ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第39卷 第10期

Vol.39 No.10

2018

中国科学院生态环境研究中心 主办

科学出版社 出版

双奖期刊

环境科学
(HUANJING KEXUE) ENVIRONMENTAL SCIENCE
第 39 卷 第 10 期
2018 年 10 月 15 日

目 次

我国典型城市环境大气挥发性有机物特征比值 …… 王鸣, 陈文泰, 陆思华, 邵敏(4393)
2015 年北京大气 VOCs 时空分布及反应活性特征 …… 张博韬, 安欣欣, 王琴, 闫贺, 刘保献, 张大伟(4400)
北京市建筑类涂料 VOCs 排放清单编制技术方法及应用 …… 邓子钰, 高美平, 王庆玮, 聂磊(4408)
基于实测的建筑类涂料挥发性有机物(VOCs)含量水平及组分特征 …… 高美平, 邓子钰, 聂磊, 邵霞, 安小栓(4414)
2014～2016 年京津冀沿山城市空气质量首要污染物特征分析 …… 王晓彦, 王帅, 朱莉莉, 许荣, 李健军(4422)
北京市大气环境 $PM_{2.5}$ 和 PM_1 及其碳质组分季节变化特征及来源分析 …… 樊啸辰, 郎建垒, 程水源, 王晓琦, 吕喆(4430)
南京春季北郊地区大气 $PM_{2.5}$ 中主要化学组分及碳同位素特征 …… 周一鸣, 韩珣, 王瑾瑾, 陈善莉, 沈潇雨, 章炎麟, 朱彬, 郭照冰(4439)
热脱附法快速分析大气细颗粒物中非极性有机物 …… 马英歌, 吴霞, 彭梦梦, 冯加良, 郁建珍, 乔利平, 周敏, 朱书慧, 李莉(4446)
杭州市空气细颗粒物浓度与哮喘就诊人次的关系 …… 王安旭, 陈曦, 宋从波, 应颂敏, 李倩, 吴琳, 毛洪钧(4457)
基于远程通讯技术的混动公交车 SCR 系统运行及 NO_x 排放特征 …… 杨强, 胡磬遥,黄成, 陈昀, 刘佳栋, 李莉, 熊忠亮, 唐伟(4463)
基于环境风险排序的流域优先污染物筛选 …… 李奇锋, 吕永龙, 王佩, 张悦清(4472)
重庆远郊丰都雪玉洞流域大气无机氮湿沉降变化特征与来源分析 …… 段世辉, 蒋勇军, 张远瞩, 胡刘婵, 曾泽, 吕现福(4479)
黑龙江凉水国家级自然保护区大气氮沉降特征 …… 宋蕾, 田鹏, 张金波, 金光泽(4490)
脱甲河水系 N_2O 关键产生过程及氮素来源探讨 …… 赵强, 吕成文, 秦晓波, 吴红宝, 万运帆, 廖育林, 鲁艳红, 李健陵(4497)
生物炭添加对曝气人工湿地脱氮及氧化亚氮释放的影响 …… 王宁, 黄磊, 罗星, 梁岩, 王燕, 陈玉成(4505)
黑麦草对水体中镉-壬基酚复合污染的生理响应及修复 …… 史广宇, 李中义, 张路, 程媛媛, 陈宏伟, 施维林(4512)
城市黑臭水体的吸收特性分析 …… 丁潇蕾, 李云梅, 吕恒, 朱利, 温爽, 雷少华(4519)
岷江上游水体中 DOM 光谱特征的季节变化 …… 范诗雨,秦纪洪,刘堰杨,孙辉(4530)
防渗型生物滞留中试系统降雨径流水质与三维荧光特征 …… 林修咏, 王书敏, 李强, 谢云成(4539)
基于 $\delta^{15}N$ 和 $\delta^{18}O$ 的农业区地下河硝酸盐污染来源 …… 盛婷, 杨平恒, 谢国文, 洪爱花, 曹聪, 谢世友, 时伟宇(4547)
垃圾填埋场地下水溶解性有机物光谱特征 …… 彭莉, 虞敏达, 何小松, 刘思佳, 张鹏(4556)
锆负载颗粒沸石改良底泥对水中磷酸盐的吸附行为 …… 梁舒静, 林建伟, 詹艳慧, 汪振华, 李雅灵, 何思琪, 陈海洋, 唐凤霞, 李志强(4565)
基于紫外光谱分析的腐殖质混凝控制 …… 张北辰, 张晓蕾, 秦兰兰, 黄海鸥(4576)
AAO 工艺联合臭氧削减污水中微量有机污染物及遗传毒性 …… 李默, 汪震哲, 陈志强, 温沁雪(4584)
抗生素抗性基因在两级废水处理系统中的分布和去除 …… 李奥林, 陈吕军, 张衍, 代天娇, 田金平, 刘锐, 温东辉(4593)
磁性壳聚糖凝胶球固定厌氧铁氨氧化菌对废水氨氮去除的影响 …… 刘志文, 陈琛, 彭晓春, 谢武明, 黄镇扬, 韩庆吉(4601)
海藻糖强化厌氧氨氧化耦合反硝化工艺处理高盐废水的脱氮除碳效能 …… 杨振琳, 于德爽, 李津, 王晓霞, 冯莉(4612)
低温下 A^2/O-BAF 反硝化除磷脱氮特性 …… 黄剑明, 赵智超, 郑隆举, 邵兆伟, 安芳娇, 陈永志(4621)
O_3-BAC 深度处理石化废水厂尾水的特性及菌群结构分析 … 张超, 单明皓, 许丹宁, 古明哲, 代蓓蓓, 纪轩, 孙井梅(4628)
基于 MBR 不同种泥短程硝化启动的微生物群落结构分析 …… 吴鹏, 陈亚, 张婷, 沈耀良, 徐乐中(4636)
3 种不同工艺切换下活性污泥菌群结构及代谢产物对污泥沉降性能的影响 …… 温丹丹, 袁林江, 陈希, 王洋, 申童童, 刘小博(4644)
硫酸盐还原菌活性污泥胞外聚合物对环丙沙星的吸附机制 …… 张会群, 贾妍艳, 方荷婷, 阴琳婉, 吕慧(4653)
包埋活性污泥反硝化性能的快速提高及群落分析 …… 杨宏, 徐富, 孟琛, 苏姗, 袁星(4661)
中国粮食主产区耕地土壤重金属时空变化与污染源分析 …… 尚二萍, 许尔琪, 张红旗, 黄彩红(4670)
典型区土壤重金属空间插值方法与污染评价 …… 马宏宏, 余涛, 杨忠芳, 侯青叶, 曾庆良, 王锐(4684)
秸秆与化肥减量配施对菜地土壤温室气体排放的影响 …… 黄容, 高明, 黎嘉成, 徐国鑫, 吕盛, 罗梅(4694)
不同肥料施用对设施菠菜地 NH_3 挥发和 N_2O 排放的影响 …… 山楠, 韩圣慧, 刘继培, 陈清, 袁玉玲, 王立刚, 李虎(4705)
施肥类型和水热变化对农田土壤氮素矿化及可溶性有机氮动态变化的影响 …… 田飞飞, 纪鸿飞, 王乐云, 郑西来, 辛佳, 能惠(4717)
长期不同施肥量对全程氨氧化细菌丰度的影响 …… 王梅, 王智慧, 石孝均, 蒋先军(4727)
典型绿洲不同土壤类型有机碳含量及其稳定碳同位素分布特征 …… 陈新, 贡璐, 李杨梅, 安申群, 赵晶晶(4735)
凹凸棒石及其改性材料对土壤镉生物有效性的影响与机制 …… 陈展祥, 陈传胜, 陈卫平, 焦文涛(4744)
天然有机物活化过硫酸盐降解土壤有机污染物效果 …… 刘琼枝, 廖晓勇, 李尤, 龚雪刚, 曹红英, 罗俊鹏(4752)
水分管理和外源硒对水稻吸收累积铅的影响 …… 万亚男, 刘哲, Aboubacar Younoussa Camara, 余垚, 王琪, 李花粉(4759)
窖水中微生物降解污染物的关键细菌 …… 杨浩, 杨晓妮, 张国珍, 王宝山, 张翔, 李健(4766)
砷氧化菌对胡敏酸络合As(Ⅲ)的氧化作用 …… 李泽姣, 崔岩山, 尹乃毅, 蔡晓琳, 都慧丽, 王鹏飞(4778)
海域高温油田 1 株耐高温耐盐硫酸盐还原菌的筛选与生理特性及活性抑制 …… 杨春璐, 苑美玉, 史荣久, 闫鹏举, 赵峰, 韩斯琴, 张颖(4783)
1 株耐盐异养硝化-好氧反硝化菌 *Zobellella* sp. B307 的分离及脱氮特性 …… 白洁, 陈琳, 黄潇, 胡春辉, 赵阳国, 李岿然(4793)
1 株镰刀菌属 KY123915 的分离及其对 17β-雌二醇的降解特性 …… 吴蔓莉, 祝长成, 祁燕云, 时艺馨, 徐会宁, 杨瑾如(4802)
氟喹诺酮对垂直流人工湿地性能及微生物群落的影响 …… 李新慧, 郑权, 李静, 王晓慧, 海热提(4809)
林可霉素菌渣堆肥微生物群落多样性分析 …… 任省涛, 郭夏丽, 芦阿虔, 张倩倩, 郭笑盈, 王岩,王连忠, 张宝宝(4817)
DEP 对蚯蚓抗氧化酶系的影响及 DNA 损伤 …… 平令文, 李现旭, 张翠, 宋佩佩, 王金花, 朱鲁生, 王军(4825)
生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布 …… 李建陶, 曾鸣(4834)
《环境科学》征订启事(4429) 《环境科学》征稿简则(4471) 信息(4529, 4777, 4816)

生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布

李建陶, 曾鸣*
(中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083)

摘要: 生活垃圾焚烧飞灰的矿物学特性是飞灰中重金属赋存环境的直观反映, 与重金属在处置环境中的释放和迁移行为密切相关. 为掌握重金属在生活垃圾焚烧飞灰中的分布规律, 结合 X 射线衍射、扫描电镜等常规矿物学研究工具及矿物解离分析系统对飞灰的矿物学宏观属性和微观属性进行全面测试. 结果表明, 飞灰是由矿物相和非矿物相组成, 两者之间紧密连生, 主要矿物相包括氯盐和方解石、氢氧钙石等多种含钙矿物. 重金属元素在飞灰中主要以 3 种形式存在: 均匀分布在无定形的非矿物组分中, 以同晶置换赋存在方解石等矿物中以及吸附在特殊矿物如石英、赤铁矿等表面. 难挥发性重金属 Cu 和 Cr 绝大部分分布在非矿物相中; 半挥发性重金属 Zn 和 Cd 各有 43.92% 和 60.61% 的含量分布在矿物相中, 其中, 方解石对 Cd、赤铁矿对 Cr 及硅酸盐对 Zn 存在较强的富集作用.

关键词: 生活垃圾焚烧飞灰; 矿物; 重金属; 矿物解离分析; 分布
中图分类号: X705 **文献标识码**: A **文章编号**: 0250-3301(2018)10-4834-07 **DOI**: 10.13227/j.hjkx.201803092

Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash

LI Jian-tao, ZENG Ming*
(School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China)

Abstract: Fly ash from municipal solid waste incineration (MSWI) plants can be categorized as a highly toxic mineral material due to the potential for leaching heavy metals. The mineralogical properties of MSWI fly ash visually reflect the heavy metals distribution in the ash, and are closely related to the release and migration behaviors of heavy metals in fly ash disposal or utilization scenarios. In order to understand the distribution of heavy metals in MSWI fly ash and provide support for heavy metals control technology, comprehensive tests on the macroscopic and microscopic mineralogical characteristics of the fly ash were conducted using X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscope, a mineral liberation analysis system, and other methods. The results showed that MSWI fly ash was a heterogeneous material of closely combined mineral and non-mineral phases. The main mineral phases identified by XRD included chlorides and calcium-bearing minerals, mainly calcite and portlandite. The element distribution analysis, conducted with a mineral liberation analyzer, revealed that heavy metals of MSWI fly ash were mainly present in three forms: uniform distribution in the non-mineral amorphous phase, isomorphism in calcite and other minerals, and adsorption on the surfaces of quartz and hematite. Most content of Cu and Cr were distributed in the non-mineral phase due to their lower volatility, while most of semi-volatile heavy metals (43.92% of Zn and 60.61% of Cd) were present in mineral phases. In particular, Cd, Cr and Zn were mainly present in calcite, hematite and silicates respectively.

Key words: MSWI fly ash; minerals; heavy metals; mineral liberation analysis; distribution

生活垃圾焚烧飞灰("飞灰")在我国属于危险废弃物, Cu、Cd、Cr 及 Zn 等重金属的浸出毒性引起了人们的广泛关注[1~3]. 飞灰中的重金属毒性不仅仅与元素的浸出浓度有关, 更与元素的赋存状态密切相关[4]. 飞灰矿物学特征是重金属赋存环境的直接反映, 准确获取飞灰及处理产物的形貌特征、矿物组成及结合形式、重金属分布状态等矿物学信息是掌握飞灰中重金属释放迁移行为的重要方式.

目前, 关于飞灰矿物学研究的报道已有很多. 文献[4~8]通过 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)发现飞灰中主要矿物成分包括 NaCl、KCl、$CaSO_4$、$CaCO_3$、$Ca(OH)_2$、SiO_2 等. 文献[9,10]通过 SEM 观测到飞灰是球形颗粒、多晶聚合体、无定形物质等的凝聚体. Bogush 等[5]利用扫描电镜(scanning electron microscope, SEM)-能谱仪(energy dispersive spectrometer, EDS)对不同形貌颗粒进行了成分半定量分析, 发现不同形貌的颗粒对不同种类重金属的富集程度存在很大差异, 并且吸附在颗粒表面的重金属元素存在向颗粒结构内部迁移的行为. 文献[11,12]通过 MINTEQA 地球化学软件对飞灰中可能的重金属控制矿物相进行了热力学模拟, 发现重金属的浸出行为是矿物控制相发生溶解/沉淀转变的结果. 类似的研究还有很多, 但上述研究结论多集中在宏量矿物层面, 难以提供与重金属等微量元素浸出相关的直接证据, 探究飞灰体

收稿日期: 2018-03-14; **修订日期**: 2018-04-13
作者简介: 李建陶(1993~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为固体废弃物处理处置, E-mail: li_jiantao_1993@163.com
* 通信作者, E-mail: marczeng@yeah.net

系微量矿物及重金属富集矿物的详细研究亟待进行.

矿物解离分析系统(mineral liberation analyzer, MLA)是一款基于 SEM 的自动化矿物参数分析系统，主要利用矿物背散射电子(back-scattered electrons, BSE)图像灰度值及 X 射线特征谱线特征对样品矿物参数进行自动定量分析. 该程序能够对样品进行全区域扫描并自动统计分析，最大限度保证测试数据的全面性和准确性. MLA 可提供样品图形信息、结构组成、颗粒学参数、矿物相参数及赋存环境、元素分配以及矿物或元素品位与回收率等信息，已在地质、矿产和冶金行业获得了广泛认可[13~19]. 其中，利用 MLA 技术量化和跟踪微米尺度矿物演变，分析次生矿物晶相和非晶相发育情况等的相关研究[20~23]对阐述飞灰重金属富集矿物组成、结构及地球化学演变具有重要借鉴意义.

本文结合常规矿物学研究工具及先进的 MLA 分析系统，对飞灰颗粒进行矿物种类辨认、矿物含量定量分析以及重金属元素在矿物中的含量和分布状态研究，通过阐明飞灰矿物学的宏观和微观属性，以期为飞灰的稳定化处理及重金属环境风险管控提供理论依据.

1　材料与方法

1.1　取样及制样

实验飞灰样品来自江苏地区某城市生活垃圾焚烧厂，该厂为炉排炉工艺，采用典型的“半干式高速旋转雾化脱酸系统(SDA) + 活性炭喷射 + 半干法 $Ca(OH)_2$ + 袋式除尘器 + 选择性催化还原法(SCR)脱氮”的烟气净化工艺. 通过系统采样法在洗涤塔及布袋除尘器环节进行取样，飞灰样品采用四分法混匀后于 105℃下烘干至恒重，密封保存.

将样品分为 4 份，按相关测试要求研磨至规定细度. 分别用作化学元素组成测试、晶体矿物组成测试及微观形貌测试；最后 1 份镶嵌在环氧树脂，抛光、涂炭处理后准备 MLA 测试.

1.2　测试方法

1.2.1　宏观矿物学属性

采用 X 射线荧光光谱(XRF, Thermo Fisher ARL PERFORM'X, 美国)分析化学元素组成；采用 X 射线衍射光谱(XRD, X' Pert Pro PANalytical, 荷兰)分析矿物组成；采用场发射扫描电子显微镜(SEM, ZEISS MERLIN VP Compact, 德国)分析微观形貌.

1.2.2　微观矿物学属性

采用矿物解离分析仪(MLA 650, 美国)自动定量飞灰解离颗粒的矿物学参数.

1.3　MLA 测试系统

MLA 硬件系统配置 FEI Quanta 多用途扫描电镜和双探头、高能量 X 射线能谱仪，软件系统配置 MLA 配套自动数据采集软件(3.1.4 版). MLA 测试主要包括图像分析、矿物识别、数据处理等几个步骤.

BSE 图像分析又分为颗粒解聚和图像分割两部分[24]. MLA 颗粒解聚系统可根据 BSE 图像颗粒形状参数预判颗粒解离情况，未完全解离的颗粒进入解聚环节，通过调整阴影/边界识别、线性特征及侵蚀/扩张操作在分割准则中所占权重，精确划分颗粒边界[25]. BSE 图像分割依据每种矿物确定的灰度值范围进行颗粒识别和裂缝、色差及空洞等造成的伪影修正，准确勾勒出每种矿物的轮廓.

MLA 矿物识别主要基于 X 射线特征光谱进行分析，包括 X 射线单点分析、X 射线区域分析以及 X 射线分布这 3 种技术[26]. 该技术可对质量分数高于 1% 的元素进行定量分析，当没有重叠峰时，通过强烈激发特征 X 射线，能谱仪可对质量分数 0.1% 水平的元素进行定量. 针对不同测试样品和测试要求，可选择的测试模式包括标准 BSE 解离分析(standard BSE liberation analysis, BSE)、扩展 BSE 解离分析(extended BSE liberation analysis, XBSE)、颗粒 X 射线分布(particle X-ray mapping, PXMAP)、X 射线工艺矿物学分析(X-ray modal analysis, XMOD)以及稀有物相搜寻模式(rare phase search, RPS)等[24].

2　结果与分析

2.1　化学及矿物组成

表 1 是飞灰样品的元素组成. 飞灰主要宏量元素是 Ca、Cl、K、Na、S 及 Si. 焚烧垃圾中塑料制品、餐厨垃圾等含 Cl 组分在焚烧过程中挥发-冷凝，使得较高含量的 Cl 主要以可溶氯盐的矿物形式沉积在飞灰表面[27]. Ca 则主要来源于烟气净化环节喷入的过量石灰浆，其剩余部分以及与酸性气体的反应产物赋予了飞灰较高的碱性.

图 1 是飞灰样品的 XRD 谱图. 可以发现，飞灰宏量矿物相包括石盐($NaCl$)、钾盐(KCl)、氢氧钙石[$Ca(OH)_2$]、羟基氯化钙($CaClOH$)等，还含有少量的芒硝(Na_2SO_4)、一水软铝石[$AlO(OH)$]、

表 1 飞灰样品元素组成/%

Table 1 Elemental composition of MSWI fly ash/%

元素	Ca	Cl	K	Na	S	Si	Zn	Mg	Fe	Pb	Al	Br	Ti	Cu	P	其他
质量分数	32.73	22.57	5.18	5.08	3.16	1.72	0.91	0.75	0.90	0.68	0.45	0.43	0.22	0.11	0.13	24.98

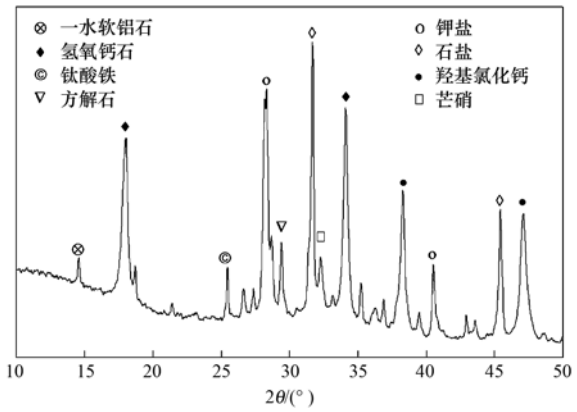


图 1 飞灰样品的 XRD 谱图

Fig. 1 XRD patterns of MSWI fly ash samples

钛酸铁(Fe_2TiO_5)等，与文献[28,29]结果类似. 然而，高含量的无定形物质会提高 XRD 图谱背景位置，遮蔽某些晶体特征峰，不能很好地反映样品组成中微量矿物[30].

为弥补 XRD 在微量矿物识别方面的不足，利用 MLA 系统 BSE 模式对飞灰22 127个颗粒的矿物组成进行统计，结果见表 2. 从中可知，飞灰矿物组成大致可分为五大类：非矿物相(14.41%)、碳酸盐类(80.20%)、氧化物类(0.26%)、硫酸盐类(2.08%)及硅酸盐类(3.05%). 其中，含钙碳酸盐矿物含量超过 80%，应是氢氧钙石和羟基氯化钙等矿物组分发生碳酸盐化反应所致.

表 2 飞灰矿物组成统计结果

Table 2 Mineral composition statistical results of MSWI fly ash particles

项目	矿物名称	重量比/%	颗粒数	项目	矿物名称	重量比/%	颗粒数
碳酸盐类	方解石($CaCO_3$)	78.54	11 147	硫酸盐类	生石膏($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	2.08	557
	白云石[$CaMg(CO_3)_2$]	1.64	351	硅酸盐类	石英(SiO_2)	1.24	698
	碳酸镁($MgCO_3$)	0.02	38		硅灰石[$Ca_3(Si_3O_9)$]	1.21	635
	小计	80.20	11 536		长石[$(Na,K)_xCa_{1-x}(Al_{2-x}Si_{2+x}O_8)$]	0.55	239
氧化物类	赤铁矿(Fe_2O_3)	0.19	358		其它	0.05	75
	氧化铝(Al_2O_3)	0.04	26		小计	3.05	1 647
	其它	0.03	60	非矿物类	非矿物	14.41	7 943
	小计	0.26	444		总计	100.00	22 127

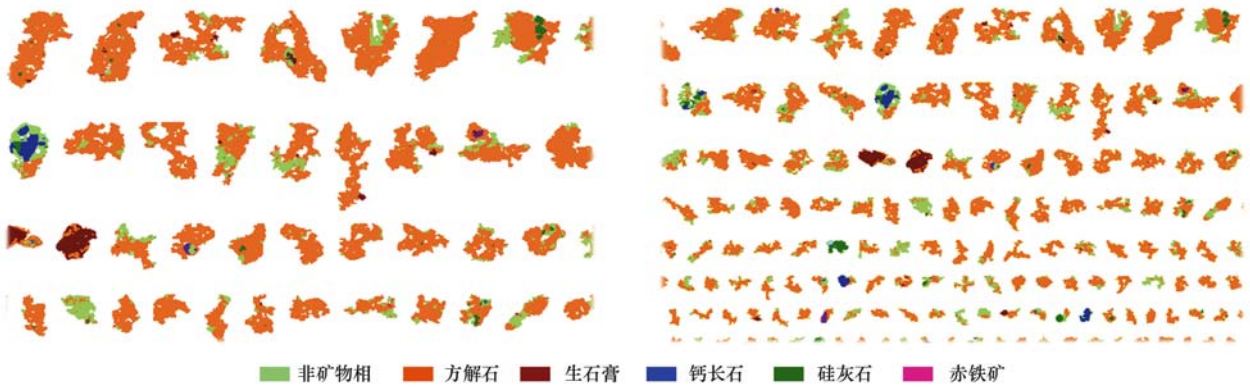


图 2 按面积排列的飞灰颗粒

Fig. 2 MSWI fly ash particles arranged by area

2.2 微观形貌

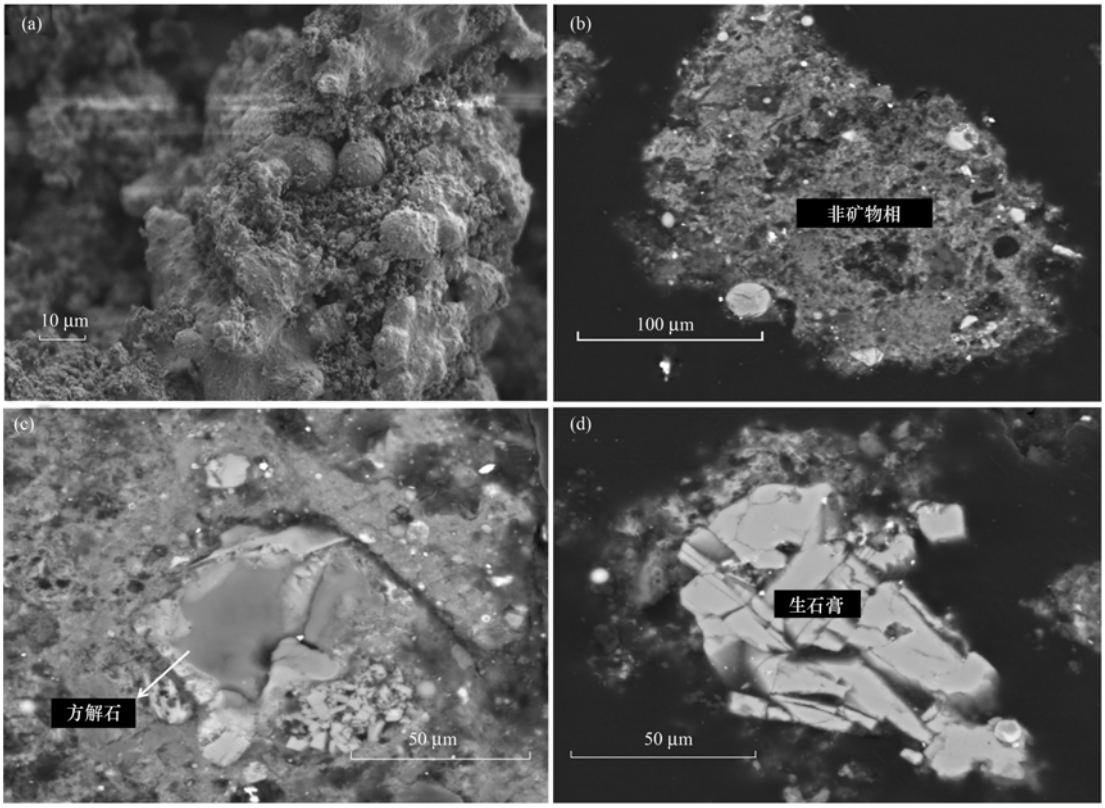
图 2 是利用 MLA 系统获取的飞灰颗粒二维扫描图像，颗粒按面积排列，矿物以不同颜色区分. 从中可知，飞灰由矿物相和非矿物相组成，可识别的矿物相主要包括方解石、生石膏、钙长石、硅灰石和赤铁矿，非矿物相与矿物相之间形成复杂的连生体. 未检测到重金属解离颗粒的存在，可能是重金属含量过低难以成矿或重金属矿物被宏量组分包

裹等造成的.

图 3(a)是未解离飞灰颗粒的微观形貌，图 3(b)~3(d)是 MLA 系统解离完全的非矿物和矿物颗粒的形貌. 由图 3(a)可知，飞灰中存在大量的无定形物质和少量球形体及絮状物，整体呈疏松排列，颗粒与非晶态基体结合在一起，较难寻找到晶体结构的矿物. 图 3(b)显示 BSE 图像视野中非矿物颗粒颜色偏暗，粒度在 150 μm 左右，结构疏松多孔，颗粒表面嵌布着不同形状和不同粒度的较亮矿物颗粒. 由图 3(c)~3(d)可以看到，结核状方解石和板状生石膏颗粒粒度在 50 μm 左右，表面光滑，推测为烟气冷凝过程生成的次生矿物.

2.3　重金属分布

利用 MLA 系统分析重金属在飞灰非矿物相和矿物相颗粒中的分布，结果见表 3. 从中可知，非矿物相是重金属的主要富集相，其重金属含量表现为 Cu > Cr > Zn > Cd. 不同种类矿物相对不同重金属存在不同程度的富集作用. 以方解石和白云石为主的碳酸盐矿物中分布着 Cr、Zn 及 Cd，集中了对应的矿物相重金属含量的 21.62%、39.12% 及 70.99%. 以赤铁矿为代表的氧化矿物中 Cr 含量占 Cr 在矿物相分布含量的 78.38%. 硅酸盐矿物中 Zn 和 Cd 含量较高，其含量分别占对应的矿物相重金属含量的 52.76% 和 29.02%. 重金属在矿物相中的分布模式与 Lima 等[31]的结果相似.



3(a)为未解离飞灰颗粒，3(b)~3(d)为解离的非矿物和矿物颗粒

图 3　飞灰颗粒的微观形貌

Fig. 3　Morphology of MSWI fly ash agglomerated and liberated particles

表 3　Zn、Cu、Cd 和 Cr 在飞灰中的分布/%

Table 3　Distribution of Zn, Cu, Cd and Cr in MSWI fly ash/%

参数	非矿物	方解石 C	白云石	赤铁矿	硅酸盐
Cu	100.00	—	—	—	—
Cr	78.45	4.66	—	16.89	—
Zn	56.08	17.18	0.57	1.29	23.17
Cd	39.39	43.03	—	—	17.59

重金属在非矿物相中分布特征主要与垃圾焚烧过程中重金属的迁移过程密切相关. Cu 和 Cr 为难挥发性金属，主要以颗粒夹带的形式进入飞灰，因此绝大部分分布在非矿物组分内. Zn 和 Cd 为半挥

发性金属，具有挥发-冷凝机制，可与烟气中矿物组分反应次生为重金属富集矿物[32]. 因此，飞灰中43.92%的 Zn 和60.61%的 Cd 分布在矿物相中.

碳酸盐矿物基本结构单元为[CO_3]配位三角形，易呈孤立岛状与阳离子相连，同族矿物之间存在广泛类质同象[33~35]. 阳离子种类不同，成矿作用形式也存在较大差异. Zn^{2+}可与方解石矿物发生反应生成水锌矿[$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$]沉淀在方解石表面；Cr^{3+}则以碱式碳酸铬($Cr_2O_3 \cdot xH_2O \cdot yCO_2$)的形式罩盖在方解石表面；吸附在方解石表面的$Cd^{2+}$能够与晶格中的$Ca^{2+}$发生离子交换，形成 Cd-$CaCO_3$ 复合物沉淀[36, 37].

赤铁矿的基本结构单元是由6个O^{2-}和OH^-包围铁原子形成的八面体，晶体中的Fe^{3+}可被Al^{3+}、Cr^{3+}等金属阳离子置换[38]. 一方面，赤铁矿的羟基化表面在一定条件下可发生离子化或电离化反应，对Cr^{3+}或$Cr_2O_7^{2-}$等离子产生静电吸附作用[39,40]. 另一方面，Cr 和 Fe 同属亲铁元素，离子半径相近，具有相似的地球化学行为，赤铁矿结构中的Fe^{3+}可被Cr^{3+}离子同晶置换[41].

硅酸盐结构包括硅氧骨干和硅氧四面体[SiO_4]两部分，Si^{4+}位于四面体中心，O^{2-}位于四面体角顶，电负性差 $D=1.7$，离子键和共价键各占一半，四面体之间可角顶相连成三维架状结构[38]. 当体系 pH 值>3(石英零电点 $pH_{pzc}=3.0$)时，石英表面带负电，由于静电引力与Cd^{2+}发生吸附，吸附参数可用 Freumdlich 模型进行描述，其反应动力学可通过扩散层表面络合模型(DLM)进行很好地解释[42,43]. 石英与Cd^{2+}通过静电引力生成外圈配合物，与Zn^{2+}通过共价键或离子键形成内圈配合物[44]. 虽然石英对Cd^{2+}的吸附量更高，但吸附Zn^{2+}形成的产物具有更高的稳定性.

3 讨论

重金属元素在飞灰中含量极低并具高度分散性，不易形成独立矿物，因此难以被 XRD、SEM 等设备检测到. 但 MLA 结果表明，重金属元素在飞灰中主要以3种形式存在：均匀分布在无定形的非矿物组分中、以同晶置换赋存在方解石等矿物中以及吸附在特殊矿物如石英、赤铁矿等表面. 同晶置换是方解石负载Cr^{3+}、Zn^{2+}和Cu^{2+}的主要形式，而吸附作用在石英富集Zn^{2+}和Cd^{2+}过程中占据主导地位，这两种作用在赤铁矿中都有体现.

相似的地球化学性质和地球化学行为是导致重金属发生同晶置换的根本原因. Ca^{2+}、Cr^{3+}、Zn^{2+}和Cu^{2+}的离子半径依次为0.100、0.062、0.074 和0.073 nm，故Cr^{3+}、Zn^{2+}和Cu^{2+}存在与Ca^{2+}发生同晶置换的可能[45]. 而(碱式)碳酸盐的溶解度顺序：$CaCO_3 > Cr_2O_3 \cdot xH_2O \cdot yCO_2 > Zn_5(OH)_6CO_3 > CdCO_3$，与表3中方解石的重金属分布结果一致，说明方解石对重金属的富集作用受控于碳酸盐的溶解性.

重金属在矿物表面的吸附依赖于矿物的界面性质. 氧化物或硅酸盐颗粒表面结合着配位水形成羟基化表面，界面羟基可以质子化或脱质子化，从而使颗粒具有两性特征. 这些颗粒表面可与金属离子发生吸附，也可与配体(重金属的含氧酸根)发生置换. 反应形式如下[46](式中，S 表示表面，M 表示金属，L 表示配体)：

$$SOH + M^{x+} \longrightarrow SOM^{(x-1)} + H^+ \quad (1)$$

$$2SOH + M^{x+} \longrightarrow (SO)_2M^{(x-1)} + 2H^+ \quad (2)$$

$$SOH + L \longrightarrow SL^+ + OH^- \quad (3)$$

$$2SOH + L \longrightarrow S_2L^{2+} + 2OH^- \quad (4)$$

4 结论

(1)飞灰由矿物相和非矿物相组成，矿物相主要包括 NaCl、KCl、$Ca(OH)_2$、CaClOH、$CaCO_3$及$CaSO_4$等，非矿物相与矿物相之间形成复杂的连生体.

(2)重金属元素在飞灰中主要以3种形式存在：均匀分布在无定形的非矿物组分中、以同晶置换赋存在方解石等矿物中以及吸附在特殊矿物如石英、赤铁矿等的表面.

(3)重金属主要分布在非矿物相中，但矿物相对重金属也有非常重要的富集作用. 方解石由于同晶置换对 Cd 有较强富集作用，硅酸盐以界面吸附对 Zn 有较好的固定作用，Cr 在赤铁矿中分布是同晶置换和界面吸附的双重作用.

(4)重金属的挥发性等物化性质和焚烧炉燃烧条件是 Cu 和 Cr 等难挥发性元素在非矿物相中富集的原因，相似的地球化学性质和地球化学行为是导致重金属发生同晶置换的根本原因，而重金属在矿物表面的吸附则依赖于矿物的界面性质.

参考文献：

[1] Zhao Y C, Song L J, Li G J. Chemical stabilization of MSW incinerator fly ashes[J]. Journal of Hazardous Materials, 2002, **95**(1-2): 47-63.

[2] He P J, Zhang H, Zhang C G, *et al*. Characteristics of air pollution control residues of MSW incineration plant in Shanghai

[J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, **116**(3): 229-237.

[3] Pan Y, Wu Z M, Zhou J Z, *et al*. Chemical characteristics and risk assessment of typical municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash in China[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **261**: 269-276.

[4] Ni P, Li H L, Zhao Y C, *et al*. Relation between leaching characteristics of heavy metals and physical properties of fly ashes from typical municipal solid waste incinerators [J]. Environmental Technology, 2017, **38**(17): 2105-2118.

[5] Bogush A, Stegemann J A, Wood I, *et al*. Element composition and mineralogical characterisation of air pollution control residue from UK energy-from-waste facilities[J]. Waste Management, 2015, **36**: 119-129.

[6] Quina M J, Santos R C, Bordado J C, *et al*. Characterization of air pollution control residues produced in a municipal solid waste incinerator in Portugal [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, **152**(2): 853-869.

[7] Aubert J E, Mahieux P Y, Husson B. Mineralogical transformations during a stabilization process developed for the valorization of municipal solid waste incineration (MSWI) fly ash [J]. Waste and Biomass Valorization, 2010, **1**(2): 261-270.

[8] Brännvall E, Andreas L, Sjöblom R, *et al*. Factors influencing chemical and mineralogical changes in RDF fly ashes during aging[J]. Journal of Environmental Engineering, 2014, **140**(3): doi: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000802.

[9] Evans J, Williams P T. Heavy metal adsorption onto flyash in waste incineration flue gases [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2000, **78**(1): 40-46.

[10] 王军, 蒋建国, 隋继超, 等. 垃圾焚烧飞灰基本性质的研究[J]. 环境科学, 2006, **27**(11): 2283-2287.
Wang J, Jiang J G, Sui J C, *et al*. Fundamental properties of fly ash from municipal solid waste incineration[J]. Environmental Science, 2006, **27**(11): 2283-2287.

[11] Zhang Y, Jiang J G, Chen M Z. MINTEQ modeling for evaluating the leaching behavior of heavy metals in MSWI fly ash [J]. Journal of Environmental Sciences, 2008, **20**(11): 1398-1402.

[12] Zhang Y, Cetin B, Likos W J, *et al*. Impacts of pH on leaching potential of elements from MSW incineration fly ash[J]. Fuel, 2016, **184**: 815-825.

[13] Rizmanoski V. The effect of microwave pretreatment on impact breakage of copper ore[J]. Minerals Engineering, 2011, **24**(14): 1609-1618.

[14] Celep O, Serbest V. Characterization of an iron oxy/hydroxide (gossan type) bearing refractory gold and silver ore by diagnostic leaching[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2015, **25**(4): 1286-1297.

[15] Lv J F, Zhang H P, Tong X, *et al*. Innovative methodology for recovering titanium and chromium from a raw ilmenite concentrate by magnetic separation after modifying magnetic properties[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, **325**: 251-260.

[16] Reichert M, Gerold C, Fredriksson A, *et al*. Research of iron ore grinding in a vertical-roller-mill[J]. Minerals Engineering, 2015, **73**: 109-115.

[17] McGladrey A J, Olivo G R, Silva A M, *et al*. The integration of physical rock properties, mineralogy and geochemistry for the exploration of large zinc silicate deposits: a case study of the Vazante zinc deposits, Minas Gerais, Brazil [J]. Journal of Applied Geophysics, 2017, **136**: 400-416.

[18] Parker T, Shi F N, Evans C, *et al*. The effects of electrical comminution on the mineral liberation and surface chemistry of a porphyry copper ore[J]. Minerals Engineering, 2015, **82**: 101-106.

[19] Tsikouras B, Pe-Piper G, Piper D J W, *et al*. Varietal heavy mineral analysis of sediment provenance, Lower Cretaceous Scotian Basin, eastern Canada[J]. Sedimentary Geology, 2011, **237**(3-4): 150-165.

[20] Redwan M, Rammlmair D, Meima J A. Application of mineral liberation analysis in studying micro-sedimentological structures within sulfide mine tailings and their effect on hardpan formation [J]. Science of the Total Environment, 2012, **414**: 480-493.

[21] de Andrade Lima L R P, Bernardez L A. Characterization of the soil contamination around the former primary lead smelter at Santo Amaro, Bahia, Brazil [EB/OL]. https://doi. org/10.1007/s12665-017-6791-6, 2017-7-10.

[22] Redwan M, Rammlmair D, Nikonow W. Application of quantitative mineralogy on the neutralization-acid potential calculations within μm-scale stratified mine tailings [EB/OL]. https://doi. org/10.1007/s12665-016-6344-4, 2016-12-31.

[23] Zhang P Y, Guo Q, Wei G Y, *et al*. Leaching metals from saprolitic laterite ore using a ferric chloride solution[J]. Journal of Cleaner Production, 2016, **112**: 3531-3539.

[24] Gu Y. Automated scanning electron microscope based mineral liberation analysis *an introduction to JKMRC/FEI mineral liberation Analyser* [J]. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering, 2003, **2**(1): 33-41.

[25] Leißner T, Hoang D H, Rudolph M, *et al*. A mineral liberation study of grain boundary fracture based on measurements of the surface exposure after milling [J]. International Journal of Mineral Processing, 2016, **156**: 3-13.

[26] Fandrich R, Gu Y, Burrows D, *et al*. Modern SEM-based mineral liberation analysis[J]. International Journal of Mineral Processing, 2007, **84**(1-4): 310-320.

[27] 朱芬芬, 高冈昌辉, 大下和徹, 等. 焚烧飞灰预处理工艺及其无机氯盐的行为研究[J]. 环境科学, 2013, **34**(6): 2473-2478.
Zhu F F, Masaki T, Kazuyuki O, *et al*. Pretreatment technology for fly ash from mswi and the corresponding study of chloride behavior[J]. Environmental Science, 2013, **34**(6): 2473-2478.

[28] 王春峰, 陈冠飞, 朱艳臣, 等. 不同粒径垃圾焚烧飞灰重金属毒性浸出及生物可给性[J]. 环境科学, 2016, **37**(12): 4891-4898.
Wang C F, Chen G F, Zhu Y C, *et al*. Leaching toxicity and bioaccessibility of heavy metals in mswi fly ash with various particle sizes [J]. Environmental Science, 2016, **37**(12): 4891-4898.

[29] 章骅, 于思源, 邵立明, 等. 烟气净化工艺和焚烧炉类型对生活垃圾焚烧飞灰性质的影响[J]. 环境科学, 2018, **39**(1): 467-476.
Zhang H, Yu S Y, Shao L M, *et al*. Influence of air pollution control (APC) systems and furnace type on the characteristics of apc residues from municipal solid waste incinerators [J]. Environmental Science, 2018, **39**(1): 467-476.

[30] van Alphen C. Automated mineralogical analysis of coal and ash products-challenges and requirements[J]. Minerals Engineering, 2007, **20**(5): 496-505.

[31] Lima A T, Ottosen L M, Pedersen A J, *et al*. Characterization of fly ash from bio and municipal waste [J]. Biomass and Bioenergy, 2008, **32**(3): 277-282.

[32] 张海龙, 李祥平, 陈永亨, 等. 垃圾焚烧过程中重金属分布迁移机理和控制技术[J]. 安徽农业科学, 2013, **41**(4): 1699-1703, 1715.
Zhang H L, Li X P, Chen Y H, *et al*. Heavy metals distribution, migration characteristic and control technique during municipal solid waste incineration process[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2013, **41**(4): 1699-1703, 1715.

[33] Lenders J J M, Dey A, Bomans P H H, *et al*. High-magnesian calcite mesocrystals: a coordination chemistry approach [J]. Journal of The American Chemical Society, 2012, **134**(2): 1367-1373.

[34] Finch A A, Allison N. Coordination of Sr and Mg in calcite and aragonite[J]. Mineralogical Magazine, 2007, **71**(5): 539-552.

[35] Heberling F, Trainor T P, Lützenkirchen J, *et al*. Structure and reactivity of the calcite-water interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2011, **354**(2): 843-857.

[36] Ahmed I A M, Crout N M J, Young S D. Kinetics of Cd sorption, desorption and fixation by calcite: a long-term radiotracer study[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2008, **72**(6): 1498-1512.

[37] García-Sánchez A, álvarez-Ayuso E. Sorption of Zn, Cd and Cr on calcite. application to purification[J]. Minerals Engineering, 2002, **15**(7): 539-547.

[38] 李胜荣. 结晶学与矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 2008.

[39] 石书柳, 吴丽梅, 廖立兵. 赤铁矿对模拟污水中重金属铬(Ⅵ)离子的吸附及固定化[J]. 化工进展, 2013, **32**(8): 1949-1954, 1959.
Shi S L, Wu L M, Liao L B. Adsorption and fixation of chromium(Ⅵ) ion from simulated wastewater on hematite[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, **32**(8): 1949-1954, 1959.

[40] 王强, 屈亚非, 肖广全, 等. α-Fe_2O_3 对 Cr(Ⅲ)的等温吸附特征研究[J]. 土壤学报, 2010, **47**(1): 159-162.
Wang Q, Qu Y F, Xiao G Q, *et al*. Characteristic of isothermal adsorption of Cr(Ⅲ) on hematite surface[J]. Acta Pedologica Sinica, 2010, **47**(1): 159-162.

[41] 唐黎, 李秋华, 陈椽, 等. 贵州普定水库沉积物重金属分布及污染特征[J]. 中国环境科学, 2017, **37**(12): 4710-4721.
Tang L, Li Q H, Chen C, *et al*. Distribution and pollution characteristics of heavy metals in sediments of Puding Reservoir, Guizhou Province[J]. China Environmental Science, 2017, **37**(12): 4710-4721.

[42] Aşçi Y, Nurbaş M, Sağ A Y. Investigation of sorption/desorption equilibria of heavy metal ions on/from quartz using rhamnolipid biosurfactant[J]. Journal of Environmental Management, 2009, **91**(3): 724-731.

[43] Schaller M S, Koretsky C M, Lund T J, *et al*. Surface complexation modeling of Cd (Ⅱ) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, **339**(2): 302-309.

[44] Nelson J, Wasylenki L, Bargar J R, *et al*. Effects of surface structural disorder and surface coverage on isotopic fractionation during Zn (Ⅱ) adsorption onto quartz and amorphous silica surfaces[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2017, **215**: 354-376.

[45] Chirenje T, Ma L Q, Lu L P. Retention of Cd, Cu, Pb and Zn by wood ash, lime and fume dust[J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2006, **171**(1-4): 301-314.

[46] 马伟. 固水界面化学与吸附技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.

HUANJING KEXUE

Environmental Science (monthly)

Vol. 39 No. 10

Oct. 15, 2018

CONTENTS

Ratios of Volatile Organic Compounds in Ambient Air of Various Cities of China ····· WANG Ming, CHEN Wen-tai, LU Si-hua, *et al.* (4393)

Temporal Variation, Spatial Distribution, and Reactivity Characteristics of Air VOCs in Beijing 2015 ····· ZHANG Bo-tao, AN Xin-xin, WANG Qin, *et al.* (4400)

Research and Application of the Technical Method for the Compilation of VOCs Emission Inventories from Architectural Coatings in Beijing ····· DENG Zi-yu, GAO Mei-ping, WANG Qing-wei, *et al.* (4408)

Content Levels and Compositions Characteristics of Volatile Organic Compounds(VOCs) Emission from Architectural Coatings Based on Actual Measurement ····· GAO Mei-ping, DENG Zi-yu, NIE Lei, *et al.* (4414)

Characteristics of Primary Pollutants of Air Quality in Cities Along the Taihang Mountains in Beijing-Tianjin-Hebei Region During 2014-2016 ····· WANG Xiao-yan, WANG Shuai, ZHU Li-li, *et al.* (4422)

Seasonal Variation and Source Analysis for $PM_{2.5}$, PM_1 and Their Carbonaceous Components in Beijing ····· FAN Xiao-chen, LANG Jian-lei, CHENG Shui-yuan, *et al.* (4430)

Chemical Constitution and Carbon Isotopic Compositions of $PM_{2.5}$ in the Northern Suburb of Nanjing in Spring ····· ZHOU Yi-ming, HAN Xun, WANG Jin-jin, *et al.* (4439)

Analysis of Non-polar Organic Compounds in $PM_{2.5}$ by Rapid Thermo-desorption Method Coupled with GC/MS ····· MA Ying-ge, WU Xia, PENG Meng-meng, *et al.* (4446)

Association Between Fine Particulate Matter and Asthma Hospital Outpatient Visits in Hangzhou ····· WANG An-xu, CHEN Xi, SONG Cong-bo, *et al.* (4457)

Hybrid Electric Bus SCR System Operation and NO_x Emission Characteristics Based on Remote Communication Technology ····· YANG Qiang, HU Qing-yao, HUANG Cheng, *et al.* (4463)

Selection of Priority Contaminants in a Watershed Using Risk Ranking Methodology ····· LI Qi-feng, LÜ Yong-long, WANG Pei, *et al.* (4472)

Characteristics and Sources of Atmospheric Inorganic Nitrogen Wet Deposition in Xueyu Cave Watershed, Outer Suburbs of Chongqing City ····· DUAN Shi-hui, JIANG Yong-jun, ZHANG Yuan-zhu, *et al.* (4479)

Characteristics of Nitrogen Deposition in Heilongjiang Liangshui National Nature Reserve ····· SONG Lei, TIAN Peng, ZHANG Jin-bo, *et al.* (4490)

Key Production Process of Nitrous Oxide and Nitrogen Sources in Tuojia River ····· ZHAO Qiang, LÜ Cheng-wen, QIN Xiao-bo, *et al.* (4497)

Impact of Biochar on Nitrogen Removal and Nitrous Oxide Emission in Aerated Vertical Flow Constructed Wetland ····· WANG Ning, HUANG Lei, LUO Xing, *et al.* (4505)

Physiological Responses of Ryegrass in Cadmium-Nonylphenol Co-contaminated Water and the Phytoremediation Effects ····· SHI Guang-yu, LI Zhong-yi, ZHANG Lu, *et al.* (4512)

Analysis of Absorption Characteristics of Urban Black-odor Water ····· DING Xiao-lei, LI Yun-mei, LÜ Heng, *et al.* (4519)

Seasonal Variations of DOM Spectral Characteristics in the Surface Water of the Upstream Minjiang River ····· FAN Shi-yu, QIN Ji-hong, LIU Yan-yang, *et al.* (4530)

Water Quality and Three-Dimensional Fluorescence of Stormwater Runoff from Lined Bioretention Field Cells ····· LIN Xiu-yong, WANG Shu-min, LI Qiang, *et al.* (4539)

Nitrate-Nitrogen Pollution Sources of an Underground River in Karst Agricultural Area Using ^{15}N and ^{18}O Isotope Technique ····· SHENG Ting, YANG Ping-heng, XIE Guo-wen, *et al.* (4547)

Spectral Characteristics of Dissolved Organic Matter in Landfill Groundwater ····· PENG Li, YU Min-da, HE Xiao-song, *et al.* (4556)

Adsorption Behavior of Phosphate from Water on Zirconium-loaded Granular Zeolite-amended Sediment ····· LIANG Shu-jing, LIN Jian-wei, ZHAN Yan-hui, *et al.* (4565)

Control of Coagulant Dosing for Humic Substances Based on Ultraviolet Spectrum Analysis ····· ZHANG Bei-chen, ZHANG Xiao-lei, QIN Lan-lan, *et al.* (4576)

Reduction of Wastewater Organic Micro-pollutants and Genotoxicity in a Hybrid Process Involving Anaerobic-anoxic-oxic and Ozonation Treatments ····· LI Mo, WANG Zhen-zhe, CHEN Zhi-qiang, *et al.* (4584)

Distribution and Removal of Antibiotic Resistance Genes in Two Sequential Wastewater Treatment Plants ····· LI Ao-lin, CHEN Lü-jun, ZHANG Yan, *et al.* (4593)

Effect of Magnetic Chitosan Hydrogel Beads with Immobilized Feammox Bacteria on the Removal of Ammonium from Wastewater ····· LIU Zhi-wen, CHEN Chen, PENG Xiao-chun, *et al.* (4601)

Enhanced Nitrogen and Carbon Removal Performance of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification (SAD) with Trehalose Addition Treating Saline Wastewater ····· YANG Zhen-lin, YU De-shuang, LI Jin, *et al.* (4612)

Characteristics of Denitrifying Phosphorus Removal by A^2/O-BAF at Low Temperatures ····· HUANG Jian-ming, ZHAO Zhi-chao, ZHENG Long-ju, *et al.* (4621)

Characteristics of Advanced Treatment of Treated Petrochemical Water by O_3-BAC and Analysis of Consortium Structure ····· ZHANG Chao, SHAN Ming-hao, XU Dan-ning, *et al.* (4628)

Microbial Community Characteristics of Shortcut Nitrification Start-up in Different MBR-Inoculated Sludges ····· WU Peng, CHEN Ya, ZHANG Ting, *et al.* (4636)

Effect of Microbial Community Structure and Metabolites on Sludge Settling Ability Under Three Different Switching Condition Processes ····· WEN Dan-dan, YUAN Lin-jiang, CHEN Xi, *et al.* (4644)

Adsorption Mechanisms of Ciprofloxacin by Extracellular Polymeric Substances of Sulfate-reducing Bacteria Sludge ····· ZHANG Hui-qun, JIA Yan-yan, FANG He-ting, *et al.* (4653)

Rapid Improvement of Denitrification Performance of Embedded Activated Sludge and Community Analysis ····· YANG Hong, XU Fu, MENG Chen, *et al.* (4661)

Spatial-Temporal Trends and Pollution Source Analysis for Heavy Metal Contamination of Cultivated Soils in Five Major Grain Producing Regions of China ····· SHANG Er-ping, XU Er-qi, ZHANG Hong-qi, *et al.* (4670)

Spatial Interpolation Methods and Pollution Assessment of Heavy Metals of Soil in Typical Areas ····· MA Hong-hong, YU Tao, YANG Zhong-fang, *et al.* (4684)

Effect of Straw Residues in Combination with Reduced Fertilization Rate on Greenhouse Gas Emissions from a Vegetable Field ····· HUANG Rong, GAO Ming, LI Jia-cheng, *et al.* (4694)

Emission of NH_3 and N_2O from Spinach Field Treated with Different Fertilizers ····· SHAN Nan, HAN Sheng-hui, LIU Ji-pei, *et al.* (4705)

Effects of Various Combinations of Fertilizer, Soil Moisture, and Temperature on Nitrogen Mineralization and Soluble Organic Nitrogen in Agricultural Soil ····· TIAN Fei-fei, JI Hong-fei, WANG Le-yun, *et al.* (4717)

Long-term Fertilization Effects on the Abundance of Complete Ammonia Oxidizing Bacteria(Comammox *Nitrospira*) in a Neutral Paddy Soil ····· WANG Mei, WANG Zhi-hui, SHI Xiao-jun, *et al.* (4727)

Spatial Variation of Soil Organic Carbon and Stable Isotopes in Different Soil Types of a Typical Oasis ····· CHEN Xin, GONG Lu, LI Yang-mei, *et al.* (4735)

Effect and Mechanism of Attapulgite and Its Modified Materials on Bioavailability of Cadmium in Soil ····· CHEN Zhan-xiang, CHEN Chuan-sheng, CHEN Wei-ping, *et al.* (4744)

Persulfate Oxidation Effect of Soil Organic Pollutants by Natural Organic Matters ····· LIU Qiong-zhi, LIAO Xiao-yong, LI You, *et al.* (4752)

Lead Uptake and Accumulation in Rice (*Oryza sativa* L.) with Water Management and Selenite Fertilization ····· WAN Ya-nan, LIU Zhe, Aboubacar Younoussa Camara, *et al.* (4759)

Key Bacteria for the Microbial Degradation of Pollutants in Cellar Water ····· YANG Hao, YANG Xiao-ni, ZHANG Guo-zhen, *et al.* (4766)

Oxidation of Humic Acid Complexing As(Ⅲ) by As(Ⅲ)-Oxidizing Bacteria ····· LI Ze-jiao, CUI Yan-shan, YIN Nai-yi, *et al.* (4778)

A Thermotolerant and Halotolerant Sulfate-reducing Bacterium in Produced Water from an Offshore High-temperature Oilfield in Bohai Bay, China: Isolation, Phenotypic Characterization, and Inhibition ····· YANG Chun-lu, YUAN Mei-yu, SHI Rong-jiu, *et al.* (4783)

Isolation and Nitrogen Removal Characteristics of Salt-tolerant Heterotrophic Nitrification and Aerobic Denitrification Bacteria *Zobellella* sp. B307 ····· BAI Jie, CHEN Lin, HUANG Xiao, *et al.* (4793)

Isolation, Identification and Degradation Characteristics of a 17β-estradiol Degrading Strain *Fusarium* sp. KY123915 ····· WU Man-li, ZHU Chang-cheng, QI Yan-yun, *et al.* (4802)

Effect of Fluoroquinolones on Performance and Microbial Community of a Vertical Flow Constructed Wetland ····· LI Xin-hui, ZHENG Quan, LI Jing, *et al.* (4809)

Microbial Community Diversity Analysis During Composting of Lincomycin Mycelia Dreg with Manure ····· REN Sheng-tao, GUO Xia-li, LU A-qian, *et al.* (4817)

Oxidative Stress and DNA Damage Induced by DEP Exposure in Earthworms ····· PING Ling-wen, LI Xian-xu, ZHANG Cui, *et al.* (4825)

Mineralogy Characteristics and Heavy Metal Distribution of MSWI Fly Ash ····· LI Jian-tao, ZENG Ming (4834)