

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第8期

Vol.33 No.8

2012

中国科学院生态环境研究中心 主办
科学出版社 出版



目次

南海北部大气气相多溴联苯醚的含量及来源 李琦路, 李军, 刘向, 徐维海, 张干 (2533)

河北张家口市大气污染观测研究 邵平, 王莉莉, 安俊琳, 周彦丽, 王跃思 (2538)

大气中丙烷光氧化臭氧生成活性的烟雾箱模拟 黄丽华, 莫创荣, 徐永福, 贾龙 (2551)

膜生物反应器处理甲苯性能及机制 叶杞宏, 魏在山, 肖盼, 李华琴, 张再利, 樊青娟 (2558)

厨余垃圾堆肥过程中恶臭物质分析 张红玉, 邹克华, 杨金兵, 李国学, 杨青原, 张锋 (2563)

北京城市生态系统地表水硝酸盐污染空间变化及其来源研究 徐志伟, 张心昱, 任玉芬, 孙晓敏, 王效科, 王升忠 (2569)

枯、平、丰水期长江3条支流表层水中多氯联苯的分布特征及风险评价 李昆, 赵高峰, 周怀东, 曾敏, 廖柏寒, 吴正勇, 张盼伟, 柳敏 (2574)

三峡库区丰水期表层水中酚类的分布特征及潜在风险 吴正勇, 赵高峰, 周怀东, 李科林, 李昆, 张盼伟 (2580)

东湖表层水体中全氟辛酸和全氟辛磺酸空间分布特征 陈静, 王琳玲, 朱湖地, 王贝贝, 刘黄诚, 曹梦华, 苗竹, 胡丽, 陆晓华, 刘光虹 (2586)

三峡库区大宁河与磨刀溪重金属污染特征 安立会, 张艳强, 郑丙辉, 刘玥, 宋双双, 李子成, 陈浩, 赵兴茹, 林进 (2592)

长江水系表层沉积物重金属污染特征及生态风险性评价 王岚, 王亚平, 许春雪, 安子怡 (2599)

江苏如东滩涂贝类养殖区表层沉积物中重金属来源分析及其潜在生物毒性 李磊, 王云龙, 蒋玫, 袁骥, 沈新强 (2607)

扰动强度对太湖沉积物中磷释放及其形态转化的影响 李大鹏, 黄勇 (2614)

干流倒灌异重流对香溪河库湾营养盐的补给作用 张宇, 刘德富, 纪道斌, 杨正健, 陈媛媛 (2621)

常年淹水和干旱对三峡库区消落带菖蒲生长恢复的影响 李强, 高祥, 丁武泉, 朱启红, 欧媛, 刘瑜 (2628)

温州城市降雨径流磷的负荷及其初始冲刷效应 周栋, 陈振楼, 毕春娟 (2634)

沂蒙山区典型小流域降雨径流的磷素输出特征 于兴修, 李振炜, 刘前进, 井光花 (2644)

城郊农业区小流域土地利用结构对氮素输出的影响 杨峰, 王鹏举, 杨珊珊, 吴金水, 胡荣桂 (2652)

基于 AnnAGNPS 模型四岭水库小流域氮磷流失特征的模拟研究 边金云, 王飞儿, 杨佳, 俞洁, 楼莉萍, 俞丹萍 (2659)

基于 GIS 和 L-THIA 模型的深圳市观澜河流域非点源污染负荷变化分析 白凤姣, 李天宏 (2667)

黄土丘陵区坡面水蚀对降雨和下垫面微观格局的响应 卫伟, 贾福岩, 陈利顶, 吴东平, 陈瑾 (2674)

强化混凝对腐殖酸和富里酸去除对比研究 周玲玲, 张永吉, 叶河秀, 张一清 (2680)

九龙江下游水源水中新发病原微生物和抗生素抗性基因的定量 PCR 检测 王青, 林惠荣, 张舒婷, 于鑫 (2685)

布吉河丰水期总细菌和氨氧化细菌的定性和定量研究 孙海美, 白姣姣, 孙卫玲, 邵军 (2691)

曝气生物滤池工艺脱氮性能及反硝化细菌群落结构特征研究 彭晓兰, 刘聪, 陈吕军 (2701)

城市污水处理厂氧化沟工艺微生物种群分析 郭云, 杨殿海, 卢文健 (2709)

IC 反应器处理啤酒废水的效能及其微生物群落动态分析 朱文秀, 黄振兴, 任洪艳, 阮文权 (2715)

原子力显微镜液池成像技术应用于微絮凝过滤工艺过程中的实验条件优化 郑蓓, 葛小鹏, 于志勇, 原盛广, 张文婧, 孙景芳 (2723)

UV/H₂O₂ 法对印染废水生化出水中不同种类有机物的去除效果 李新, 刘勇弟, 孙贤波, 徐宏勇, 钱飞跃, 李欣珏, 李暮 (2728)

蛋白核小球藻 *Chlorella pyrenoidosa*-15 的异养培养条件优化及污水养殖 王秀锦, 李兆胜, 邢冠岚, 李卓凝, 袁红莉, 杨金水 (2735)

“Fe⁰/优势脱氯菌”体系降解 2,4,6-TCP 特性及机制研究 戴友芝, 郭丽丽, 史雷, 刘智勇, 高宝钗 (2741)

树脂 D201 上粗漆酶的固定化及对孔雀石绿的脱色 戚绪亮, 刘翔, 刘波, 王林, 王小春, 方超 (2747)

TiO₂/PS/Fe₃O₄ 光催化剂的低温制备及其光催化和磁回收性能 王雪姣, 任学昌, 念娟妮, 肖举强, 王刚, 常青 (2752)

微波加热下苯的催化氧化性能研究 张钰彩, 卜龙利, 王晓晖, 刘海楠, 张浩 (2759)

纳米磁粉协同解偶联剂作用下活性污泥性能的研究 高丽英, 汤兵, 梁玲燕, 黄绍松, 付丰连, 罗建中 (2766)

好氧颗粒污泥沉降选择实验研究与定量描述 苏德足, 邓绣坤, 郑丽, 王畅, 金旺红, 沈俊 (2773)

超声波促进好氧/缺氧污泥消化过程中水解酶活性变化研究 叶运弟, 孙水裕, 郑莉, 刘宝建, 许燕滨, 占星星, 刘敬勇 (2780)

微生物营养剂浓度对生物沥浸法促进城市污泥脱水性能的影响 宋永伟, 刘奋武, 周立祥 (2786)

实验室条件下蓝藻结皮对低温光照胁迫的响应与微结构变化 饶本强, 李华, 熊瑛, 兰书斌, 李敦海, 刘永定 (2793)

西南地区紫色水稻土活性碳库的季节动态 吴艳, 江长胜, 郝庆菊 (2804)

典型设施菜地土壤抗生素污染特征与积累规律研究 尹春艳, 骆永明, 滕应, 章海波, 陈永山, 赵永刚 (2810)

土壤铜硒复合污染中金属形态转化及其对生物有效性的影响 胡斌, 梁东丽, 赵文龙, 缪树寅 (2817)

土壤微生物群落对多环芳烃污染土壤生物修复过程的响应 张晶, 林先贵, 刘魏魏, 尹睿 (2825)

可可毛色二孢菌对焦化厂土壤多环芳烃污染修复 张志远, 王翠苹, 刘海滨, 孙红文 (2832)

广西茶山梯矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究 蔡永兵, 李玲, 魏晓飞, 张国平, 李海霞, 付志平 (2840)

北京市近郊区土壤砷累积特征 戚浩, 王美娥, 汪自强, 欧阳志云 (2849)

抗氧化酶基因作为多环麝香污染分子标志物研究 陈春, 周启星, 刘潇威 (2855)

臭氧污染对不同品种小麦干物质与生物量碳积累与分配的影响 寇太记, 于伟伟, 朱建国, 朱新开 (2862)

尿素分解共沉淀法中反应时间对 ZnAl 类水滑石结构和磷吸附性能的影响 陆英, 程翔, 邢波, 孙中恩, 孙德智 (2868)

铅和铜离子在纳米羟基磷灰石上的竞争吸附动力学研究 胡田田, 仓龙, 王玉军, 司友斌, 周东美 (2875)

pH 和 Ni²⁺ 对人工纳米氧化硅吸附菲的影响 罗沛, 孙红文, 张鹏 (2882)

铀在凹凸棒石上的吸附特性与机制研究 刘娟, 陈迪云, 张静, 宋刚, 罗定贵 (2889)

环丙沙星在潮土中的吸附特性 崔皓, 王淑平 (2895)

中高温区水合肼 SNCR 脱硝反应机制和特性研究 洪塗, 陈德珍, 王渡, 黄慷 (2901)

H₂S 选择性催化氧化工艺及催化剂研究现状 郝郑平, 姜广玉, 张鑫, 曲思秋 (2909)

《环境科学》征稿简则 (2550) 《环境科学》征订启事 (2568) 信息 (2684, 2714, 2848, 2916)

广西茶山锑矿尾砂中微量元素的淋滤实验研究

蔡永兵^{1,2}, 李玲¹, 魏晓飞^{1,2}, 张国平^{1*}, 李海霞^{1,2}, 付志平^{1,2}

(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, 贵阳 550002; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 采用干湿交替和完全浸没的方法, 运用柱淋滤实验研究了广西南丹地区茶山锑矿选尾砂中微量元素的淋滤行为, 淋滤液采用了模拟酸雨 (pH 4.0~4.4) 和河水 (pH 8.0)。结果表明, 尾矿砂具有一定的酸中和能力, 即使用 pH 4.0~4.4 的酸性溶液淋滤, 产生的淋滤液也是偏碱性的, pH 基本在 7.2~8.0 之间。与 As 和 Pb 相比, Sb 更容易从尾矿砂中淋滤出来; 干湿交替条件下 Sb 的淋出明显高于完全浸没条件, As 更容易在完全浸没条件下淋出, 且浸没间隔时间越长淋出浓度越高, 间隔时间为 5 d 和 10 d 时 As 的淋出浓度比 1 d 和 2 d 时高出 1~2 倍; Mn 和 Zn 具有相似的特点, 它们受 pH 的影响较大, 在模拟酸雨淋滤的淋出浓度明显高于河水淋滤, 而干湿交替条件和完全浸没条件以及间隔时间对它们的淋出影响较小; Sr 的淋出率较高, 基本没有受到本实验中淋滤液和干湿交替条件以及完全浸没条件的影响; Pb 基本没有淋出; 尾矿砂内部的碱性环境和干湿交替条件是控制重金属锑淋滤的主要机制。

关键词: 广西茶山; 尾矿砂; 微量元素; 锑; 淋滤

中图分类号: X52; X53 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)08-2840-09

Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China

CAI Yong-bing^{1,2}, LI Ling¹, WEI Xiao-fei^{1,2}, ZHANG Guo-ping¹, LI Hai-xia^{1,2}, FU Zhi-ping^{1,2}

(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 leaching of trace elements from tailings of an antimony mine in Guangxi Autonomous Region, China, was investigated through column leaching under wet-dry cycling and complete immersion conditions. Simulated acid rain (pH 4.0-4.4) and river water (pH 8.0) were used as the leaching solution. No matter the simulated acid rain or river water was used, the leachate always showed a slightly alkaline pH between 7.2 and 8.0, suggesting an acid neutralization capacity of the tailing. Compared to As and Pb, Sb was leached out to a much higher extent in this circumstance. Furthermore, Sb release was largely enhanced in wet-dry cycle compared to the complete immersion condition. In contrast, As was leached more readily in the complete immersion condition, and the longer the tailings were immersed in water, the higher the As concentration in the leachate. The leachate on day 5 and day 10 showed 1-2 times higher As concentration as compared with the leachate on day 1 and day 2. The leaching of Mn and Zn by simulated acid rain was much stronger than that by river water, and the release of Mn and Zn was more significantly affected by pH than by O₂ (i. e. the difference between the wet-dry cycle and complete immersion condition). Sr showed a high release rate that was not affected by leaching solution or air-exposure condition. Basically, Pb showed a very low leaching potential. In general, an alkaline circumstance combined with wet-dry cycle forms the favorable condition for the release of Sb in the tailings.

Key words: Chashan Guangxi; tailings; trace element; Sb; leaching

大量矿山开采产生的尾矿不仅占用了其周围大片的土地, 而且尾矿中的大量有害元素也会在淋滤等的作用下释放出来造成持久的环境污染^[1-3]。中国是世界上锑矿资源最丰富的国家, 储量、产量均居世界首位, 在我国矿山开采和金属冶炼过程是环境中锑的重要来源。矿山开采后产生的尾矿废渣、选矿尾砂、矿山废石长期暴露于地表环境中, 其中的含锑矿物在地表径流、降水下渗等的作用下, 不断向水体和土壤中释放锑等有害元素, 对环境和人体造成危害^[4-7]。锑对人体具有毒性及致癌性, 会导致肝、皮肤、呼吸系统和心血管系统方面的疾病, 并且锑中毒具有潜伏期长的特点^[8]。由于锑能

在生物体内蓄积并产生毒害作用, 还能够进行长距离的迁移, 已被美国环境保护总局和欧盟列为优先控制的污染物, 锑作为一种全球性地污染物已经引起国际科学界的广泛关注^[9]。环境中锑的来源除了自然来源如岩石风化、火山喷发等^[10]以外, 人类活动占了主导作用, 如矿山开采、金属冶炼、燃煤、汽车刹车装置、PET 塑料生产的催化过程、阻燃剂、

收稿日期: 2011-11-29; 修订日期: 2012-02-14

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40973084, 40773073); 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KZCX2-YW-135); 国家自然科学基金委创新研究群体项目 (41021062)

作者简介: 蔡永兵 (1985~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为矿山环境, E-mail: caiyongbing0121@163.com

* 通讯联系人, E-mail: zhangguoping@vip.gyig.ac.cn

玻璃制造、电子器件等都会产生锑的污染^[11~16]。广西南丹茶山锑矿是我国典型单一硫化锑矿之一,本研究以广西南丹茶山选矿尾砂作为对象,通过模拟淋滤实验,探讨了锑尾砂中锑等有害元素的释放迁移特征及锑淋滤的关键影响因素,以期为评价和治理锑等有害元素的环境影响提出有效的措施。

1 材料与方法

1.1 样品采集

茶山矿于 1972 年正式开采,1982 年开始投产选矿业,至今已成为规模较大的矿业基地,其采矿尾渣与选矿尾砂的堆放均极具规模,选矿尾砂排入到尾矿库中时都是泥浆状的,长期暴露在空气中风干和下渗,风干后也会间歇性地被雨水淋洗,有害元素可能随渗滤液污染地下水、河水和土壤。选矿尾砂基本都是很细的颗粒,容易被雨水冲刷进入河道被河水长期的淋洗,在雨水和河水淋洗的过程中可能出现连续的淋洗和干湿交替的淋洗,这两种情况都会使矿渣中的锑等有害元素淋出。

样品采集于广西省南丹县茶山尾砂库,为新鲜的选矿尾砂。样品采集后,经充分风干、混合、缩分后过筛,作为实验用样品,因为是选矿尾砂,所以颗粒比较细,各粒径颗粒所占质量分数为, >20 目的占 2.75%, $20\sim 100$ 目的占 17.53%, $100\sim 200$ 目的占 41.2%, <200 目的占 38.6%。

1.2 实验和分析方法

(1) 实验仪器和试剂

所用仪器有电感耦合等离子体质谱仪(英国 Micromass 公司,Platform ICP 型),离子色谱仪(美国 Dionex 公司 ICS-90 型),等离子体发射光谱仪(美国

Varian 公司 Viata MPX 型),X-射线粉晶衍射仪(日本理学公司 D/Max-2200 型),X-射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司 Axios PW4400 型),TG16-WS 台式高速离心机,pH 计(上海产 EC500 型)。所用试剂有经过亚沸蒸馏(型号 DST-1000,美国 Savillex 公司产)纯化的 HNO_3 、 HCl 和 HF ,去离子水(美国 Milli-Q 系统生产, $18.2\text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$),分析纯硫酸,贵阳市鱼梁河河水。

(2) 尾矿砂基本矿物组成和主微量元素含量的测定

尾矿砂的矿物组成用 X-射线粉晶衍射仪进行观测和分析,主化学组成用 X-射线荧光光谱仪测定。微量元素成分在尾矿砂消解后用等离子体质谱仪测定。方法如下:称取 5 份均匀混合研磨好的尾矿砂各 10 mg 置于聚四氟乙烯闷罐内,空白样一个,加 1 mL HNO_3 和 0.5 mL HF ,用不锈钢套密封,置于烘箱中于 170°C 加热 12 h,样品完全消解后赶尽 HF ,用 HNO_3 重新溶解后定容至 50 mL,于 4°C 保存,用等离子体质谱仪测定微量元素成分。实验同时测定消解空白和参考标准样(国家标准物质中心:土壤 GBW-07404)对实验进行质量控制。得到的土壤样品测定误差范围分别是: Mn 4.8%、Zn 4.2%、As 3.3%、Sr 4.1%、Sb 4.6%、Pb 4.7%,相对偏差均 $<5\%$ 。

微量元素在尾矿砂中的存在形态非常复杂,其中所含矿物及其分布状况会影响到淋滤过程中微量元素的淋出,采用逐级化学提取实验来提取尾矿砂中微量元素的各种赋存态,并用等离子体质谱仪测定。本研究使用了 Tessier 等^[17]连续提取法基础上改进实验的提取方法^[18,19],详见表 1。

表 1 尾矿砂中微量元素赋存状态逐级化学提取方法

Table 1 Sequential chemical extraction of trace elements in the tailing

序号	赋存状态	提取方法
I	水溶态和可交换态	1.0 g 样品 + 8 mL MgCl_2 ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),室温下电磁搅拌 1 h,离心分离 30 min,取出上清液;再加 8 mL 超纯水洗涤,搅拌 10 min,离心分离 30 min,取上清液,2 次上清液合并,定容 50 mL 备用
II	碳酸盐结合态	I 残渣 + 8 mL NaOAc/HOAc ($1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=5$),电磁搅拌 5 h,离心分离,取出上清液;再加 8 mL 超纯水洗涤,搅拌 10 min,离心分离 30 min,取上清液,2 次上清液合并,定容 50 mL 备用
III	Fe-Mn 氧化物结合态	II 残渣 + 20 mL $0.04\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 的体积比为 25% HAC 溶液,约 80°C 搅拌 3 h,离心 30 min,取出上清液;再加 10 mL 超纯水洗涤,搅拌 10 min,离心分离 30 min,取上清液,2 次上清液合并,定容 50 mL 备用
IV	硫化物态	III 残渣 40°C 干燥 + 10 mL HNO_3 ($2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 80°C 电磁搅拌 1 h,离心 30 min,取出上清液;再加 10 mL 超纯水洗涤,搅拌 10 min,离心分离 30 min,取上清液,2 次上清液合并,定容 50 mL 备用
V	残渣态	IV 残渣 40°C 干燥至恒重,取 10 mg + HNO_3 、 HF 消解

(3) 淋滤实验的流程及相关分析测定
干湿交替实验:10 g 尾矿砂,30 g 石英砂,将尾

矿砂和石英砂混合均匀,在淋滤柱砂芯上垫一层脱脂棉,然后将混合均匀的尾矿砂和石英砂加入淋滤

柱,石英砂和棉花均对空白没有影响. 每次加淋滤液 200 mL,第 1 d 加液后静置到第 2 d 打开淋滤柱活塞使淋滤液滴下,大概 1 h 液体全部流出,收集后即得第一个样品,先用针孔过滤器过滤出 10 mL 样品,保存,待测. 剩余样品测其 pH、EC, 滴定其 HCO_3^- . 取出样品后,使矿渣与空气充分接触,待下一次加液. 取样时间分别间隔 1、2、5、10 d, 分别在第 2、3、4、6、8、10、15、20、25、35、45 d 淋滤取样,共取样 11 个,用时 45 d. 淋滤液为河水 (pH 8.0) 和模拟酸雨 (在河水中滴加硫酸配制, pH 4.0 ~ 4.4).

完全浸没实验:每次取出样品后,关闭活塞,加入淋溶液,使尾矿砂一直处在浸没状态直到下一次取样,取样间隔时间和淋滤液与干湿交替实验相同. 同时进行 3 组平行实验.

收集的淋滤液用 IC 测定阴离子含量,用 ICP-OES 测定阳离子含量,用 ICP-MS 测定溶液中微量

元素的含量.

2 结果与分析

2.1 尾矿砂的基本矿物组成和化学组成

从尾矿砂矿物组成测定结果(表 2)可以看出,尾矿砂中主要矿物是石英,含量高达 74.24%,毒砂含量也较高达到 7%,毒砂也称砷黄铁矿,是一种铁的硫砷化物矿物,其砷含量达 46%,是最常见的提炼砷的矿石矿物. 没有观察到锑以独立的矿物出现,可能是由于选矿后残余的锑矿物量很少,而且一部分锑以离子形式分布在其它矿物表面^[20].

尾矿砂中主要组成成分有 SiO_2 、 Al_2O_3 和 Fe_2O_3 , 其次是 CaO 、 MgO 和 K_2O , 还有少量的 Na_2O 、 TiO_2 和 P_2O_5 (表 2).

尾矿砂微量元素分析结果显示,其中的 Mn、Zn、As、Sb、Pb 的含量相对较高,As 的含量最高(表 2),这与尾矿砂中毒砂的存在是对应的.

表 2 尾矿砂矿物组成、主微量元素含量

Table 2 Mineral, major and trace element compositions of the tailing

矿物	质量分数/%	主成分	质量分数/%	微量元素	含量/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
石英	74	SiO_2	48.5	Cr	159
黄铁矿	3	Al_2O_3	20.8	Mn	3 648
磁黄铁矿	6	Fe_2O_3	12.6	Cu	290
毒砂	7	CaO	6.8	Zn	1 851
石膏	3	MgO	1.2	As	24 225
方解石	3	K_2O	0.9	Sr	86
蒙脱石	3	Na_2O	0.2	Sb	3 224
角闪石	1	TiO_2	0.4	W	760
		P_2O_5	0.1	Pb	4 441
		LOI	8.1		
		总量	99.6		

2.2 尾矿砂微量元素赋存状态

本研究用逐级化学提取的方法提取了微量元素的 5 种赋存状态,将 5 种赋存态的总和与元素总量比较,得出逐级提取后各元素的回收率都较高,分别为 Mn 90.1%、Zn 93.1%、As 84%、Sr 90.7%、Sb 92.1%、Pb 87.4%. 几种元素各赋存态的分布见图 1. 对于元素锑,铁锰氧化物结合态 \approx 硫化物结合态 $>$ 残渣态 $>$ 碳酸盐态 $>$ 水溶态和可交换态,其中铁锰氧化物结合态和硫化物结合态占总量的 90% 左右;砷绝大部分都是由硫化物结合态的形式存在的,占 As 总量的 90% 以上,水溶态和可交换态以及碳酸盐结合态的量很少;铅主要存在形式是残渣态和铁锰氧化物结合态,水溶态和可交换态几乎没有;锶的各个赋存状态较为平均;锰以铁锰氧化物结合态和碳酸盐结合态为主,具有一定的可溶态和可交换态;锌主

要是铁锰氧化物和硫化物结合态为主.

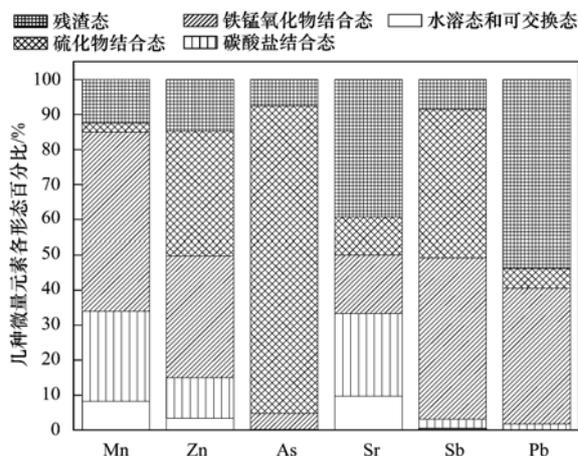


图 1 尾矿砂中微量元素的赋存状态

Fig. 1 Occurrence of trace elements in tailings

2.3 尾矿砂淋滤过程的基本化学变化

实验中淋滤液用 pH 4.0 ~ 4.4 的模拟酸雨和 pH 8.0 的河水, 淋出液除最初一两个样品外, 后面样品的 pH 基本在 7.2 ~ 8.0 之间, 模拟酸雨和河水导致的体系淋出液的 pH 差别只有 0.6 左右[图 2 (a)]. 说明尾矿砂中方解石等矿物溶解中和了淋滤液为酸性时的 H^+ , 使淋出液显碱性^[21,22].

电导率 EC 是溶液中离子总量的代表, 主要反映的是主要离子的含量. 随着时间的推移, 淋出液的 EC 的变化表现出 2 个明显不同的阶段[图 2 (b)]. 第 1 阶段, 在淋滤的前 3 d, 淋出液的 EC 迅速下降, 在这一过程中, 尾砂表面吸附的各种离子迅速释放到水溶液中, 进入淋溶水, 这是一个快速交换的过程. 第 2 个阶段, 淋出液的 EC 值基本稳定, 这与淋出液中主要离子淋出的变化情况一致(图 3). 电导率存在干湿交替模拟酸雨 > 完全浸没

模拟酸雨 > 干湿交替河水 > 完全浸没河水的特点, 即模拟酸雨的淋出液 EC 值相对高于河水的情况, 原因可能是模拟酸雨中的酸雨体系中的碳酸盐矿物发生反应, 释放出 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子.

图 2(c) 是淋出液中的 HCO_3^- 含量随淋滤时间的变化, 可以看出, 河水淋滤时, 淋出液的 HCO_3^- 含量基本和河水一致, 而模拟酸雨淋滤的情况下, 淋出液的 HCO_3^- 较低, 这也是和淋滤液模拟酸雨相一致的, 说明淋出液的 HCO_3^- 含量是由淋滤液的初始 HCO_3^- 含量控制的.

图 3 显示的是用河水淋滤尾矿砂时淋出液中各离子的含量变化, K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 的淋出浓度都低于河水中浓度, 可能是这些离子在尾矿砂中发生了吸附作用; Ca^{2+} 和 Cl^- 的淋出浓度和河水的基本相同, 说明在河水淋滤时碳酸盐矿物的溶解是很少的; SO_4^{2-} 的浓度在完全浸没时和河水基本一致, 而在干湿交替条件则略高于河水, 这是一些含硫矿物氧化释放出的部分 SO_4^{2-} , 这一点与淋出液的 EC 相符.

2.4 尾矿砂淋滤过程中微量元素的淋滤特征

(1) 淋滤液中锑的质量浓度在 328 ~ 2 090 $\mu g \cdot L^{-1}$ 之间[图 4(e)], 淋滤积累质量在 1 464 ~ 3 090 μg 之间(表 3), 尾砂中总锑的 4.54% ~ 9.58% 被淋滤出; 砷的淋出量和淋出率很低, 淋出率仅为 0.1% 左右, 这跟砷的赋存状态是对应的, 其可溶态和可交换态的量极少(图 1); 锰和锌的淋出率相对较高, 在模拟酸雨条件下明显高于在河水淋滤的情况(表 3), 这与尾矿砂中可溶态和可交换态以及碳酸盐结合态的锰和锌的含量较高有关(图 1); 锆的淋出率较高, 在 40% 左右(表 3), 说明锆很容易淋出, 这与王运泉等^[23]的研究一致; 铅几乎没有淋出, 这与尾矿砂中水溶态和可交换态铅的极少相一致(图 1).

(2) 淋出液中微量元素的浓度并不决定于尾矿砂中微量元素含量的高低, 尾矿砂中 Sb、Mn、Zn、As、Sr、Pb 的含量分别为 3 224、3 648、1 850、24 225、86 和 4 441 $mg \cdot kg^{-1}$, 而初始淋滤液的浓度分别在 1 000、20 000、5 000、200、800 和 3 $\mu g \cdot L^{-1}$ 左右(图 4), 可以看出 6 种微量元素淋出的难易程度为 $Sr > Mn > Zn > Sb > As > Pb$, 前 3 次淋滤液反映的是最初被氧化或在选矿剂作用下释放后留在颗粒物表面的微量元素的活动性. 最初 Sr、Mn 和 Zn 的淋出更像是盐分的溶解, 出现快速减小的情况, 之后才是解吸作用, 而 Sb 和 As 更像是解吸作用.

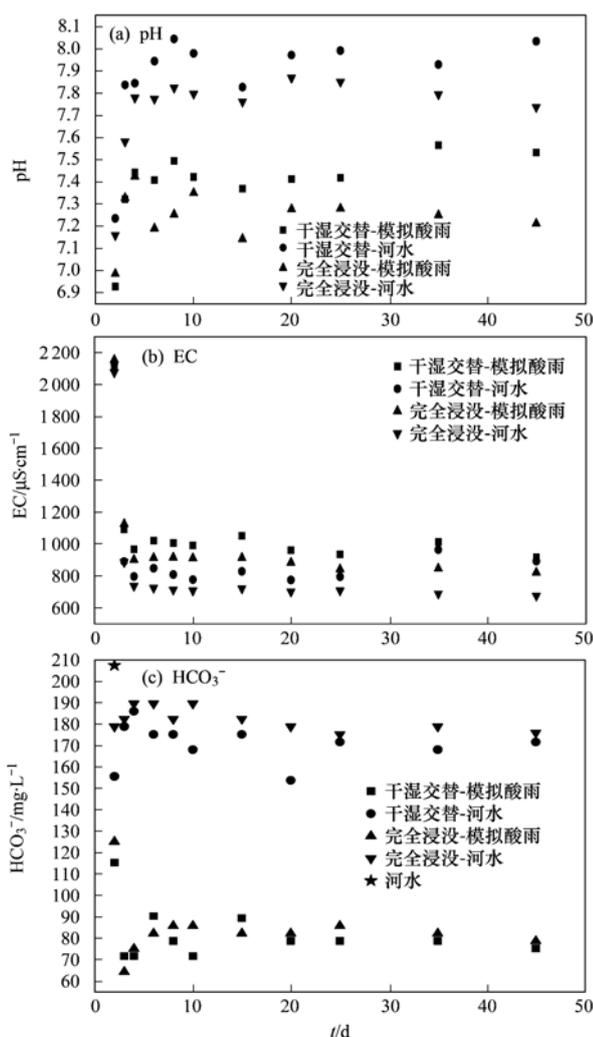


图 2 淋出液 pH、电导率和 HCO_3^- 含量随淋滤时间的变化

Fig. 2 Changes of leachate pH, EC and HCO_3^- concentration with leaching time

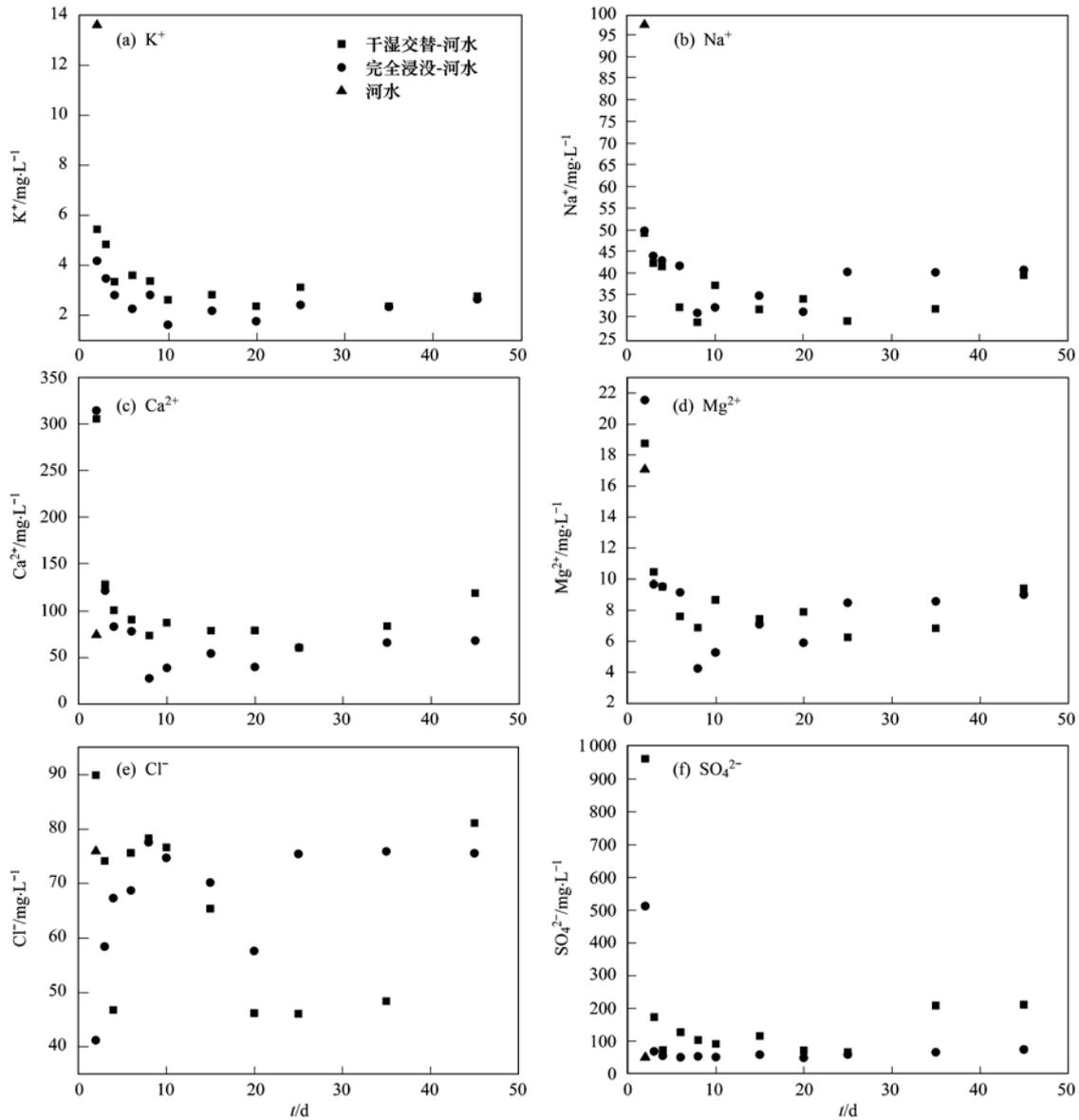


图3 河水淋滤条件下淋出液中主要离子浓度随淋滤时间的变化

Fig. 3 Changes of major ions concentration in leachate with leaching time under river water leaching condition

表3 微量元素的淋出积累质量和淋出率

Table 3 Leaching cumulative mass and leaching rates of trace elements

项目	干湿交替-模拟酸雨		干湿交替-河水		完全浸没-模拟酸雨		完全浸没-河水	
	淋滤积累质量/ μg	淋出率/%						
Mn	7 242	19.85	4 855	13.31	8 559	23.46	4 436	12.16
Zn	1 641	8.87	603	3.66	2 175	11.76	1 074	5.80
As	236	0.10	273	0.11	371	0.15	328	0.14
Sr	349	40.72	391	45.62	354	41.31	336	39.21
Sb	2 682	8.32	3 090	9.58	1 672	5.19	1 464	4.54
Pb	5	0.01	4	<0.01	6	0.01	5	0.01

3 讨论

3.1 淋滤液 pH 对微量元素淋滤的影响

酸性条件下利于阴离子的吸附,阳离子的解析;

碱性条件下利于阳离子的吸附,阴离子的解吸^[24]. 各微量元素在尾矿砂中有水溶态和可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、硫化物结合态以及残渣态等. 酸性条件下,结晶在尾砂颗粒上的水溶

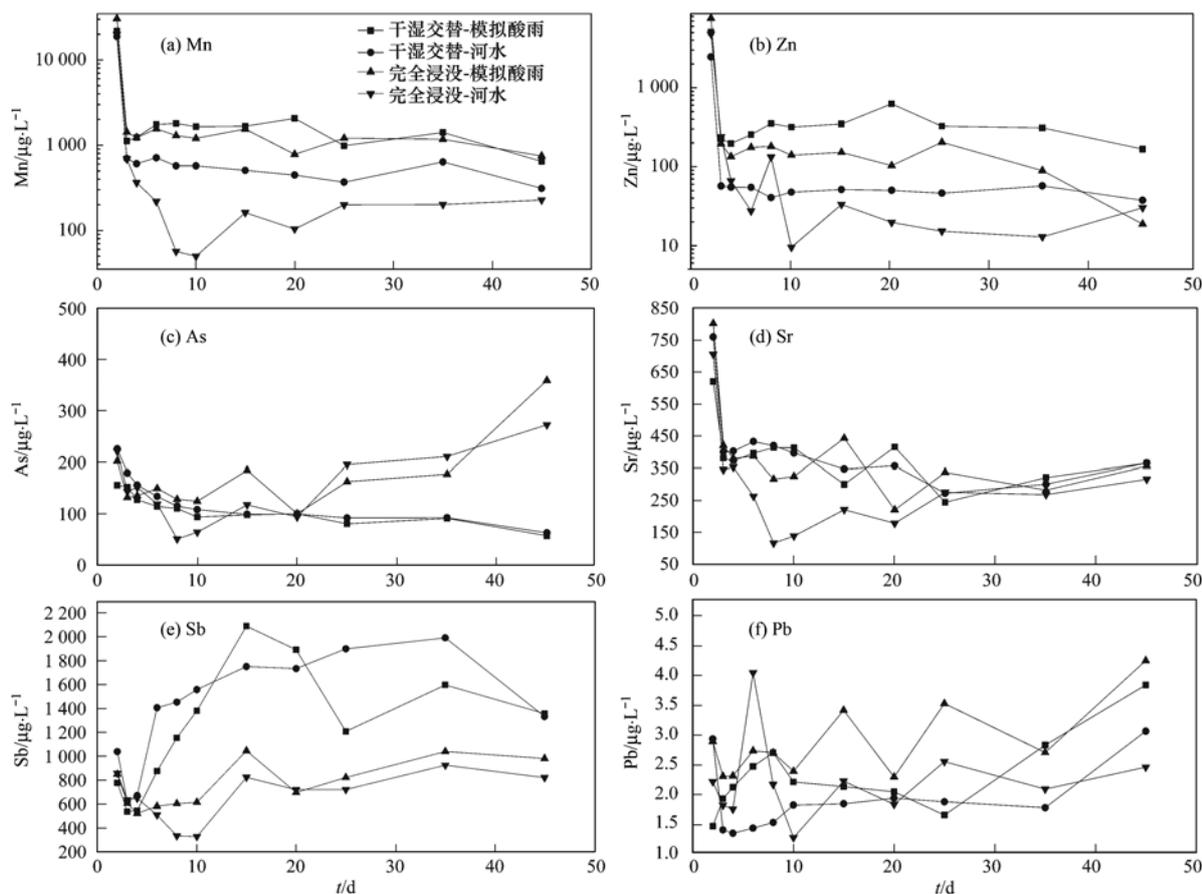


图4 微量元素浓度随淋滤时间的变化

Fig. 4 Changes of mass concentration of trace elements with leaching time

态和可交换态(吸附态)和碳酸盐结合态会溶解出来. 因此不同 pH 条件下, 水溶态和可交换态、碳酸盐结合态在尾矿砂内部会发生一定的变化.

pH 对 Mn 和 Zn 的影响较大, 河水淋滤时 Mn、Zn 的淋出浓度分别稳定在 $300 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $30 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 模拟酸雨淋滤时 Mn、Zn 的淋出浓度分别稳定在 $1\,000 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $200 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 增大了 3~6 倍左右[图 4(a), 4(b)]. 这是因为首先尾矿砂中碳酸盐结合态的 Mn、Zn 含量较高, 在酸性条件下发生了中和反应, 释放出 Mn、Zn, 再者是酸性条件促进了 Mn、Zn 的解吸.

pH 对 Sb、As、Sr 和 Pb 的淋滤造成的影响较小, Sb 在干湿交替条件下受 pH 的影响相对高于完全浸没条件, 而且干湿交替条件下偏碱性的河水利于 Sb 的释放, 而完全浸没条件时模拟酸雨更利于 Sb 的释放[图 4(e)]. 在偏碱性的河水淋滤下 As 的淋出与模拟酸雨的情况基本相同且不高[图 4(c)], 这与杨昱等^[25]研究的 pH 值对含砷水泥熟料制品中砷释放得出的结果一致, 即 As 在弱酸弱碱条

件下的释放较小, 不同 pH 值条件下 As 的释放机制各不相同, 这是由于 pH 值影响了 As 的吸附相而导致. 对于 Sr, 在淋滤的前 20 d 模拟酸雨对 Sr 的淋出比较有利, 在 20 d 之后, 模拟酸雨和河水对 Sr 的淋出影响基本相同. 虽然 Pb 的淋出浓度较低, 但是模拟酸雨淋滤时 Pb 的淋出还是偏高的, 说明 Pb 在酸性条件下更容易解吸, 这一点和前人的研究一致^[26,27].

3.2 干湿交替条件和完全浸没条件对微量元素淋滤的影响

在淋滤过程中, 随着淋滤间隔时间增加, 干湿交替条件和完全浸没条件对 Sb 的淋出都是有利的, 但是干湿交替条件下 Sb 的淋出明显高于完全浸没条件[图 4(e)], 干湿交替条件下 Sb 的淋出浓度在 $1\,600 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 完全浸没条件则为 $800 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右, 说明尾矿砂与空气的充分接触明显促进了 Sb 的释放.

与 Sb 的淋出相反, As 更容易在完全浸没条件下淋出, 且浸没间隔时间越长淋出浓度越高[图 4

(c)],这与 Casiot 等^[28]的研究一致,其认为在好氧条件下 Sb 比 As 容易释放到溶液中,在缺氧条件下则相反. Sr 的淋出受干湿交替条件和完全浸没条件的影响很小,基本没有变化[图 4(d)]; Mn 和 Zn 的淋出具有相似的特点,都是在模拟酸雨淋滤的淋出浓度明显高于河水淋滤,在同时为模拟酸雨或河水淋滤时,也可以看出干湿交替条件比完全浸没条件 Mn 和 Zn 的淋出明显[图 4(a)、4(b)],只是相对模拟酸雨的影响比较弱, Pb 在各种条件下的淋出都很小,在 $3 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 左右[图 4(f)].

在干湿交替条件下淋滤可以分为两个阶段,第 1 个是干的阶段,即氧化阶段,在这个阶段尾矿砂可以和空气中的 O_2 充分接触,而且有少量水分存在的,这种情况下尾矿砂在 O_2 和少量水分的作用下发生氧化反应(图 5 中 3 个反应);第二个阶段是湿的阶段,就是淋滤的阶段,这个阶段将前一阶段氧化产生的吸附在颗粒表面的可溶态的 SbO_3^- 解吸出来. 弱碱性的环境促进锑的氧化物发生反应,并且使锑从固体颗粒上解析出来,如此的循环使锑剧烈的释放. 可以明显看出干湿交替条件下锑的淋出质量和淋出率都比较高[表 3,图 4(e)].

自然条件下,干湿交替的情况比较常见,因为降水是间歇性的,无论是尾矿库还是随意堆放的尾矿堆,都会受到间歇性降水的淋洗,其次是随意堆放造成尾矿砂被冲刷到河道后,受到河水的淋洗,河水的涨落也会受降雨的影响. 这两种情况会造成锑的大量释放. 因此,干湿交替条件也是重金属锑的一个主要的淋滤机制.

本实验的完全浸没实验其实是间歇性的淋滤实验的一种形式,淋出液中锑的浓度也是较高的,而且浸没间隔时间增加,淋出浓度也有一定的增加[图 4(e)],淋滤过程中水中溶解的少量 O_2 也会使锑发生氧化反应(图 5 中 3 个反应),浸泡过程中反应一直进行,消耗掉的 O_2 由大气缓慢地补充. 此实验说明只要是间歇性的进行淋滤都会造成锑的大量释放.

3.3 尾矿砂中锑淋滤释放的基本过程分析

锑在自然界的岩石圈中主要是以 Sb(III) 形式存在,但是在锑矿区的尾矿堆周围的表层水中,锑则以 Sb(V) 形式为主^[28],说明锑以 Sb(III) 形式从岩石、矿物中迁移出来,进入到水体中,必然存在一个从 Sb(III) 氧化到 Sb(V) 过程^[21]. Ashley 等^[21]概括为 Sb(III) 或直接被空气中的 O_2 氧化,或先被氧化生成 Sb_2O_3 ,然后再被氧化生成可溶性的 Sb(V),即 SbO_3^- (图 5).

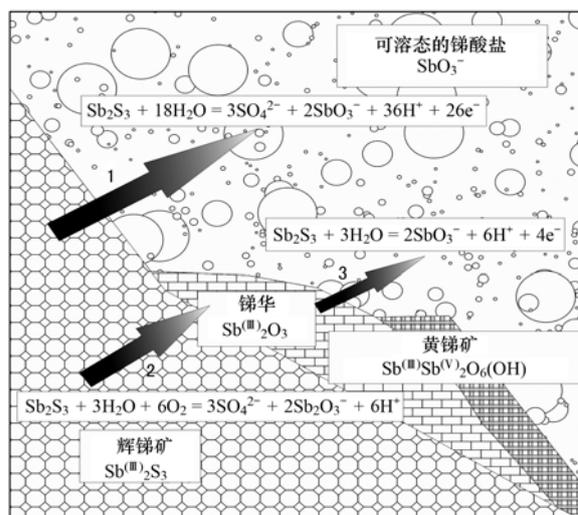


图 5 辉锑矿、锑华和黄锑矿在表生氧化水环境中存在的空间关系以及锑从辉锑矿向水溶液迁移的过程^[21]

Fig. 5 Cartoon showing spatial relationships among stibnite, secondary antimony oxides, and antimony in solution in an oxidized surficial environment, and the migration of antimony from stibnite into water

茶山锑矿主要是辉锑矿,主要成分是 Sb_2S_3 溶度积是 2×10^{-93} ,在地表常温条件下溶解需要很强的酸性环境^[29,30],在尾矿砂内部不存在这种酸性环境. 碱性条件的存在对图 5 中 3 个反应的进行都起到了促进作用,辉锑矿在碱性环境下更利于被氧化,尾矿砂内部的碱性环境为矿砂中的 Sb_2S_3 和 Sb_2O_3 转化为 SbO_3^- 创造了条件.

广西南丹地区近年来降雨一般是酸性降雨, pH 在 4~5 左右,因为该地区是碳酸盐岩区域,酸性降水到达地面后会被碳酸盐矿物中和,锑尾矿砂虽然被酸雨淋滤,其实是酸雨在表层已经被中和,之后是中和后产生的偏碱性的溶液对矿砂的淋滤,最后产生碱性排水. 由于上游的废弃矿山和锑尾矿渣的无序堆放,暴雨或洪水时会有大量的尾砂被冲入河流,尾砂沉积在河床底部,长时间受到河水的淋洗,这种情况会造成河水被反复污染^[31],也会产生碱性排水. 在这 2 种情况下,茶山锑矿区尾矿砂中的锑更容易淋滤出进入环境中,对环境造成持续污染. 因此,尾矿砂内部的碱性环境是重金属锑的一个主要的淋滤机制.

4 结论

(1) 淋出液中微量元素的浓度并不决定于尾矿砂中微量元素含量的高低,颗粒物表面的微量元素的活动性 $\text{Sr} > \text{Mn} > \text{Zn} > \text{Sb} > \text{As} > \text{Pb}$.

(2) 尾矿砂具有一定酸中和能力, 淋出液的 pH 基本在 7.2~8.0 之间, 模拟酸雨和河水导致的体系的 pH 差别在 0.6 左右, pH 差别对 Sb、As 和 Sr 的淋滤无论是干湿交替还是完全浸没都未造成较大差别, 而对 Mn 和 Zn 的影响较大, 增大了 3~6 倍左右。

(3) 干湿交替条件下 Sb 的淋出明显高于完全浸没条件, As 更容易在完全浸没条件下淋出, 且浸没间隔时间越长淋出浓度越高, Sr、Mn 和 Zn 受干湿交替条件和完全浸没条件以及间隔时间对它们的淋出影响较小。而 Pb 基本没有淋出。

(4) Sb 在碱性条件下具有较强的活性, 干湿交替条件促进锑矿物的氧化释放, 尾矿砂内部的碱性环境和干湿交替条件是控制重金属锑淋滤的主要机制。

参考文献:

- [1] Gnandi K, Tobschall H J. Heavy metal release from phosphorite tailings into seawater: a simulated laboratory study [J]. *Science of the Total Environment*, 1999, **236**(1-3): 181-190.
- [2] Gaskova O L, Bessonova E P, Bortnikova S B. Leaching experiments on trace element release from the arsenic-bearing tailings of Khovu-Aksy (Tuva Republic, Russia) [J]. *Applied Geochemistry*, 2003, **18**(9): 1361-1371.
- [3] Marianne L. Dispersion of tailings in the Knabena-Kvina drainage basin, Norway, 1: Evaluation of overbank sediments as sampling medium for regional geochemical mapping [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 1997, **58**(2-3): 157-172.
- [4] 周建民, 党志, 蔡美芳, 等. 大宝山矿区污染水体中重金属的形态分布及迁移转化 [J]. *环境科学研究*, 2005, **18**(3): 5-10.
- [5] 吴攀, 刘丛强, 杨元根, 等. 矿山环境中(重)金属的释放迁移地球化学及其环境效应 [J]. *矿物学报*, 2001, **21**(2): 213-218.
- [6] Jung M C, Thomson I, Chon H T. Arsenic, Sb and Bi contamination of soils, plants, waters and sediments in the vicinity of the Dalsung Cu-W mine in Korea [J]. *Science of the Total Environment*, 2002, **295**(1-3): 81-89.
- [7] Ranville M, Rough D, Flegal A R. Metal attenuation at the abandoned Spenceville copper mine [J]. *Applied Geochemistry*, 2004, **19**(5): 803-815.
- [8] Gebel T, Christensen S, Dunkelberg H. Comparative and environmental genotoxicity of antimony and arsenic [J]. *Anticancer Research*, 1997, **17**(4A): 2603-2608.
- [9] 吴丰昌, 郑建, 潘响亮, 等. 锑的环境生物地球化学循环与效应研究展望 [J]. *地球科学进展*, 2008, **23**(4): 350-356.
- [10] Hinkley T K, Lamothe P J, Wilson S A, *et al.* Metal emissions from Kilauea, and a suggested revision of the estimated worldwide metal output by quiescent degassing of volcanoes [J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 1999, **170**(3): 315-325.
- [11] 何孟常, 云影. 锑矿区土壤中锑的形态及生物有效性 [J]. *环境化学*, 2003, **22**(2): 126-130.
- [12] Baroni F, Boscagli A, Protano G, *et al.* Antimony accumulation in *Achillea ageratum*, *Plantago lanceolata* and *Silene vulgaris* growing in an old Sb-mining area [J]. *Environmental Pollution*, 2000, **109**(2): 347-352.
- [13] Qi C C, Liu G J, Chou C L, *et al.* Environmental geochemistry of antimony in Chinese coals [J]. *Science of the Total Environment*, 2008, **389**(2-3): 225-234.
- [14] Wilson N J, Craw D, Hunter K. Antimony distribution and environmental mobility at an historic antimony smelter site, New Zealand [J]. *Environmental Pollution*, 2004, **129**(2): 257-266.
- [15] Akihiro I, Keiichi S, Kiyoko Y, *et al.* Particle size and composition distribution analysis of automotive brake abrasion dusts for the evaluation of antimony sources of airborne particulate matter [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, **41**(23): 4908-4919.
- [16] Ben D. Effect of antimony catalyst on solid state polycondensation of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 2002, **43**(11): 3147-3154.
- [17] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals [J]. *Analytical Chemistry*, 1979, **51**(7): 844-851.
- [18] 韦江雄, 白瑞英, 余其俊, 等. 水泥硬化体中 Cr 的形态及分布——改进的 Tessier 连续浸提法 [J]. *硅酸盐学报*, 2010, **38**(7): 1167-1172.
- [19] 王擎, 柳桐, 柏静儒, 等. 逐级化学提取 (SCEE) 技术及其在煤微量元素赋存状态研究中的应用 [J]. *化工技术与开发*, 2010, **39**(1): 25-29.
- [20] Vojtech E, Martin M. Antimony and arsenic leaching from secondary lead smelter air-pollution-control residues [J]. *Waste Management & Research*, 2010, **28**(7): 587-595.
- [21] Ashley P M, Craw D, Graham B P, *et al.* Environmental mobility of antimony around mesothermal stibnite deposits, New South Wales, Australia and southern New Zealand [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2003, **77**(1): 1-14.
- [22] 陈天虎, 冯军会, 徐晓春. 国外尾矿酸性排水和重金属淋滤作用研究进展 [J]. *环境污染治理技术与设备*, 2001, **2**(2): 41-46.
- [23] 王运泉, 任德贻, 尹金双, 等. 煤及其燃烧产物中微量元素的淋滤试验研究 [J]. *环境科学*, 1996, **17**(1): 16-19.
- [24] Richard W L. Molybdenum hazard in land disposal of sewage sludge [J]. *Water, Air, and Soil Pollution*, 1976, **6**(1): 3-8.
- [25] 杨昱, 费勇, 杨玉飞, 等. pH 值对含锑水泥熟料制品中锑释放的影响 [J]. *环境工程学报*, 2009, **3**(9): 1703-1708.
- [26] 邹海明, 邹长明, 林平, 等. 土壤中酸可提取态重金属释放特征研究 [J]. *农业资源与环境科学*, 2006, **22**(6): 404-406.
- [27] 王崇臣, 王鹏. pH 值对土壤中 Pb、Cd 释放量的影响 [J]. *安徽农业科学*, 2009, **37**(5): 2170-2171.

- [28] Casiot C, Ujevic M, Munoz M, *et al.* Antimony and arsenic mobility in a creek draining an antimony mine abandoned 85 years ago (upper Orb basin, France) [J]. *Applied Geochemistry*, 2007, **22**(4): 788-798.
- [29] 张启修, 赵秦生. 钨钼冶金[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2005. 543-551.
- [30] Correia M J N, Carvalho J R, Monhemius A J. The Leaching of tetrahedrite in ferric chloride solutions [J]. *Hydrometallurgy*, 2000, **57**(2): 167-179.
- [31] 周永章, 宋书巧, 张澄博, 等. 河流对矿山及矿山开发的水环境地球化学响应——以广西刁江水系为例[J]. *地质通报*, 2005, **24**(10-11): 940-944.

《环境科学》再获“百种中国杰出学术期刊” 和“中国精品科技期刊”称号

2011年12月2日,中国科技论文统计结果发布会在北京举行,会议公布了“百种中国杰出学术期刊”和“中国精品科技期刊”获奖名单.《环境科学》连续10次荣获“百种中国杰出学术期刊”称号和再次荣获“中国精品科技期刊”称号.

“百种中国杰出学术期刊”是根据中国科技学术期刊综合评价指标体系进行评定.该体系利用总被引频次、影响因子、基金论文比、他引总引比等多个文献计量学指标进行统计分析,对期刊分学科进行评比,其评价结果客观公正,为我国科技界公认,并具有广泛影响.

CONTENTS

Levels and Sources of Gaseous Polybrominated Diphenyl Ethers in Air over the Northern South China Sea	LI Qi-lu, LI Jun, LIU Xiang, <i>et al.</i> (2533)
Observation and Analysis of Air Pollution in Zhangjiakou, Hebei	SHAO Ping, WANG Li-li, AN Jun-lin, <i>et al.</i> (2538)
Smog Chamber Simulation of Ozone Formation from Atmospheric Photooxidation of Propane	HUANG Li-hua, MO Chuang-rong, XU Yong-fu, <i>et al.</i> (2551)
Mechanism and Performance of a Membrane Bioreactor for Treatment of Toluene Vapors	YE Qi-hong, WEI Zai-shan, XIAO Pan, <i>et al.</i> (2558)
Analysis of Odor Pollutants in Kitchen Waste Composting	ZHANG Hong-yu, ZOU Ke-hua, YANG Jin-bing, <i>et al.</i> (2563)
Spatial Changes and Sources of Nitrate in Beijing Urban Ecosystem Surface Water	XU Zhi-wei, ZHANG Xin-yu, REN Yu-fen, <i>et al.</i> (2569)
Distribution Characteristics and Potential Risk of PCBs in Surface Water from Three Tributaries of Yangtze River in Different Periods	LI Kun, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2574)
Distribution Characteristics and Potential Risks of Phenols in the Rainy Season Surface Water from Three Gorges Reservoir	WU Zheng-yong, ZHAO Gao-feng, ZHOU Huai-dong, <i>et al.</i> (2580)
Spatial Distribution of Perfluorooctanoic Acids and Perfluorinate Sulphonates in Surface Water of East Lake	CHEN Jing, WANG Lin-ling, ZHU Hu-di, <i>et al.</i> (2586)
Characteristics of Heavy Metal Pollution in Daninghe River and Modaoxi River of Three Gorges Reservoir Areas	AN Li-hui, ZHANG Yan-qiang, ZHENG Bing-hui, <i>et al.</i> (2592)
Pollution Characteristics and Ecological Risk Assessment of Heavy Metals in the Surface Sediments of the Yangtze River	WANG Lan, WANG Ya-ping, XU Chun-xue, <i>et al.</i> (2599)
Analysis of the Source, Potential Biological Toxicity of Heavy Metals in the Surface Sediments from Shellfish Culture Mudflats of Rudong Country, Jiangsu Province	LI Lei, WANG Yun-long, JIANG Mei, <i>et al.</i> (2607)
Effect of Disturbance Intensity on Phosphorus Release and Its Transformation in the Sediment from Taihu Lake	LI Da-peng, HUANG Yong (2614)
Effects of Intrusions from Three Gorges Reservoir on Nutrient Supply to Xiangxi Bay	ZHANG Yu, LIU De-fu, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (2621)
Influence of Perennial Flooding and Drought on Growth Restoration of <i>Acorus calamus</i> in Water-level-fluctuation Zone of the Three Gorges Reservoir	LI Qiang, GAO Xiang, DING Wu-quan, <i>et al.</i> (2628)
Pollution Load and the First Flush Effect of Phosphorus in Urban Runoff of Wenzhou City	ZHOU Dong, CHEN Zhen-lou, BI Chun-juan (2634)
Output Characteristics of Rainfall Runoff Phosphorus Pollution from a Typical Small Watershed in Yimeng Mountainous Area	YU Xing-xiu, LI Zhen-wei, LIU Qian-jin, <i>et al.</i> (2644)
Influence of Land Use Structure on Nitrogen Output in the Watershed of Suburban Agriculture Regions	YANG Feng, WANG Peng-ju, YANG Shan-shan, <i>et al.</i> (2652)
Simulation of Nitrogen and Phosphorus Loss in Siling Reservoir Watershed with AnnAGNPS	BIAN Jin-yun, WANG Fei-er, YANG Jia, <i>et al.</i> (2659)
GIS and L-THIA Based Analysis on Variations of Non-point Pollution in the Guanlan River Watershed, Shenzhen	BAI Feng-jiao, LI Tian-hong (2667)
Response of Sloping Water Erosion to Rainfall and Micro-earth Pattern in the Loess Hilly Area	WEI Wei, JIA Fu-yang, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (2674)
Comparison Study of Enhanced Coagulation on Humic Acid and Fulvic Acid Removal	ZHOU Ling-ling, ZHANG Yong-ji, YE He-xiu, <i>et al.</i> (2680)
Real-time PCR Detection and Quantification of Emerging Waterborne Pathogens (EWPs) and Antibiotic Resistance Genes (ARGs) in the Downstream Area of Jiulong River	WANG Qing, LIN Hui-rong, ZHANG Shu-ting, <i>et al.</i> (2685)
Quantitative and Qualitative Analysis of Total Bacteria and Ammonia-oxidizing Bacteria in Buji River in Wet Season	SUN Hai-mei, BAI Jiao-jiao, SUN Wei-ling, <i>et al.</i> (2691)
Study on the Nitrogen Removal Performance and the Characteristics of Denitrification Bacterial Community Structure of Biological Aerated Filter	PENG Xiao-lan, LIU Cong, CHEN Li-jun (2701)
Analysis of Microbial Community Structure at Full-scale Wastewater Treatment Plants by Oxidation Ditch	GUO Yun, YANG Dian-hai, LU Wen-jian (2709)
Performance and Microbial Community Dynamic Characteristics of an Internal Circulation Reactor Treating Brewery Wastewater	ZHU Wen-xiu, HUANG Zhen-xing, REN Hong-yan, <i>et al.</i> (2715)
Coupling AFM Fluid Imaging with Micro-Flocculation Filtration Process for the Technological Optimization	ZHENG Bei, GE Xiao-peng, YU Zhi-yong, <i>et al.</i> (2723)
Study on Removal Effect of Different Organic Fractions from Bio-treated Effluent of Dye Wastewater by UV/H ₂ O ₂ Process	LI Xin, LIU Yong-di, SUN Xian-bo, <i>et al.</i> (2728)
Optimization of <i>Chlorella pyrenoidosa</i> -15 Photoheterotrophic Culture and Its Use in Wastewater Treatment	WANG Xiu-jin, LI Zhao-sheng, XING Guan-lan, <i>et al.</i> (2735)
Characteristics and Mechanism of 2,4,6-TCP Degradation by the "Fe ⁰ /Enriched-Bacteria" System	DAI You-zhi, GUO Li-li, SHI Lei, <i>et al.</i> (2741)
Immobilization of Crude Laccase onto Anion Exchange Resin and Its Application in Decoloration of Malachite Green	QI Xu-liang, LIU Xiang, LIU Bo, <i>et al.</i> (2747)
Low-Temperature Preparation of TiO ₂ /PS/Fe ₃ O ₄ and Its Photocatalytic Activity and Magnetic Recovery	WANG Xue-jiao, REN Xue-chang, NIAN Juan-ni, <i>et al.</i> (2752)
Study on Catalytic Oxidation of Benzene by Microwave Heating	ZHANG Yu-cai, BO Long-li, WANG Xiao-hui, <i>et al.</i> (2759)
Synergistic Effects of Nano-sized Magnetic Particles and Uncoupler to the Characteristics of Activated Sludge	GAO Li-ying, TANG Bing, LIANG Ling-yan, <i>et al.</i> (2766)
Experimental and Modeling Research on the Settlement of Aerobic Granular Sludge	SU Kui-zu, DENG Xiu-kun, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2773)
Analysis of Hydrolytic Enzyme Activities on Sludge Aerobic/Anoxic Digestion After Ultrasonic Pretreatment	YE Yun-di, SUN Shui-yu, ZHENG Li, <i>et al.</i> (2780)
Effect of Microbial Nutrient Concentration on Improvement of Municipal Sewage Sludge Dewaterability Through Bioleaching	SONG Yong-wei, LIU Fen-wu, ZHOU Li-xiang (2786)
Response of the Artificial Cyanobacterial Crusts to Low Temperature and Light Stress and the Micro-structure Changes Under Laboratory Conditions	RAO Ben-jiang, LI Hua, XIONG Ying, <i>et al.</i> (2793)
Seasonal Dynamics of Soil Active Carbon Pool in a Purple Paddy Soil in Southwest China	WU Yan, JIANG Chang-sheng, HAO Qing-ju (2804)
Pollution Characteristics and Accumulation of Antibiotics in Typical Protected Vegetable Soils	YIN Chun-yan, LUO Yong-ming, TENG Ying, <i>et al.</i> (2810)
Transformation and Influences of Copper and Selenium Fractions on Heavy Metals Bioavailability in Co-contaminated Soil	HU Bin, LIANG Dong-li, ZHAO Wen-long, <i>et al.</i> (2817)
Response of Soil Microbial Community to the Bioremediation of Soil Contaminated with PAHs	ZHANG, Jing, LIN Xian-gui, LIU Wei-wei, <i>et al.</i> (2825)
Bioremediation of PAHs Contaminated Soil from Beijing Coking Plant by <i>Lasiodiplodia theobromae</i>	ZHANG Zhi-yuan, WANG Cui-ping, LIU Hai-bin, <i>et al.</i> (2832)
Leaching Experiments on the Release of Trace Elements from Tailings of Chashan Antimony Mine, Guangxi, China	CAI Yong-bing, LI Ling, WEI Xiao-fei, <i>et al.</i> (2840)
Accumulation Characteristics of Arsenic in Suburban Soils of Beijing	QI Jie, WANG Mei-e, WANG Zi-qiang, <i>et al.</i> (2849)
Antioxidant Enzyme Gene Expression as Molecular Biomarkers of Exposure to Polycyclic Musks	CHEN Chun, ZHOU Qi-xing, LIU Xiao-wei (2855)
Effects of Ozone Pollution on the Accumulation and Distribution of Dry Matter and Biomass Carbon of Different Varieties of Wheat	KOU Tai-ji, YU Wei-wei, ZHU Jian-guo, <i>et al.</i> (2862)
Influence of Reaction Time of Urea Hydrolysis-Based Co-precipitation on the Structure of ZnAl Layered Double Hydroxides and the Phosphate Adsorption	LU Ying, CHENG Xiang, XING Bo, <i>et al.</i> (2868)
Competitive Adsorption Kinetics of Aqueous Pb ²⁺ and Cu ²⁺ on Nano-HAP Surfaces	HU Tian-tian, CANG Long, WANG Yu-jun, <i>et al.</i> (2875)
Effects of pH and Ni ²⁺ on Sorption Behavior of Phenanthrene on Engineered Nano-Silica	LUO Pei, SUN Hong-wen, ZHANG Peng (2882)
Adsorption Characteristics and Mechanism of Uranium on Attapulgite	LIU Juan, CHEN Di-yun, ZHANG Jing, <i>et al.</i> (2889)
Adsorption Characteristics of Ciprofloxacin in Ustic Cambosols	CUI Hao, WANG Shu-ping (2895)
Kinetic Mechanism and Characteristics Researches for Hydrazine-based NO _x Removal at Moderate to High Temperatures	HONG Liu, CHEN De-zhen, WANG Du, <i>et al.</i> (2901)
Current Research Situation of H ₂ S Selective Catalytic Oxidation Technologies and Catalysts	HAO Zheng-ping, DOU Guang-yu, ZHANG Xin, <i>et al.</i> (2909)

《环境科学》第6届编辑委员会

主 编: 欧阳自远

副主编: 赵景柱 郝吉明 田 刚

编 委: (按姓氏笔画排序)

万国江 王华聪 王凯军 王绪绪 田 刚 田 静 史培军
朱永官 刘志培 汤鸿霄 陈吉宁 孟 伟 周宗灿 林金明
欧阳自远 赵景柱 姜 林 郝郑平 郝吉明 聂永丰 黄 霞
黄 耀 鲍 强 潘 纲 潘 涛 魏复盛

环 境 科 学

(HUANJING KEXUE)

(月刊 1976年8月创刊)

2012年8月15日 33卷 第8期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 8 Aug. 15, 2012

主 管	中国科学院	Superintended	by	Chinese Academy of Sciences
主 办	中国科学院生态环境研究中心	Sponsored	by	Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences
协 办	(以参加先后为序) 北京市环境保护科学研究院 清华大学环境学院	Co-Sponsored	by	Beijing Municipal Research Institute of Environmental Protection School of Environment, Tsinghua University
主 编	欧阳自远	Editor-in -Chief		OUYANG Zi-yuan
编 辑	《环境科学》编辑委员会 北京市2871信箱(海淀区双清路 18号, 邮政编码:100085) 电话:010-62941102, 010-62849343 传真:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn	Edited	by	The Editorial Board of Environmental Science (HUANJING KEXUE) P. O. Box 2871, Beijing 100085, China Tel:010-62941102, 010-62849343; Fax:010-62849343 E-mail: hjkx@rcees. ac. cn http://www. hjkx. ac. cn
出 版	科 学 出 版 社 北京东黄城根北街16号 邮政编码:100717	Published	by	Science Press 16 Donghuangchenggen North Street, Beijing 100717, China
印 刷 装 订	北京北林印刷厂	Printed	by	Beijing Bei Lin Printing House
发 行	科 学 出 版 社 电话:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com	Distributed	by	Science Press Tel:010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencep. com
订 购 处	全国各地邮电局	Domestic		All Local Post Offices in China
国外总发行	中国国际图书贸易总公司 (北京399信箱)	Foreign		China International Book Trading Corporation (Guoji Shudian), P. O. Box 399, Beijing 100044, China

中国标准刊号: ISSN 0250-3301
CN 11-1895/X

国内邮发代号: 2-821

国内定价: 70.00元

国外发行代号: M 205

国内外公开发行