

文章编号:1672-9250(2008)01-0064-08

河台金矿矿山土壤—植物系统微量元素地球化学和生物地球化学特征

苗莉^{1,2}, 徐瑞松¹, 朱照宇¹, 马跃良¹, 王洁^{1,2}, 蔡睿^{1,2}, 陈彧^{1,2}(1. 中国科学院广州地球化学研究所中国科学院边缘海地质重点实验室, 广东 广州 510640;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:在广东省河台金矿矿山采取土壤、植物样品,并对其中的微量元素含量采用 ICP-MS 法测定,研究了金矿矿山土壤、植物的根、茎、叶微量元素地球化学和生物地球化学特征。结果表明:在成矿和表生地球化学过程中金矿土壤各层的微量元素发生迁移和分异,在表土层和心土层含量高于底土层;土壤各剖面层中 Au 及 Au 的伴生元素 As、Hg、Cu、Pb 明显高于背景对照区和中国土壤背景值;植物体内微量元素的含量特征受所处土壤环境影响,同时表现出每种植物独特的生物地球化学特征和对金矿环境的耐性机制;运用微量元素的生物吸收系数和生物转移系数表征植物对微量元素的吸收富集能力以及在各个器官的迁移状况。

关键词:微量元素;土壤;植物;地球化学特征;河台金矿

中图分类号:P632;Q948

文献标识码:A

微量元素在土壤和动植物体内含量较低,但为动植物正常生长所不可缺少的。土壤微量元素的含量直接影响植物体内微量元素含量,植物经腐烂分解释放后微量元素又归还土壤与环境中,由此构成了微量元素在生态环境中的循环。随着矿产资源的开发利用,从不活动态的原生矿物中释放出来的微量元素进入了土壤和环境,过量的元素带来的环境问题日趋严重,尤其是微量元素中富含的重金属元素所带来的危害日益突出,不仅对矿区及其周边物质循环破坏严重,其生态系统也极其恶化,如何控制和减轻重金属对环境和生态的污染和危害已成为国内外学者关注的问题之一,调查矿区土壤与所生长的植被微量元素的特征和变化规律成为重要的研究前提^[1-7]。本研究以金矿矿床蚀变带上土壤和植被

为研究对象,分析土壤和植物体内的微量元素的含量及分布规律,从地球化学循环的角度分析矿区植物微量元素的迁移和吸收规律以及对生境的适应性,为矿区微量元素生态地球化学和生态环境提供资料和理论依据。

1 样品采集与测试

1.1 研究区自然概况和矿床特征

河台金矿位于广东省肇庆市高要河台镇,见图1,东经 112°00′—112°30′,北纬 23°10′—23°30′。区内广泛露有广东省境内最古老的地层——震旦系及下古生界地层,是金、银、锡和稀土等元素的地球化学高背景区。志留纪末发生的加里东运动产生的紧密复式褶皱和断裂带以及沿断裂带分布的动力变质带,不仅是广东西部地质构造的骨架,而且对该区的成岩成矿作用有着重大影响。矿区坐落在罗定—广宁断裂带的北东段宝鸭塘—坑尾断裂两侧的韧性剪切带上,南部为浅变质奥陶—志留系地层,北部为云楼岗杂岩体以及残存在该岩体内部震旦 C 组深变质岩系。矿区东部为近南北向的毕陇—福洞断裂。

收稿日期:2007-09-12;修回日期:2007-10-26

基金项目:中科院创新项目(KZCX3-SW-152);国家基金重点项目(40331009、4067212);广东省自然科学基金(06025464、04201163)

第一作者简介:苗莉(1980—),女,博士研究生,环境科学专业。E-mail: mli@gig.ac.cn

河台金矿主矿体属蚀变糜棱岩矿体,是本矿床最大的矿体,还有一种小矿体为填充型石英脉矿体,矿体中成矿元素种类简单,矿石也比较单一,除主元素金之外,伴有少量的铜、银和铅,主要金属矿物为自然金、黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿,脉石矿物主要有石英、绢云母等^[8]。河台地处亚热带,属海洋性气候,全年温和,雨量充沛,年平均气温 22.1℃,年平均降雨量 1 638 mm。研究区植被覆盖率大于 95%,主要有马尾松(*Pinus massoniana*)、桃金娘(*Rhodomyrs tomenlosa*)、芒萁(*Dicranopteris dichotoma*)、杉树(*Cunninghamia lanceolata*)等。

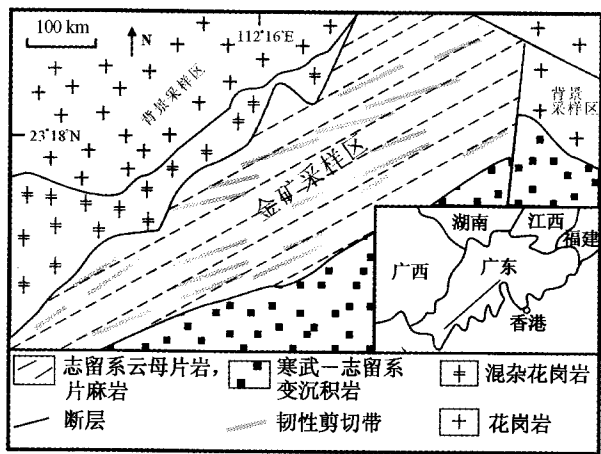


图 1 河台金矿区地质与采样点分布图
Fig. 1. Geological sketch map and sampling sites of the Hetai goldfield.

1.2 样品采集

2006 年 1—3 月调查了河台金矿山生态环境和自然生长的植被,分析植被群落的优势度,确定优势植物。沿着矿脉植被和土壤同时布点,在远离金矿区的伍村作为背景对照区。按照土壤的自然发生层位,将完整的土壤剖面由上到下分为表土层(A)、心土层(B)、底土层(C),见表 1。所有土壤按照土壤微量元素的处理方法,将土壤自然风干,去除杂质,研磨,过 200 目筛,混合均匀,供分析测试用。

研究区采集优势植被马尾松(*Pinas massoniana*)、芒萁(*Dicranopteris dichotoma*),取其每株植被的根、茎、叶,并分别依次以自来水、蒸馏水、去离子水各冲洗 3 次,在 60℃—70℃下烘干,磨细,混合均匀,过 100 目筛,备用。

1.3 分析方法

准确称取土样用 HNO₃ 和 HF 溶解超声波振荡后置电热板蒸干,再次加入 HF 和 HNO₃ 密封加热 7~10 d,溶液蒸干后加入稀硝酸,恒温 24 h,再次蒸干赶尽多余的酸,再以稀硝酸溶解、定容,加内标。定量称取植物样品并于 500℃灰化至白色或灰白色,灰分用混酸消解至无色透明。所有样品微量元素含量用 ICP-MS(ELAN 6000)在中科院广州地球化学研究所广州质谱中心测定。其实验参数见文献^[9],相对标准偏差(RSD)小于 5%。

表 1 研究区自然概况

Table 1. Natural conditions of the sampling sites

采样点	北 纬	东 经	海拔(m)	土壤类型	pH	发生层位、深度(cm)		
						A	B	C
金矿区	23°19'5.7"	112°17'7.1"	88	红壤	5.1—5.3	0—20	50—70	160—180
伍村	23°22'21.2"	112°19'59"	235	红壤	4.7—5.4	0—20	40—60	210—231

2 结果与讨论

2.1 土壤中微量元素地球化学特征

2.1.1 土壤中微量元素含量特征

土壤是植物生长所需要的微量元素的主要来源,土壤微量元素含量决定于土壤母质和表生地球化学作用^[10]。河台金矿山、对照区微量元素的含量,中国土壤微量元素背景值^[11],世界土壤微量元素中值^[12]见表 2。土壤剖面中层次的分异是受自然成土因素和长期的人为活动等综合因素影响的结果,各层次记录了土壤剖面中物质迁移积聚的信息和行为。金矿土壤各层的微量元素在表土层和心土

层含量高于底土层,其中 Ti、Fe、Au、Pb、Cu、Co、Mn、Cr 在各层中的含量差别较大,表现出从 C 层到 A 层微量元素的富集和分异特征。其他元素在各层中含量虽有差异,但分异很小。与对照区伍村采样点相比,除个别元素如 A 层中的 Ga、Sr、Nb、Cs、Th、Sn,C 层的 Sb 和各层中的 Ta、Mo 略低于对照区外,金矿红土各层中的微量元素均高于背景对照区,其中金矿 A、B、C 层中金含量分别是伍村的 145、99.8、35.1 倍,A 层中的 As 是伍村的 8.1 倍,A、B、C 中的 Cu 是伍村的 12.5、9.5、12.5 倍。金矿土壤微量元素 Sc、Ti、V、Fe、Co、Cu、Ga、Pb、Sn、Au、Ag、Hg、As 的含量均高于中国土壤背景值和世

界土壤中值,尤其以有毒污染重金属元素 Ag、Sn、Au、Hg、Co、Pb、Cu、As 在 A 层含量分别是中国土壤背景值的 7.0、5.2、4.7、4.5、4.2、2.6、2.3、2.1

倍。与背景对照区和中国土壤背景值以及世界土壤中值相比较,金及金的伴生元素如 As、Hg、Cu、Pb 在金矿土壤中富集。

表 2 土壤微量元素含量
Table 2. The concentrations of trace element in soils

mg · kg⁻¹

元素	SI-A	SI-B	SI-C	S2-A	S2-B	S2-C	SC	SW	SI-A/S2-A	SI-B/S2-B	SI-C/S2-C	SI-A/SC
Sc	14.2	14.3	13.2	7.2	5.2	4.6	10.8	7	2.0	2.7	2.9	1.3
Ti	4267.5	4039.8	3836.8	2641.9	1668.6	1499.0	3800.0	5000	1.6	2.4	2.6	1.1
V	96.4	96.6	86.8	43.6	33.0	28.5	82.4	90	2.2	2.9	3.0	1.2
Cr	68.0	66.7	59.2	21.3	18.2	16.5	61.0	70	3.2	3.7	3.6	1.1
Mn	426.2	219.8	176.9	115.9	107.0	105.7	583.0	1000	3.7	2.1	1.7	0.7
Fe	37235.9	38541.0	34979.7	23093.3	20004.2	16084.5	29700.0	40000	1.6	1.9	2.2	1.3
Co	53.8	12.1	7.3	2.2	2.6	1.6	12.7	8	24.1	4.6	4.6	4.2
Ni	24.8	23.9	20.3	5.5	7.0	4.2	26.9	50	4.5	3.4	4.8	0.9
Cu	56.2	48.4	38.4	4.5	5.1	3.1	24.0	30	12.5	9.5	12.5	2.3
Zn	33.1	30.6	30.8	28.9	24.4	21.8	74.2	90	1.1	1.3	1.4	0.4
Ga	24.6	22.8	20.0	26.7	19.5	17.7	17.0	20	0.9	1.2	1.1	1.4
Ge	2.6	2.5	2.2	2.2	1.9	1.6	1.7	1	1.2	1.3	1.3	1.5
As	23.8			3.0			11.2	6	8.1			2.1
Rb	157.5	143.4	113.7	38.0	27.6	24.4	111.0	150	4.1	5.2	4.7	1.4
Sr	9.3	8.8	9.6	12.2	8.4	7.5	167.0	250	0.8	1.1	1.3	0.1
Zr	221.4	218.7	244.0	166.7	128.0	124.2	256.0	400	1.3	1.7	2.0	0.9
Nb	16.2	15.1	14.4	25.4	14.7	13.1			0.6	1.0	1.1	
Mo	1.2	1.1	1.1	2.0	1.9	1.6	2.0	1.2	0.6	0.6	0.7	0.6
Ag	0.9	0.9	0.8	0.6	0.6	0.5	0.1	0.05	1.5	1.4	1.8	7.0
Cd	0.3	0.3	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1	0.35	1.8	2.1	2.4	2.6
Sn	13.7	13.3	11.4	19.4	12.9	11.3	2.6	4	0.7	1.0	1.0	5.3
Sb	0.9	0.9	0.5	0.2	0.2	2.3	1.2	1	3.7	3.9	0.2	0.7
Cs	7.0	6.6	4.7	4.8	4.0	3.6	4.0	4.76	1.5	1.6	1.3	1.7
Ba	234.4	217.9	268.3	42.7	31.5	28.8	469.0	500	5.5	6.9	9.3	0.5
Hf	6.3	6.1	6.9	4.9	4.0	3.8	7.7	6	1.3	1.5	1.8	0.8
Ta	2.6	1.8	1.5	4.9	2.7	2.3	1.2	2	0.5	0.7	0.6	2.2
Au(μg · kg ⁻¹)	142.1	86.8	30.5	1.0	0.9	0.9	30.0	10	145.0	99.8	35.1	4.7
Hg	0.3			0.1			0.1	0.06	2.6			4.5
Pb	69.6	51.2	59.0	19.1	15.9	14.5	26.0	35	3.6	3.2	4.1	2.7

注:SC-中国土壤元素背景值^[11];SW-世界土壤中值^[12]。

2.1.2 土壤中微量元素元素对比值特征

金矿区土壤中元素对 Zr/Hf、V/Cr、Ni/Co、Cd/Hg 与地壳微量元素^[13]的元素对比值接近,在金矿区成土过程没有明显改变自然界 Zr/Hf、V/Cr、Ni/Co、Cd/Hg 比值;金矿区土壤中的 Mn/Cr、Zn/Cu、Zn/Pb、Zn/Cd、Rb/Cs、Cu/Ag、Cu/Au、Ag/Au均低于地壳相应微量元素的元素对比值。而 Ba/Sr 值高于地壳相应元素对比值。在金矿成土过程中,Mn 比 Cr,Zn 比 Cu、Pb、Cd,Rb 比 Cs,Cu 比 Ag,Au,Au 比 Ag,Sr 比 Ba 更易迁移。元素对由于其物理化学性质,特别是离子半径和电荷的相似性,在地球体系中有相似的地球化学行为,但这些元素比值的变化反映了内生地球化学和表生地球化学过程中的某些特征。在金矿区元素对从矿物中分离出来在表生地球化学过程中形成的金属硫化物和硫酸盐以及碳酸盐而进入表生地球化学循

环,虽然元素对有许多共同的化学性质和地球化学行为,但由于所形成的盐类的溶解度不同以及气候条件和土壤酸碱度不同而产生分离,在华南湿热和酸性土壤条件下,更有利于 Mn、Zn 和 Sr 的碳酸盐,硫化物以及硫酸盐的迁移,尤其在金矿区酸性还原条件下,有利于土壤中锰氧化物还原成 Mn²⁺,致使金矿区 Mn/Cr 比值与地壳相比较低。与背景对照区伍村土壤相比,元素对比值也有明显不同,尤其是与所处矿床紧密相关的元素 Au、Ag 有关的元素对比值两采样点差别最大,应用这些元素对比值的变化有可能作为土壤受单个元素污染的指示,并作为地球化学找矿的依据。由此可见,金矿区土壤元素比值的变化一方面决定于元素本身的化学性质,另一方面决定于土壤形成因素特别是金矿矿床和矿区气候条件影响程度。

表 3 研究区土壤、地壳微量元素对比值

Table 3. The ratio of the concentration of one element to that of another in soils and the Earth crust

元素对比值	Zr/Hf	V/Cr	Ni/Co	Mn/Cr	Zn/Cu	Zn/Pb	Zn/Cd	Rb/Cs	Ba/Sr	Cd/Hg	Cu/Ag	Cu/Au	Ag/Au
金矿区	35.5	1.4	0.9	4.2	0.7	0.5	120.9	22.7	26.0	0.9	54.9	550.7	10.0
地壳	31.4	1.6	1.4	12.4	2.3	5.7	1720.0	50.0	0.9	0.6	760.0	38000.0	50.0
伍村	19.0	1.9	2.6	5.9	5.9	44.3	7.5	2.0	0.1	26.7	1.0	2346.4	2349.1

注:中国陆地地壳丰度引自黎彤和倪守斌^[13]。

2.1.3 微量元素平均含量与原子序数的对数曲线特点

图 2 为微量元素在中国陆地地壳、金矿和背景对照区土壤的平均含量与原子序数的对数曲线,呈现锯齿型分布,三者大体呈现一致规律;土壤微量元素继承地壳丰度微量元素随原子序数增高而变化的

规律,形象表现出大部分元素的偶数规则,即原子序数为偶数元素丰度高于相邻的原子序数为奇数的元素,也存在一些元素不符合偶数规则,如 $V>Cr<Mn$; $Ga>Ge<As$ 。但在金矿土壤中 Zn,Ni,Sr,Mo 出现亏损, Cu,As,Ag 出现正异常,微量元素的地球化学特征发生变化。

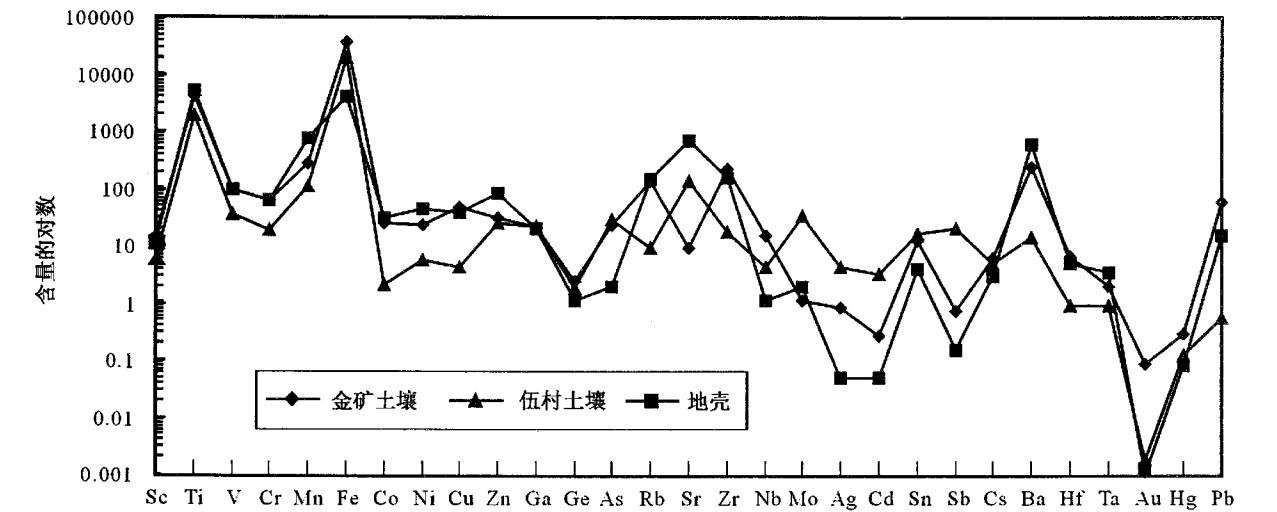


图 2 土壤与地壳微量元素的分布曲线图

Fig. 2. The distribution patterns of trace elements in soils and the Earth crust

2.2 植物中微量元素的生物地球化学特征

2.2.1 植物中微量元素的含量特征

对于生长在不同地点的同一种植物的分析结果表明,植物体中微量元素的含量与其所处的环境密切相关。金矿矿山生长的芒萁根中的 $Au, Ag, Mn, Cu, Ba, Co, As, Hg$ 分别为 $21.06\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}, 0.03, 97.6, 17.2, 20.15, 2.54, 0.56, 0.10\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, 生长在背景区伍村芒萁根中的以上元素分别为 $0.70\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}, 0.027, 26.2, 3.19, 8.48, 0.38, 0.37, 0.07\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。金矿矿山生长的马尾松根中的 $Au, Ag, Mn, Cu, Ba, Co, Hg$ 分别是伍村采样点含量的 $11.8, 1.2, 4.1, 5.9, 5.5, 4.7, 1.0$ 倍。与对照区伍村相比,金矿矿山生长植物的茎和叶的 $Au, Ag, Mn, Cu, Ba, Co, Hg$ 含量表现出明显差异,明显高于在伍村的含量,同时也客观反映两个地区土壤

中微量元素含量差异状况。其他的微量元素在矿山植物中的含量低于对照背景区,这基本与土壤微量元素含量特征相似,植物微量元素的生物积累与所处土壤微量元素含量的相关。金矿区植被主要受矿床中金及其金的伴生元素的影响,表现出自身适应能力或经过长期诱导,经过植物的吸收在植物体内富集 $Au, Ag, Mn, Cu, Ba, Co, Hg$ 而呈现比非矿山环境中的植被较高含量, Au 元素地球化学效应显著。

同一地点的不同植物吸收积累微量元素的特征表现出较大的差异,以芒萁和马尾松为例,芒萁根中的微量元素除 Mn, Zn, Sr, Cd, Ag 和 Au 外其他元素的含量均高于在马尾松根中的含量,芒萁茎中除 $Sc, Cr, Ga, Ge, Rb, Cs, Ba$ 外其他元素均低于在马尾松茎中的含量,芒萁叶除 Sc, Ti, V, Cr, Cd 和 Ag 外其他元素含量高于在马尾松叶中的含量。总体来

说, 芒萁比马尾松更容易吸收环境中大量微量元素, 这主要由于不同植物具有对微量元素的生理适应和耐性机制不同造成。

2.2.2 植物体内各器官微量元素的含量特征

植物根从土壤中吸收物质后, 依次将物质传输到茎和叶片中。由于不同元素在植物体内的传输能力以及植物不同器官对元素的生理需求不同, 元素在不同器官中的含量差别显著。在金矿区芒萁根中的含量以 Fe、Mn、Ti、Ba、Rb、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni ($813.70, 97.6, 64.59, 20.15, 20.15, 19.08, 18.64, 17.22, 14.83, 8.95 \text{ mg kg}^{-1}$), 茎中以 Fe、Mn、Ba、Rb、Pb、Zn、Sr、Ti、Cu ($50.40, 186.0, 27.13, 16.34, 8.86, 6.11, 2.61, 2.12, 2.05 \text{ mg kg}^{-1}$), 叶中以 Fe、Mn、Ba、Rb、Pb、Sr、Ga、Ti、Cu ($225.8, 1217.3, 236.63, 56.48, 45.24, 7.25, 6.60, 5.17, 3.13 \text{ mg kg}^{-1}$) 含量居高。微量元素 Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Cd、Ag、Au、As、Pb、Sn、Sb 在芒萁各部位的含量大小规律为: 根 > 叶 > 茎, 如 Au 在根茎叶中的含量分别为 $21.06, 0.58, 0.80 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$,

在根中的含量分别是在茎和叶中的 36 和 26 倍。其他元素在叶中的含量稍大于根和茎。芒萁的须状根系发达, 匍匐延伸深于地表生长, 易于吸收土壤环境中的大量微量元素。根和叶是植物进行物质生产和光合作用的主要部位, 微量元素在根叶中含量较高, 说明大量微量元素参与了芒萁的物质生产和光能利用过程。芒萁茎中微量元素含量较低, 可能主要与茎的输送作用有关。微量元素在马尾松体内主要以 Fe、Ti、Mn、Cu、Zn、Rb、Ba、Pb、Cr 和 Ni 为主, 与在芒萁中含量相似, 由此可见植物生长必需的营养元素和化学性质、生理功能相近的必需微量元素在构成植物体矿质组成的分配上具有相似的规律。Sc、Ti、Cr、Fe、Ga、Zr、Nb、Cs、Cd、Au、Pb 在马尾松各器官中的分布规律是根 > 茎 > 叶; Mn 的分布规律是叶 > 茎 > 根; Ni、Zn、Rb 分布规律为叶 > 根 > 茎; 其他微量元素在各个器官中含量差别不显著。微量元素在马尾松各个器官的分布规律与芒萁不同, 与不同植物的各个器官新陈代谢的强度和物质传输距末端距离有关。

表 4 植物体微量元素含量

Table 4. The concentrations of trace elements in plants

$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

微量元素	金矿区						伍村					
	芒萁			马尾松			芒萁			马尾松		
	根	茎	叶	根	茎	叶	根	茎	叶	根	茎	叶
Sc	0.74	0.03	0.25	0.07	0.03	0.03	1.28	0.04	0.26	0.14	0.05	0.05
Ti	64.59	2.12	5.17	13.58	6.94	3.05	148.01	1.53	11.63	28.87	13.25	7.39
V	1.53	0.05	0.14	0.30	0.32	0.11	2.51	0.04	0.18	0.51	0.44	0.14
Cr	18.64	0.39	0.65	2.45	0.28	0.24	21.91	0.69	1.29	7.48	0.53	0.64
Mn	97.6	186.0	1217.3	262.2	530.3	2400.8	26.2	89.1	244.9	64.3	352.5	576.5
Fe	813.7	50.4	84.0	225.8	133.1	44.6	1605.0	27.8	100.9	365.0	157.7	69.9
Co	2.54	0.28	1.00	1.03	1.05	2.44	0.38	0.03	0.07	0.22	0.24	0.37
Ni	8.95	0.44	1.07	4.03	2.44	7.94	10.67	0.56	0.96	3.71	0.64	0.89
Cu	17.22	2.05	3.13	14.94	21.27	9.99	3.19	2.28	2.73	2.53	4.11	2.61
Zn	14.83	6.11	24.41	20.04	16.18	24.45	14.29	9.71	25.54	25.96	36.53	30.72
Ga	0.92	0.11	6.60	0.13	0.07	0.05	1.93	0.09	0.84	0.34	0.10	0.05
Ge	0.26	0.02	1.03	0.02	0.01	0.00	0.17	0.00	0.03	0.03	0.01	0.01
As	0.56	0.14	0.16	0.11	0.14	0.23	0.37	0.32	0.26	0.13	0.13	0.46
Rb	20.15	16.34	56.48	17.89	9.41	18.52	30.78	26.72	57.42	19.59	11.98	14.73
Sr	1.62	2.61	7.25	2.83	5.77	4.63	2.11	3.21	11.81	3.41	14.77	8.09
Zr	0.78	0.04	0.14	0.29	0.18	0.11	3.45	0.05	0.41	0.64	0.43	0.19
Nb	0.31	0.01	0.02	0.06	0.03	0.01	1.36	0.01	0.07	0.29	0.08	0.04
Mo	0.81	0.08	0.13	0.14	0.08	0.10	0.89	0.05	0.10	0.26	0.08	0.08
Ag	0.03	0.01	0.027	0.05	0.04	0.06	0.03	0.00	0.01	0.04	0.02	0.01
Cd	0.11	0.05	0.08	0.56	0.56	0.21	0.14	0.22	0.24	0.61	0.62	0.17
Sn	0.65	0.07	0.67	0.10	0.24	0.28	1.13	0.16	0.36	0.26	0.26	0.22
Sb	0.34	0.06	0.20	0.04	0.11	0.11	0.18	0.04	0.14	0.06	0.11	0.11
Cs	0.31	0.13	0.56	0.26	0.06	0.21	1.65	1.27	3.70	0.91	0.25	0.15
Ba	20.15	27.13	236.63	12.55	22.40	15.95	8.48	7.23	43.46	2.30	43.05	15.21
Hf	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.12	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00
Ta	0.05	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.19	0.00	0.01	0.04	0.01	0.01
Au($\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$)	21.06	0.58	0.80	27.67	2.34	1.70	0.70	0.48	1.84	0.70	2.34	1.70
Hg	0.10	0.05	0.02	0.05	0.04	0.04	0.07	0.04	0.02	0.04	0.02	0.02
Pb	19.08	8.86	45.24	11.77	6.95	3.73	30.09	19.45	33.20	1.75	5.68	1.82

2.2.3 微量元素的生物转移系数和生物吸收系数

众所周知,植物中的元素绝大部分是来自土壤,少量来自叶片与大气及雨水的物质交换。因此植物与土壤中的元素有一定关系,这种关系有助于评价土壤对植物的作用和影响程度。为了解释这种关系,常使用生物吸收系数(Biological Absorption Coefficient)表征元素从土壤转移到植物体中的程度。可用下式来计算:

$$BAC = P_x / S_x$$

式中, P_x 表示元素在植物中的含量, S_x 为该元素在生长该植物的根系土壤中的含量。

由表5可以看出,不同植物在同一生长环境下对微量元素的生物吸收系数不同,同一植物不同器官的生物吸收系数变幅很大。对于芒萁根而言,生物吸收系数较强的元素有Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Ge、Rb、Sr、Mo、Cd、Au、Pb和Hg,茎:Mn、Zn、Rb、Sr、Ba、Cd、Pb、Hg,叶:Mn、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Ba、Mo、Cd、Sb和Pb;马尾松根中生物吸收系数较大的元素为Mn、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Mo、Cd、Au、Pb、Hg,茎:Mn、Cu、Zn、Sr、Cd、Sb、Hg,叶:Mn、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Cd、Sb、Hg。这些元素生物系数数值在大于0.1范围中,尤其以Mn最为突出,其他元素数值在较低的数量级内变动。由表5还可以看出,生物吸收系数大的元素在土壤中的含量可能并不高,如Fe、V、Cr、Co在土壤中的含量高于Zn、Cd,但Zn和Cd的生物吸收系数高于Fe、V、Cr、Mn 1—3个数量级。这表明微量元素的生物吸收能力是按生物学和地球化学规律进行,植物从土壤中富集微量元素的能力不完全取决于某一元素在土壤中的含量,植物体中存在能够调节体内微量元素浓度水平的生理全^[14]或土壤-植物壁全^[15]使体内微量元素的吸收富集在一定范围内,植物体对稀土元素的吸收也存在类似特征^[16]。因此,在污染环境,土壤中某一特定元素含量稍有变化,可能会直接影响到植物的正常生长。相反有些元素变化量虽然较大,也不会影响植物的生长发育,在评价土壤对植物的影响时,应充分考虑某一元素的生物吸收系数这一指标。

植物对元素的迁移转化能力是指植物从土壤环境中吸取元素并由生长周期较长的根向生长周期较短的茎叶转移能力的大小,具体可以用生物转移系数(Biological Transfer Coefficient, BTC)表示,为植物地上部分元素含量与地下部分相应元素含量的

比值。从生物转移系数来看,同一种植物对不同的微量元素有不同的吸收能力和分布状况;不同的植物种类对同一种重金属元素的吸收以及吸收后在体内的运输和分布也是不同的。生长在金矿区的芒萁对微量元素的转移能力分为三类:ⅠBTC>1(Mn、Zn、Ga、Ge、Rb、Sr、Cs、Ba、Pb);0.1<ⅡBTC<1(Sc、Co、Cu、Zr、Mo、Cd、Ag、As、Hg、Sn、Sb);ⅢBTC<0.1(Ti、V、Cr、Fe、Ni、Nb、Au),对马尾松而言,ⅠBTC>1(Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sr、Ba、Ag、As、Sn、Sb);0.1<ⅡBTC<1(Sc、Ti、V、Cr、Ga、Ge、Rb、Zr、Nb、Cs、Mo、Cd);ⅢBTC<0.1(Au)。芒萁和马尾松从金矿土壤中吸收微量元素转移到地上部分的能力大小依次为Ⅰ>Ⅱ>Ⅲ。这两种植物不仅有选择地吸收转移所必需的微量元素,同时也不能完全拒斥其它元素,这些元素在植物体内的组成反映了其生境的地球化学特点。微量元素本身化学特性以及可溶性和生物可利用性影响其在植物体内的迁移,同时还与植物对微量元素尤其对重金属的耐性有关。在矿区环境中,金属对植物是一种很强的选择压力,通过干扰植物组织细胞的正常代谢过程,抑制植物的正常生长发育,对植物产生毒害作用。矿区植物长期受到矿区重金属成矿作用的影响,已适应其生长环境,形成特定的耐性机制,对恶劣环境具有很强的耐性和适应性,以减少对自身的危害。在植物的耐性机制^[17-18]中,植物将吸收的有害元素滞留在根部,限制有害元素向地上部分转移,以保持茎叶中较低的有害元素的含量减少对光合和呼吸系统的破坏,如在金矿区对于毒性强的重金属Au在植物体中的转移系数较低,以此适应Au对植物体的胁迫。或是采用将有害元素由根转移到植被较易脱落的部位,经过蒸腾作用或者枝叶的凋落减少重金属在植物体内的负荷,达到减轻其对植物体的毒害作用。如在金矿区芒萁中Mn、Zn、Pb,马尾松中Mn、Co、Ni、Cu、Zn、Ag、As、Sn、Sb的生物转移系数大于1,意味着越多金属元素被吸收和累积在更新周期较短的植物地上部分器官中,只有很小的比例残留在更新周期较长的植物根系中,通过生物转移系数的大小可以看出马尾松对重金属的耐性强于芒萁,可以利用这种耐性机制,马尾松对于降低污染土壤中重金属含量具有良好的修复潜力。芒萁表现出对重金属的避性机理拒绝或更多限制重金属在其体内的迁移,这种机制可能与植物在长期的进化过程中相应地产生了多种抵抗重金属毒害的防御机制有关^[19-20]。

表 5 金矿区微量元素生物吸收和生物转移系数

Table 5. The biological absorption and transportation coefficients of trace elements in plants in the goldfield

微量元素	芒 萁				马尾松			
	BAC			BTC	BAC			BTC
	根	茎	叶		根	茎	叶	
Sc	0.0520	0.0022	0.0180	0.1935	0.0050	0.0019	0.0018	0.3709
Ti	0.0151	0.0005	0.0012	0.0564	0.0032	0.0016	0.0007	0.3677
V	0.0159	0.0005	0.0014	0.0603	0.0031	0.0033	0.0011	0.7244
Cr	0.2741	0.0058	0.0096	0.0281	0.0360	0.0041	0.0035	0.1048
Mn	0.2290	0.4365	2.8562	7.1893	0.6153	1.2443	5.6330	5.5889
Fe	0.0219	0.0014	0.0023	0.0826	0.0061	0.0036	0.0012	0.3934
Co	0.0471	0.0053	0.0185	0.2526	0.0191	0.0194	0.0454	1.6991
Ni	0.3616	0.0178	0.0434	0.0846	0.1626	0.0986	0.3206	1.2890
Cu	0.3065	0.0365	0.0557	0.1503	0.2660	0.3787	0.1779	1.0463
Zn	0.4478	0.1844	0.7371	1.0289	0.6052	0.4886	0.7382	1.0135
Ga	0.0376	0.0044	0.2687	3.6295	0.0051	0.0027	0.0020	0.4499
Ge	0.1022	0.0062	0.3993	1.9837	0.0072	0.0029	0.0016	0.3120
As	0.0236	0.0058	0.0065	0.2616	0.0044	0.0057	0.0094	1.7143
Rb	0.1279	0.1037	0.3586	1.8073	0.1136	0.0598	0.1176	0.7808
Sr	0.1734	0.2799	0.7779	3.0498	0.3036	0.6197	0.4974	1.8400
Zr	0.0035	0.0002	0.0006	0.1111	0.0013	0.0008	0.0005	0.5092
Nb	0.0189	0.0008	0.0015	0.0611	0.0040	0.0019	0.0005	0.3018
Mo	0.6809	0.0638	0.1100	0.1276	0.1145	0.0707	0.0813	0.6641
Ag	0.0318	0.0123	0.0201	0.5100	0.0532	0.0477	0.0688	1.0944
Cd	0.4220	0.1754	0.3257	0.5938	2.1623	2.1628	0.8279	0.6915
Sn	0.0473	0.0054	0.0488	0.5724	0.0071	0.0175	0.0204	2.6589
Sb	0.3899	0.0706	0.2255	0.3797	0.0407	0.1247	0.1293	3.1172
Cs	0.0436	0.0180	0.0807	1.1322	0.0379	0.0081	0.0300	0.5024
Ba	0.0860	0.1157	1.0095	6.5448	0.0535	0.0956	0.0680	1.5277
Hf	0.0043	0.0002	0.0023	0.2941	0.0007	0.0008	0.0004	0.8674
Ta	0.0193	0.0007	0.0016	0.0604	0.0029	0.0017	0.0005	0.3716
Au	0.1482	0.0041	0.0056	0.0328	0.1947	0.0165	0.0120	0.0730
Hg	0.3503	0.1670	0.0592	0.3228	0.1551	0.1194	0.1323	0.8114
Pb	0.2742	0.1273	0.6499	1.4175	0.1692	0.0999	0.0535	0.4534

3 结论

(1)大量微量元素在金矿矿山土壤中的含量明显高于背景对照区、中国土壤背景值和世界土壤中值,尤其是 Au 及 Au 的伴生元素 Cu、As、Pb 等。微量元素在土壤各层发生分异,在表土层和心土层含量较高。

(2)微量元素对比值的变化反映金矿成土过程元素的迁移和与金矿有关微量元素的地球化学行为,并为地球化学找矿提供依据。金矿土壤微量元素与原子序数的对数曲线模式与地壳基本相似,但出现 Cu、As、Hg 的正异常和 Zn、Ni、Sr、Mo 的亏损。

(3)植物中微量元素地球化学特征是土壤中元素在环境中迁移、富集和分异的结果。金矿区植物体内尤其根部含有比对照区高达 30 倍的 Au,表现了该地区 Au 生物地球化学的元素效应。同种植物在不同采样点微量元素的含量不同,且同一采样点的不同植物也具有不同含量的微量元素,这不仅与植物本身的生理特性有关,还有其所在的地质背景以及各个元素的化学特性有关。

(4)大量微量元素在金矿区芒萁各部位的含量

特征是:根>叶>茎,在马尾松中为:根>茎>叶。

利用生物转移系数将微量元素在植物体内的迁移能力分为三类,反映出各种植物对金矿区环境耐性机制的不同。分析生物吸收系数表明,植物对土壤中微量元素的选择吸收和富集能力并不完全取决于元素在土壤中含量的高低,还与植物生理相关。微量元素生物转移系数和生物吸收系数在研究土壤—植物关系时将作为重要的生物地球化学指标参数。

(5)土壤—植物系统中的微量元素交换是金矿矿床和生物圈相互作用的主要界面行为之一,这一过程对生态和环境系统有着至关重要的意义,记录金矿环境中物质转化和迁移积聚信息,矿区土壤中某些微量元素的缺乏或过量会导致植物生长的异常,从而可以通过食物链影响生物圈的微量元素的正常循环。金矿区土壤和植物中金及其伴生元素处于富集状态,主要来源于金矿矿床的侵蚀、淋溶,是综合、长期的环境条件的反应,影响着金矿区微量元素的迁移转化和环境生态效应。根据土壤—植物系统中微量元素的含量特征以及矿区植被对微量元素的生物学特性和耐性机制为金矿区以及矿区废弃的生态环境的恢复和改善提供理论依据和指导。

参 考 文 献

- [1] 窦贻俭,李春华. 环境科学原理[M]. 南京:南京大学出版社,1998
- [2] 许嘉琳,杨居荣. 陆地生态系统中的重金属[M]. 北京:中国环境科学出版社,1995
- [3] 何振立,周启星,谢正苗. 污染及有益元素的土壤化学平衡[M]. 北京:中国环境科学出版社,1998
- [4] 周启星,黄国宏. 环境生物地球化学及全球环境变化[M]. 北京:科学出版社,2001
- [5] 吴攀,裴延权,冯丽娟,等. 贵州兴仁煤矿区土壤表土与沉积物中砷的环境调查研究[J]. 地球与环境,2006,34(4):31—35
- [6] 陈怀满,等. 土壤-植物系统中的重金属污染[M]. 北京:科学出版社,1996
- [7] Fernandez-Turiel J L, Acenolaza P, Medina M E, et al. Assessment of a smelter impact of a smelter impact area using surface soils and plants[J]. Environmental geochemistry and health, 2001, 23: 65—78
- [8] 719 队. 广东省高要县河台金矿区矿床地质勘探报告[R]. 1987
- [9] 刘颖,刘海臣,李献华. 用 ICP-MS 准确测定岩石样品中的 40 余种微量元素[J]. 地球化学,1996,25(6):552—558
- [10] 邢光熹,朱建国. 土壤微量元素和稀土元素化学[M]. 北京:科学出版社,2002
- [11] 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
- [12] Bowen H J M. Environmental chemistry of the elemental [M]. New York: Academic Press, 1979
- [13] 黎彤,倪守斌. 地球和地壳的化学元素丰度[M]. 北京:地质出版社,1990
- [14] 王将克,常弘,廖金凤,等. 生物地球化学[M]. 广州:广东科技出版社,1999,225
- [15] 王宏康. 土壤中金属污染的进展[J]. 环境化学,1991,10(5):35—42
- [16] 苗莉,徐瑞松,徐金鸿. 粤西地区土壤-植物系统中稀土元素地球化学特征[J]. 土壤学报,2007,44(1):55—62
- [17] 孙庆业,蓝崇钰,黄铭洪. 铅锌尾矿上自然定居植物[J]. 生态学报,2001,21(9):1457—1462
- [18] Baker A I M, Proctor J. The influence of Cadmium, Copper, Lead and Zinc on the distribution and devolution of metallo-phytes in British Isles[J]. Plant Syst Evol, 1990, 173: 91—108
- [19] 沈德中. 污染土壤的植物修复[J]. 生态学杂志,1998,17(2):59—64
- [20] 王庆仁,刘秀梅,董艺婷,等. 典型重工业区与污灌区植物的重金属污染状况及特征[J]. 农业环境保护,2002,21(2):115—118,149

GEOCHEMICAL AND BIOGEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF TRACE ELEMENTS IN THE SOIL-PLANT SYSTEM IN THE HETAI GOLDFIELD, GUANGDONG PROVINCE

MIAO Li^{1,2}, XU Rui-song², ZHU Zhao-yu¹, WANG Jie^{1,2}, CAI Rui^{1,2}, CHEN Yu^{1,2}

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

2. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract

The concentrations of trace elements in the soil-plant system taken from the Hetai goldfield in Guangdong Province were determined by the ICP-MS method and their geochemical characteristics were studied. Results showed that the trace elements in soil profiles have been transported and accumulated during the mineral formation and supergenic geochemical process. In the different layers of soils, the concentrations of trace elements in layer A and layer B are higher than in layer C. The concentrations of Au and Au-associated elements such as As, Hg, Cu, Pb in the soil in the mineralized area are much higher than those in the surrounding regions. The distributions of trace elements in plants are influenced by soils and also have their individual biogeochemical characteristics. And different plant species display different tolerant mechanisms to the Au mineral surrounding. The biological absorption coefficients (BAC) and the biological transfer coefficients (BTC) indicate the differences in absorptivity of trace elements in plants and their transportation in different plant organs.

Key words: trace element; soil; plant; geochemical characteristic; Hetai goldfield