各径废渣中含量的分布趋势与有机质相同。<0.25 mm 粒径废渣中有机质含量并不是最高, 原因可能是废渣团聚转化过程中, 有机物质被包裹, 而 <0.25 mm 粒径废渣中有机质则优先供应植物养分与根际微生物代谢活动。磷素含量在根际微域不同粒径废渣中差异显著, <0.5 mm 粒径中磷素含量显著高于其他粒径 (图 3), 这与 Adesodun 等^[24]提出多种土地管理模式磷均优先聚集在细小粒径土壤颗粒中结论相似。文倩等^[25]研究同样发现, 细小粒径土壤团聚体中速效磷含量和有机磷的活性较高, 由此推断细小粒径 (<0.5 mm) 铅锌冶炼废渣在两种草本植物生态恢复过程中与土壤相似, 同样是固持磷素的主要场所。

结果表明小粒径 (<0.5 mm) 对照废渣中 Cu、

Pb 含量明显高于其他粒径, 这归因于小粒径铅锌冶炼废渣比表面积大, 对重金属的吸附能力较强, 大粒径废渣多含石英、硅酸盐等矿物, 重金属对其负载能力较弱^[26], 而麻占威等^[27]研究发现, 铅锌冶炼废渣在机械破碎后各粒径废渣颗粒中 Cd 含量基本相同, 与本研究对照结果相似, 可能是因为对照废渣受风化、淋溶等多种环境因素扰动比植物根系作用小, 造成各粒径废渣中 Cd 含量基本相同的现象。经两种草本植物修复后各粒径废渣中 Cu、Pb 含量均减少, 总体表现为根际废渣中重金属减少量大于非根际, 这可能是由于根际废渣在根际分泌物、微生物呼吸代谢作用下导致重金属活化, 增加其生物有效性^[28], 促进了重金属向根际外围环境的迁移。另外, 植物的吸收作用也是造成根际废渣重金属含量低于非根际的重要原因^[29]。植物根际废渣中 Zn 含量有所上升, 表现出 Zn 向根际废渣迁移的现象, 这是因为 Zn^{2+} 在环境介质中有较高的迁移性, 发达的根系可以根际沉淀形式将其捕获并聚集于根际^[29], 主成分分析 (图 6) 同样表明, 三叶草与黑麦草修复对根际废渣 Zn 含量提高有贡献。黑麦草根际与非根际各粒径废渣中的 Cd、Cu、Pb 以及三叶草根际与非根际废渣中的 Pb 含量随废渣粒径增加呈现先升高后降低趋势, 与有机质含量分布相似, 这是因为废渣中有机质、颗粒态有机质 (POM) 含有的羧基、羟基等官能团对重金属有较强的螯合能力^[30], 可能致使铅锌冶炼废渣中重金属往往以有机螯合物形态存在, 同样也表明了废渣中 Cd、Cu 在黑麦草根际微域有较强的迁移性 (图 4), 在不同粒径废渣中发生了再分配, 并显著降低重金属在 <0.5 mm 粒径废渣上的含量, 降低了其随水土流失或风力扩散所带来的环境生态风险。

活跃的酸可溶解态金属易受淋溶、根系与微生物等作用发生迁移和形态转变^[31], 两种草本植物修复后, 酸可溶解态 Cu、Cd、Pb、Zn 比例均下降, 而氧化态 Cu、Zn、Pb 比例增加。这可能由于堆场在修复初期添加的有机改良剂、植物的根系分泌物、微生物代谢产物等因素促使了酸可溶解态金属向有机金属螯合物转变; 金属硫化物的重新生成也是可氧化态重金属含量比例增加重要原因^[32]。由于经风化产生的小粒径废渣较活跃, 所吸附的有机质等与重金属结合能力强且更为稳

定,而较大粒径废渣受到的风化程度弱,碳酸盐矿物含量高,负载的重金属易被弱酸释放出来^[16],从而引起酸溶态重金属占比随废渣粒径增加而上升。

表1表明,废渣中有机质、氮素、磷素含量与重金属酸可溶解态含量呈负相关关系。研究表明氮素的增加可抑制土壤有机质的分解与的矿化^[33],而有机质可通过吸附解析、络合等过程影响重金属形态与生物有效性,促使重金属生物有效性高的水溶态、酸可溶解态转化为潜在有效性的有机质结合态^[34]。可溶磷和磷的化合物同样可有效地固定重金属^[35],其中,磷酸盐与Cd、Zn生成的金属磷酸盐在很广的pH值范围内溶解度很低,Cu、Cd、Pb可通过离子交换与金属络合被固定在磷酸盐颗粒表面。植物在生态修复过程中向废渣基质输入大量有机质、氮素、磷素,因此,降低了酸可溶解态金属含量。

4 结 论

(1) 两种草本植物对铅锌冶炼废渣堆场生态修复可显著提升根际微域各粒径废渣中的氮素、磷素与有机质含量,对废渣堆场外来优势植物的自然定居创造了条件,增加养分效果总体表现为:三叶草>黑麦草>对照,且两种植物均表现出明显的养分根际聚集效应(根际>非根际)。

(2) 两种类型草本植物生态修复后废渣内的全氮、有机质含量大致随废渣粒径增加呈先升高后降低的趋势,主要分布在<1 mm粒径废渣中;有效氮、有效磷含量则随废渣粒径增加呈降低趋势,磷素主要分布在<0.5 mm粒径废渣中。说明根际微域内小粒径(<1 mm)废渣对植物养分有较高维持作用。

(3) 两种类型草本植物生态修复后均不同程度降低了各粒径铅锌废渣中Cu、Pb、Cd总量及酸可溶解态Cu、Pb、Cd、Zn比例。三叶草促使Cd向残渣态转化,黑麦草则降低重金属Cd、Cu在细小(<0.5 mm)粒径废渣的含量,减小其水土流失与风力扩散带来的环境生态风险。

参考文献:

[1] Cortad U, Carmen H M, Martinez J, et al. Impact in soils caused by metal(loid)s in lead metallurgy. the case of La Cruz

Smelter (Southern Spain)[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 190:302-313.

[2] Valenzuela E I, Alexander C G, Leonel E A, et al. Stabilization of potentially toxic elements contained in mine waste: a microbiological approach for the environmental management of mine tailings[J]. *Journal of Environmental Management*, 2020, 270:110873.

[3] 林文杰. 土法炼锌区生态退化与重金属污染[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(1):149-153.

LIN W J. Ecological degeneration and heavy metals pollution in zinc smelting areas[J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2009, 18(1):149-153.

[4] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 土法炼锌废渣堆中的重金属及其释放规律[J]. *中国环境科学*, 2002, 22(2):14-18.

WU P, LIU C Q, YANG Y G, et al. Heavy metals and their release in the wastes residue pile at the indigenous zinc smelting area[J]. *China Environmental Science*, 2002, 22(2):14-18.

[5] 林文杰, 肖唐付, 周晚春, 等. 黔西土法炼锌区 Pb、Zn、Cd 地球化学迁移特征[J]. *环境科学*, 2009, 30(7):2065-2070.

LIN W J, XIAO T F, ZHOU W C, et al. Environmental concerns on geochemical mobility of lead, zinc and cadmium from zinc smelting areas: western Guizhou, China[J]. *Environmental Science*, 2009, 30(7):2065-2070.

[6] Li X Y, Li Z G, Lin C J. Health risks of heavy metal exposure through vegetable consumption near a large-scale Pb-Zn smelter in central China[J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 161:99-110.

[7] 林文杰, 肖唐付. 土法炼锌区基质改良对刺槐生长的影响[J]. *生态与农村环境学报*, 2013, 29(6):53-59.

LIN W J, XIAO T F. Effect of substrate amelioration on the growth of robiniapseudoacacia in a typical deserted zinc smelting site[J]. *Journal of Ecology and Rural Environment*, 2013, 29(6):53-59.

[8] 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.

YU S S, WANG H, WANG Y J. Distribution of soil nutrients and heavy metals in rhizosphere versus non-rhizosphere area of different landscape plants in Nanjing[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2016, 30(3):120-127.

[9] 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.

QIU J, WU Y G, LUO Y F, et al. Effects of two pioneer plants

on habitat improvement and heavy metal migration of lead-zinc smelting slags[J]. *Journal of Agro Environment Science*, 2019, 38(4):798-806.

[10] Wang L, Ji B, Hu Y H. A review on in situ phytoremediation of mine tailings[J]. *Chemosphere*, 2017, 184:594-600.

[11] Bravin M N, Garnier C, Lenoble V, et al. Hinsinger root-induced changes in pH and dissolved organic matter binding capacity affect copper dynamic speciation in the rhizosphere[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 84:256-268.

[12] 艾艳君, 卢赛, 李富平, 等. 施加污泥堆肥对铅锌尾矿中黑麦草长势及重金属稳定性影响[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):29-35.

AI Y J, LU S, LI F P, et al. Effect of sewage sludge compost addition on stabilization of heavy metal and growth of ryegrass in lead/zinc tailings[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):29-35.

[13] 邓敏, 程蓉, 舒荣波, 等. 攀西矿区典型重金属污染土壤化学-微生物联合修复技术探索[J]. *矿产综合利用*, 2021(4):1-9.

DENG M, CHENG R, SHU R B, et al. Exploration of chemical-microbial remediation technology for soil contaminated by typical heavy metals in Panxi mining area[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2021(4):1-9.

[14] 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.

XU L, ZHOU J, ZHANG W H, et al. Effects of vegetation restoration on soil organic matter and aggregate characteristics of heavy metal contaminated soils[J]. *Research of Soil and Water Conservation*, 2017, 24(6):194-199.

[15] 吴兴玉, 吴永贵, 罗有发, 等. 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[J]. *水土保持学报*, 2020, 34(1):307-314.

WU X Y, WU Y G, LUO Y F, et al. Effects of two dominant plants on nutrients and occurrence mode of heavy metals in aggregate of different sizes of indigenous zinc smelting slag[J]. *Journal of Soil and Water Conservation*, 2020, 34(1):307-314.

[16] 孙航, 吴永贵, 罗有发, 等. 三叶草和黑麦草修复对炼锌废渣剖面养分及重金属分布特征的影响[J]. *环境科学学报*, 2020, 40(3):1063-1073.

SUN H, WU Y G, LUO Y F, et al. Effect of *Trifolium repens* and *Lolium perenne* restoration on distribution characteristics of nutrient and heavy metals in zinc smelting slag profiles[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2020, 40(3):1063-1073.

[17] Luo Y F, Wu Y G, Wang H, et al. Bacterial community structure and diversity responses to the direct revegetation of an artisanal zinc smelting slag after 5 years[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(15):14773-14788.

[18] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 炼锌固体废渣中重金属 (Pb、Zn) 的存在状态及环境影响[J]. *地球化学*, 2003, 32(2):139-145.

WU P, LIU C Q, YANG Y G, et al. Environmental impacts and geochemical partitioning of heavy metals (Pb, Zn) in the historical Zn smelting wastes[J]. *Geochimica*, 2003, 32(2):139-145.

[19] 孙桂芳, 金继运, 石元亮. 土壤磷素形态及其生物有效性研究进展[J]. *中国土壤与肥料*, 2011(2):1-9.

SUN G F, JIN J Y, SHI Y L. Research advance on soil phosphorous forms and their availability to crops in soil[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2011(2):1-9.

[20] 曾宪坤. 有色金属矿山强酸性尾矿库无土生态恢复技术研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2017.

ZENG X K. Research on soilless ecological restoration technology of strong acidic tailings pond of non-ferrous metal mine[D]. Nanchang: Nanchang University, 2017.

[21] 沈宏, 杨存义, 范小威, 等. 大豆根系分泌物和根细胞壁对难溶性磷的活化[J]. *生态环境*, 2004, 13(4):633-635.

SHEN H, YANG C Y, FAN X W, et al. Mobilization of sparingly soluble phosphates by root exudates and root cell wall of soybean seedlings[J]. *Ecology and Environment*, 2004, 13(4):633-635.

[22] Six J, Elliott E T, Paustian K. Soil macroaggregate turnover and microaggregate formation: a mechanism for C sequestration under no-tillage agriculture[J]. *Pergamon*, 2000, 32(14):2099-2103.

[23] 朱甜甜, 朱玉伟, 张云, 等. 伊犁河谷农田防护林生物量及碳储量研究[J]. *江苏农业科学*, 2019, 47(9):298-302.

ZHU T T, ZHU Y W, ZHANG Y, et al. Study on carbon storage and biomass of Yili River Valley farmland shelterbelt forest[J]. *Jiangsu Agricultural Sciences*, 2019, 47(9):298-302.

[24] Adesodun J K, Adeyemi E F, Oyegoke C O. Distribution of nutrient elements within water-stable aggregates of two tropical agro-ecological soils under different land uses[J]. *Soil and Tillage Research*, 2007, 92(1):190-197.

[25] 文倩, 赵小蓉, 张书美, 等. 半干旱地区不同土壤团聚体中微生物量磷的分布特征[J]. *中国农业科学*, 2005, 38(2):327-332.

WEN Q, ZHAO X R, ZHANG S M, et al. Distribution characteristics of microbial biomass phosphorus indifferent soil

aggregates in semi-arid area[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2005, 38(2):327-332.

[26] Li H X, Ji H B, Shi C J, et al. Distribution of heavy metals and metalloids in bulk and particle size fractions of soils from coal-mine brownfield and implications on human health[J]. *Chemosphere*, 2017, 172:505-515.

[27] 麻占威, 吴永贵, 付天岭, 等. 不同粒径铅锌冶炼废渣中重金属分布特征[J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(4):149-154.

MA Z W, WU Y G, FU T L, et al. Distribution characteristics of heavy metals of different particle sizes in lead-zinc slag[J]. *Environmental Science and Technology*, 2015, 38(4):149-154.

[28] Yan L, Li C L, Zhang J J, et al. Enhanced phytoextraction of lead from artificially contaminated soil by *mirabilis jalapa* with chelating agents[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2017, 99(2):208-212.

[29] 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.

LUO Y F. The effect of phytoremediation on the biogeochemical process of heavy metals in the waste slag of zinc smelting[D]. Guiyang: Guizhou University, 2018.

[30] Luo Y F, Wu Y G, Shu J, et al. Effect of particulate organic matter fractions on the distribution of heavy metals with aided phytostabilization at a zinc smelting waste slag site[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 253:330-341.

[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.

WU T, LI X P, CAI Y, et al. Geochemical behavior and risk of heavy metals in different size lead-polluted soil particles[J]. *China Environmental Science*, 2017, 37(11): 4212-4221.

[32] Sipos P, Toth A, Kis V K, et al. Partition of Cd, Cu, Pb and Zn among mineral particles during their sorption in soils[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2018, 19(4):1775-1787.

[33] Li R F, Tan W B, Wang G A, et al. Nitrogen addition promotes the transformation of heavy metal speciation from bioavailable to organic bound by increasing the turnover time of organic matter: An analysis on soil aggregate level[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 255:113170.

[34] Qu C C, Chen W L, Hu X P, et al. Heavy metal behaviour at mineral-organo interfaces: Mechanisms, modelling and influence factors[J]. *Environmental International*, 2019, 131:104995.

[35] Seshadri, B, Bolan, N. S, Choppala, G, et al. Potential value of phosphate compounds in enhancing immobilization and reducing bioavailability of mixed heavy metal contaminants in shooting range soil[J]. *Chemosphere*, 2017, 184:197-206.

Influence of Pioneer Phytoremediation-induced Rhizosphere Microdomains on the Morphological Differentiation of Heavy Metals in Lead-Zinc Smelting Slag

Zhu Xinwei¹, Wu Yonggui^{1,2,3}, Li Xinlong¹, Luo Youfa^{1,4}, Sun Hang¹

(1.College of Resource and Environmental Engineering, Guizhou University, Guiyang, China; 2.Institute of Applied Ecology, Guizhou University, Guiyang, China; 3.Karst Environmental Ecosystem Department of Education Field Scientific Observation and Research Station of Guizhou Province, Guiyang, China; 4.Key Laboratory of Karst Environment and Geohazard Prevention, Ministry of Education, Guiyang, Guizhou, China)

Abstract: In order to study the effect of typical pioneer herb plants in the metal smelting slag dump on the nutrients and heavy metal forms of the slag, the pioneer herb (*Trifolium repens*, *Lolium perenne*) rhizosphere microdomains on the lead-zinc smelting slag dump that has carried out vegetation reconstruction for 5 years were used as the research object, analyzing the differentiation characteristics of heavy metal content, occurrence forms and nutrients in two kinds of herbaceous plant rhizosphere micro-domain waste residues with

(下转第 130 页)