

李海霞, 张国平, 李玲, 等. 广西河池锑冶炼区周边苔藓对大气重金属的记录 [J]. 环境科学研究, 2012, 25 (9) :968-973.

LI Haixia, ZHANG Guoping, LI Ling, *et al.* Heavy metal deposition recorded by mosses around a Hechi antimony smelter in Guangxi, China [J]. Research of Environmental Sciences, 2012, 25 (9) :968-973.

## 广西河池锑冶炼区周边苔藓对大气重金属的记录

李海霞<sup>1,2</sup>, 张国平<sup>1\*</sup>, 李玲<sup>1</sup>, 魏晓飞<sup>1,2</sup>, 蔡永兵<sup>1,2</sup>, 付志平<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院地球化学研究所, 环境地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要:** 借助苔藓对广西河池锑冶炼区周边大气中的 10 种重金属 (Sb、Pb、As、Cu、Cd、Mn、Fe、Al、Ba、Sr) 的分布迁移规律进行了研究. 结果表明: 苔藓可有效反映重金属的沉降. 苔藓中  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$  和  $w(\text{Cd})$  的范围分别为  $41.0 \sim 5.77 \times 10^3$ 、 $1.05 \times 10^2 \sim 1.39 \times 10^4$ 、 $25.0 \sim 1.07 \times 10^3$  和  $8.00 \sim 263 \text{ mg/kg}$ , 分别是背景值的 1.5 ~ 213.6、24.5 ~ 322.5、3.6 ~ 1980.9 和 3.2 ~ 105.2 倍. 元素相关性的主成分分析表明, Sb、Pb、As、Cd 和 Cu 为密切相关的一类元素, 来源于原料矿石的冶炼排放; Mn、Fe 和 Al 为第 2 类, 主要来源于燃料煤的释放, 此外, Mn 还可能来源于城市气溶胶的输送和水泥厂的排放; Ba 与 Sr 为第 3 类, 来源与扬尘有关. 随着采样点与冶炼厂烟囱距离的增加,  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Cu})$  和  $w(\text{Cd})$  呈非线性下降, 可用方程  $y = ae^{-x}$  拟合.  $w(\text{Sb})$  与  $w(\text{Pb})$  的衰减速率相似, 而  $w(\text{As})$  衰减要快于二者.

**关键词:** 锑; 苔藓; 冶炼区; 广西河池

**中图分类号:** X51      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-6929(2012)09-0968-06

## Heavy Metal Deposition Recorded by Mosses around a Hechi Antimony Smelter in Guangxi, China

LI Hai-xia<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-ping<sup>1</sup>, LI Ling<sup>1</sup>, WEI Xiao-fei<sup>1,2</sup>, CAI Yong-bing<sup>1,2</sup>, FU Zhi-ping<sup>1,2</sup>

1. State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract:** The distributions of Sb, Pb, As, Cu, Cd, Mn, Fe, Al, Ba and Sr in the atmosphere around a smelter were investigated by using mosses as the indicator. Moss proved to be an effective indicator for the deposition of trace metals from the smelter. Contents of Sb, Pb and As in mosses were in the range of  $41.0 \sim 5.77 \times 10^3$ ,  $1.05 \times 10^2 \sim 1.39 \times 10^4$ ,  $25.0 \sim 1.07 \times 10^3$  and  $8.00 \sim 263 \text{ mg/kg}$ , which are 1.5–213.6, 24.5–322.5, 3.6–1980.9 and 3.2–105.2 times higher, respectively, than the background values. Factor and correlation analysis show that the first group of elements, Sb, Pb, As, Cu and Cd, were significantly related to the smelter, and that these elements originated from ore smelting. The second group, Mn, Fe and Al, mainly originated from coal combustion in the smelter. Mn also originated from the transport of airborne urban pollutants and cement plants. The third group, Ba and Sr, probably originated from dust. The relationships between the contents of Sb, Pb, As, Cu, Cd and the distance from the sampling sites to the smelter could be best fitted by the model  $y = ae^{-x}$ . Sb and Pb contents show a highly similar attenuation trend, whereas As content decreased more rapidly than Sb or Pb content.

**Key words:** antimony; moss; smelter area; Hechi in Guangxi

收稿日期: 2012-01-15      修订日期: 2012-05-15

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40973084, 40773073); 中国科学院重要方向项目 (KZCX2-YW-135); 国家基金委创新群体项目 (41021062)

作者简介: 李海霞 (1983-), 女, 山西朔州人, haixiali2007@126.com.

\* 责任作者, 张国平 (1966-), 男, 江西余干人, 研究员, 主要从事矿山环境中锑的地球化学过程及影响的研究, zhangguoping@vip.gyig.ac.cn

矿石冶炼中的冶炼废水、废气会向环境释放大量的有毒有害元素. 烟尘是冶炼厂的重要污染源<sup>[1-2]</sup>, 烟尘中携带的大量有毒有害元素可对周边大气、土壤造成严重污染. 这在国内外曾多次被报道. 杨元根等<sup>[3]</sup>对 Zn 冶炼厂的研究表明, 距冶炼厂 1.5 km 范围内的土壤中  $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Zn})$  和  $w(\text{Cd})$  分别达到 95.6、508 和 5.98 mg/kg. Ainsworth 等<sup>[4]</sup>在英格兰东北部锑冶炼厂的附近土壤中发现  $w(\text{Sb})$  最高值达 1 489

mg/kg. 可见如何记录或指示冶炼厂烟尘携带重金属的释放和沉降是一重要课题<sup>[5-8]</sup>. 土壤是指示冶炼活动造成污染的最直接手段<sup>[9-10]</sup>, 但土壤易受地表径流的冲刷而导致原有的重金属分布特点被改变. 另外, 土壤样品常常是地表至以下一定深度土壤的混合样, 采样时很难做到深度完全相同, 因而导致整个样品中重金属含量的不合理波动. 用苔藓来指示大气重金属的沉降是一种新型的手段, 优势在于苔藓植物无真正的根, 可直接从大气中吸收营养物质. 研究<sup>[11]</sup>表明, 在指示大气重金属沉降方面, 苔藓比表层土壤更有效. 因此, 该研究拟用研究区域分布广泛的细叶小羽藓 (*Haplocladium microphyllum*) 指示 Sb 冶炼厂周边大气重金属的分布迁移规律, 为 Sb 冶炼区重金属污染防治提供数据.

## 1 研究区概况

Sb 冶炼厂位于广西西北部河池市的金城江区, 24°43'N、108°40'E, 海拔 180 ~ 210 m, 三面环山. 该冶炼厂始建于 1992 年 5 月, 于 2008 年 10 月停产. 由于地处山间谷地, 地形闭塞, 风速很小, 因此, 冶炼厂废气烟尘难以扩散, 易在局部富集、沉降, 造成周边环境严重污染. 冶炼车间设有铜铋回收、碱渣处理、铋白生产、重选焦铋生产等工序, 有 16 m<sup>2</sup> 铜铋炉, 日产铋铜合金 180 t; 熔析炉 2 台, 月产铅铋合金 240 t; 重选回收碱渣中铋有价金属; 铋白炉 2 台, 月产铋白 240 t; 焦铋工序日产焦铋酸钠 120 t.

## 2 样品采集和试验方法

根据冶炼厂的地理位置及主导风向, 2008 年 12 月在其东南向和西南向布点 (见图 1). 共采集苔藓样品 31 件. 2009 年 10 月在金城江市区公园 (海拔

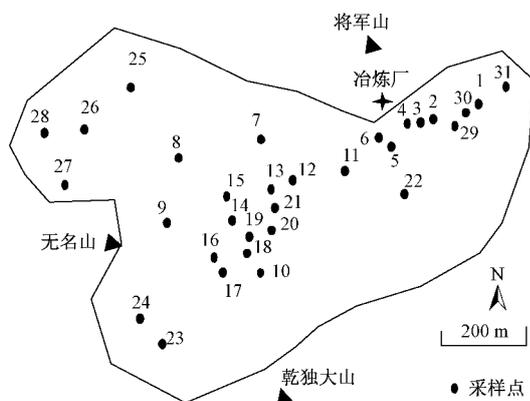


图 1 研究区采样位置

Fig. 1 Location of sampling sites

210 ~ 240 m) 采苔藓 4 件, 同时选取位于金城江远郊的、不受工业影响的六圩村 (24°39'N、108°01'E) 作为背景值采样点, 在远离该村居民区的地方采苔藓 4 件.

苔藓样品用干净塑料自封袋保存, 带回实验室, 挑选出细叶小羽藓 (*Haplocladium microphyllum*) 且生长基质均为石生, 并进行重新编号. 从细叶小羽藓中挑拣出杂物, 用自来水洗去泥土和浮尘颗粒, 再用去离子水超声波洗涤 3 次, 最后用去离子水 (18.2 M $\Omega$ ·cm) 冲洗 2 遍, 用干净纱布将样品上的水吸干, 60 ~ 80 °C 干燥箱烘干 8 ~ 12 h 至恒质量. 用自封袋密封保存.

苔藓样品消解方法: ①于聚四氟乙烯闷罐内加入 20 mg 样品, 1 mL HNO<sub>3</sub> 和 0.5 mL HF, 用不锈钢套密封, 置于烘箱中于 170 °C 加热 12 h; ②将钢罐从烘箱中取出, 冷却至室温, 将聚四氟乙烯闷罐从钢罐中取出, 并将聚四氟乙烯闷罐盖去除, 放置于电热板上加热 (80 ~ 90 °C) 蒸至近干; ③然后再加入 1 mL HNO<sub>3</sub>, 再次加热, 蒸干. 将消解液转移至 100 mL 容量瓶中, 并用超纯水定容至 100 mL. 用 ICP-MS (Platform ICP, 英国 Micromass 公司) 测定重金属含量. 样品处理过程所用 HNO<sub>3</sub> 和 HF 均已经过亚沸蒸馏净化. 通过测定空白、平行样和参考标准样 (国家标准物质中心, GBW07604 杨树叶) 进行质量控制. 回收率均在 90% ~ 110% 之间, 平行样测定值相对标准偏差在  $\pm 5\%$  之间. 苔藓样品的分析结果均以干质量计. 数据统计采用 SPSS 19.0 和 Excel 处理.

## 3 结果和讨论

### 3.1 冶炼厂周边苔藓重金属污染的特征

表 1 列出了冶炼区、城区以及背景区 10 种重金属的质量分数范围. 由表 1 可知,  $w(\text{Sb})$  和  $w(\text{Pb})$  最高, 平均值分别达到了  $2.11 \times 10^2$  和  $5.00 \times 10^3$  mg/kg, 分别是各自背景值的 79 和 118 倍. 由此可见, 长期的冶炼活动导致了冶炼区周围大气的严重污染. Cd、As 和 Cu 等污染程度较重,  $w(\text{Cd})$ 、 $w(\text{As})$  和  $w(\text{Cu})$  分别为背景值的 42、41 和 12 倍. Al、Mn 和 Sr 属于轻度污染. Ba 没有污染.  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$  和  $w(\text{Cd})$  明显高于意大利某冶炼厂附近苔藓的记录值<sup>[12]</sup>, 这可能与该冶炼厂三面环山、不利于大气污染物扩散有关. 城区的苔藓样品中的  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Cd})$ 、 $w(\text{Cu})$  和  $w(\text{Fe})$  分别为背景区的 18.6、44.1、15.3、10.9、15.1、6.8 和 1.7 倍; 而  $w(\text{Al})$ 、 $w(\text{Ba})$  和  $w(\text{Sr})$  比冶炼区较低, 但比背景区

表 1 研究区苔藓中各元素的质量分数

Table 1 Concentrations (dry weight) of the moss in study area and background area

项目		$w/(mg/kg)$				
		Sb	Pb	As	Cu	Al
冶炼区 ( $n=31$ )	数值范围	$41.0 \sim 5.77 \times 10^3$	$1.05 \times 10^3 \sim 1.39 \times 10^4$	$25.0 \sim 1.07 \times 10^3$	28.0 ~ 658	$1.51 \times 10^3 \sim 1.27 \times 10^4$
	平均值	$2.11 \times 10^3$	$5.00 \times 10^3$	267	219	$5.79 \times 10^3$
	标准偏差	$1.45 \times 10^3$	$3.40 \times 10^3$	262	158	$2.99 \times 10^3$
城区 ( $n=4$ )	平均值	495	$1.87 \times 10^3$	98.0	128	$3.91 \times 10^3$
	标准偏差	154	599	45.0	48.0	$2.20 \times 10^3$
背景区 ( $n=4$ )	平均值	27.0	43.0	7.00	19.0	$4.37 \times 10^3$
	标准偏差	17.0	18.0	5.00	13.0	$1.80 \times 10^3$

项目		$w/(mg/kg)$				
		Fe	Mn	Cd	Ba	Sr
冶炼区 ( $n=31$ )	数值范围	$83.0 \sim 7.43 \times 10^3$	$60.0 \sim 1.29 \times 10^3$	8.00 ~ 263	34.0 ~ 477	1.00 ~ 123
	平均值	$1.73 \times 10^3$	313	106	135	72.0
	标准偏差	$1.59 \times 10^3$	276	67.0	83.0	29.0
城区 ( $n=4$ )	平均值	$1.36 \times 10^3$	$1.32 \times 10^3$	45.0	145	38.0
	标准偏差	663	641	20.0	113	15.0
背景区 ( $n=4$ )	平均值	801	122	2.50	166	50.0
	标准偏差	305	68.0	2.30	82.0	52.0

高,充分反映了金城江 15 年冶炼历史造成的严重污染现状.

### 3.2 冶炼厂中重金属的来源分析

根据重金属质量分数间的相关性可判断来源是否相同. 若重金属质量分数间呈显著正相关,说明其具有相同来源的可能性较大,否则来源不同<sup>[13]</sup>.

Sb 冶炼厂苔藓样品中 10 种重金属元素质量分

数的  $R$  (相关系数) 矩阵见表 2,  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$  分别与  $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Cd})$  在 0.01 水平上呈显著正相关.  $w(\text{Al})$  与  $w(\text{Fe})$  的  $R$  为 0.368,  $w(\text{Fe})$  与  $w(\text{Mn})$  的  $R$  为 0.494.  $w(\text{Ba})$  分别与  $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Al})$ 、 $w(\text{Fe})$  在 0.01 水平上呈显著正相关.  $w(\text{Ba})$  与  $w(\text{Sr})$  的  $R$  为 0.476. 其他元素质量分数间无显著相关.

表 2 冶炼区苔藓中各元素质量分数的相关性

Table 2 Correlation matrices for trace metals in moss of the smelter ( $n=31$ )

项目	$w(\text{Sb})$	$w(\text{Pb})$	$w(\text{As})$	$w(\text{Cu})$	$w(\text{Al})$	$w(\text{Fe})$	$w(\text{Mn})$	$w(\text{Cd})$	$w(\text{Ba})$	$w(\text{Sr})$
$w(\text{Sb})$	1	0.863 **	0.888 **	0.751 **	0.328	0.037	-0.088	0.839 **	-0.038	-0.207
$w(\text{Pb})$		1	0.663 **	0.605 **	0.259	-0.170	-0.193	0.852 **	0.017	-0.059
$w(\text{As})$			1	0.735 **	0.344	0.188	0.020	0.803 **	0.002	-0.202
$w(\text{Cu})$				1	0.735 **	0.344	0.188	0.020	0.803 **	-0.093
$w(\text{Al})$					1	0.368 *	0.133	0.083	0.629 **	-0.032
$w(\text{Fe})$						1	0.494 **	-0.048	0.653 **	0.300
$w(\text{Mn})$							1	-0.099	0.068	-0.258
$w(\text{Cd})$								1	0.088	0.100
$w(\text{Ba})$									1	0.476 **
$w(\text{Sr})$										1

注: \*\*表示在 0.01 水平上显著相关; \* 表示在 0.05 水平上显著相关.

为进一步揭示冶炼厂苔藓中重金属的组成特征与其来源的内在关系,该研究对样品中的  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Cd})$ 、 $w(\text{Cu})$ 、 $w(\text{Al})$ 、 $w(\text{Fe})$ 、 $w(\text{Mn})$ 、 $w(\text{Ba})$  及  $w(\text{Sr})$  的特征值进行了主成分分析<sup>[14-15]</sup>,结果见表 3 和图 2.

由表 3 可以看出,特征值大于 1 的 3 个因子贡献

率分别为 42.54%、21.64% 和 16.05%. 因子 1 中 Sb、Pb、As、Cu、Cd 有较高的载荷,可以解释全部变量的 42.54%; Al、Fe 和 Mn 在因子 2 中有较高载荷,可以解释全部变量的 21.64%; 第 3 因子中 Ba 与 Sr 有比较高的载荷,可以解释全部变量的 16.05%. 由图 2 可知,因子分析结果进一步支持了 10 种元素的 3

表3 苔藓中重金属旋转因子载荷矩阵

Table 3 Rotated component matrix for data of heavy metals in the moss

项目	主因子		
	1	2	3
Sb	0.956	-0.155	-0.108
Pb	0.860	-0.304	0.067
As	0.912	-0.009	-0.128
Cu	0.830	0.068	0.060
Al	0.478	0.774	0.099
Fe	0.135	0.780	-0.347
Mn	0.037	0.862	0.033
Cd	0.897	-0.188	0.167
Ba	0.096	0.238	0.806
Sr	-0.133	0.004	0.872
特征值	4.254	2.164	1.605
方差贡献率/%	42.54	21.64	16.05
累计贡献率/%	42.54	64.18	80.24

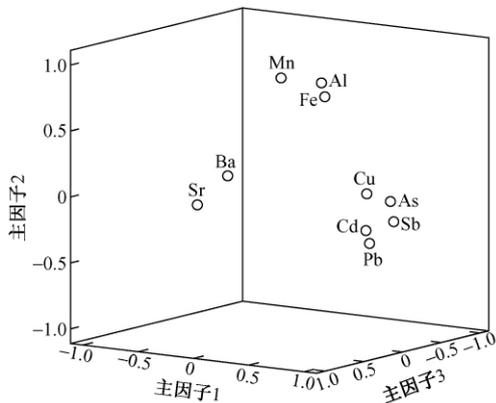


图2 各金属的因子载荷

Fig. 2 Loading plots of the pollutants in the space defined by three components

种分类. Sb、Pb、As、Cu 和 Cd 为第 1 类元素,它们的质量分数都是冶炼区 > 城区 > 背景区. 据此可判定它们的来源都与原料矿石冶炼密切相关. 此外,袁永强等<sup>[16]</sup>对该研究区也得出 Cd、Sb、Pb 与 As 为同一类元素. 第 2 类的 3 种元素 (Al、Fe 与 Mn) 的质量分数在 0.01 水平呈显著相关,同时与  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Cu})$  和  $w(\text{Cd})$  相关性低,说明 Al、Fe、Mn 来源与矿石原料无关;但由于  $w(\text{Al})$ 、 $w(\text{Fe})$  和  $w(\text{Mn})$  都远大于背景区,并且三者在煤中较高<sup>[17]</sup>,据此推断冶炼厂的料煤是 Al、Fe 和 Mn 的主要来源. 同时  $w(\text{Mn})$  为城区 > 冶炼区 > 背景区, Bermudez 等<sup>[18]</sup>认为工业和城市污染物气溶胶的输送也是 Mn 的重要来源,这表明距冶炼厂约 5 km 处的水泥厂可能也会对

Mn 的累积产生一定影响. Sr 与 Ba 为第 3 类元素,由于研究区是碳酸盐岩地区,岩石中  $w(\text{Sr})$  和  $w(\text{Ba})$  较高,同时碳酸盐岩土壤中  $w(\text{Sr})$  范围为 1.37 ~ 120 mg/kg<sup>[19]</sup>,可见 Sr 和 Ba 主要来源于扬尘. 冶炼区、城区、背景区的  $w(\text{Sr})$  差别很小也证明了这一点. 该结果与项萌等<sup>[20]</sup>对同一研究区土壤得出的结论一致.

### 3.3 冶炼厂烟尘中锑等重金属的衰减特征

冶炼厂排放的烟尘携带了大量重金属,随着烟尘的扩散沉降,这些重金属在冶炼厂周围下沉累积. 已有学者对重金属随冶炼厂距离衰减的规律进行了研究<sup>[21-22]</sup>. Schintu 等<sup>[23]</sup>提出了描述金属随距离的衰减方程,即  $y = ax^b$  ( $y$  为苔藓中重金属的质量分数,  $x$  为距冶炼厂烟囱的距离). 由图 3 可知,  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Cd})$  和  $w(\text{Cu})$  的衰减均为同一模式 ( $y = ae^{-x}$ ). 这表明苔藓重金属质量分数随距点源距离的增加呈负指数降低,同时这也与表 2 中所示的 5 种重金属存在显著相关性一致. 表 4 列出了苔藓中重金属质量分数与距冶炼厂烟囱距离的方程的参数. 比较发现,东南方向苔藓中  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、

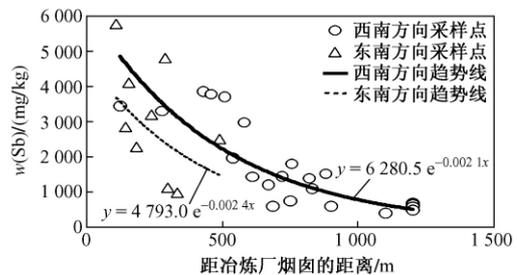


图3 冶炼区西南和东南方向苔藓样品中  $w(\text{Sb})$  随距离的变化

Fig. 3 The relationship between Sb concentrations in the moss from southwest/southeast stations and the distance from the smelter stack.

表4 苔藓中重金属质量分数与距冶炼厂烟囱距离方程的参数

Table 4 Parameters of equations relating metal concentration in moss to the distance from the smelter stack

项目	$a$	$b$	$R^2$
$w(\text{Sb})$ <sup>1)</sup>	6 280.5	-0.002	0.726
$w(\text{Pb})$	14 771	-0.002	0.559
$w(\text{As})$	711.3	-0.002	0.500
$w(\text{Cu})$	405.7	-0.001	0.424
$w(\text{Cd})$	250.2	-0.002	0.364

1) 为西南方向拟合方程.

注: 方程为  $y = ae^{-x}$ .

$w(\text{Cd})$  和  $w(\text{Cu})$  衰减得更快. 由于东南方向距污染源 500 m 以外为大山, 采样点偏少, 因此, 拟合方程仅供参考, 具体机制需进一步探讨.

距冶炼厂烟囱 1 200 m 的苔藓中  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Cd})$  和  $w(\text{Cu})$  分别为 616、2 124、69、57 和 106 mg/kg, 仍远高于六圩村的苔藓背景值 (见表 1). 600 m 范围内  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Cu})$  和  $w(\text{Cd})$  分别衰减了 57.9%、59.8%、70.2%、59.0% 和 50.0%; 600 ~ 1 200 m 范围内分别衰减了 24.7%、20.0%、10.8%、6.8% 和 25.0%.

烟尘中的重金属通常以颗粒态存在, 赋存于颗粒的矿物结构中或者吸附在颗粒表面<sup>[24-25]</sup>. 而颗粒的扩散沉降决定着重金属的扩散沉降. 一般来说, 密度大的颗粒易于沉降, 而小的颗粒能长距离扩散. 该研究中, 重金属可能主要赋存在残存矿石颗粒中, 从冶炼烟囱排出后易沉降, 因而在近距离 (600 m) 内迅速衰减. 另有细小颗粒所携带的重金属含量要少得多, 但扩散能力强, 故而在较长范围 (600 ~ 1 200 m) 衰减变慢<sup>[19]</sup>. 对比几种金属可知,  $w(\text{As})$  衰减要快于  $w(\text{Sb})$  和  $w(\text{Pb})$ , 可能是由于 As 主要赋存于偏重的颗粒中, 而 Sb 和 Pb 主要赋存于偏轻的颗粒中所致. 如 As 易与含 Fe 矿物结合, 如与  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  形成  $\text{FeAsO}_4$  的化合物<sup>[26]</sup>, 而含 Fe 矿物的颗粒通常具有较大的密度.

$w(\text{Sb})$  的衰解速度较慢, 这是由于冶炼过程排放的烟尘中 Sb 以气态和颗粒态形式存在, 其中以颗粒态形式为主<sup>[24-25, 27]</sup>, 并且颗粒物中的  $w(\text{Sb})$  随粒度减小而增加, 具有滞留大气的特点, 从而能进行远距离迁移<sup>[28]</sup>. Krachler 等<sup>[30]</sup> 通过对北极圈冰、雪中  $w(\text{Sb})$  的研究发现, 过去的 30 年内, 北极圈大气中的  $w(\text{Sb})$  增加了 50%, 证实了跨区域 Sb 污染, 甚至全球性 Sb 污染的可能性.

#### 4 结论

a) 铋冶炼厂周边的细叶小羽藓中  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$  和  $w(\text{Cd})$  较高. 平均值分别为背景区的 79、118、41 和 42 倍.

b) 由元素相关性和主成分分析可知, 10 种重金属可分为 3 类: 第 1 类为 Sb、Pb、As、Cu 及 Cd, 主要来源于冶炼烟尘; 第 2 类为 Mn、Fe、Al, 其中 Fe 与 Al 主要来源于燃煤过程, Mn 除此之外还可能来源于城市污染物气溶胶的输送和水泥厂的排放; 第 3 类为 Ba 与 Sr, 来源于扬尘.

c) 冶炼区中  $w(\text{Sb})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Cu})$  和

$w(\text{Cd})$  具有相似衰减规律 ( $y = ae^{-x}$ ), 均随距离增加而迅速降低.  $w(\text{Sb})$  与  $w(\text{Pb})$  的衰减速率相似, 而  $w(\text{As})$  的衰减要快于二者. 原因可能是 As 较多与烟气中密度大的颗粒结合, 更易于沉降.

#### 参考文献 (References):

- [1] ROLFE G L, JENNETT J C. Environmental lead distribution in relation to automobile and mine and smelter sources [M]. Heavy metals in the aquatic environment. Oxford, England: Pergamon Press, 1975: 231-241.
- [2] RIEUWERTS J S, FARAGO M E. Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic [J]. Applied Geochemistry, 1996, 11: 17-23.
- [3] YANG Y G, JIN Z S, BI X Y, et al. Atmospheric deposition-carried Pb, Zn, and Cd from a zinc smelter and their effect on soil microorganisms [J]. Pedosphere, 2009, 19 (4): 422-433.
- [4] AINSWORTH N, COOKE J A, JOHNSON M S. Distribution of antimony in contaminated glass: vegetation and soils [J]. Environ Pollut, 1990, 65 (1): 65-77.
- [5] BI Xiangyang, FENG Xinbin, YANG Yuangen, et al. Environmental contamination of heavy metals from zinc smelting areas in Hezhang County, western Guizhou, China [J]. Environ Intern, 2006, 32: 883-890.
- [6] LIMA L R P, BEMARDEZ L A. Characterization of the lead smelter slag in Santo Amaro, Bahia, Brazil [J]. J Hazard Mater, 2011, 189 (3): 692-699.
- [7] SHANG H, SCOTT J A. Minimizing leakage from a smelter off gas system by enhanced control [J]. Journal of Cleaner Production, 2011, 19 (1): 3036-3043.
- [8] HE Mengchang. Distribution and phytoavailability of antimony at an antimony mining and smelting area, Hunan, China [J]. Environmental Geochemistry and Health, 2007, 29 (3): 209-219.
- [9] ULLRICH S M, RAMSEY M H, HELIOS E. Total and exchangeable concentrations of heavy metals in soils near Bytom: an area of Pb/Zn mining and smelting in Upper Silesia, Poland [J]. Applied Geochemistry, 1999, 14: 187-196.
- [10] BASTA N T, MCGOWEN S L. Evaluation of chemical immobilization treatments for reducing heavy metal transport in a smelter-contaminated soil [J]. Environ Pollut, 2004, 127: 73-82.
- [11] FERNANDEZ J A, CARBALLEIRA A. A comparison of mosses and top soils for use in monitoring atmospheric heavy metal deposition in Galicia (northwest Spain) [J]. Environ Pollut, 2001, 114: 430-431.
- [12] PALMIERI F, NERI R, BENCO C, et al. Lichens and moss as bioindicators and bioaccumulators in air pollution monitoring [J]. Journal of Environmental Pathology, Toxicology and Oncology, 1997, 16: 175-190.
- [13] 陈怀满. 环境土壤学 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- [14] 万群, 李飞, 祝慧娜, 等. 东洞庭湖沉积物中重金属的分布特征、污染评价与来源分析 [J]. 环境科学研究, 2011, 24 (12): 1378-1384.

- [15] 张云,张宇峰,胡忻. 南京不同功能区街道路面积尘重金属污染评价与源分析 [J]. 环境科学研究,2010,23(11):1376-1381.
- [16] 袁永强,刘丛强. 广西某地金属冶炼废水外溢对农田土壤的污染特征 [J]. 环境科学,2011,32(11):3312-3317.
- [17] 代世峰,任德贻,唐跃刚. 煤中常量元素的赋存特征与研究意义 [J]. 煤田地质与勘探,2005,33(2):1-5.
- [18] GONZALO M A, RAQUEL J, RITA P, *et al.* Bermudez heavy metals and trace elements in atmospheric fall-out: their relationship with topsoil and wheat element composition [J]. J Hazard Mater, 2012,213:447-456.
- [19] 李先琨,苏宗明. 桂西南不同地层土壤的元素地球化学特征 [J]. 广西科学,2001,8(4):301-307.
- [20] 项萌,张国平,李玲,等. 广西河池铅锑矿冶炼区土壤中锑等重金属的分布特征及影响因素分析 [J]. 地球与环境,2010,38(4):495-499.
- [21] FERNANDEZ J A, REY A, CARBALLEIR A. An extended study of heavy metal deposition in Galicia (NW Spain) based on moss analysis [J]. Sci Total Environ,2000,254:31-44.
- [22] FERNANDEZ J A, EDERRA A, NUNEZ E, *et al.* Biomonitoring of metal deposition in northern Spain by moss analysis [J]. Sci Total Environ,2002,300:115-127.
- [23] SCHINTU M, COGONI A, DURANTE L, *et al.* Moss (*Bryum radiculosum*) as a bioindicator of trace metal deposition around an industrialized area in Sardinia (Italy) [J]. Chemosphere,2005,60:610-618.
- [24] GLADNEY E S, GORDON G E, ZOLLER W H. Coal combustion: source of toxic elements in urban air [J]. Journal of Environmental Science and Health:Part A,1978,13(7):481-491.
- [25] KOWALCZYK G S, CHOQUETTE C E, GORDON E. Chemical element balances and identification of air pollution sources in Washington D C [J]. Atmos Environ,1978,12(5):1143-1153.
- [26] ALAM G M, TOKUNAGA S, MAEKAWA T. Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate [J]. Chemosphere,2001,43(8):1035-1041.
- [27] COLES D G, RAGAINI R C, ONDOV J M, *et al.* Chemical studies of stack fly ash from a coal-fired power plant [J]. Environ Sci Technol,1979,13(4):455-459.
- [28] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). Toxicological profile for antimony and compounds [R]. Atlanta, GA:U. S. Public Health Services, U. S. Department of Health and Human Services, 1992:1-160.
- [29] KRACHLER M, ZHENG J, KOEMER R, *et al.* Increasing atmospheric antimony contamination in the north hemisphere: snow and ice from Devon Island, Arctic Canada [J]. Journal of Environmental Monitoring,2005,7(12):1169-1176.

(责任编辑:孙彩萍)