ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第38卷 第9期

Vol.38 No.9

2017

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

中国期刊方阵 双效期刊 中华人民共和国新闻出版总署

环境科学
(HUANJING KEXUE)
ENVIRONMENTAL SCIENCE
第38卷 第9期
2017年9月15日

目 次

中国国道和省道机动车尾气排放特征 …… 王人洁,王堃,张帆,高佳佳,李悦,岳涛(3553)
北偏西大风对北京冬季生物气溶胶的影响…… 闫威卓,王步英,Oscar Fajardo Montana,蒋靖坤,郝吉明(3561)
不同空气质量等级下环境空气颗粒物及其碳组分变化特征…… 方小珍, 吴琳, 张静, 李怀瑞, 毛洪钧, 宋从波(3569)
大气颗粒物及降尘中重金属的分布特征与人体健康风险评价 …… 王永晓,曹红英,邓雅佳,张倩(3575)
2014年6月南京大气复合污染观测…… 郝建奇,葛宝珠,王自发,张祥志,汤莉莉, 徐丹卉(3585)
嘉兴市不同天气条件下大气污染物和气溶胶化学组分的分布特征 ……
…… 王红磊,沈利娟,唐倩,吕升,田旭东,李莉,张孝寒(3594)
应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法 …… 田世丽,刘学军,潘月鹏,周焱博,许稳,王跃思(3605)
福建省地级市人为源活性氮排放及其特征分析…… 张千湖,高兵,黄葳,颜晓妹,崔胜辉(3610)
珠三角某高校室内灰尘重金属含量水平、来源及其健康风险评价…… 蔡云梅,黄涵书,任露陆,张艳林(3620)
贵金属和助剂负载量对柴油公交车CDPF颗粒净化性能的影响 …… 谭丕强,仲益梅,郑源飞,楼狄明,胡志远(3628)
东营市北部海域沉积物中重金属的分布、来源及生态风险评价 …… 刘群群,孟范平,王菲菲,崔鸿武,王曰杰(3635)
基于MERIS影像的洪泽湖叶绿素a浓度时空变化规律分析 …… 刘阁,李云梅,吕恒,牟蒙,雷少华,温爽,毕顺,丁潇蕾(3645)
太湖蠡河小流域水质的空间变化特征及污染物源解析 … 连慧姝,刘宏斌,李旭东,宋挺,雷秋良,任天志,武淑霞,李影(3657)
黄河高村至利津河段水体和沉积物中不同形态磷的分布特征…… 赵畯,贾雁翔,姜兵琦,梅翔宇,李敏(3666)
三峡澎溪河流域消落区与岸边土壤磷形态特征…… 黄俊杰,王超,方博,冯磊,方芳,李哲,郭劲松(3673)
网湖沉积物正构烷烃分布特征及其记录的环境变化…… 沈贝贝,吴敬禄,曾海鳌,张永东,金苗(3682)
高地下水位地区透水停车场的水文控制效果…… 金建荣,李田,王圣思,陈子隽,周佳雯(3689)
北方典型设施蔬菜种植区地下水水质特征…… 于静,虞敏达,蓝艳,何小松,李敏(3696)
垃圾填埋水溶性有机物组成、演化及络合重金属特征 …… 肖骁,何小松,席北斗,高如泰,李丹,张慧,崔东宇,袁志业(3705)
潜流人工湿地基质结构与微生物群落特征的相关性 …… 李振灵,丁彦礼,白少元,李雪芬,游少鸿,解庆林(3713)
滑石矿开采对着生藻群落结构和水环境的影响…… 臧小苗,张远,林佳宁,王书平,高欣,赵茜,王靖淇(3721)
高铵条件下绿狐尾藻的生理与氮磷吸收特征 …… 刘少博,冉彬,曾冠军,李宝珍,朱红梅,刘锋,肖润林,吴金水(3731)
活性炭吸附对藻类有机物的去除及其消毒副产物的控制…… 苗雨,翟洪艳,于珊珊,张婧,史常香(3738)
石墨烯凝胶电极的制备及电吸附Pb^{2+}的性能 …… 王瑶,吉庆华,李永峰,胡承志(3747)
电流密度对BDD电极电化学矿化吲哚的影响与机制 …… 张佳维,王婷,郑彤,蒋欢, 倪晋仁(3755)
黄铁矿光化学氧化降解微囊藻毒素-LR的机制 …… 周薇,方艳芬,张钰,吴春红,黄应平(3762)
双氧水协同生化法强化处理印染废水 …… 岳秀, 唐嘉丽, 于广平, 吉世明, 刘竹寒(3769)
基于ABR-MBR组合工艺不同进水C/N比对反硝化除磷性能的影响机制…… 吴鹏,程朝阳,沈耀良,赵诗惠,吕亮(3781)
利用好氧颗粒污泥持续增殖启动高性能亚硝化反应器…… 高军军,钱飞跃,王建芳,陈希,沈耀良,张泽宇,闫俞廷(3787)
零价铁自养反硝化过程活性污泥矿化及解决措施 …… 张宁博,李祥,黄勇,张文静(3793)
低氧污泥丝状菌膨胀的呼吸图谱特征分析 …… 马智博,李志华,杨成建,贺春博,秋亮,张晶(3801)
市政污泥接种焦化废水好氧降解能力及微生物群落演替的响应分析 ……
…… 刘国新,吴海珍,孙胜利,胡肖怡,吴晓英,陈华勇,范一文,胡成生,韦朝海(3807)
高效反硝化细菌的快速培养及群落结构多样性分析 …… 孟婷,杨宏(3816)
两座污水处理系统中细胞态和游离态抗生素抗性基因的丰度特征…… 张衍,陈吕军,谢辉,李奥林,代天娇(3823)
生物炭对褐土CH_4、N_2O排放的影响 …… 周凤,许晨阳,王月玲,林云,王强,张彤彤,耿增超(3831)
江西省耕地土壤碳氮比空间变异特征及其影响因素 …… 江叶枫,郭熙,孙凯,饶磊,李婕,王澜珂,叶英聪,李伟峰(3840)
碳酸钙与生物炭对酸化菜地土壤持氮能力的影响 … 俞映倞, 杨林章, Alfred Oduor Odindo, 薛利红, 何世颖, 段婧婧(3851)
黄土丘陵区小流域不同整地措施长期影响下的土壤水力学特性 …… 冯天骄,卫伟,陈利顶,陈蝶,于洋,杨磊(3860)
有机碳含量对多环芳烃在土壤剖面残留及迁移的影响…… 费佳佳, 张枝焕,万甜甜, 何奉朋(3871)
酸雨区不同用地类型土壤有效态Cd含量季节变化及关键影响因子 ……
…… 刘孝利, 曾昭霞, 铁柏清, 叶长城, 周俊驰, 雷鸣(3882)
陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力 …… 王姣,肖然,李荣华,宁西翠,蒋顺成,李晓龙,张增强,沈锋(3888)
甘肃白银东大沟铅锌镉复合污染场地水泥固化稳定化原位修复 ……
…… 吕浩阳,费杨,王爱勤,阎秀兰,李发生,李春萍,杜延军,郑梓铭(3897)
设施栽培对土壤与蔬菜中PAHs污染特征及其健康风险评价 ……
…… 金晓佩,贾晋璞,毕春娟,王薛平,郭雪,陈振楼,仇新莲(3907)
镧-铅复合污染下AM真菌对玉米生长和镧、铅吸收的影响…… 常青,郭伟,潘亮,王起凡,周昕南,杨亮,李娥(3915)
秸秆还田对水稻镉积累及其亚细胞分布的影响…… 段桂兰,王芳,岑况,王伯勋,程旺大,刘跃川,张红梅(3927)
Pantoea sp. IMH介导土壤中砷锑的形态转化 …… 张林,卢金锁(3937)
生物炭对土壤中重金属铅和锌的吸附特性…… 王红,夏雯,卢平,布雨薇,杨浩(3944)
浒苔生物炭的特征及其对Cr(Ⅵ)的吸附特点和吸附机制 …… 陈友媛,惠红霞,卢爽,王报英,王志婕,王楠(3953)
灼烧净水污泥对外源磷的吸附和固定作用 …… 于胜楠,李勇,李大鹏,黄勇(3962)
污泥生物炭制备吸附陶粒 …… 李杰,潘兰佳,余广炜,汪印,尤甫天,谢胜禹(3970)
石墨相氮化碳-碘氧化铋层状异质结的构建及其光催化杀菌性能 …… 黄建辉,林文婷,谢丽燕,陈建琴(3979)
《环境科学》征稿简则(3859) 《环境科学》征订启事(3952) 信息(3644, 3688, 3768)

甘肃白银东大沟铅锌镉复合污染场地水泥固化稳定化原位修复

吕浩阳[1,2],费杨[1],王爱勤[2],阎秀兰[1*],李发生[3],李春萍[4],杜延军[5],郑梓铭[6]
(1. 中国科学院地理科学与资源研究所陆地表层格局与模拟院重点实验室,北京 100101; 2. 中原工学院建筑工程学院,郑州 450007; 3. 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室,北京 100012; 4. 北京建筑材料科学研究总院固废资源化利用与节能建材国家重点实验室,北京 100041; 5. 东南大学交通学院,南京 210096; 6. 北京市第二中学,北京 100010)

摘要: 以甘肃白银东大沟 Pb、Zn、Cd 复合污染土壤为研究对象,通过毒性浸出、形态提取、微观分析等手段,研究了水泥对重金属污染场地的固化稳定化效果及适用性. 毒性浸出结果表明,水泥对污染土壤中 Cd、Zn 能够起到较好的固化稳定化作用,在 5% 的添加量下,水泥对 Cd、Zn 的修复效率分别达到 99.5% ~100%、96.6% ~98.8%,而 Pb 的浸出浓度提高了 2.6 ~5.8 倍; 在 8% 的添加量下,水泥对 Cd、Zn 的修复效率分别达到 99.6% ~100%,94.4% ~97.9%,而 Pb 的浸出浓度提高了 1.9 ~12.5 倍. 形态分析结果表明,水泥能够使土壤中的酸可提取态 Cd、Zn 向残渣态转化,可还原态 Pb 向可氧化态、残渣态转化,稳定性增强. 微观特征分析结果表明,Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+} 这 3 种离子可以参与水泥的水化反应,生成相应的硅酸盐矿物和氢氧化物,进而对其起到固化稳定化作用. 综上,水泥在重金属污染场地修复工程中具有良好的优势,但在具体应用过程中需注意场地及环境条件的特殊性.

关键词:重金属; 水泥; 固化稳定化; 浸出毒性; 微观分析
中图分类号: X53 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2017)09-3897-10 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201703018

Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China

LÜ Hao-yang[1,2], FEI Yang[1], WANG Ai-qin[2], YAN Xiu-lan[1*], LI Fa-sheng[3], LI Chun-ping[4], DU Yan-jun[5], ZHENG Zi-ming[6]
(1. Key Laboratory of Land Surface Pattern and Simulation, Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. Architecture & Civilengineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 3. State Key Laboratory of Environmental Criteria and Risk Assessment, Chinese Research Academy of Environmental Sciences, Beijing 100012, China; 4. State Key Laboratory of Solid Waste Resources Utilization and Energy Saving Building Materials, Beijing Building Materials Academy of Science Research, Beijing 100041, China; 5. School of Transportation, Southeast University, Nanjing 210096, China; 6. Beijing No. 2 Middle School, Beijing 100010, China)

Abstract: In order to evaluate the effects and mechanism of in-situ cement solidification/stabilization (S/S) on heavy metal contaminated soils, leaching tests, speciation analysis, and microscopic analysis were conducted after cement treatment of a Pb, Zn, and Cd contaminated site in Baiyin, China. The leaching test results showed that cement could effectively stabilize Cd and Zn, which could reduce 99.5% - 100% and 96.6% - 98.8% of H_2SO_4-HNO_3 extractable Cd and Zn, respectively. However, the leaching concentration of Pb was 2.6 - 5.8 times higher than that before 5% cement treatment. After adding 8% cement, H_2SO_4-HNO_3 extractable Cd and Zn were reduced by 99.6% - 100% and 94.4% - 97.9% respectively. Similarly, the leaching concentration of Pb was 1.9 - 12.5 times higher than that before 8% cement treatment. The results of sequential extraction test proposed by the European Community Bureau of Reference (BCR) showed that cement could transform acid extractable Cd and Zn to residual form and transform reducible fractions of Pb to oxidizable and residual form, increasing the stability of heavy metals in soil. The microscopic analysis results showed that Pb^{2+}, Zn^{2+}, and Cd^{2+} could participate in the process of cement hydration and form silicate minerals and hydroxides. In conclusion, cement could be an effective S/S agent to remediate heavy metal contaminated soils, and site characteristics and environmental conditions should also be considered during the construction process.

Key words: heavy metal; cement; solidification/stabilization; leaching toxicity; microscopic analysis

收稿日期: 2017-03-02; **修订日期**: 2017-04-09
基金项目: 国家高技术研究发展计划(863)项目(2013AA06A206); 北京市科技计划重大项目(D161100004716001)
作者简介: 吕浩阳(1990 ~),男,硕士研究生,主要研究方向为污染场地修复及固废资源化利用,E-mail:lvhaoyang1990@outlook.com
* 通信作者,E-mail:yanxl@igsnrr.ac.cn

随着城市化和工业化的快速发展,作为人类生存与发展所必须的自然资源之一的土壤却面临着日益严重的环境安全问题[1]. 据 2014 年《全国土壤污染状况调查公报》显示,全国土壤环境状况不容乐观,其中工矿业及其废弃地土壤环境问题尤为突出,在调查的 690 家重污染企业用地及周边地区中,超标点位占 36.3%,在 81 块工业废弃地中,超标点位占 34.9%,其中以 Cd、Zn、Pb、As、Hg 污染为主. 残留在土壤中的重金属因不能被微生物降解,而很难消除,且可以通过地下水或食物链等途径进入人体,严重影响人类健康[2].

原地原位固化稳定化技术是指直接在污染区域内向土壤中加入一种或多种外源物质,通过吸附、沉淀、离子交换、氧化还原等一系列反应,改变污染土壤的理化性质,降低重金属在土壤中的可迁移性和生物有效性,而无需将污染土壤挖出或运走的重金属污染土壤处理技术[3,4]. 原位固化稳定化技术因其周期短、见效快、效果稳定而越来越多地被运用于重金属污染土壤修复工程中. 根据美国超级基金项目统计,1982 ~ 2011 年间污染源处理项目中,有 67 项应用该技术,占污染源原位修复项目的 11%,仅次于气相抽提,在所有原位修复技术中占第二位[5,6].

水泥是一种重要的固化稳定化材料,在国际上应用广泛[7]. 水泥对重金属的作用方式主要有吸附、物理包裹、离子交换和化学沉淀,各种方式相互作用进而改变重金属的赋存形态以起到稳定化效果[8]. 与其他材料相比,水泥能与大多数液相、固相废弃物发生化学反应,兼容性较强,且因水泥固化体的结构特性使其具有较好的长期稳定性[9]. 国内水泥的相关研究多处于实验室或小规模的田间试验阶段,缺少大规模的工程实际应用[10,11].

为了揭示原地原位水泥固化稳定化对重金属复合污染场地中重金属环境行为的影响,本研究选择白银东大沟为试验点,利用水泥对重金属污染场地进行原位固化稳定化处理,养护完成后,取样进行毒性浸出测试,以评价修复效果,并从赋存形态、XRD、pH 变化等方面揭示相关机制,以期为重金属污染场地原地原位修复提供借鉴.

1 材料与方法

1.1 污染区域概况

该污染场地位于甘肃省白银市白银区东大沟流域西北铅锌冶炼厂的下游河床(图 1). 由于历史和现实条件的原因,东大沟流域数十家冶炼、选矿企业在生产过程中直接把大量含有铜、铅、锌、镉、砷等重金属的废水排入东大沟,最终流入黄河,威胁黄河水环境质量,造成沿线土壤重金属严重污染. 重金属总量及毒性浸出试验表明,超标污染物主要为 Cd、Zn、Pb. 污染场地土壤以含砂低液限黏土为主,并夹杂有淤泥、碎石,其基本理化性质与重金属含量如表 1 所示,化学成分与含量如表 2 所示. 土壤中重金属含量垂直分布特征如图 2 所示,从中可知,Zn 含量为 743 ~ 6 124 $mg \cdot kg^{-1}$,Pb 含量为 595 ~ 2 165 $mg \cdot kg^{-1}$,Cd 含量为 59 ~ 851 $mg \cdot kg^{-1}$. 不同深度土壤中重金属含量差异较大,Zn、Cd 的含量随深度变化而呈现出中间高两端低的变化趋势,且都在地下 1.5 m 处达到最高,Pb 的含量在地下 2.5 m 处达到最高.

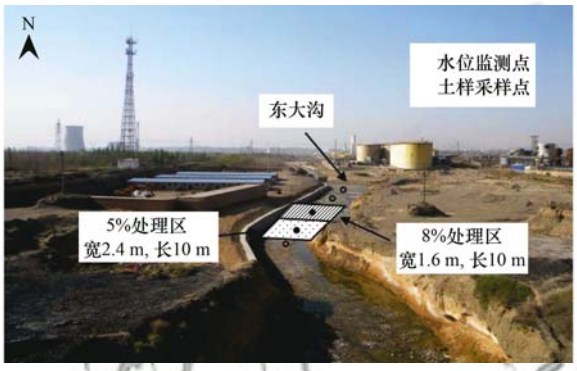


图 1 试验场地位置示意

Fig. 1 Location of the test site

表 1 供试土壤基本理化性质与重金属含量

Table 1 Basic physical and chemical properties and heavy metal content of the soil

理化指标	含量	元素	含量/$mg \cdot kg^{-1}$
pH	6.67	As	191.6 ± 7.0
OM/$g \cdot kg^{-1}$	35.1	Mn	912.9 ± 131.3
CEC/$cmol \cdot kg^{(+)}$	2.51	Pb	801.1 ± 157.5
粒径/%[1)]	—	Zn	4 716.5 ± 195.3
砂粒 > 0.05 mm	67	Cd	104.6 ± 1.5
粉粒 0.01 ~ 0.05 mm	22	Cu	860.3 ± 210.5
黏粒 < 0.01 mm	11	Fe/%	8.2 ± 1.9

1)测定粒径分布之前土壤已过 2 mm 筛,该污染场地 2 mm 以上砾石成分 > 50%

1.2 原位水泥固化稳定化技术的现场试验

研究区域采用原位水泥搅喷桩施工工艺,使用改良后的高压喷射搅拌机械,通过两搅两拌施工方法(从钻头向下钻入地面开始至向上抬出地面为止,为一搅一拌),搅拌强度为 20 $r \cdot min^{-1}$,将水泥粉体通过空气压缩系统直接注入拟修复区域. 试验设

置 3 个处理：对照处理，即不添加水泥，也不做搅拌处理；水泥处理，按质量比分为 5%、8% 两个添加量，拟作业区域长×宽×深分别为 10 m×2.4 m×3 m、10 m×1.6 m×3 m，具体位置如图 1 所示. 水泥为当地王岘水泥厂生产的 P. O 42.5 普通硅酸盐水泥，其化学成分与含量如表 2 所示.

表 2　供试土壤与水泥化学组成(质量分数)

Table 2　Chemical composition of the soil and cement

化学组成	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	TiO_2	$CaSO_4$	Na_2O	CaO
污染土壤/%	41.18	12.64	20.75	6.21	1.56	0.37	16.11	0.85	—
水泥/%	27.5	7.8	2.2	1.2	0.53	0.55	—	—	43.0

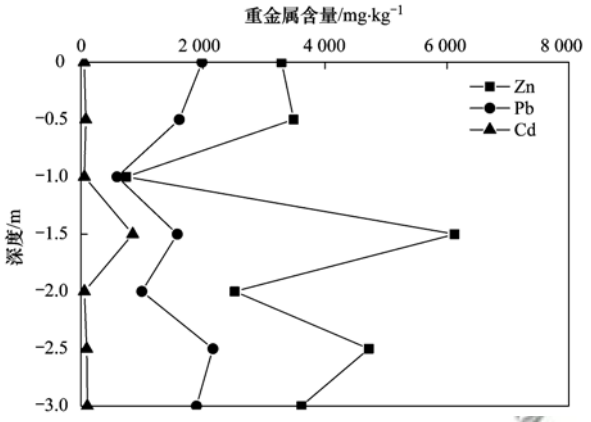


图 2　重金属含量垂直分布特征

Fig. 2　Vertical distribution characteristics of heavy metals in soil

在施工区域上游约 30 m 处修建一座简易的水坝，并通过 6 台水泵不间断地把水坝中的蓄水抽送到施工区下游约 30 m 处，使地下水埋深保持在 1.0 m 以下，并进行实时监测，水位监测井位置见图 3，从上至下分别为 1、2、3 号，修复期间地下水位变化情况见图 4. 施工前后采用平地机整平，养护 28 d 后取样检测. 修复及养护期间气温变化情况见图 5.

1.3　取样和分析

修复场地养护完成后采用系统布点法加密布设采样点. 按照《场地环境监测技术导则》(HJ 25.2-2014)有关规定，对修复区域进行钻探孔全断面取芯，深 3 m，深度范围内每间隔 0.5 m 采取原状样，如图 3，装于聚乙烯自封袋，带回实验室风干.

重金属浸出毒性测定：按照国家标准《固体废物浸出毒性浸出方法硫酸硝酸法》(HJ/T 299-2007)的要求，利用 1 号浸提剂(浓硫酸∶浓硝酸 = 2∶1，pH 3.20 ± 0.05)浸提，使用电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima 5300DV)检测浸出液中重金属浓度；

采用改进的 BCR 连续提取法测定重金属 Pb、Zn、Cd 结合态[12]；通过 XRD(D/max-rB)分析水泥处理前后土壤各物相的变化；采用农业行业标准《土壤 pH 的测定》(NY/T 1377-2007)中的方法测定土壤 pH；采用《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613-2011)规定的重量法测定土壤含水率.

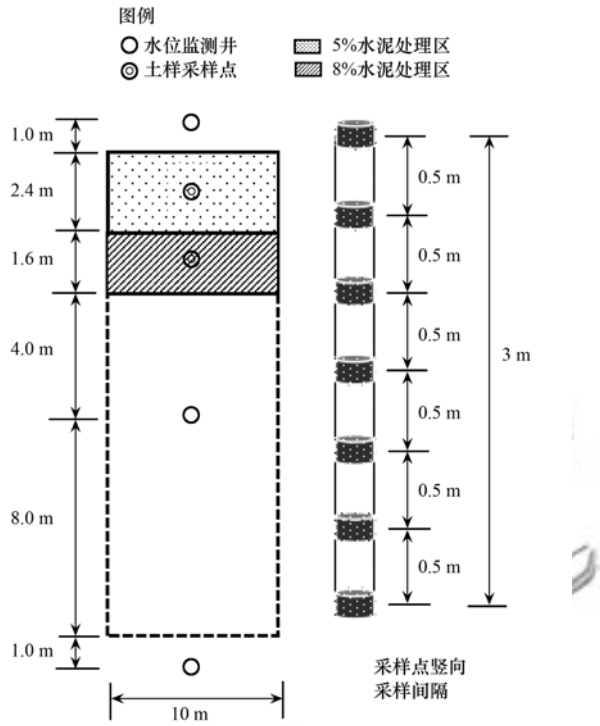


图 3　采样点位置示意

Fig. 3　Position of sampling points

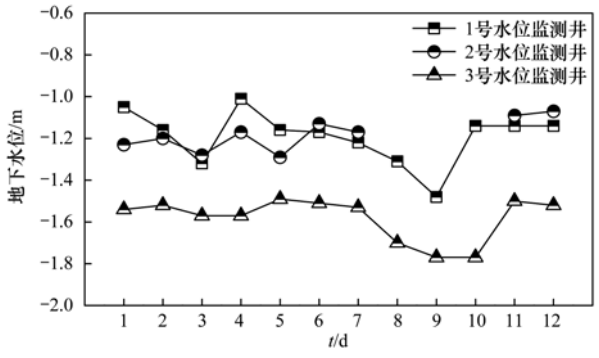


图 4　修复期间地下水位变化情况

Fig. 4　Groundwater level at the site in the S/S process

1.4　数据处理

数据采用 Microsoft Excel 2010、SPSS 19.0、Origin 8.6 软件进行统计分析并绘图.

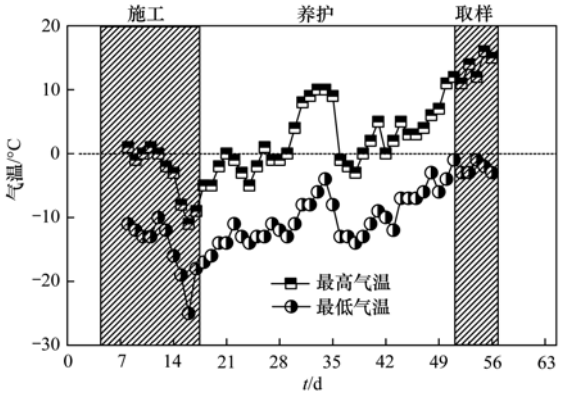


图 5 施工及养护期间气温变化情况

Fig. 5 Temperature of the site in the S/S process

2 结果与分析

2.1 水泥对复合污染土壤的固化稳定化效果

从图 6 可以看出,水泥能够对 Cd、Zn 起到较好的固化稳定化作用,当添加 5% 水泥时,Cd 浸出液浓度已低于检测限值,随着水泥添量增加到 8%,Cd 浸出液浓度保持不变,且在同一水泥添加量的情况下,0 ~ 3 m 深度范围内,其浸出浓度基本一致. 与对照相比,添加 5% 水泥时,Zn 浸出浓度在 -0.5 m 处最低为 0.081 $mg \cdot L^{-1}$, -2.0 m 处最高为 0.1256 $mg \cdot L^{-1}$,浸出浓度下降了 98.3% ~ 99.9%,远低于《地表水环境质量标准》中Ⅴ类标准限值,水泥添加量为 8% 时,Zn 浸出浓度略有所增加,在 0 m 处最低为 0.129 $mg \cdot L^{-1}$, -2.0 m 处最高为 0.330 $mg \cdot L^{-1}$,增加了 5.54 ~ 10.10 倍,但仍低于标准限值. 由此可知,同一水泥添加量的情况下,0 ~ 3 m 深度范围内,Zn 浸出浓度相差不大. 对于 Pb 而言,随着水泥添加量的增加,其浸出液浓度反而比对照浓度要高,水泥添加量为 5% 时,Pb 浸出浓度在 -0.5 m处最低为 0.073 $mg \cdot L^{-1}$, -1.5 m 处最高为 1.243 $mg \cdot L^{-1}$,与对照相比增加了 12.5 ~ 375.3 倍,水泥添加量为 8% 时,Pb 浸出浓度在 -3.0 m 处最低为 0.033 $mg \cdot L^{-1}$, -2.0 m 处最高为 2.856 $mg \cdot L^{-1}$. 两种水泥添加量情况下,都有部分点位 Pb 浸出浓度超标,且各深度样品浸出浓度相差很大,最高相差 87 倍.

2.2 水泥对土壤中重金属赋存形态的影响

从图 7 可以看出,水泥对土壤中 Cd、Zn 各结合态的影响较大,添加水泥后会使 Cd、Zn 的酸可提取态向残渣态转化,其它结合态变化不大.

Cd 在原土中以酸可提取态含量最高,占总 Cd 的质量分数为 56.7% ±8.6%,可还原态、可氧化态、残渣态 Cd 分别占总 Cd 的质量分数为 13.6% ±6.3%、12.3% ±3.2%、17.4% ±10.2%. 添加水泥后能使土壤中各深度残渣态 Cd 质量分数增加,当水泥添加量为 5% 时,残渣态 Cd 含量最高增加了 41.8%,相对应的酸可提取态降低了 44.5%;

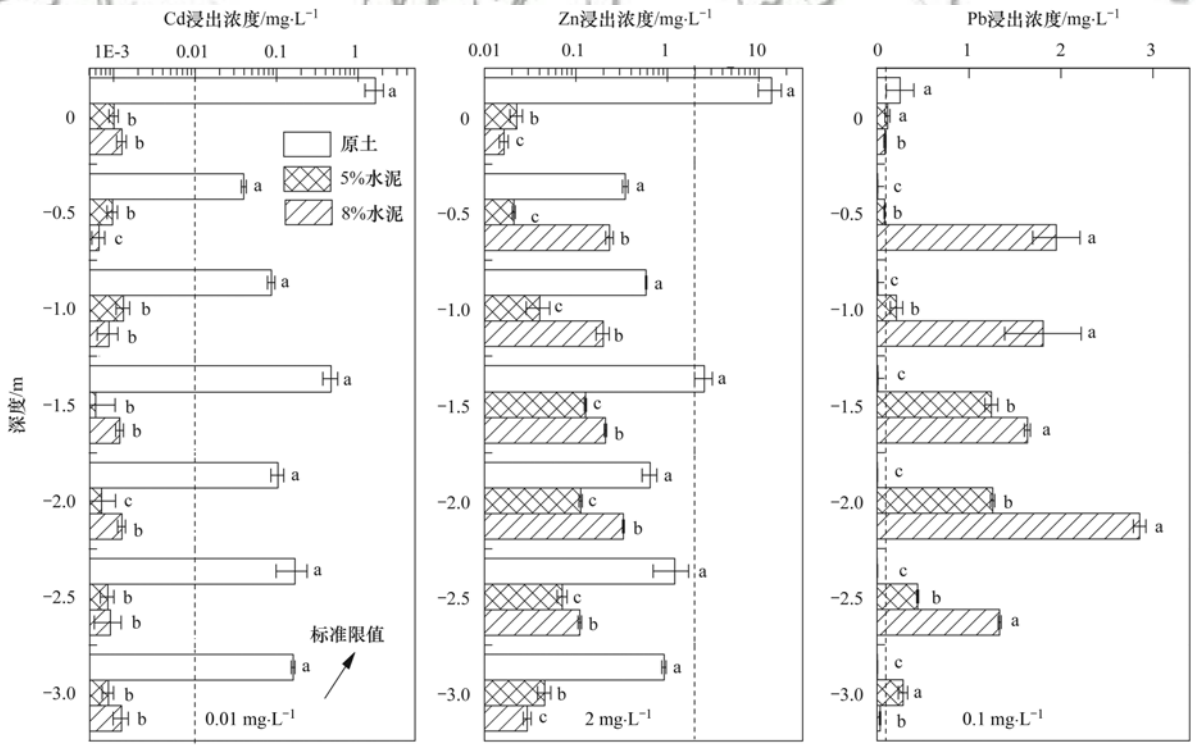


图 6 不同水泥添加量对 Cd、Zn、Pb 浸出浓度的影响

Fig. 6 Leaching concentrations of Cd, Zn, and Pb in soils after adding cement

当水泥添加量为8%时，土壤中残渣态Cd最高增加了53.3%，相对应的酸可提取态Cd降低了44.0%.

Zn在原状土中也以酸可提取态含量最高，占总Zn的质量分数为42.2% ±5.2%，可还原态、可氧化态、残渣态Zn分别占总Zn的质量分数为15.9% ±2.8%、27.2% ±3.2%、14.6% ±3.8%. 添加水泥后能使残渣态质量分数增加，当水泥添加量为5%时，土壤中各深度残渣态Zn含量最高增加了36.3%，相对应的酸可提取态Zn降低了22.8%；水泥添加量为8%时，土壤中各深度残渣态Zn含量最高增加了31.8%，相对应的酸可提取态降低了22.4%.

Pb在原状土中主要以可氧化态与可还原态为主，分别占总Pb的39.8% ±4.6%、35.7% ±5.0%，酸可提取态、残渣态分别占总Pb的17.8% ±2.0%、6.7% ±1.5%，添加水泥能使可还原态Pb向可氧化态与残渣态转化. 当添加5%的水泥后，土壤中各深度可还原态Pb最高降低了15.9%，相对应的可氧化态与残渣态Pb分别增加了8.4%、4.3%. 添加8%的水泥后，土壤中各深度可还原态Pb最高降低了17.2%，相对应的可氧化态与残渣态Pb分别增加8.7%、6.8%. 与原土相比，添加水泥后酸可提取态Pb有增有减，变化规律不显著.

此外，对于不同深度土壤的各结合态而言，同一水泥添加量的情况下，Cd、Zn、Pb各结合态变化情况基本一致，说明水泥搅拌较为均匀.

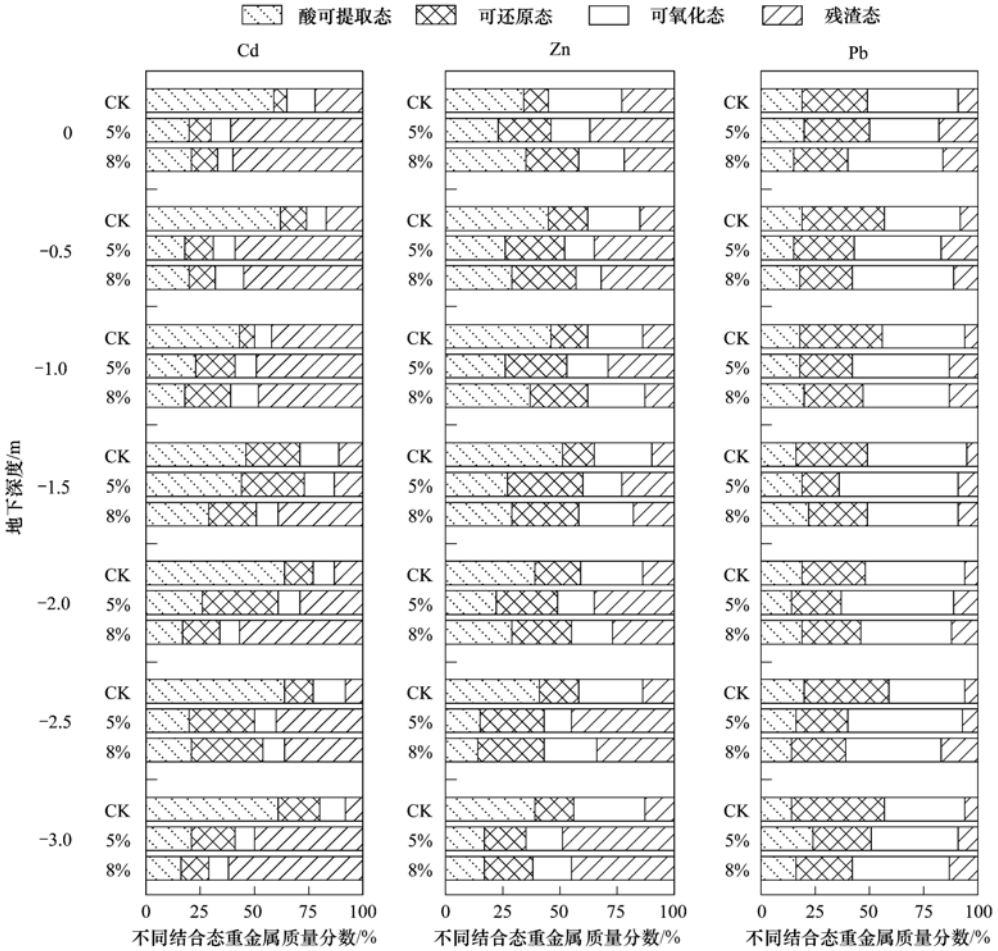


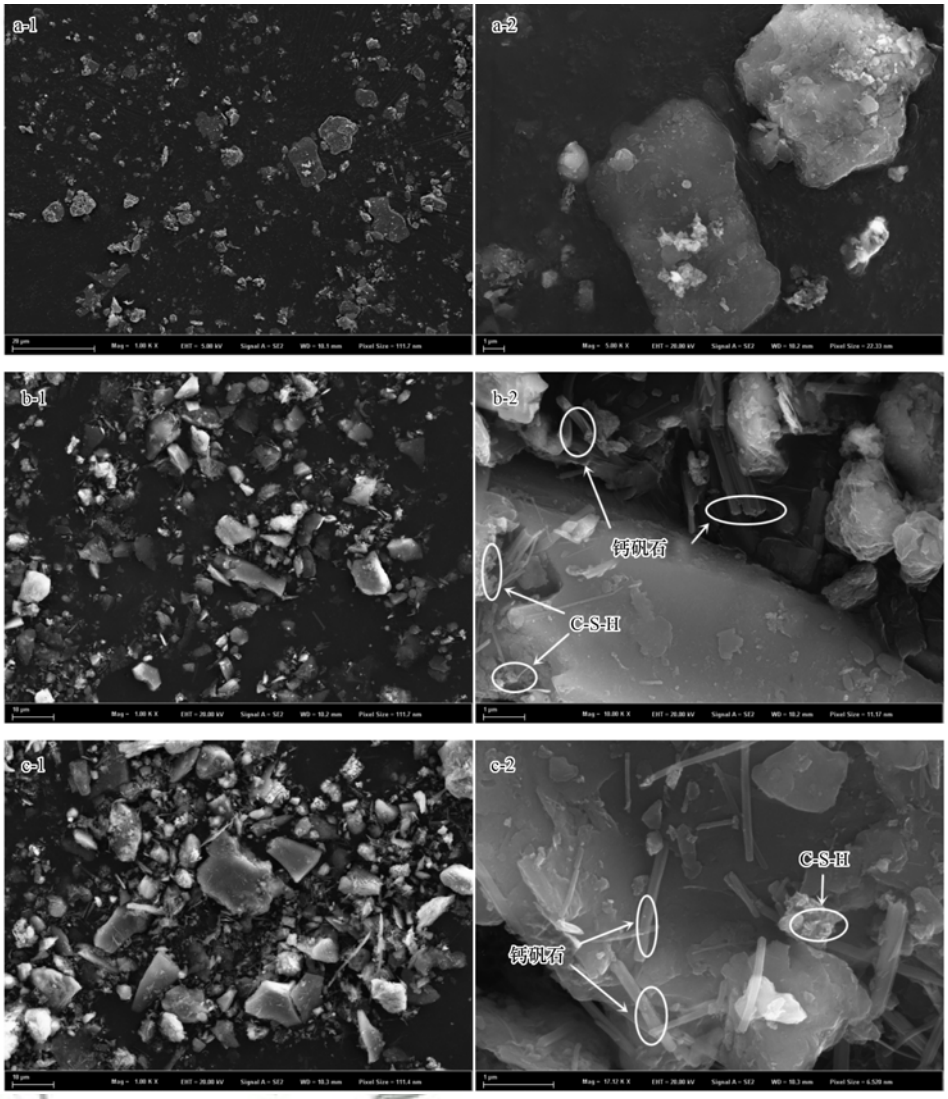
图7　不同水泥添加量对Cd、Zn、Pb结合态的影响

Fig. 7　Percentage of Cd, Zn, and Pb in soils after adding cement

2.3　水泥处理前后土壤微观形貌与物质组成变化

图8分别为原土、5%水泥和8%水泥处理后土壤的SEM图. 从中可以看出，1 000倍图像中未经水泥处理的原土多呈粒径大小不一的松散颗粒状，5 000倍图像中颗粒表面相对比较光滑，而添加5%或8%水泥后，由于水泥发生水化反应，有纤维状的水化硅酸钙凝胶、针状棱柱形的钙钒石等物质生成，并附着于颗粒表面或填充在颗粒之间. 这些生成物将土壤颗粒包裹或胶结成稳定的团粒，使土壤淋滤特型得到改善，进而对重金属起到固化作用.

图9为原土、5%水泥和8%水泥处理后土壤的XRD图谱. 从中可以看出，原土中的晶相物质主要



a-1、a-2:未处理的污染土壤放大 1 000 倍、5 000 倍图像,b-1、b-2: 5% 水泥处理土壤 1 000 倍、5 000 倍图像,
c-1、c-2: 8% 水泥处理土壤 1 000 倍、5 000 倍图像

图 8 不同添加量水泥处理前后污染土壤 SEM 图

Fig. 8 SEM photographs of the soil before and after cement treatment

是 SiO_2、$CaSO_4 \cdot 2H_2O$、Al_2SiO_5、$MgCaSiO_4$、SiC、$CaZn(CO_3)_2$ 及一些钙硅、铝硅氧化物. 经水泥处理后,有 $(Cu, Zn)_7(SO_4, CO_3)_2(OH)_{10} \cdot 3H_2O$、$PbZnSiO_4$、$Cd_2(SiO_4)$ 生成. 这是因为 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+} 在水泥水化过程中与 SiO_2 发生了反应,生成了原硅酸盐沉淀. 5% 和 8% 水泥处理后土壤的 XRD 图谱比较相似,但是添加 5% 水泥时,新产生的特征峰峰值要比添加 8% 时高,这可能是添加 8% 水泥时 Zn、Pb 浸出液浓度比添加 5% 水泥时高的原因之一.

2.4 水泥固化稳定化对土壤 pH 和含水量的影响

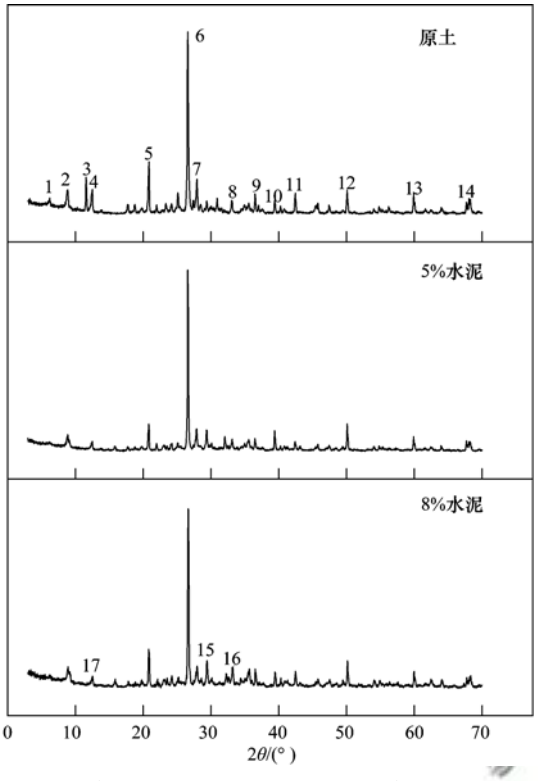
由图 10 可以看出,添加一定量的水泥会使土壤 pH 值显著增加,且随着水泥添加量的增加而增加. 5% 和 8% 水泥添加量时,pH 值最高分别提高至 11.17 和 11.6,与原状土相比分别提高了 3.77 ~ 4.42 和 4.21 ~ 4.95. 从水泥水化机制可知[13],提高水泥掺量使硅酸三钙(C_3S)、硅酸二钙(C_2S)的含量升高,根据化学反应式(1) ~ (3)可知,水泥的水化反应会产生更多的 $Ca(OH)_2$,进而使土壤溶液 pH 值升高. 对于同一水泥掺量而言,pH 值随深度的增加而并没有明显增加或减小,说明水泥在污染土中已经搅拌得比较均匀.

$$C_3S + H_2O \longrightarrow C\text{-}S\text{-}H + Ca(OH)_2 \quad (1)$$

$$C_2S + H_2O \longrightarrow C\text{-}S\text{-}H + Ca(OH)_2 \quad (2)$$

$$Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca^{2+} + OH^- \quad (3)$$

从图 3 和图 10 可以看出,地下水位(1.0 m)以



1. $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$; 2. $Ca_3Na_2Si_6O_{16}$; 3. $Ca(SO_4)\cdot 2H_2O$; 4. $ZnSO_4\cdot 3Zn(OH)_2$; 5. $CaSO_4\cdot 2H_2O$; 6. SiO_2; 7. $PbZnSiO_4$; 8. $CaZn(CO_3)_2$; 9. CuO, ZnO; 10. $CaAlS_4$; 11. CuO; ZnO; 12. $MgCaSiO_4$; 13. SiC; 14. Cd_3As_2; 15. $PbZnSiO_4$; 16. $Cd_2(SiO_4)$; 17. $(Cu, Zn)_7(SO_4, CO_3)_2(OH)_{10}\cdot 3H_2O$

图 9　不同添加量水泥处理前后土壤 XRD 图谱

Fig. 9　XRD graphs of the soil before and after cement treatment

上部分含水率随水泥添量的增加而减小. 与原状土相比,5% 水泥添加量时,含水率减小 1.2% ~ 7.9%,8% 水泥添加量时,含水率减小 2.3% ~ 15.3%. 由化学反应式(1)、(2)可知,水泥水化是一个耗水的过程,并且随着养护时间的延长,水化产物逐渐凝结硬化形成致密的水泥石,进而隔绝外部水分,水泥石内部水分也随着水泥进一步的水化而消耗,因此土壤含水率随水泥添量的增加而减少. 而地下水位(1.0 m)以下部分含水率随水泥添量的增加无显著变化规律.

3　讨论

本文研究了原地原位水泥处理对重金属复合污染场地的固化稳定化效果,结果发现水泥对 Cd、Zn 的固化稳定化效果显著,而对 Pb 的处理效果较差. 添加 5% 水泥时,Cd、Zn、Pb 的浸出浓度分别为 0.001 ~0.0009、0.02 ~0.12、0.08 ~1.25 $mg\cdot L^{-1}$,添加 8% 水泥时,Cd、Zn、Pb 的浸出浓度分别为 0.001 ~0.0009、0.02 ~0.33、0.08 ~2.85 $mg\cdot L^{-1}$. Cd 浸出浓度不因水泥添加量的增加而改变,Zn、Pb 的浸出浓度随着水泥添加量的增加而有所上升,与添加 5% 水泥相比,添加 8% 水泥时,Zn 浸出浓度上升 1.3% ~5.7%,但仍远低于项目要求,Pb 浸出浓度上升 29.9% ~91.9%,有部分点位浸出浓度超标. 查甫生等[14]的研究结果表明,利用水泥处理 Pb、Zn 污染土时,对 Zn 的固化稳定化效果要优于 Pb,掺入 5% 水泥后 Zn 即可有效地固定在土体中,这与本研究结果相似.

本文在对添加水泥前后土壤中重金属结合态的研究中发现,添加水泥会使 Cd、Zn 的酸可提取态降低,残渣态上升,Pb 的可还原态降低,可氧化态、残渣态上升,说明土壤中活性较高的 Cd、Zn、Pb 会与水泥结合,以更稳定的形态存在. Zhang 等[15]曾利用 BCR 连续提取法对水泥处理前后的重金属污染土壤进行研究,结果表明,添加水泥后会使 Cd、Pb、Zn 的酸可提取态降低,残渣态上升.

相关研究表明,Cd、Zn 可以取代 C-S-H 凝胶和钙钒石中的 Ca,并与 Si 发生键接,但是相比于 Zn^{2+}, Cd^{2+} 的电负性更接近于 Ca^{2+},且两者离子半径非常接近,Cd^{2+} 的半径为 97 pm,Ca^{2+} 的半径为 99 pm,所以 Cd^{2+} 在水泥水化过程中优先于 Zn^{2+} 取代水化产物中的 Ca,形成相应的 Cd 凝胶相与硅酸盐结晶[16]. Pomiès 等[17]曾利用 XRD、ICP-AES、核磁共振、扩展 X 射线吸收精细结构分析等技术分析表明,发生离子交换后 C-S-H 中大约吸附了 30% 的 Cd,其中分为自由 Cd 和固化 Cd 两种.

Zn 虽然和 Cd 一样也可以取代水化产物中的 Ca 或与 C-S-H 反应生成 $Ca[Zn(OH)_3H_2O]_2$,进而形成稳定的结晶水合物[18]. 但是水泥对 Zn 的固化稳定化主要是通过形成大量难溶物质吸附于 C-S-H 凝胶表面或沉淀在固化体的缝隙中[19],如在水泥水化过程中与 OH^- 反应生成 $Zn(OH)_2$ 吸附在水化产物上. Pb 主要是以 C-S-H 吸附和化学结合为主[20]. XRD 分析显示添加水泥会生成 $PbZnSiO_4$、$Cd_2(SiO_4)$ 等一些难溶物质,也说明了土壤中的 Cd、Zn、Pb 会与水泥结合生成稳定性更高的物质. 因为化学键产生的力比分子间的吸附力强,所以水泥对 Cd、Zn 的固化稳定化效果要优于 Pb.

本研究中,随着水泥添加量的提高,Pb、Zn 的浸出浓度随之上升. 分析原因主要有以下几个方面:一是添加水泥会使土壤 pH 显著升高(图 10),而 pH 是影响重金属浸出的重要参数[21],由于 Pb、Zn 具有两性特性,pH 值在 7.5 ~11 时溶解度较小,

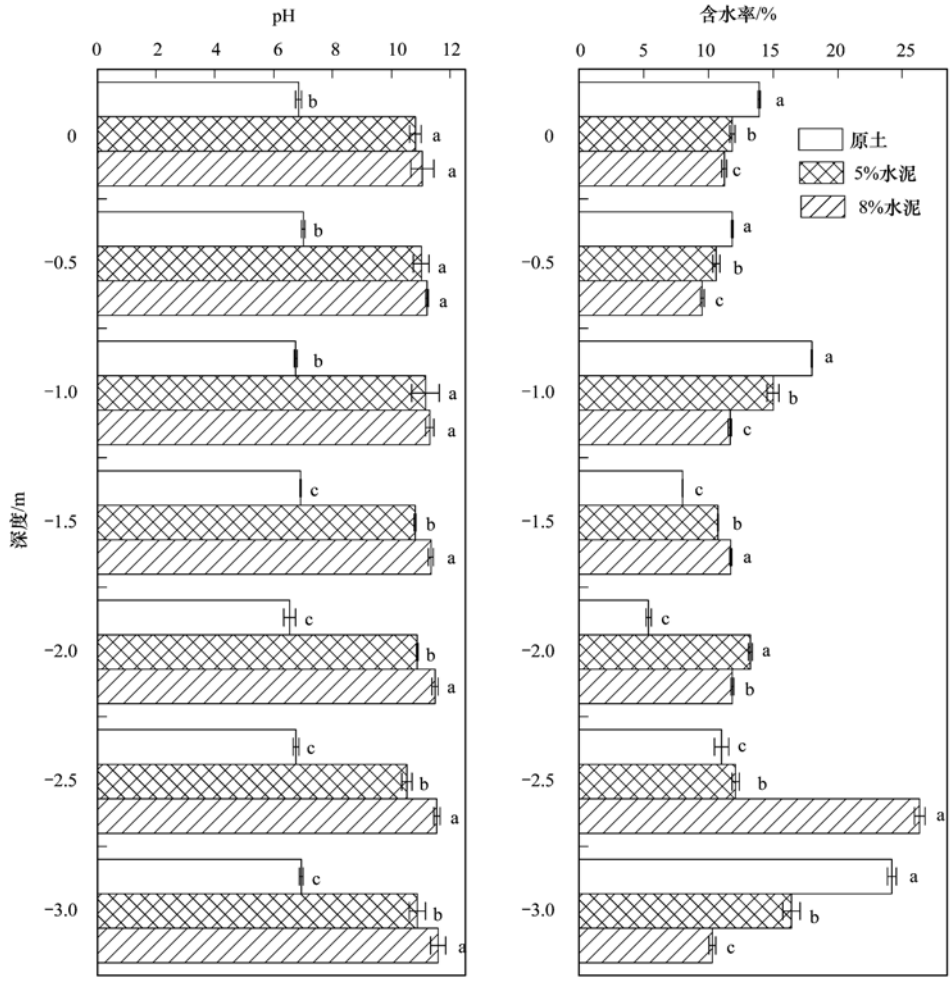


图 10 不同水泥添加量对土壤 pH、含水率的影响

Fig. 10 Soil pH and water content before and after cement treatment

pH 值大于 11 时,污染土中的 $Pb(OH)_2$、$Zn(OH)_2$ 与 OH^- 反应生成易溶的 $Pb(OH)_4^{2-}$、$Zn(OH)_4^{2-}$[22,23],添加 8% 水泥时,土壤 pH 已超过 11,高于添加 5% 水泥时土壤 pH; 二是 Pb、Zn 的化合物如硫酸盐、碳酸盐、磷酸盐等都是不溶性的,其会在水泥表面形成一层不透水层,进而严重影响其水化反应[24],导致固化稳定化效果降低,浸出浓度上升.

温度和水灰比是水泥水化的两个重要参数,可以显著影响水泥水化速度,进而影响其固化稳定化的效果[25]. 本研究施工过程中遇到冷气流导致温度大幅下降(图 5),使水泥处理效果降低. 有研究表明,低温条件会使水泥的水化速度明显下降,当自由水结冰时甚至停止水化,而相同低温条件下,水灰比越大,水化速度越快,同一时间内水泥的水化程度越高,其水化热也就越大,进而促进水泥水化过程[26,27]. XRD 结果显示添加 5% 水泥时 $PbZnSiO_4$、$Cd_2(SiO_4)$ 峰值强度比添加 8% 水泥时要高,也说明相同低温条件下,水灰比较大时水化速度较快,即添加 5% 水泥比添加 8% 水泥时的水化速度快. 上述 3 点可能是添加 8% 水泥时 Pb、Zn 浸出液浓度比添加 5% 时高的部分原因.

4 结论

(1)经过固化修复,Cd、Zn 的浸出浓度由原来的 0.10 ~ 1.63 $mg\cdot L^{-1}$、1.19 ~ 13.70 $mg\cdot L^{-1}$ 降低至 0.001 ~ 0.000 9 $mg\cdot L^{-1}$、0.02 ~ 0.33 $mg\cdot L^{-1}$,已符合地表水Ⅴ类水标准的规定,两种重金属的固化效率高达 100% 和 92%. 而部分点位 Pb 的浸出浓度超出地表水Ⅴ类水标准的规定,需要二次修复.

(2)重金属形态分析结果表明,实验地污染土样中 Cd、Zn 以酸可提取态为主,Pb 以可氧化态与可还原态为主,经原地原位修复后,Cd、Zn 的酸可提取态大幅降低,残渣态大幅提高,而 Pb 的酸可提取态变化无明显规律,少量可还原态 Pb 向可氧化态、残渣态转化.

(3)XRD 分析表明，Cd^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+} 离子可以参与水泥水化反应，生成相应的硅酸盐矿物、氢氧化物沉淀，进而对其起到固化作用.

(4)水泥水化产物对不同重金属离子的固化稳定化作用效果不同，对 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{2+} 离子吸附固化由易到难为：$Cd^{2+} > Zn^{2+} > Pb^{2+}$.

致谢：对北京中岩大地科技股份有限公司、上海立昌环境工程股份有限公司在施工、采样、分析时提供的帮助一并致谢.

参考文献：

[1] 廖晓勇，崇忠义，阎秀兰，等. 城市工业污染场地：中国环境修复领域的新课题[J]. 环境科学，2011，**32**(3)：784-794.
Liao X Y，Chong Z Y，Yan X L，*et al*. Urban industrial contaminated sites：a new issue in the field of environmental remediation in China[J]. Environmental Science，2011，**32**(3)：784-794.

[2] Bozkurt S，Moreno L，Neretnieks I. Long-term processes in waste deposits[J]. Science of the Total Environment，2000，**250**(1-3)：101-121.

[3] 郭观林，周启星，李秀颖. 重金属污染土壤原位化学固定修复研究进展[J]. 应用生态学报，2005，**16**(10)：1990-1996.
Guo G L，Zhou Q X，Li X Y. Advances in research on in situ chemo-immobilization of heavy metals in contaminated soils[J]. Chinese Journal of Applied Ecology，2005，**16**(10)：1990-1996.

[4] Geebelen W，Sappin-Didier V，Ruttens A，*et al*. Evaluation of cyclonic ash，commercial Na-silicates，lime and phosphoric acid for metal immobilisation purposes in contaminated soils in Flanders (Belgium)[J]. Environmental Pollution，2006，**144**(1)：32-39.

[5] U.S. Environmental Protection Agency. Superfund remedy report (13th ed.)[R]. Washington DC：U.S. EPA，2010. 6-9.

[6] U.S. Environmental Protection Agency. Superfund remedy report (14th ed.)[R]. Washington DC：U.S. EPA，2013. 7-12.

[7] U.S. Environmental Protection Agency. Technology performance review：selecting and using solidification/stabilization treatment for site remediation[R]. Washington DC：U.S. EPA，2009. 1-2.

[8] Gineys N，Aouad G，Damidot D. Managing trace elements in portland cement-Part I：interactions between cement paste and heavy metals added during mixing as soluble salts[J]. Cement and Concrete Composites，2010，**32**(8)：563-570.

[9] Razzell W E. Chemical fixation，solidification of hazardous waste[J]. Waste Management & Research，1990，**8**(1)：105-111.

[10] 陈蕾，刘松玉，杜延军，等. 水泥固化重金属铅污染土的强度特性研究[J]. 岩土工程学报，2010，**32**(12)：1898-1903.
Chen L，Liu S Y，Du Y J，*et al*. Unconfined compressive strength properties of cement solidified/stabilized lead-contaminated soils[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering，2010，**32**(12)：1898-1903.

[11] 关亮，郭观林，汪群慧，等. 不同胶结材料对重金属污染土壤的固化效果[J]. 环境科学研究，2010，**23**(1)：106-111.
Guan L，Guo G L，Wang Q H，*et al*. Immobilization of heavy metal contaminated soil by different cementation materials[J]. Research of Environmental Sciences，2010，**23**(1)：106-111.

[12] Álvarez E A，Mochón M C，Sánchez J C J，*et al*. Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants[J]. Chemosphere，2002，**47**(7)：765-775.

[13] 蒋宁俊，杜延军，刘松玉，等. 酸雨入渗对水泥固化铅污染土淋滤特性的影响研究[J]. 岩土工程学报，2013，**35**(4)：739-744.
Jiang N J，Du Y J，Liu S Y，*et al*. Leaching behaviors of cement-based solidification/stabilization treated lead contaminated soils under effects of acid rain[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering，2013，**35**(4)：739-744.

[14] 查甫生，刘晶晶，许龙，等. 水泥固化重金属污染土干湿循环特性试验研究[J]. 岩土工程学报，2013，**35**(7)：1246-1252.
Zha F S，Liu J J，Xu L，*et al*. Cyclic wetting and drying tests on heavy metal contaminated soils solidified/stabilized by cement[J]. Chinese Journal of Geotechnical Engineering，2013，**35**(7)：1246-1252.

[15] Zhang J L，Liu J G，Li C，*et al*. Comparison of the fixation effects of heavy metals by cement rotary kiln co-processing and cement based solidification/stabilization[J]. Journal of Hazardous Materials，2009，**165**(1-3)：1179-1185.

[16] Gougar M L D，Scheetz B E，Roy D M. Ettringite and C-S-H portland cement phases for waste ion immobilization：a review[J]. Waste Management，1996，**16**(4)：295-303.

[17] Pomiès M P，Lequeux N，Boch P. Speciation of cadmium in cement：part I. Cd^{2+} uptake by C-S-H[J]. Cement and Concrete Research，2001，**31**(4)：563-569.

[18] Stumm A，Garbev K，Beuchle G，*et al*. Incorporation of zinc into calcium silicate hydrates，Part I：formation of C-S-H(I) with C/S = 2/3 and its isochemical counterpart gyrolite[J]. Cement and Concrete Research，2005，**35**(9)：1665-1675.

[19] Hills C D，Sollars C J，Perry R. Ordinary portland cement based solidification of toxic wastes：the role of OPC reviewed[J]. Cement and Concrete Research，1993，**23**(1)：196-212.

[20] Chen Q Y，Hills C D，Tyrer M，*et al*. Characterisation of products of tricalcium silicate hydration in the presence of heavy metals[J]. Journal of Hazardous Materials，2007，**147**(3)：817-825.

[21] van der Sloot H A. Characterization of the leaching behaviour of concrete mortars and of cement-stabilized wastes with different waste loading for long term environmental assessment[J]. Waste Management，2002，**22**(2)：181-186.

[22] 杨昱，杨玉飞，黄启飞，等. 废物水泥窑共处置产品中重金属释放 pH 静态试验研究[J]. 环境科学研究，2008，**21**(6)：52-56. Yang Y，Yang Y F，Huang Q F，*et al*. pH-dependence test study on the release of heavy metals in cement product from co-processing waste in cement kiln[J]. Research of Environmental Sciences，2008，**21**(6)：52-56.

[23] Achternbosch M，Bräutigam K R，Hartlieb N，*et al*. Heavy metals in cement and concrete resulting from the co-incineration of wastes in cement kilns with regard to the legitimacy of waste utilisation[R]. Karlsruhe：Forschungszentrum Karlsruhe，2003. 87-98.

[24] Yousuf M，Mollah A，Vempati R K，*et al*. The interfacial chemistry of solidification/stabilization of metals in cement and

pozzolanic material systems[J]. Waste Management, 1995, **15**(2): 137-148.

[25] 董继红, 李占印. 水泥水化放热行为的温度效应[J]. 建筑材料学报, 2010, **13**(5): 675-677.
Dong J H, Li Z Y. Effect of temperature on heat release behavior of hydration of cement[J]. Journal of Building Materials, 2010, **13**(5): 675-677.

[26] 段运, 王起才, 张戎令, 等. 低温(3℃)下高强混凝土强度增长及其水化程度研究[J]. 硅酸盐通报, 2016, **35**(1): 12-18.
Duan Y, Wang Q C, Zhang R L, *et al*. Strength growth of high strength concrete and its degree of hydration under low temperature (3℃)[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2016, **35**(1): 12-18.

[27] 王培铭, 徐玲琳, 张国防. 0~20℃养护下硅酸盐水泥水化时钙矾石的生成及转变[J]. 硅酸盐学报, 2012, **40**(5): 17-21.
Wang P M, Xu L L, Zhang G F. Formation and conversion of ettringite during hydration of portland cement from 0 to 20℃[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2012, **40**(5): 17-21.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 38 No. 9

Sep. 15, 2017

CONTENTS

Emission Characteristics of Vehicles from National Roads and Provincial Roads in China ····· WANG Ren-jie, WANG Kun, ZHANG Fan, *et al.* (3553)

Impact of Gusty Northwesterly Winds on Biological Particles in Winter in Beijing ····· YAN Wei-zhuo, WANG Bu-ying, Oscar Fajardo Montana, *et al.* (3561)

Characteristics of Particulate Matter and Carbonaceous Species in Ambient Air at Different Air Quality Levels ····· FANG Xiao-zhen, WU Lin, ZHANG Jing, *et al.* (3569)

Distribution and Health Risk Assessment of Heavy Metals in Atmospheric Particulate Matter and Dust ····· WANG Yong-xiao, CAO Hong-ying, DENG Ya-jia, *et al.* (3575)

Observational Study of Air Pollution Complex in Nanjing in June 2014 ····· HAO Jian-qi, GE Bao-zhu, WANG Zi-fa, *et al.* (3585)

Distribution Characteristics of Air Pollutants and Aerosol Chemical Components Under Different Weather Conditions in Jiaxing ····· WANG Hong-lei, SHEN Li-juan, TANG Qian, *et al.* (3594)

Observations of Reactive Nitrogen and Sulfur Compounds During Haze Episodes Using a Denuder-based System ····· TIAN Shi-li, LIU Xue-jun, PAN Yue-peng, *et al.* (3605)

Analysis of Anthropogenic Reactive Nitrogen Emissions and Its Features on a Prefecture-level City in Fujian Province ····· ZHANG Qian-hu, GAO Bing, HUANG Wei, *et al.* (3610)

Levels, Sources, and Health Risk Assessments of Heavy Metals in Indoor Dust in a College in the Pearl River Delta ····· CAI Yun-mei, HUANG Han-shu, REN Lu-lu, *et al.* (3620)

Influence of Noble Metal and Promoter Capacity in CDPF on Particulate Matter Emissions of Diesel Bus ····· TAN Pi-qiang, ZHONG Yi-mei, ZHENG Yuan-fei, *et al.* (3628)

Spatial Distribution, Source and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Coastal Sediments of Northern Dongying City ····· LIU Qun-qun, MENG Fan-ping, WANG Fei-fei, *et al.* (3635)

Remote Sensing of Chlorophyll-a Concentrations in Lake Hongze Using Long Time Series MERIS Observations ····· LIU Ge, LI Yun-mei, LÜ Heng, *et al.* (3645)

Analysis of Spatial Variability of Water Quality and Pollution Sources in Lihe River Watershed, Taihu Lake Basin ····· LIAN Hui-shu, LIU Hong-bin, LI Xu-dong, *et al.* (3657)

Distribution of Different Phosphorus Species in Water and Sediments from Gaocun to Lijin Reaches of the Yellow River ····· ZHAO Tun, JIA Yan-xiang, JIANG Bing-qi, *et al.* (3666)

Characterization of Phosphorus Fractions in the Soil of Water-Level-Fluctuation Zone and Unflooded Bankside in Pengxi River, Three Gorges Reservoir ····· HUANG Jun-jie, WANG Chao, FANG Bo, *et al.* (3673)

Distribution of *n*-alkanes from Lake Wanghu Sediments in Relation to Environmental Changes ····· SHEN Bei-bei, WU Jing-lu, ZENG Hai-ao, *et al.* (3682)

Hydrological Performance Assessment of Permeable Parking Lots in High Water Areas ····· JIN Jian-rong, LI Tian, WANG Sheng-si, *et al.* (3689)

Analysis of the Characteristics of Groundwater Quality in a Typical Vegetable Field, Northern China ····· YU Jing, YU Min-da, LAN Yan, *et al.* (3696)

Composition, Evolution, and Complexation of Dissolved Organic Matter with Heavy Metals in Landfills ····· XIAO Xiao, HE Xiao-song, XI Bei-dou, *et al.* (3705)

Correlations Between Substrate Structure and Microbial Community in Subsurface Flow Constructed Wetlands ····· LI Zhen-ling, DING Yan-li, BAI Shao-yuan, *et al.* (3713)

Impact of Talc Ore Mining on Periphyton Community Structure and Water Environment ····· ZANG Xiao-miao, ZHANG Yuan, LIN Jia-ning, *et al.* (3721)

Physiological Characteristics and Nitrogen and Phosphorus Uptake of *Myriophyllum aquaticum* Under High Ammonium Conditions ····· LIU Shao-bo, RAN Bin, ZENG Guan-jun, *et al.* (3731)

Removal of Algal Organic Matter and Control of Disinfection By-products by Powder Activated Carbon ····· MIAO Yu, ZHAI Hong-yan, YU Shan-shan, *et al.* (3738)

Preparation and Pb^{2+} Electrosorption Characteristics of Graphene Hydrogels Electrode ····· WANG Yao, JI Qing-hua, LI Yong-feng, *et al.* (3747)

Influence of Current Densities on Mineralization of Indole by BDD Electrode ····· ZHANG Jia-wei, WANG Ting, ZHENG Tong, *et al.* (3755)

Mechanism of Photochemical Degradation of MC-LR by Pyrite ····· ZHOU Wei, FANG Yan-fen, ZHANG Yu, *et al.* (3762)

Enhanced Treatment of Printing and Dyeing Wastewater Using H_2O_2-Biochemical Method ····· YUE Xiu, TANG Jia-li, YU Guang-ping, *et al.* (3769)

Effects of Influent C/N Ratios on Denitrifying Phosphorus Removal Performance Based on ABR-MBR Combined Process ····· WU Peng, CHENG Chao-yang, SHEN Yao-liang, *et al.* (3781)

Start-up of a High Performance Nitrosation Reactor Through Continuous Growth of Aerobic Granular Sludge ····· GAO Jun-jun, QIAN Fei-yue, WANG Jian-fang, *et al.* (3787)

Activated Sludge Mineralization and Solutions in the Process of Zero-Valent Iron Autotrophic Denitrification ····· ZHANG Ning-bo, LI Xiang, HUANG Yong, *et al.* (3793)

Analysis of Respirogram Characteristics of Filamentous Bulking Caused by Low Dissolved Oxygen ····· MA Zhi-bo, LI Zhi-hua, YANG Cheng-jian, *et al.* (3801)

Aerobic Degradation and Microbial Community Succession of Coking Wastewater with Municipal Sludge ····· LIU Guo-xin, WU Hai-zhen, SUN Sheng-li, *et al.* (3807)

Rapid Culture, Microbial Community Structure, and Diversity of High-Efficiency Denitrifying Bacteria ····· MENG Ting, YANG Hong (3816)

Abundance of Cell-associated and Cell-free Antibiotic Resistance Genes in Two Wastewater Treatment Systems ····· ZHANG Yan, CHEN Lü-jun, XIE Hui, *et al.* (3823)

Effect of Biochar on CH_4 and N_2O Emissions from Lou Soil ····· ZHOU Feng, XU Chen-yang, WANG Yue-ling, *et al.* (3831)

Spatial Variability of C-to-N Ratio of Farmland Soil in Jiangxi Province ····· JIANG Ye-feng, GUO Xi, SUN Kai, *et al.* (3840)

Influence of Calcium Carbonate and Biochar Addition on Soil Nitrogen Retention in Acidified Vegetable Soil ····· YU Ying-liang, YANG Lin-zhang, Alfred Oduor Odindo, *et al.* (3451)

Comparison of Soil Hydraulic Characteristics Under the Conditions of Long-term Land Preparation and Natural Slope in Longtan Catchment of the Loess Hilly Region ····· FENG Tian-jiao, WEI Wei, CHEN Li-ding, *et al.* (3860)

Effects of Organic Carbon Content on the Residue and Migration of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil Profiles ····· FEI Jia-jia, ZHANG Zhi-huan, WAN Tian-tian, *et al.* (3871)

Major Factors Influencing the Cd Content and Seasonal Dynamics in Different Land Cover Soils in a Typical Acid Rain Region ····· LIU Xiao-li, ZENG Zhao-xia, TIE Bai-qing, *et al.* (3882)

Application Potential and Assessment of Metallurgical Contaminated Soil After Remediation in Tongguan of Shaanxi ····· WANG Jiao, XIAO Ran, LI Rong-hua, *et al.* (3888)

Effects and Mechanisms of In-situ Cement Solidification/Stabilization on a Pb-, Zn-, and Cd-Contaminated Site at Baiyin, China ····· LÜ Hao-yang, FEI Yang, WANG Ai-qin, *et al.* (3897)

Concentrations and Health Risk Assessment of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Soils and Vegetables influenced by Facility Cultivation ····· JIN Xiao-pei, JIA Jin-pu, BI Chun-juan, *et al.* (3907)

Effects of Arbuscular Mycorrhizal Fungi on the Growth and Uptake of La and Pb by Maize Grown in La and Pb-Contaminated Soil ····· CHANG Qing, GUO Wei, PAN Liang, *et al.* (3915)

Effects of Straw Incorporation on Cadmium Accumulation and Subcellular Distribution in Rice ····· DUAN Gui-lan, WANG Fang, CEN Kuang, *et al.* (3927)

Redox Transformation of Arsenic and Antimony in Soils Mediated by *Pantoea* sp. IMH ····· ZHANG Lin, LU Jin-suo (3937)

Adsorption Characteristics of Biochar on Heavy Metals (Pb and Zn) in Soil ····· WANG Hong, XIA Wen, LU Ping, *et al.* (3944)

Characteristics of *Enteromorpha prolifera* Biochars and Their Adsorption Performance and Mechanisms for Cr(Ⅵ) ····· CHEN You-yuan, HUI Hong-xia, LU Shuang, *et al.* (3953)

External Phosphorus Adsorption and Immobility with the Addition of Ignited Water Purification Sludge ····· YU Sheng-nan, LI Yong, LI Da-peng, *et al.* (3962)

Preparation of Adsorption Ceramsite Derived from Sludge Biochar ····· LI Jie, PAN Lan-jia, YU Guang-wei, *et al.* (3970)

Construction of Graphitic Carbon Nitride-Bismuth Oxyiodide Layered Heterostructures and Their Photocatalytic Antibacterial Performance ····· HUANG Jian-hui, LIN Wen-ting, XIE Li-yan, *et al.* (3979)