

# 湘中安化黑色页岩土壤玉米的元素地球化学分析

杨克苏<sup>1</sup>, 彭 渤<sup>1,2</sup>, 刘 茜<sup>1</sup>, 余昌训<sup>1,3</sup>, 唐晓燕<sup>1</sup>, 谢淑容<sup>4</sup>, 谭长银<sup>1</sup>

1. 湖南师范大学 资源与环境科学学院, 长沙 410081;

2. School of Earth and Environment, The University of Western Australia, WA6009, Perth, Australia;

3. School of Natural Sciences, Linnaeus University, 39182 Kalmar, Sweden

4. 东华理工大学 地球科学学院, 江西 抚州 344000

**摘要:**利用等离子质谱(ICP-MS)等分析技术,对产于安化东坪、烟溪黑色页岩土壤上的玉米进行元素地球化学分析。结果表明:尽管东坪、烟溪黑色页岩土壤重金属元素富集的程度及其元素组合特征明显不同,但生长在其上的玉米有相似的主量元素和重金属元素的富集特征。玉米中 Cd、Cr、Sc、Tl、Zn 等重金属相对富集,以 Cd 的富集尤为明显;而 Ba、Co、Cu、Fe、Mo、Ni、Pb、Sb、U、V 等重金属相对亏损。黑色页岩土壤重金属污染的环境地球化学效应表现为 Sc、Cr、Cd、Tl 等生物毒性重金属元素在玉米中富集,而 Ba、V、Co、Ni、Mo、Rb、Sr 等生物必需微量元素在玉米中亏损。

**关键词:**重金属;玉米;黑色页岩土壤;湘中

中图分类号:P595 文献标识码:A 文章编号:1007-2802(2012)03-0236-13

## Elemental Geochemistry of Maize Grown on the Black Shale Soil in Anhua County, Central Hunan, China

YANG Ke-su<sup>1</sup>, PENG Bo<sup>1,2</sup>, LIU Qian<sup>1</sup>, YU Chang-xun<sup>1,3</sup>,  
TANG Xiao-yan<sup>1</sup>, XIE Shu-rong<sup>4</sup>, TAN Chang-yin<sup>1</sup>

1. Faculty of Resource and Environment Science, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;

2. School of Earth and Environment, The University of Western Australia, Perth WA6009, Australia;

3. School of Natural Sciences, Linnaeus University, Kalmar 39182, Sweden;

4. College of Geoscience, East China Institute of Technology, Fuzhou, Jiangxi 34400, China

**Abstract:** This paper reports a geochemical study on major and trace elements in maize grown on the black shale soils in Dongping and Yanxi areas of the Anhua County, central Hunan Province, China. Contents of elements in maize were analyzed using ICP-MS techniques. The results show that, although the enrichment and the assemblage of elements in the soils of the two selected areas are remarkably different, maize grown in the two areas has very similar contents of major elements and heavy metals. The maize contains relatively high concentrations of heavy metals, such as Cd, Cr, Sc, Tl and Zn, especially Cd, and depletes slightly of other heavy metals, such as Ba, Co, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Sb, U and V. The significant enrichment of toxic metals, such as Sc, Cr, Cd and Tl, and distinct depletion of biologically essential metals, such as Ba, V, Co, Ni, Mo, Rb and Sr, in the studied maize may be the results of the bio-environmental impacts of heavy metal contaminations in the black shale derived soils.

**Key words:** the heavy metals; maize; soils derived from black shales; central Hunan province

收稿日期:2011-05-23 收到,06-20 改回

基金项目:国家自然科学基金资助项目(40572172;41071216)

第一作者简介:杨克苏(1974-),男,硕士研究生,专业方向:环境地球化学和环境评价与规划. E-mail: yanghulong@163.com.

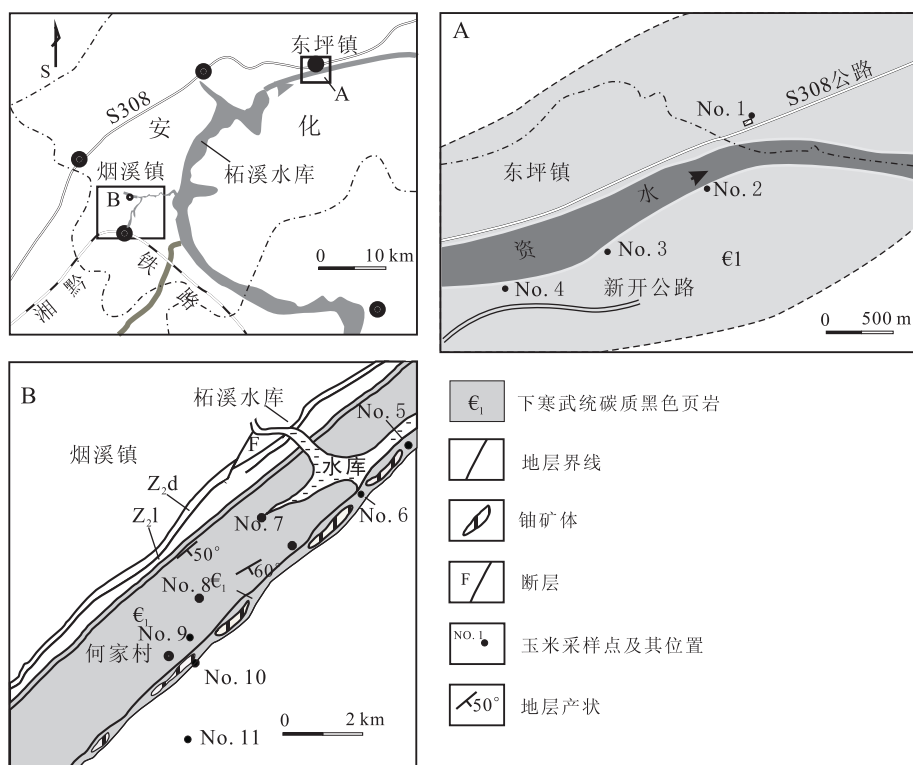
通讯作者:彭渤(1965-),男,教授. E-mail: pengbo@hunnu.edu.cn.

黑色页岩是一种形成于还原环境,富含有机质和硫化物矿物(黄铁矿)、富集多种重金属微量元素的岩石<sup>[1]</sup>。发育于其上的土壤因继承母岩的元素富集特征而存在不同种类和不同程度的重金属污染<sup>[2,3]</sup>。已有研究<sup>[3,4]</sup>将这种发育于黑色页岩之上的土壤称为黑色页岩土壤。区域资料显示,湖南黑色页岩空间分布与地方病高发区的空间分布有明显的对应关系<sup>[5]</sup>。但近年来调查发现,一些黑色页岩分布区,特别是采矿区如安化烟溪等,土壤重金属污染严重<sup>[4~6]</sup>。而一些黑色页岩分布区如安化东坪等,则环境问题不明显。黑色页岩土壤重金属污染的生态环境效应如何?是值得深入探讨的重要问

题。为此,本次工作选择生长在上述两地黑色页岩土壤上的玉米,进行元素地球化学分析。

### 1 研究区土壤概况

本次工作在已有工作的基础上,选择安化东坪、烟溪两黑色页岩土壤分布区进行玉米采样和分析。研究区位于亚热带湿润气候区(图1)。区内年平均气温16~30℃,年平均降水量约1600 mm。区内发育的黑色页岩土壤主要为黄壤<sup>[3,4]</sup>。近年,这两个地区黑色页岩土壤(旱土)都以种植玉米为主,而玉米又便于野外采样,故选择玉米进行元素地球化学分析。



No. 3 等为采样点及其编号

图1 湘中安化东坪(A)、烟溪(B)玉米采样点分布图

Fig. 1 Sample locations of maize in Dongping(A) and Yanxi (B) areas

已有研究<sup>[2~4,7]</sup>表明,研究区黑色页岩土壤具有如下一些特征:(1)土壤呈弱酸性。东坪黑色页岩土壤 pH 值平均为 6.95 (n = 18), 烟溪为 4.79 (n = 23);(2)土壤有机碳(TOC)含量总体偏低。东坪平均值(1.88%),为烟溪(0.825%)的2倍之多;(3)黑色页岩土壤具有 Ca、Na 明显亏损,而 Al、Fe 相对富集的化学组成特征;(4)土壤明显富集多种重金属元素,但二者富集重金属的种类明显不同。东坪土壤中明显富集 Ba、Sc、V、Cr、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Th 及 U 等元素,而烟溪则富集 Ba、V、Cu、Mo、Cd、Sn、Sb、Tl 及 U 等元素;(5)烟溪黑色页岩土壤

重金属污染较东坪的污染程度高。

烟溪地区为铀矿开采区,但矿区于上世纪90年代初关闭,并对矿区环境进行了整治。东坪为县城关镇所在地。目前两地均无大型工业活动。

### 2 样品和分析方法

本次研究在东坪选择4个点采集玉米样品共14件。烟溪6个点采集玉米样品18件。采样点分布如图1。采样工作于2007年夏秋季(玉米成熟季节)完成。

室内玉米样品去叶、洗净、凉干取玉米籽,称取

20 g 玉米样品,用去离子水清洗,再将样品在 70℃ 温度的条件下烘干,然后磨碎,制成粉末备用。取玉米粉末 200 mg 于溶样罐中,加入 70% 的浓  $\text{HNO}_3$ ,持续加热到 100℃,直到没有白烟冒出,冷却后,再加入 70% 的  $\text{HClO}_4$ ,再次加热到 140 ~ 150℃,直至  $\text{HNO}_3$  完全蒸发,把溶解罐继续加热到 160 ~ 180℃,持续 10 min 后用去离子水稀释定溶,再进行有关元素分析。微量元素分析在 Element I 型等离子质谱仪(ICP-MS)上进行。分析中用植物标准样品 ASP-144 和空白样品控制分析质量,相对标准样品的分析误差主量元素在 5% 以内,微量元素为 10%。Mg、K、Ca 等元素的分析精度优于 5%,其余微量元素分析精度优于 10%。

### 3 结 果

安化东坪、烟溪两地黑色页岩土壤玉米样品的元素分析结果见表 1。主量元素包括 Al、Ti、Ca、Mg、K、Na 等。微量元素包括 Ba、Cd、Co、Cu、Cr、Fe、Mn、

Mo、Ni、Pb、Sc、Sn、Sb、U、Th、Tl、V、Zn 等,重金属元素和 Rb、Sr、Ga、Ge、Zr、Hf、Ta、Nb 等微量元素及稀土元素。其中碱土金属元素 Ba 因为对生态过程有影响而纳入广义的重金属<sup>[3, 4]</sup>,以下分别总结这些元素在玉米中的含量特征。

#### 3.1 主量元素

玉米样品主量元素分析结果统计于表 2,并按平均值减小的顺序绘制成箱图(图 2)。由图可见,Na 在两地玉米中含量差别明显,其中东坪玉米 Na 含量相对稳定(图 2A),而烟溪则变化较大(图 2B)。东坪玉米样品的变化范围为 59.8 ~ 164 mg/kg,平均 93.12 mg/kg( $CV = 28.6\%$ ,  $n = 14$ ),烟溪变化范围为 3.66 ~ 78.3 mg/kg,平均为 44.51 mg/kg( $CV = 52.9\%$ ,  $n = 18$ )。Na 在东坪玉米中的平均含量约为烟溪的 2 倍。其他主量元素 Al、Ti、Mg、Ca、K 等在两地玉米中的含量无明显变化。与陆生植物灰分元素平均含量<sup>[8]</sup>(CPC,表 2)相比,除 K 外,玉米中主量元素含量明显偏低。

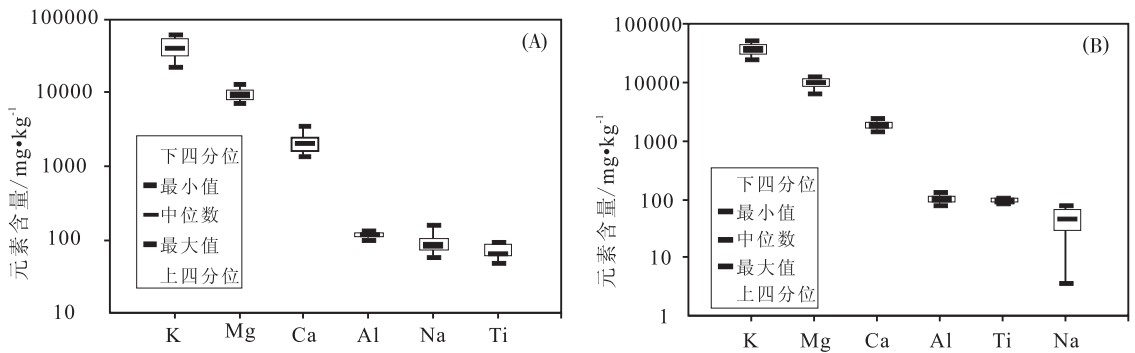


图 2 东坪(A)、烟溪(B)玉米主量元素含量箱图

Fig. 2 Boxplot of concentrations of major elements in the maize grown in Dongping(A) and Yanxi(B) areas

#### 3.2 重金属元素

研究区 18 种重金属元素含量统计结果见表 2。重金属 Tl 在东坪和烟溪玉米中差别最大,其在东坪含量变化在 0.002 ~ 0.265 mg/kg 之间,平均为 0.092 mg/kg( $CV = 132.1\%$ ,  $n = 14$ );而在烟溪变化在 0.001 ~ 0.291 mg/kg 之间,平均为 0.034 mg/kg( $CV = 235.6\%$ ,  $n = 18$ )。Th、Co、Ni、Cr、Mo 等重金属元素在东坪、烟溪玉米样品中含量变化都较大,且两地差别不明显。如 Th 在两地含量变化依次在 0.035 ~ 0.32 mg/kg、0.027 ~ 0.049 mg/kg 之间,平均依次为 0.062 mg/kg( $CV = 120\%$ ,  $n = 14$ )、0.036 mg/kg( $CV = 18.8\%$ ,  $n = 18$ );Ni 在东坪变化在 1.05 ~ 8.66 mg/kg 之间,平均为 4.02 mg/kg( $CV = 64.5\%$ ,  $n = 14$ ),而烟溪则变化在 0.577 ~ 22.1 mg/kg 之间,平均为 5.25 mg/kg( $CV = 114\%$ ,  $n = 18$ )。

Ba、Cd、Cu、Fe、Mn、Pb、Zn、Sc、Sn、Sb、U、V 等重金属元素在同一地区不同玉米样品中含量变化相对稳定,在不同地区玉米中的含量变化也无明显差别。如 Ba 在东坪、烟溪的含量依次变化在 3.98 ~ 21.0 mg/kg、4.52 ~ 22.6 mg/kg 之间,平均为 9.37 mg/kg( $CV = 51\%$ ,  $n = 14$ )、11.4 mg/kg( $CV = 47\%$ ,  $n = 18$ )。

与 CPC<sup>[8]</sup>相比,两地玉米中 Cd、Cr、Sc、Tl、Zn 等重金属元素的平均含量偏高。其相对于 CPC<sup>[8]</sup>的富集系数(表 2 中括号内值),东坪依次为 15、4.2、14.9.2、2.5,烟溪依次为 24、4.4、17、3.4、2.6。其余重金属元素如 Ba、Co、Cu、Fe、Mo、Ni、Pb、Sb、U、V 等在玉米中的平均含量明显低于其 CPC 的含量值,富集系数均小于 1。

与玉米中重金属含量变化相对应,一些重金属

表 1 安化东坪、烟溪玉米主量及重金属元素含量分析结果

Table 1 Concentrations of major elements and heavy metals in maize sampled from the black-shale soils in Dongping and Yanxi areas

mg/kg

样 品	东 坪														烟 溪	
	YM1	YM3	YM5	YM6	YM7	YM8	YM9	YM10	YM11	YM13	YM15	YM16	YM17	YM18	YM19	YM20
Al	134	107	129	127	115	115	115	119	114	124	120	119	119	99.4	131	112
Ti	60.4	65.2	58.2	49	63.6	75.8	65.6	67.5	65.5	63.3	88.4	93.1	89.6	89	91.7	91.1
Ca	2101	1716	2142	1899	2406	2272	1538	1703	1509	1410	3021	3646	2723	2222	1782	2188
Mg	9620	9640	8822	7280	10138	13024	8482	8736	9289	8683	10755	12629	11804	10088	10882	10068
K	44405	49219	33034	30710	36935	58266	38014	35773	23157	23157	62914	61171	55942	46729	44737	44322
Na	119	65.3	82	69.4	107	98	77	86.4	81.2	59.8	164	85.6	105	104	68.6	65.7
Ba	9.48	9.61	8.6	12.8	15.8	21	6.01	7.46	5.26	4.8	8.97	12.3	5.05	3.98	15.9	20.1
Cd	0.148	0.237	0.141	0.179	0.152	0.146	0.097	0.103	0.117	0.128	0.141	0.299	0.167	0.112	0.328	0.379
Co	0.521	0.498	0.235	0.18	0.448	0.335	0.051	0.065	0.161	0.137	0.087	0.065	0.079	0.508	0.165	0.181
Cu	35.9	39.9	35.6	22.9	34.7	23.4	16.7	13.5	10.8	11.4	47.6	60.5	25.1	20.1	30.7	27.1
Cr	14.8	14.2	14.8	20.4	18.2	27.2	20	21.8	18.2	11.8	16.5	29.2	32	33.3	21.6	16.5
Fe	362	321	215	271	376	346	266	287	360	374	366	360	370	371	417	387
Mn	94.9	96	68.4	46.7	75	76.6	36.6	33.9	52.7	51.3	114	108	76.8	50.5	63.1	73.5
Mo	2.58	2.03	5.16	2.47	2.92	1.72	3.23	2.37	4.58	1.95	2.96	2.86	4.88	6.04	3.51	3.43
Ni	6.24	6.84	3.47	4.83	8.66	8.5	1.69	2.09	1.05	2.34	4.05	2.88	1.55	2.099	3.9	7.2
Pb	1.46	0.778	0.931	0.849	1.09	1.06	0.78	0.987	1	0.993	1.01	1.27	0.837	0.6	0.786	1.01
Sc	0.893	0.757	0.75	0.923	0.827	1.59	1.04	1.05	0.808	0.791	0.914	2.22	2.62	2.58	1.28	0.913
Sn	0.236	0.586	0.319	0.181	0.263	0.331	0.273	0.308	0.197	0.218	0.289	0.439	0.412	0.267	0.217	0.326
Sb	0.026	0.017	0.018	0.021	0.023	0.032	0.02	0.024	0.025	0.01	0.02	0.032	0.042	0.06	0.024	0.035
U	0.025	0.022	0.029	0.026	0.023	0.031	0.028	0.026	0.022	0.022	0.027	0.036	0.029	0.028	0.027	0.026
Th	0.045	0.32	0.046	0.037	0.038	0.04	0.038	0.048	0.041	0.037	0.04	0.051	0.047	0.035	0.036	0.048
Tl	0.004	0.003	0.258	0.007	0.015	0.265	0.004	0.233	0.002	0.263	0.004	0.004	0.221	0.003	0.003	0.007
V	4.53	7.46	4.69	5.15	10.4	6.49	10.8	12.2	5.29	3.57	6.17	12	15.2	26.5	11.2	5.79
Zn	268	270	248	197	225	260	210	233	203	216	277	301	315	295	278	263
Th/U	1.8	14.55	1.59	1.42	1.65	1.29	1.36	1.85	1.86	1.68	1.48	1.42	1.62	1.25	1.33	1.85
Zn/Pb	183.56	347.04	266.38	232.04	206.42	245.28	269.23	236.07	203	217.52	274.26	237.01	376.34	491.67	353.69	260.4
Pb/U	58.4	35.36	32.1	32.65	47.39	34.19	27.86	37.96	45.45	45.14	37.41	35.28	28.86	21.43	29.11	38.85
Mo/Cd	17.43	8.57	36.6	13.8	19.21	11.78	33.3	23.01	39.15	15.23	20.99	9.57	29.22	53.93	10.7	9.05
V/U	181.2	339.09	161.72	198.08	452.17	209.35	385.71	469.23	240.45	162.27	228.52	333.33	524.14	946.43	414.81	222.69
Co/Ni	0.08	0.07	0.07	0.04	0.05	0.04	0.03	0.03	0.15	0.06	0.02	0.02	0.05	0.24	0.04	0.03

续表 1

样 品	烟 溪															
	YM22	YM24	YM25	YM26	YM27	YM29	YM30	YM32	YM34	YM36	YM37	YM38	YM39	YM40	YM41	YM42
Al	133	104	108	111	119	113	106	93.4	85.6	99.4	94.6	93	105	86.1	78	93.8
Ti	92.2	100	95	89.3	95.9	106	109	103	87.1	99.3	100	93.1	109	95.7	88.2	104
Ca	1910	1850	1942	1697	2570	2042	2489	2357	1729	2007	1971	1635	1963	1532	1454	1516
Mg	9733	10804	7809	6431	11570	12686	12204	11630	8121	11102	9567	10474	11151	8649	8350	10313
K	29963	37599	43990	38761	51792	40172	42496	43741	26726	34860	37184	34445	39176	25398	26726	31208
Na	70.2	60.4	51.9	55.1	57.6	43.8	78.3	37.5	12.2	40.4	29.7	7.45	31.7	16.5	3.66	70.4
Ba	13.3	13.8	22.6	16.3	7.59	7.56	12.7	8.73	11.6	15	13.4	5.21	6.91	4.68	4.52	5.91
Bi	0.012	0.006	0.008	0.005	0.016	0.006	0.01	0.004	0.003	0.009	0.009	0.007	0.009	0.005	0.006	0.005
Be	0.007	0.095	0.115	0.048	0.189	—	0.085	0.076	0.014	0.06	0.047	0.055	0.046	0.011	0.063	0.054
Cd	0.172	0.18	0.351	0.382	0.112	0.167	0.162	0.198	0.107	0.524	0.228	0.21	0.238	0.212	0.24	0.261
Co	0.119	0.18	0.303	0.415	0.183	0.18	0.214	0.109	0.083	0.176	0.222	0.152	0.168	0.128	0.099	0.138
Cu	29.9	34.7	35.2	31.2	24.8	22.6	36	43.8	18.4	23.8	30.3	12	20.6	10.1	10.4	12.6
Cr	16.3	17.6	15.3	15.9	33.9	31.7	30.3	29.9	27.6	20	23.9	13.7	26	20.9	22.6	14.4
Fe	536	518	453	476	441	534	511	524	514	516	490	516	547	527	560	594
Mn	74.8	76.5	84.9	61.9	77.3	81.2	93.5	74.9	58.1	79.4	77.7	64.4	56.9	47.4	39	51.6
Mo	4.49	5.73	17.1	13	2.88	4.3	5.09	8.66	1.43	3.61	3.2	3.95	5.09	4.95	4.58	6.48
Ni	5.01	9.45	22.1	18	1.75	1.87	2.08	1.75	3.04	4.87	7.61	1.05	1.24	1.62	0.577	1.42
Pb	1.25	0.939	0.83	0.758	1.2	0.896	0.975	0.783	0.653	1.24	1.04	0.962	1.24	0.833	0.73	0.801
Sc	1.01	1.02	0.959	0.976	2.62	3.2	2.98	1.68	1.82	1.33	1.71	1.77	1.82	1.39	1.55	1.02
Sn	0.2	0.183	0.298	0.168	0.388	0.395	0.404	0.343	0.216	0.171	0.195	0.163	0.211	0.272	0.089	0.19
Sb	0.026	0.029	0.023	0.018	0.034	0.024	0.025	0.024	0.02	0.042	0.032	0.031	0.035	0.024	0.019	0.054
U	0.058	0.018	0.021	0.022	0.026	0.028	0.04	0.021	0.024	0.02	0.021	0.043	0.022	0.019	0.018	0.019
Th	0.049	0.031	0.032	0.033	0.042	0.042	0.038	0.03	0.032	0.027	0.033	0.041	0.039	0.027	0.028	0.034
Tl	0.002	0.007	0.013	0.003	0.014	0.002	0.002	0.005	0.006	0.022	0.022	0.001	0.291	0.217	0.001	0.002
V	3.7	5.03	4.08	4.11	6.56	4.4	4.72	4.6	3.85	4.12	4.08	1.92	8.28	3.67	3.14	4.66
Zn	252	266	268	280	250	320	282	258	220	262	266	234	255	222	193	248
Th/U	0.84	1.72	1.52	1.5	1.62	1.5	0.95	1.43	1.33	1.35	1.57	0.95	1.77	1.42	1.56	1.79
Zn/Pb	201.8	283.28	322.89	369.39	208.33	357.14	289.23	329.5	336.91	211.29	255.77	243.24	205.65	266.51	264.38	309.61
Pb/U	21.55	52.17	39.52	34.45	46.15	32	24.38	37.29	27.21	62	49.52	22.37	56.36	43.84	40.56	42.16
Mo/Cd	26.1	31.83	48.72	34.03	25.71	25.75	31.42	43.74	13.36	6.89	14.04	18.81	21.39	23.35	19.08	24.83
V/U	63.79	279.44	194.29	186.82	252.31	157.14	118	219.05	160.42	206	194.29	44.65	376.36	193.16	174.44	245.26
Co/Ni	0.02	0.02	0.01	0.02	0.1	0.1	0.1	0.06	0.03	0.04	0.03	0.14	0.14	0.08	0.17	0.1

注：—为没有数据

表2 玉米主量、微量(重金属、稀土)元素含量分析结果统计及相关参数

Table 2 Statistic results and relative parameters of major and trace elements concentrations (heavy metals and REE) in maize from the Dongping and the Yanxi areas

mg/kg

元素	东 坪						烟 溪						CPC <sup>④</sup>
	玉 米(n=14)						玉 米(n=18)						
	MIN <sup>①</sup>	MAX <sup>①</sup>	CV(% ) <sup>①</sup>	Mean <sup>①</sup>	BAF <sup>②</sup>	BSS <sup>③</sup>	MIN <sup>①</sup>	MAX <sup>①</sup>	CV(% ) <sup>①</sup>	Mean <sup>①</sup>	BAF <sup>②</sup>	BSS <sup>③</sup>	
Al	99.4	134	7.4	118.3	0.001	87000	78	133	14.4	103.7	0.002	65200	n × 10 <sup>2</sup>
Ti	49	93.1	19.4	71.01	0.014	5000	87.1	109	7.1	97.2	0.02	5300	—
Ca	1410	3646	29.2	2165	0.52	4200	1454	2570	16.7	1924	1.6	1200	3 × 10 <sup>4</sup>
Mg	7280	13024	16.5	9928	0.78	12700	6431	12686	16.5	10086	1.63	6200	7 × 10 <sup>4</sup>
K	23157	62914	31.3	42816(1.4)	1.59	27000	25398	51792	19.6	37405(1.2)	1.95	19200	3 × 10 <sup>4</sup>
Na	59.8	164	28.6	93.12	0.06	1600	3.66	78.3	52.9	44.51	0.05	1000	2 × 10 <sup>4</sup>
Ba	3.98	21	51.1	9.37	0.005	1955	4.52	22.6	47	11.43	0.01	828	n × 10 <sup>2</sup>
Cd	0.097	0.299	35.3	0.155(15.5)	0.17	0.94	0.107	0.524	43.5	0.247(24.7)	0.42	0.59	0.01
Co	0.051	0.521	76.1	0.241	0.02	16.4	0.083	0.415	43.7	0.179	0.01	13.7	4
Cu	10.8	60.5	51.4	28.44	0.45	63.3	10.1	43.8	38.8	25.23	0.52	48.7	50
Cr	11.8	33.3	33.2	20.89(4.2)	0.2	105	13.7	33.9	29.3	22.11(4.4)	0.23	97	5
Fe	215	376	15.5	331.8	0.007	44700	387	594	10.3	503.4	0.01	37900	6.7 × 10 <sup>3</sup>
Mn	33.9	114	37.1	70.1	0.128	549	39	93.5	20.7	68.67	0.17	395	—
Mo	1.72	6.04	41.2	3.27	0.48	6.75	1.43	17.1	67.8	5.64	0.16	36.4	20
Ni	1.05	8.66	64.5	4.02	0.09	45.1	0.577	22.1	114	5.25	0.16	33.6	50
Pb	0.6	1.46	22	0.975	0.03	31.5	0.653	1.25	20.2	0.94	0.03	31.4	10
Sc	0.75	2.62	54.5	1.27(>14.1)	0.07	17.5	0.913	3.2	42.9	1.61(>17.9)	0.12	13.2	n × 10 <sup>-2</sup>
Sn	0.181	0.586	35.2	0.309	0.03	10	0.089	0.404	37.5	0.246	0.03	7.64	—
Sb	0.01	0.06	46.9	0.026	0.007	3.89	0.018	0.054	31.1	0.029	0.005	5.96	n × 10 <sup>-2</sup>
U	0.022	0.036	14.8	0.027	0.003	8.62	0.018	0.058	40.1	0.026	0.002	13.8	0.05
Th	0.035	0.32	120.9	0.062	0.003	20.8	0.027	0.049	18.8	0.036	0.002	17.9	—
Tl	0.002	0.265	132.1	0.092(9.2)	0.11	0.84	0.001	0.291	235.6	0.034(3.4)	0.04	0.96	0.01
V	3.57	26.5	65.3	9.32	0.04	218	1.92	11.2	42.6	4.88	0.02	289	22
Zn	197	315	15.2	251.3(2.5)	1.95	129	193	320	10.9	256.5(2.6)	2.7	94.9	100
Cs	0.032	0.91	95.9	0.257	0.04	6.59	0.012	1.07	92.9	0.333	0.04	7.76	—
Ga	0.361	0.643	18.1	0.483	0.02	24.7	0.26	0.507	15	0.406	0.02	19	—
Ge	0.015	0.207	60	0.1	0.04	1.77	0.131	0.226	16.1	0.167	0.11	1.57	—
Rb	21.3	173	53.4	81.4	0.57	143	18.8	199	60.3	94.32	0.83	114	200
Sr	1.28	7.59	66.8	2.73	0.06	46.1	1.09	3.84	32.4	2.42	0.07	34.3	300
Zr	0.105	0.245	30.2	0.154	0.001	213	0.084	0.169	17.5	0.111	0.001	213	—
Hf	0.003	0.01	32.7	0.006	0.001	6.07	0.002	0.007	38	0.004	0.001	5.84	—
Nb	0.011	0.028	25.7	0.019	0.001	16.9	0.005	0.036	47.3	0.014	0.001	16.8	—
Ta	0.002	0.009	52.7	0.004	0.003	1.48	0.002	0.009	55.7	0.003	0.002	1.41	—
La	0.037	0.078	20.2	0.059	0.001	54.6	0.04	0.118	31.8	0.057	0.001	41	—
Ce	0.056	0.154	24.5	0.092	0.001	106	0.062	0.214	39.2	0.097	0.001	82.8	—
Pr	0.006	0.012	21.4	0.009	0.001	13	0.006	0.017	27	0.009	0.001	9.33	—
Nd	0.03	0.053	15.8	0.037	0.001	47.3	0.021	0.059	23.9	0.037	0.001	32	—
Sm	0.002	0.011	49.3	0.005	0.001	8.92	0.001	0.012	49.4	0.006	0.001	5.77	—
Eu	0.001	0.004	56.2	0.002	0.001	1.7	0.001	0.004	50.4	0.002	0.002	1.16	—
Gd	0.003	0.008	27	0.005	0.001	8.17	0.001	0.009	31.8	0.006	0.001	5.73	—
Tb	0.001	0.001	0	0.001	0.001	1.23	0.001	0.001	0	0.001	0.001	0.87	—
Dy	0.003	0.008	26.2	0.005	0.001	7.35	0.003	0.007	22.9	0.005	0.001	5.31	—
Ho	0.001	0.002	31.8	0.001	0.001	1.45	0.001	0.001	0	0.001	0.001	1.1	—
Er	0.002	0.006	36.5	0.004	0.001	3.88	0.001	0.004	28	0.003	0.001	3.07	—
Tm	—	—	—	—	—	0.57	0.001	0.001	0	0.001	0.002	0.47	—
Yb	0.002	0.008	46.2	0.004	0.001	3.68	0.001	0.092	270.7	0.008	0.003	3.09	—
Lu	0.001	0.001	0	0.001	0.002	0.55	0.001	0.001	0	0.001	0.002	0.48	—
Y	0.02	0.051	31.7	0.03	—	—	0.014	0.034	23.1	0.024	—	—	—
REE	0.169	0.312	15.3	0.254	—	258.4	0.176	0.416	25.6	0.258	—	192	—
LREE/HREE	3	5.97	17	4.56	—	8.79	1.46	8.87	28.7	4.9	—	8.78	—
Nd/Sm	3	18	48.9	7.64	—	5	3.75	38	90.3	6.32	—	5.6	—
(La/Gd) <sub>n</sub>	6.3	15.18	23.8	10.6	—	3.93	5.21	43.59	72.6	9.91	—	4.58	—
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	0.46	1.163	35.1	0.92	—	1.36	0.04	3.68	67.4	0.44	—	1.13	—
(La/Yb) <sub>n</sub>	4.82	23.16	41.6	9.75	—	8.94	0.31	37.41	73.1	4.38	—	8.09	—
δEu	-0.34	0.51	640	0.04	—	0.68	-0.34	0.51	677	0.06	—	0.69	—
δCe	-0.36	0.09	-56	-0.17	—	-0.17	-0.33	0.19	-67.7	-0.13	—	-0.14	—

注:①MIN、MAX、Mean、CV分别为最小值、最大值、平均值和变异系数;②BAF为元素吸收系数,说明见文中;③BSS为黑色页岩土壤,数据引自文献[3];

④CPC为陆生植物灰分平均含量,引自文献[8],括号内为相对于CPC的富集系数;-为没有数据;空白代表在测量限以下

元素比值如 Th/U、Zn/Pb、Pb/U、Mo/Cd、V/U、Co/Ni 等变化较大。如 Th/U 值在东坪变化在 1.3 ~ 14.5 之间,平均值为 2.3 ( $CV = 139.8\%$ ,  $n = 14$ ),烟溪变化在 0.84 ~ 1.85 之间,平均值为 1.4 ( $CV = 20\%$ ,  $n = 18$ )。

### 3.3 其他微量元素和稀土元素

东坪、烟溪玉米样品中其他微量元素、稀土元素分析结果见表 3,统计结果见表 2。除 Ge、Hf 等两元素外,微量元素在东坪、烟溪两地玉米中的含量及其变化无明显差别。如碱金属元素 Cs 在东坪、烟溪玉米中依次变化在 0.032 ~ 0.91 mg/kg、0.012 ~ 1.07 mg/kg 之间,平均依次为 0.26 mg/kg ( $CV = 96\%$ ,  $n = 14$ )、0.33 mg/kg ( $CV = 93\%$ ,  $n = 18$ )。元素 Ge、Hf 在东坪、烟溪玉米中的含量则差别明显,如 Ge 的含量依次变化在 0.015 ~ 0.207 mg/kg、0.131 ~ 0.226 mg/kg 之间,平均依次为 0.1 ( $CV = 60\%$ ,  $n = 14$ ) mg/kg、0.17 mg/kg ( $CV = 16\%$ ,  $n = 18$ )。

与微量元素含量变化相对应,玉米中一些微量元素比值 Ga/Ge、Rb/Sr、Zr/Hf、Ta/Nb 等比值也变化较大。Ga/Ge 在东坪、烟溪玉米中依次变化在 2.5 ~ 40、1.5 ~ 3.1 之间。特别是一些在黑色页岩土壤中相对稳定的微量元素比值,如 Zr/Hf、Ta/Nb 等,在玉米中变化明显(表 3)。Zr/Hf 在黑色页岩土壤中变化较小,平均值 36.5<sup>[3-5]</sup>。但该比值在东坪、烟溪玉米中依次变化在 15 ~ 44、18 ~ 64 之间(表

3)。此外,玉米中的 Rb/Sr、Ta/Nb 等值明显高于其在黑色页岩土壤中的比值(平均依次为 3.30、0.08),而 Zr/Hf 值正好相反(土壤平均 36.50)。这表明微量元素 Rb、Ta、Hf 较 Sr、Nb、Zr 易于被玉米吸收。

玉米中稀土元素含量低。稀土总量  $\Sigma REE$  东坪玉米在 0.31 mg/kg 以下,烟溪在 0.38 mg/kg 以下(表 3)。玉米中稀土元素含量变化也很小。稀土元素特征比值 LREE/HREE 东坪玉米变化在 3 ~ 5.97 之间,平均 4.56 ( $CV = 17\%$ ,  $n = 14$ ),与该地黑色页岩土壤值<sup>[3-5]</sup>(平均 5.0,  $n = 32$ )接近;烟溪变化在 1.46 ~ 8.87 之间,平均为 4.9 ( $CV = 28.7$ ,  $n = 18$ ),也与该地黑色页岩土壤值<sup>[3-5]</sup>(平均 5.6,  $n = 13$ ,表 2,3)接近。说明稀土元素在玉米吸收过程中未发生明显的轻、重稀土分异。 $\delta Eu$ 、 $\delta Ce$  在玉米中变化较大,东坪、烟溪玉米的  $\delta Eu$  值均小于 0.51,平均依次为 0.04、0.06(表 3)。显示玉米中的 Eu 均为负异常。而  $\delta Ce$  值均接近 0,平均依次为 -0.13、-0.17(表 3),为弱 Ce 负异常。与相应黑色页岩土壤的  $\delta Ce$  值<sup>[3-5]</sup>相似。进一步表明稀土元素在吸收过程中未发生明显分异。

玉米稀土元素球粒陨石标准化模式(图 3)显示玉米与相应黑色页岩土壤有十分相似的稀土分配模式,为相对富集轻稀土、Eu 亏损的右倾型稀土模式。说明玉米继承了土壤的稀土分配特征。

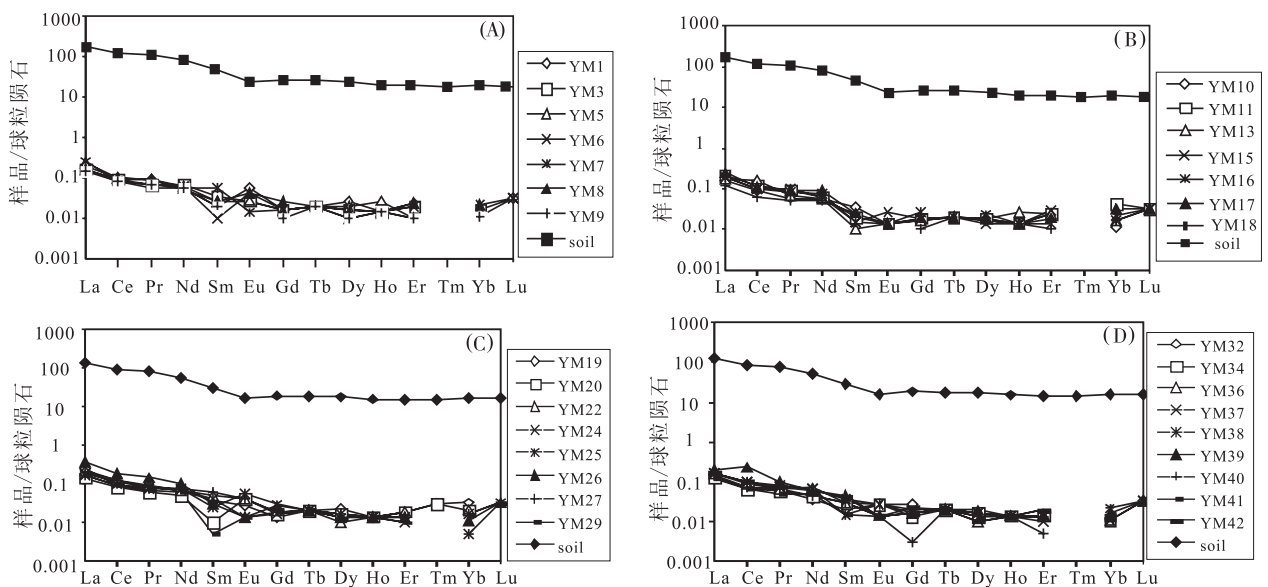


图 3 东坪(A、B)和烟溪(C、D)玉米稀土元素分配模式图

Fig. 3 Chondrite-normalized REE patterns of maize in the Dongping(A, B) and the Yanxi(C, D) areas



## 4 讨 论

### 4.1 玉米重金属富集特征

本文以陆生植物灰分(CPC)元素平均含量值<sup>[8]</sup>为参照,来衡量玉米中元素的富集亏损特征。计算玉米元素含量与植物灰分相应元素平均含量之比值(富集系数  $K_i$ )来表征玉米中元素的富集程度,即:

$$K_i = C_{i(\text{maize})} / C_{i(\text{CPC})} \quad (1)$$

$C_{i(\text{maize})}$ 、 $C_{i(\text{CPC})}$  为元素在玉米中的含量和植物灰分平均含量。 $K_i$ 大于1表示富集; $K_i$ 小于1为亏损。由于玉米中元素含量变化较大,求得的  $K_i$  值也变化较大。故结果用箱型图(图4)表示。可见,重金属

元素 Sc、Cr、Zn、Cd、Tl 在东坪、烟溪两地玉米中的  $K_i$  值均大于1,富集明显。其中,Cd 尽管含量很低,却在玉米中的富集十分突出。其在东坪玉米中的  $K_i$  值为15.5,烟溪为24.7(图4)。这主要因 Cd 是一种生物毒性元素,植物均表现出一种自我防御性的排斥,在正常条件下,植物仅吸收少量的 Cd(CPC 中 Cd 含量很低),但玉米可能在土壤重金属污染背景下被强迫吸收而富集 Cd<sup>[9]</sup>。而 V、Co、Ni、Cu、Mo、Ba、Pb、U、Fe 等重金属则明显亏损。这可能与玉米对这些元素的选择性吸收有关。是否因为玉米强烈吸收了 Cd 而抑制其他元素的吸收值得进一步探讨。

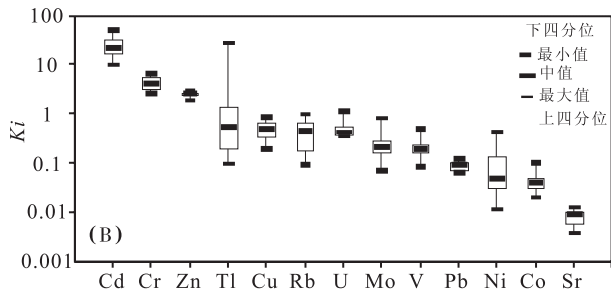
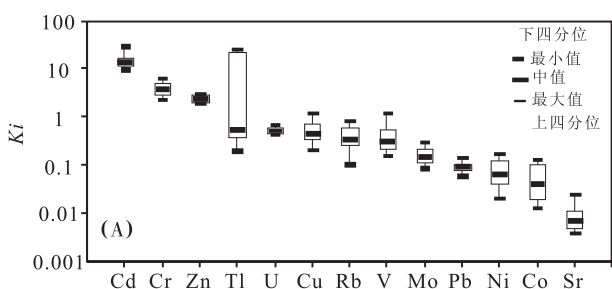


图4 东坪(A)、烟溪(B)玉米重金属元素富集系数( $K_i$ )箱型图

Fig. 4 Boxplot of  $K_i$  values of some heavy metals in maize from the Dongping(A) and the Yanxi(B) areas

对比东坪和烟溪的重金属元素富集和亏损特征(表2)不难发现,尽管两地黑色页岩土壤重金属元素的富集程度、富集元素的组合特征明显不同<sup>[3,4,7]</sup>,但生长在两地土壤上的玉米,其重金属元素的富集、亏损特征基本一致。这可能暗示元素从土壤转移到玉米的过程中,玉米的生理、生态特征起着决定性作用。

壤的重金属元素含量有明显的协调变化关系,即玉米中含量高(低)的重金属元素明显对应于土壤中含量高(低)的元素。这不仅说明在东坪和烟溪地区玉米重金属元素含量继承了土壤的特点,还表明玉米中的重金属富集为自然(土壤)来源。总之,玉米中重金属含量受土壤重金属元素含量的控制是玉米重金属富集最基本的特征<sup>[9]</sup>。

由图5可见,东坪和烟溪的玉米和与之对应土

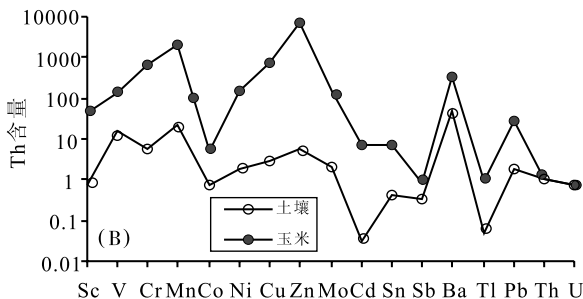
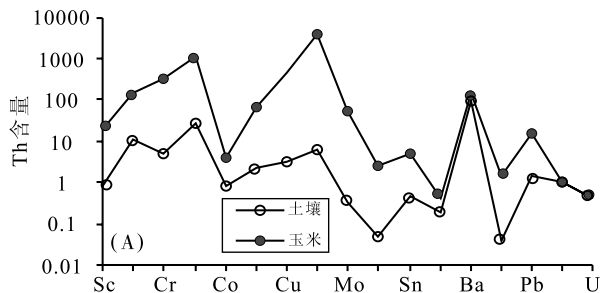


图5 东坪(A)、烟溪(B)玉米与黑色页岩土壤重金属含量变化曲线

Fig. 5 Comparison of heavy metal concentrations in maize from the Dongping(A), and Yanxi(B) areas to that of in the black-shale soils correspondingly

已有研究<sup>[2-5,7]</sup>表明,与中国平均土壤(CAS)<sup>[10]</sup>相比,东坪黑色页岩土壤明显富集 Ba、Sc、V、Cr、Ni、Cu、Zn、Mo、Cd、Sn、Sb、Th 及 U 等元素,其中 Cd、Mo、Sb、Ba、Sn、U 等达污染程度;烟溪土壤

富集 Ba、V、Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Tl 及 U 等元素,其中 Mo、Cd、Sb、U、Sn、V、Cu、Tl 等达污染程度。且烟溪黑色页岩土壤重金属富集程度均高于东坪<sup>[3,7]</sup>。对比土壤重金属富集、污染特征与玉米中



表3 安化东坪、烟溪玉米其他微量元素含量分析结果

Table 3 Concentrations of other trace elements in maize sampled from the Dongping and the Yanxi areas

mg/kg

样 品	东 坪														烟 溪	
	YM1	YM3	YM5	YM6	YM7	YM8	YM9	YM10	YM11	YM13	YM15	YM16	YM17	YM18	YM19	YM20
Cs	0.187	0.096	0.125	0.291	0.489	0.112	0.068	0.032	0.065	0.032	0.418	0.91	0.337	0.429	0.226	0.359
Ga	0.559	0.643	0.485	0.375	0.431	0.558	0.454	0.408	0.361	0.37	0.539	0.586	0.507	0.492	0.507	0.415
Ge	0.093	0.016	0.06	0.015	0.103	0.107	0.108	0.094	0.063	0.06	0.094	0.183	0.207	0.197	0.164	0.139
Rb	73.4	61.6	55.8	84.7	106	63.4	61.5	43.7	21.3	24.2	125	173	126	120	92.5	130
Sr	2.24	1.67	2.21	2.65	3.37	3.26	1.28	1.59	1.39	1.42	5.75	7.59	1.98	1.87	2.33	2.8
Zr	0.24	0.135	0.124	0.147	0.128	0.156	0.105	0.245	0.111	0.111	0.108	0.175	0.185	0.179	0.106	0.103
Hf	0.008	0.007	0.006	0.005	0.003	0.005	0.005	0.007	0.006	0.003	0.007	0.01	0.007	0.004	0.004	0.003
Nb	0.024	0.021	0.02	0.022	0.02	0.022	0.02	0.013	0.018	0.011	0.014	0.028	0.019	0.012	0.01	0.011
Ta	0.004	0.002	0.002	0.004	0.004	0.004	0.004	0.002	0.004	0.002	0.002	0.009	0.007	0.004	0.002	0.002
Ga/Ge	6.01	40.19	8.08	25	4.18	5.21	4.2	4.34	5.73	6.17	5.73	3.2	2.45	2.5	3.09	2.99
Rb/Sr	32.77	36.89	25.25	31.96	31.45	19.45	48.05	27.48	15.32	17.04	21.74	22.79	63.64	64.17	39.7	46.43
Zr/Hf	30	19.29	20.67	29.4	42.67	31.2	21	35	18.5	37	15.43	17.5	26.43	44.75	26.5	34.33
Ta/Nb	0.17	0.1	0.1	0.18	0.2	0.18	0.2	0.15	0.22	0.18	0.14	0.32	0.37	0.33	0.2	0.18
La	0.06	0.052	0.074	0.052	0.078	0.052	0.047	0.052	0.065	0.055	0.06	0.059	0.078	0.037	0.08	0.045
Ce	0.092	0.087	0.093	0.08	0.074	0.087	0.074	0.084	0.11	0.154	0.09	0.095	0.105	0.056	0.082	0.074
Pr	0.011	0.008	0.011	0.008	0.007	0.011	0.008	0.007	0.011	0.008	0.01	0.012	0.011	0.006	0.01	0.007
Nd	0.034	0.039	0.031	0.036	0.033	0.038	0.033	0.035	0.036	0.035	0.043	0.036	0.053	0.03	0.039	0.028
Sm	0.004	0.007	0.005	0.002	0.011	0.005	0.004	0.007	0.004	0.002	0.003	0.003	0.005	0.005	0.007	0.002
Eu	0.004	0.002	0.002	0.003	0.001	0.003	—	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	—	0.002	0.003
Gd	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.008	0.003	0.005	0.006	0.005	0.006	0.008	0.006	0.003	0.004	0.005
Tb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—	0.001	0.001	0.001	0.001
Dy	0.008	0.005	0.006	0.005	0.005	0.003	0.003	0.005	0.006	0.006	0.004	0.007	0.006	0.005	0.007	0.005
Ho	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Er	0.005	0.004	0.002	0.004	0.002	0.005	0.002	0.005	0.005	0.005	0.006	0.003	0.004	0.002	0.004	0.004
Tm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.001	0.001
Yb	0.003	0.003	0.003	0.004	0.002	0.004	0.002	0.002	0.008	0.003	0.004	0.003	0.006	0.003	0.006	0.004
Lu	0.001	—	—	0.001	0.001	—	—	—	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—	—	—
Y	0.051	0.025	0.023	0.026	0.028	0.05	0.025	0.024	0.027	0.031	0.024	0.029	0.034	0.02	0.024	0.023
REE	0.28	0.239	0.258	0.228	0.249	0.268	0.203	0.229	0.282	0.309	0.255	0.258	0.312	0.169	0.268	0.203
LREE/HREE	3	5.13	5.97	4.43	5.23	3.19	4.97	5.03	4.76	5.31	5.22	4.86	4.89	4.28	5.09	4.21
Nd/Sm	8.5	5.57	6.2	18	3	7.6	8.25	5	9	17.5	14.33	12	10.6	6	5.57	14
(La/Gd) <sub>n</sub>	11.63	10.08	14.34	10.08	15.11	6.3	15.18	10.08	10.49	10.66	9.69	7.14	12.59	11.95	19.38	8.72
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	1.02	1.02	1.02	0.77	1.53	1.23	0.92	1.53	0.64	1.02	0.92	1.63	0.61	0.61	0.41	0.77
(La/Yb) <sub>n</sub>	11.88	10.29	14.65	7.72	23.16	7.72	13.95	15.44	4.82	10.89	8.91	11.68	7.72	7.32	7.92	6.68
δEu	0.48	0.06	0.13	0.51	-0.34	0.21	—	-0.24	-0.16	0.03	0.21	-0.16	-0.21	—	0.11	0.51
δCe	-0.17	-0.15	-0.24	-0.18	-0.36	-0.15	-0.17	-0.16	-0.12	0.09	-0.19	-0.15	-0.24	-0.2	-0.33	-0.14

续表 3

样 品	烟 溪															
	YM22	YM24	YM25	YM26	YM27	YM29	YM30	YM32	YM34	YM36	YM37	YM38	YM39	YM40	YM41	YM42
Cs	0.144	0.292	1.07	0.159	0.627	0.243	0.72	0.399	0.318	0.449	0.86	0.053	0.046	0.012	0.012	0.013
Ga	0.405	0.466	0.419	0.373	0.417	0.473	0.462	0.426	0.26	0.4	0.404	0.348	0.456	0.323	0.332	0.422
Ge	0.134	0.161	0.177	0.201	0.182	0.131	0.14	0.204	0.173	0.185	0.19	0.146	0.226	0.143	0.156	0.162
Rb	73.8	104	189	65	158	92.1	153	94.7	93.4	126	199	30.7	30.2	18.8	24.3	23.2
Sr	2.81	2.88	3.45	2.7	3.84	1.73	3.24	3.12	1.93	2.78	2.48	2.01	1.89	1.36	1.09	1.2
Zr	0.11	0.128	0.099	0.092	0.169	0.112	0.12	0.091	0.084	0.127	0.12	0.108	0.122	0.11	0.088	0.113
Hf	0.002	0.002	0.004	0.003	0.005	0.006	0.007	0.004	0.002	0.003	0.004	0.006	0.004	0.003	0.003	0.003
Nb	0.016	0.013	0.015	0.009	0.022	0.015	0.015	0.014	0.011	0.013	0.012	0.016	0.01	0.009	0.005	0.036
Ta	—	0.004	0.002	0.002	0.009	0.004	0.004	0.005	0.002	0.005	0.002	0.002	0.002	0.004	0.002	0.004
Ga/Ge	3.02	2.89	2.37	1.86	2.29	3.61	3.3	2.09	1.5	2.16	2.13	2.38	2.02	2.26	2.13	2.6
Rb/Sr	26.26	36.11	54.78	24.07	41.15	53.24	47.22	30.35	48.39	45.32	80.24	15.27	15.98	13.82	22.29	19.33
Zr/Hf	55	64	24.75	30.67	33.8	18.67	17.14	22.75	42	42.33	30	18	30.5	36.67	29.33	37.67
Ta/Nb	—	0.31	0.13	0.22	0.41	0.27	0.27	0.36	0.18	0.38	0.17	0.13	0.2	0.44	0.4	0.11
La	0.07	0.06	0.052	0.118	0.063	0.053	0.048	0.043	0.043	0.053	0.053	0.053	0.062	0.045	0.04	0.052
Ce	0.114	0.102	0.088	0.164	0.116	0.085	0.075	0.07	0.062	0.085	0.092	0.092	0.214	0.069	0.064	0.092
Pr	0.011	0.01	0.009	0.017	0.01	0.008	0.008	0.007	0.007	0.008	0.009	0.01	0.012	0.008	0.006	0.009
Nd	0.04	0.042	0.045	0.059	0.045	0.038	0.04	0.021	0.026	0.042	0.039	0.041	0.034	0.026	0.03	0.035
Sm	0.01	0.008	0.005	0.006	0.012	0.001	0.003	0.004	0.006	0.006	0.007	0.003	0.009	0.006	0.003	0.008
Eu	0.003	0.001	0.004	0.001	0.003	0.001	0.002	0.002	0.002	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001
Gd	0.006	0.005	0.009	0.008	0.006	0.006	0.006	0.006	0.008	0.004	0.005	0.006	0.005	0.005	0.001	0.007
Tb	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	—	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Dy	0.003	0.004	0.005	0.004	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.003	0.005	0.005	0.006	0.004	0.004	0.003
Ho	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001
Er	0.004	0.002	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.003	0.003	0.002	0.003	0.003	0.001	0.004	0.004
Tm	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Yb	0.004	0.001	0.003	0.002	0.001	0.003	0.092	0.002	0.002	0.002	0.002	0.004	0.003	0.004	0.003	0.002
Lu	—	—	0.001	0.001	0.001	0.001	—	0.001	—	—	0.001	0.001	0.001	—	—	—
Y	0.034	0.03	0.033	0.031	0.03	0.019	0.023	0.02	0.018	0.028	0.025	0.019	0.023	0.02	0.014	0.024
REE	0.301	0.267	0.259	0.416	0.297	0.223	0.307	0.187	0.18	0.238	0.245	0.24	0.375	0.187	0.176	0.239
LREE/HREE	5.4	5.85	4.51	8.67	6.07	6.19	1.46	4.84	5	5.26	5.62	6.06	8.87	5.03	5.52	5.83
Nd/Sm	4	5.25	9	9.83	3.75	38	13.33	5.25	4.33	7	5.57	13.67	3.78	4.33	10	4.38
(La/Gd) <sub>n</sub>	11.3	11.63	5.6	14.29	10.17	8.56	7.75	5.21	10.41	10.27	8.56	10.27	12.01	43.59	7.75	7.2
(Gd/Yb) <sub>n</sub>	0.92	3.07	1.84	2.45	3.68	1.23	0.04	2.45	1.23	1.53	1.84	0.77	1.02	0.15	1.02	2.15
(La/Yb) <sub>n</sub>	10.39	35.63	10.29	35.03	37.41	10.49	0.31	12.77	12.77	15.73	15.73	7.87	12.27	6.68	7.92	15.44
δEu	0.12	-0.27	0.31	-0.31	0.08	0.14	0.21	0.08	0.14	-0.21	0.02	0.25	-0.29	0.14	-0.06	-0.34
δCe	-0.14	-0.14	-0.15	-0.2	-0.1	-0.16	-0.19	-0.13	-0.2	-0.17	-0.13	-0.13	0.19	-0.17	-0.17	-0.12

注:  $\delta\text{Eu} = (\text{Eu})_n / [(\text{Sm})_n + (\text{Gd})_n] / 2$ ,  $\delta\text{Ce} = \lg\{3(\text{Ce})_n / [2(\text{La})_n + (\text{Nd})_n]\}$ ,  $n$  为球陨石标准化值, — 为没有数据

重金属的富集、亏损特征(表3)可见,土壤中富集的重金属 Cd、Cr,在玉米中同样富集。且土壤富集程度高的重金属,在玉米中的富集程度也高。显示土壤重金属富集可对玉米重金属富集产生直接影响。而 Sc、Zn、Tl 等重金属则不管在土壤中是否富集,在玉米中都明显富集。且土壤中这些元素富集程度高的,在玉米中富集程度不一定高。这可能与如下一些因素有关:(1)玉米对重金属元素的选择性吸收。在适宜的土壤条件下,有些元素通过植物内部的生理过程将调节达到最理想的含量水平。但在土壤重金属污染背景下,某些重金属元素在玉米中的富集可能受到强烈抑制,富集能力随土壤污染强度的增大而减小<sup>[11]</sup>;(2)土壤溶液中离子的浓度。已有研究<sup>[12]</sup>表明:植物体中金属元素的富集作用除与植物生理特征有关外,很大程度与金属元素在土壤中的活动性有关,而并非完全由土壤中的总量所决定<sup>[13]</sup>;(3)元素的协同或拮抗作用。植物中重金属的富集,受复合重金属污染的相互影响非常明显,但并非始终如一<sup>[14,15]</sup>。如在植物体中的 Cd 能抑制 Mn 等其他重金属的吸收<sup>[16~18]</sup>。故玉米中 Cd 高度富集可能使玉米具有拮抗作用而抑制对其他重金属的吸收。

## 4.2 元素的吸收系数

生物从环境中摄取元素或化合物后,元素或化合物在生物体内就进入完全特殊的一种运移形式,即发生生物迁移。由于元素或化合物的生理作用不同,其生物迁移的强度也不同<sup>[8,11]</sup>。为评价元素或化合物的生物吸收强度,常将生物体内的元素或化合物的含量与该元素或化合物在其摄取环境(土壤等)中的含量进行对比,得到生物的元素或化合物吸收系数。元素在植物中的吸收系数(BAF)为该元素在植物灰分中的含量  $C_{i(\text{maize})}$  与其在相应土壤中的含量  $C_{i(\text{soil})}$  之比<sup>[9]</sup>。即:

$$\text{BAF} = C_{i(\text{maize})} / C_{i(\text{soil})} \quad (2)$$

这里吸收系数(BAF)可以用来表示土壤-植物系统中,不同元素迁移的难易程度。即若  $\text{BAF} > 1$ ,表示植物对该元素的吸收程度相对较强;若  $\text{BAF} = 1$ ,表明植物对这些元素的吸收相对较弱;若  $\text{BAF} < 1$ ,则表明植物可能排斥该元素<sup>[19]</sup>。显然,吸收系数是一个表示植物对不同元素吸收差异的指标。据此,本文用玉米中的元素含量与其在黑色页岩土壤中的平均含量来厘定玉米对某元素的吸收程度,即求得玉米对元素的吸收系数 BAF。元素的 BAF 值列入表2,吸收系数直方图如图6。由图可

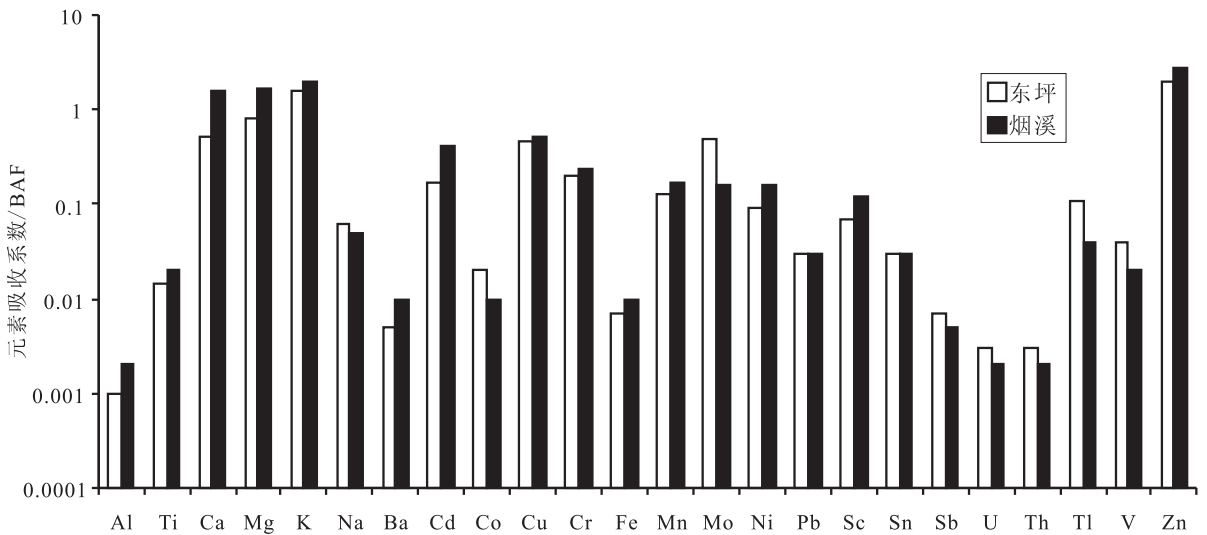


图6 主要元素和重金属在玉米中吸收系数 BAF 值的直方图

Fig. 6 Histogram of BAF (bio-accumulation factor) values for major elements and heavy metals in maize

见,主要元素中 Mg、K、Ca 的吸收系数(BAF)均较大,其中 K 的吸收系数东坪和烟溪分别达 1.59 和 1.95。故玉米中极易吸收土壤中的 K。东坪玉米 Mg、Ca 的吸收系数分别为 0.78、0.52,烟溪依次分别为 1.63 和 1.60。表明烟溪玉米比东坪玉米更容易吸收这两种元素。

玉米中重金属元素(除 Zn 外)的生物吸收系数

多小于 1。一些重金属元素在东坪玉米中 BAF 值大小顺序为:  $\text{Zn} > \text{Mo} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Tl} > \text{Ni} > \text{Sc} > \text{V} > \text{Sn} = \text{Pb} > \text{Co} > \text{Fe} = \text{Sb} > \text{Ba} > \text{Th} = \text{U}$ ,在烟溪玉米中为:  $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Ni} = \text{Mo} > \text{Sc} > \text{Tl} > \text{Sn} = \text{Pb} > \text{V} > \text{Co} = \text{Ba} = \text{Fe} > \text{Sb} > \text{Th} = \text{U}$ 。两地玉米的元素吸收系数大小顺序不同,如 Mo 在东坪玉米的

BAF 值是烟溪的 3 倍。这正好反映出存在不同的影响元素吸收系数的因素。如土壤中元素总的含量、可摄取元素的有效态含量、土壤 pH 值、有机质含量、土壤结构、气候条件等<sup>[20]</sup>。

由图 6 可知: Sb、Th、U 等几种重金属元素的吸收系数显著偏低 ( $< 0.07$ )。对比元素的环境地球化学分类, 则不难发现, 这些元素为生理毒性元素, 玉米明显排拆这几种元素。但其他几种毒性元素如 Cd、Tl、Sn、Pb 在玉米中吸收系数却明显偏高, 尤其是 Cd, 在东坪、烟溪玉米中的吸收系数分别为 0.17、0.42, 明显偏高。这可能是玉米所表现出来的一种强迫行为, 值得引起注意。其他生物必需的有用微量重金属元素, 如 Cu、Cr、Mn、Ni、Mo、V、Co 等, 吸收系数均在 0.01 ~ 0.48 之间, 指示玉米对这些重金属元素吸收程度低。

元素 Rb 在东坪和烟溪玉米中 BAF 值分别达 0.57、0.83, 显著偏高。这可能说明玉米对该微量元素有特别强的亲和力。其他微量元素 Ge、Sr、Cs、Ga、Ta、Zr、Nb、Hf 及 REE 等的 BAF 值均小于 0.02。说明玉米对这些微量元素 (包括稀土元素) 的吸收能力很弱。

#### 4.3 重金属污染效应分析

由元素富集系数表达式 (1) 及其生物吸收系数 BAF 表达式 (2), 可推得元素富集系数  $K_i$  与吸收系数 BAF 的关系式为:

$$K_i = C_{i(\text{soil})} / C_{i(\text{cpc})} \times \text{BAF} \quad (3)$$

由式 (3) 可知, 某元素在玉米中的富集系数与该元素在土壤中的浓度及玉米对元素的吸收强度有关。

但若对比玉米中元素的吸收与富集特征则不难发现: 除主量元素 K 外, Cr、Cd、Sc、Tl、Zn 等重金属元素, 不管在土壤中富集与否, 在烟溪地区玉米中的吸收系数和富集系数均大于东坪地区。如 Cd 在烟溪玉米的吸收系数、富集系数分别为 0.42、25 ( $n = 18$ ), 而在东坪玉米的吸收系数、富集系数则分别只有 0.17、15 ( $n = 14$ )。表明重金属元素 Cr、Cd、Sc、Tl、Zn 等在玉米中的吸收和富集特征又与土壤重金属污染程度有关。玉米中 Cr、Cd、Sc、Tl、Zn 等重金属的富集, 是黑色页岩土壤重金属污染环境效应的表现。

另外, 对比元素的环境地球化学分类<sup>[8,13]</sup>, 则不难发现: 玉米中高度富集 ( $K_i > 2.5$ ) 的重金属 Sc、Cr、Cd、Tl 等属生物毒性元素之列, 这些金属元素的 BAF 值并不大, 却可在玉米中明显富集。而玉米中富集程度不高 ( $K_i < 2.5$ ) 甚至明显亏损 ( $K_i < 1.0$ ) 的元素 Ba、V、Co、Ni、Mo、Rb、Sr、Zn 等则多为生物必

需微量金属元素, 这些元素的生物吸收系数 BAF 值变化较大。似乎显示: 黑色页岩土壤玉米具有富集生物毒性重金属而亏损生物必需微量金属元素的特征。是否玉米因为吸收了 Sc、Cr、Cd、Tl 等生物毒性元素而抑制了 Ba、V、Co、Ni、Mo、Rb、Sr 等其他生物必需微量金属的吸收, 值得进一步研究。

## 5 结 论

(1) 生长于东坪、烟溪两地具有不同元素富集特征的黑色页岩土壤上的玉米, 其主量元素 Al、Ti、Mg、Ca、K 等的富集特征基本相同, 与陆生植物灰分相比, K 在玉米中富集, 而其余元素明显亏损。

(2) 尽管东坪、烟溪黑色页岩土壤重金属元素的富集程度和元素组合特征明显不同, 且玉米中重金属的明显富集有继承土壤的特征, 但生长在两地黑色页岩土壤上的玉米重金属元素富集、亏损特征基本一致。玉米中 Cd、Cr、Sc、Tl、Zn 等重金属相对富集, 其中 Cd 的富集尤为明显; 而 Ba、Co、Cu、Fe、Mo、Ni、Pb、Sb、U、V 等重金属相对亏损。

(3) 上述玉米中重金属元素的富集、亏损特征与玉米对重金属元素的吸收强度有关。是否因为玉米吸收了 Cd 等毒性重金属元素而抑制了对其他元素的吸收? 值得进一步探究。

(4) 玉米富集 Sc、Cr、Cd、Tl 等生物毒性重金属元素, 而明显亏损 Ba、V、Co、Ni、Mo、Rb、Sr 等生物必需微量金属元素, 是黑色页岩土壤重金属污染的环境效应的体现。

**致 谢:** 感谢澳大利亚西澳大利亚大学地球与环境学院在通讯作者访问研修期间提供实验分析等方面的支持和帮助。感谢审稿人提出的建设性修改意见。

#### 参考文献 (References):

- [1] 彭渤, 吴甫成, 肖美莲, 谢淑容, 吕焕哲, 戴亚南. 黑色页岩资源功能和环境效应[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2005, 24(2): 153 - 158.  
Peng Bo, Wu Fucheng, Xiao Meilian, Xie Shurong, Lv Huanzhe, Dai Yanan. The resource function and environmental effects of black shale[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2005, 24(2): 153 - 158. (in Chinese with English abstract)
- [2] 余昌训, 彭渤, 唐晓燕, 谢淑容. 黑色页岩与土壤重金属污染[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2008, 27(2): 137 - 145.  
Yu Changxun, Peng Bo, Tang Xiaoyan, Xie Shurong. The black shale and relative heavy metal Contamination of soils derived from the black shale[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geo-

- chemistry, 2008, 27(2): 137 - 145. (in Chinese with English abstract)
- [3] 余昌训, 彭渤, 唐晓燕, 谢淑容, 杨广, 尹春艳, 涂湘林, 刘茜, 杨克苏. 湘中下寒武统黑色页岩土壤的地球化学特征[J]. 土壤学报, 2009, 46(4): 557 - 570.  
Yu Changxun, Peng Bo, Tang Xiaoyan, Xie Shurong, Yang Guang, Yin Chunyan, Tu Xianglin, Liu Qian, Yang Kesu. Geochemical characteristics of soils derived from the Lower-Cambrian black shales distributed in central Hunan, China [J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 46(4): 557 - 570. (in Chinese with English abstract)
- [4] 彭渤, 唐晓燕, 余昌训, 许来生, 谢淑容, 杨广, 尹春燕. 湘中何家村铀矿区黑色页岩土壤重金属污染地球化学分析[J]. 地质学报, 2009, 86(1): 89 - 106.  
Peng Bo, Tang Xiaoyan, Yu Changshun, Xu Laisheng, Xie Shurong, Yang Guang, Yin Chunyan. Geochemical study heavy contamination of soils derived from black shale at HJC uranium mine in central Hunan, China [J]. Acta Geologica Sinica, 2009, 86(1): 89 - 106. (in Chinese with English abstract)
- [5] Peng B, Song Z L, Tu X L, Lv H Z, Wu F C. Release of heavy metals during weathering of the Lower Cambrian black shales in weastern Hunan, China [J]. Environ. Geol., 2004, 45(8): 1137 - 1147.
- [6] 童潜明. 湖南采矿活动引起的环境污染的问题不能忽视[J]. 湖南地质科技情报, 1990, 1: 11 - 14.  
Tong Qianming. The environmental contamination caused by mining activities of Hunan Province [J]. Hunan Information of Geol. Sci. and Tech., 1990, 1: 11 - 14. (in Chinese with English abstract)
- [7] 唐晓燕, 彭渤, 余昌训, 谢淑容, 尹春艳, 刘茜, 杨克苏. 湖南安化下寒武统黑色页岩土壤元素地球化学特征[J]. 环境科学学报, 2009, 29(12): 2623 - 2634.  
Tang Xiaoyan, Peng Bo, Yu Chunxun, Xie Shurong, Yin Chunyan, Liu Qian, Yang Kesu. Elemental geochemistry of soils derived from the Lower-Cambrian black shales in Anhua county, central Hunan, China [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2009, 29(12): 2623 - 2634. (in Chinese with English abstract)
- [8] 别乌斯 A A, 格拉波夫斯卡亚 Л И, 季霍诺瓦 H B. 环境地球化学[M]. 朱颜明, 译. 北京: 科学出版社, 1982.  
eye A A, Грбовская Л И, Тихонова Н В. Environmental geochemistry [M]. Beijing: Science Press, 1982. (in Chinese)
- [9] Adriano D C. Trace Elements in the terrestrial environment [M]. New York: Spring-verlag, 1986.
- [10] 鄢明才, 迟清华. 中国东部地壳与岩石的化学组成[M]. 北京: 科学出版社, 1997: 113 - 129.  
Yan Mingcai, Chi Qinghua. The chemical composition of the crust and rocks in Eastern China [M]. Beijing: Science Press, 1997: 113 - 129. (in Chinese)
- [11] 李静, 依艳丽, 李亮亮, 张大庚, 栗杰, 焦颖. 几种重金属 (Cd、Pb、Cu、Zn) 在玉米植株不同器官中的分布特征[J]. 中国农学通报, 2006, 22(4): 244 - 247.  
Li Jing, Yi Yanli, Li Liangliang, Zhang Dageng, Li Jie, Jiao Ying. Distribution of some heavy metals (Cd, Pb, Cu, Zn) in different organs of maize [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2006, 22(4): 244 - 247. (in Chinese with English abstract)
- [12] Liu H Y, Probst A, Liao B. Metal contamination of soils and crops affected by the Chenzhou lead/zinc mine spill (Hunan, China) [J]. Science of the Total Environment, 2005, 339: 153 - 166.
- [13] 戎秋涛, 翁焕新. 环境地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1990.  
Rong Qiutao, Weng Huanxing. Environmental geochemistry [M]. Beijing: Geology Science Press, 1990. (in Chinese)
- [14] Moraghan I T. Accumulation of cadmium and selected elements in flax seed grown on a calcareous soil [J]. Plant Soil, 1993, 150: 61 - 68.
- [15] Pichtel J, Kuroiwa K, Sawyerr H T. Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contamination sites [J]. Environ. Pollution, 2000, 118(1/2): 131 - 141.
- [16] Iwai I, Hara T, Sonoda Y. Factors affecting cadmium uptake by the corn plant [J]. Soil Sci. Plant Nutr., 1975, 21: 37 - 46.
- [17] Root R A, Miller R J, Koeppel D E. Uptake of cadmium-its toxicity and effect on the iron ratio in hydroponically grown corn [J]. Journal of Environmental Quality, 1975, 4: 473 - 476.
- [18] Patel P M, Wallace M A, Mueller R T. Some effects of copper, cobalt, cadmium, zinc, nickel and chromium on growth and mineral element concentration in chrysanthemum [J]. Journal of the American Society for Horticultural Science, 1976, 101: 553 - 556.
- [19] Baker A J M. Accumulators and excluders-strategies in the response of plants to heavy metals [J]. Plant Nutr., 1981, 3: 643 - 654.
- [20] Jung M C, Thornton I, Chon H T, Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Delsung Cu-W mine in Korea [J]. The Science of the Total Environment, 2002, 295: 81 - 89.