

环境科学

(HUANJING KEXUE)

ENVIRONMENTAL SCIENCE

第33卷 第11期

Vol.33 No.11

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

京津冀与长三角区域大气 NO ₂ 污染特征	王英, 李令军, 刘阳 (3685)
2008~2011 年夏季京津冀区域背景大气污染变化分析	杨俊益, 辛金元, 吉东生, 朱彬 (3693)
沧州市大气污染特征观测研究	王永宏, 胡波, 王跃思, 刘伟, 张武 (3705)
华北工业城市降水中金属元素污染特征及来源	李月梅, 潘月鹏, 王跃思, 王英锋, 李杏茹 (3712)
广州市交通主干道空气中苯系物的测量	叶丛雷, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 郑尼娜, 刘文彬, 黄祖照 (3718)
基于实时交通信息的道路机动车动态排放清单模拟研究	黄成, 刘娟, 陈长虹, 张健, 刘登国, 朱景瑜, 黄伟明, 巢渊 (3725)
柴油轿车燃用煤基 F-T 合成油的排放特性	胡志远, 程亮, 谭丕强, 楼狄明 (3733)
九龙江口滨海湿地生源要素空间分布特征	余小青, 杨军, 刘乐冕, 田原, 余正, 王昌付 (3739)
南四湖水体氮、磷营养盐时空分布特征及营养状态评价	舒凤月, 刘玉配, 赵颖, 吴艳鹏, 李爱华 (3748)
天目湖流域湿地对氮磷输出影响研究	李兆富, 刘红玉, 李恒鹏 (3753)
北京市新建城区不透水地表径流 N、P 输出形态特征研究	李立青, 吕书丛, 朱仁肖, 刘泽权, 单保庆 (3760)
云阳宗海库的分布与来源	张玉玺, 向小平, 张英, 陈玺, 刘景涛, 王金翠, 张媛静, 孙继朝 (3768)
南方某城市地表水体中粪源性污染指示微生物的分布特征研究	孙傅, 沙婧, 刘彦华 (3778)
三峡库区大宁河藻细胞昼夜垂直迁移研究	张永生, 郑丙辉, 姜霞, 郑浩, 钟娜, 陈春宵 (3787)
江淮农村生态型排水系统构建及截污作用研究	单保庆, 李楠, 唐文忠 (3797)
人工湿地植物床-沟壕系统水质净化效果	汪仲琼, 张荣斌, 陈庆华, 魏宏斌, 王为东 (3804)
潜流人工湿地演变对废水中有机物、氮及磷去除的影响	魏泽军, 谢建平, 黄玉明 (3812)
人工湿地处理含盐生活污水的特性研究	高峰, 杨朝晖, 李晨, 金卫红, 邓一兵 (3820)
催化湿式氧化法降解水中的 β -萘酚	刘杰, 于超英, 赵培庆, 陈革新 (3826)
ZVI/EDDS/Air 体系降解水中 2,4-二氯酚的研究	孙倩, 周海燕, 曹梦华, 吴琳娜, 王琳玲, 陈静, 陆晓华 (3833)
微波改性 MWNTs/TiO ₂ 复合材料对 1,2,3-三氯苯的光催化降解研究	施周, 张茜, 张伟, 徐舜开, 张骅 (3840)
腐殖酸对生物炭去除水中 Cr(VI) 的影响机制研究	丁文川, 田秀美, 王定勇, 曾晓岚, 徐茜, 陈健康, 艾小雨 (3847)
臭氧氧化-活性污泥法处理含 PVA 工业废水的试验研究	邢晓琼, 黄程兰, 刘敏, 陈滢 (3854)
复合底物对颗粒化 EBPR 系统除磷特性的影响及优化试验研究	徐少娟, 孙培德, 郑雄柳, 董毅 (3859)
进水比例对水解反应器出水水质的影响研究	梁康强, 熊娅, 戚茂荣, 林秀军, 朱民, 宋英豪 (3868)
厌氧-好氧联合型生物反应器填埋场渗滤液水质水量变化规律的研究	韩智勇, 刘丹, 李启彬, 陈馨 (3873)
我国城市污水处理回用调查研究	郭宇杰, 王学超, 周振民 (3881)
快雌醇和壬基酚在土壤中的吸附-解吸特征	姜鲁, 王继华, 李建忠, 辛佳, 李森, 刘翔 (3885)
黄土丘陵区刺槐林深层土壤有机碳矿化特征初探	马昕昕, 许明祥, 杨凯 (3893)
半干旱黄土丘陵区土壤结皮的地表水文效应	卫伟, 温智, 陈利顶, 陈瑾, 吴东平 (3901)
广西大石围巨型漏斗土壤中多环芳烃与环境因素	孔祥胜, 祁士华, 蒋忠诚, 黄保健 (3905)
酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究	王楠, 易筱筠, 党志, 刘云 (3916)
淋洗条件下砂土和粉土盐运移过程的监测研究	付腾飞, 贾永刚, 郭磊, 刘晓磊 (3922)
空气注射修复苯污染地下水模拟研究	樊艳玲, 姜林, 张丹, 钟茂生, 贾晓洋 (3927)
不同终点检测 5 种双酚 A 类化合物对 MCF-7 的细胞毒性	张帅帅, 刘堰, 刘树深, 朱祥伟 (3935)
上海世博园后滩湿地桤木类群落特征及其对环境因子的响应	陈立婧, 吴艳芳, 景钰湘, 王聪, 张饮江 (3941)
耐盐石油降解菌的筛选鉴定及其特性研究	吴涛, 谢文军, 依艳丽, 李小彬, 王君, 胡相明 (3949)
高效降酚菌株 <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10 生长动力学和苯酚降解特性的研究	陈晓华, 魏刚, 刘思远, 孙江曼, 王芳芳, 李昊源, 刘宇军 (3956)
四溴双酚 A 好氧降解菌的筛选及其降解特性研究	钱艳园, 刘莉莉, 于晓娟, 丁丛, 王志平, 施玉衡, 李晨君 (3962)
长期施用有机和无机肥对黑土 <i>nirS</i> 型反硝化菌种群结构和丰度的影响	尹昌, 范分良, 李兆君, 宋阿琳, 朱平, 彭畅, 梁永超 (3967)
三氯乙烯在不同土壤中的吸附特性及其影响因素研究	何龙, 邱兆富, 吕树光, 逯志昌, 王治立, 隋倩, 林匡飞, 刘勇弟 (3976)
多菌灵在农田土壤中的降解及其影响因素研究	肖文丹, 杨肖娥, 李廷强 (3983)
硫化物对垃圾焚烧污泥焚烧飞灰高温过程中重金属挥发的影响	刘敬勇, 孙永裕 (3990)
关于医疗垃圾飞灰中二噁英在惰性气氛下的低温热脱附研究	纪莎莎, 李晓东, 徐旭, 陈彤 (3999)
第七届环境模拟与污染控制学术研讨会论文	
稻田气溶胶 NH ₃ 和气体 NO _x 排放在线测定研究	龚巍巍, 栾胜基 (4006)
一种可同时检测挥发性氯代烷烃和氯代烯烃的电子鼻的研制	文晓刚, 刘锐, 蔡强, 万梅, 汤灵容, 陈吕军 (4012)
基于被动采样技术的垃圾焚烧厂及周边大气中 PAHs 分布研究	孙少艾, 李洋, 周轶, 王海蛟, 孙英 (4018)
涪江流域农业非点源污染空间分布及污染源识别	丁晓雯, 沈珍瑶 (4025)
人工湿地不同区域基质磷含量的差异分析	曹雪莹, 种云霄, 余光伟, 仲海涛 (4033)
基于 RT-qPCR 选择性检测水中活性病原菌	林怡雯, 李丹, 吴舒旭, 何苗, 杨天 (4040)
消毒副产物生成的温度影响和动力学模型	张小璐, 杨宏伟, 王小仵, 付静, 解跃峰 (4046)
一种厌氧微观定量研究新方法	张仲良, 吴静, 蒋剑凯, 姜洁, 李怀志 (4052)
梧桐树叶作为反硝化碳源的研究	熊剑峰, 徐华, 阎宁, 张永明 (4057)
降解嗜盐菌 AD-3 的筛选、降解特性及加氧酶基因的研究	崔长征, 冯天才, 于亚琦, 董斐, 杨昕梅, 冯耀宇, 刘勇弟, 林汉平 (4062)
《环境科学》征订启事 (3711) 《环境科学》征稿简则 (3767) 信息 (3998, 4039, 4045, 4056) 专辑征稿通知 (4051)	

酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究

王楠¹, 易筱筠^{1,2 *}, 党志^{1,2}, 刘云³

(1. 华南理工大学环境科学与工程学院, 广州 510006; 2. 工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006; 3. 湘潭大学化工学院, 湘潭 411105)

摘要: 以黄铁矿粉末制备成的碳糊电极为工作电极, 利用循环伏安曲线和极化曲线等电化学手段, 对酸性条件下黄铁矿的氧化过程和机制进行了研究. 结果表明, 黄铁矿的氧化主要包括以下两个过程: 首先, 黄铁矿 (FeS_2) 矿物晶格中的 Fe^{2+} 溶出而被氧化为 Fe^{3+} , 此过程会伴随有如硫单质、缺铁硫化物 ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$) 和多硫化物 (FeS_n) 等氧化中间产物的生成, 覆盖在黄铁矿的表面而形成一层钝化膜, 阻碍了其氧化溶解过程; 接着, 黄铁矿表面的钝化膜被进一步氧化为可溶性的 SO_4^{2-} . 在酸性条件下, 黄铁矿氧化反应的最终产物为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} . 另外, 在所研究的酸度范围内, 随着 H_2SO_4 溶液浓度的增大, 体系的开路电位和腐蚀电位均正移, 氧化和还原的峰电流值升高, 腐蚀电流增大, 说明增加体系的酸度会促进黄铁矿的氧化过程.

关键词: 黄铁矿; 电化学; 循环伏安; 极化曲线; 氧化

中图分类号: X142 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2012)11-3916-06

Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions

WANG Nan¹, YI Xiao-yun^{1,2 *}, DANG Zhi^{1,2}, LIU Yun³

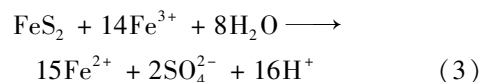
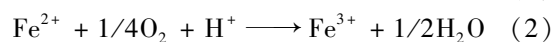
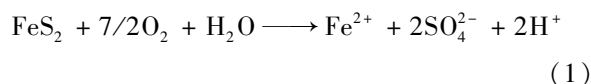
(1. College of Environmental Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, Ministry of Education, Guangzhou 510006, China; 3. College of Chemical Engineering, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

Abstract: The mechanism of pyrite oxidation in acidic solutions was investigated by electrochemical analysis methods, such as open-circuit potential, cyclic voltammetry, Tafel polarization curve and anodic polarization curve, using a pyrite-carbon paste electrode as working electrode. The results showed that the oxidation process of pyrite in acidic solutions was via a two-step reaction: the first step was the dissolution of iron moiety and formation of a passivation film composed of elemental sulphur, metal-deficient sulfide and polysulfide; the second step was the further oxidation of these intermediate products to SO_4^{2-} . The final reaction products of pyrite oxidation were Fe^{3+} and SO_4^{2-} in acidic solutions. In addition, the open-circuit potential and corrosion potential were positively shifted, the peak current and the corrosion current were increased with the increase in concentration of H_2SO_4 solutions. This indicated that increased acidity of the system was advantageous to the oxidation of pyrite.

Key words: pyrite; electrochemistry; cyclic voltammetry; polarization curve; oxidation

在矿山开采过程中, 尾矿堆中的金属硫化物矿物, 特别是黄铁矿 (FeS_2) 的氧化会释放出大量的重金属离子和 H^+ , 由此产生的酸性矿山废水 (acid mine drainage, AMD) 是目前矿山污染最为严重的问题之一^[1,2]. AMD 通常的 pH 值大约为 2~4, 严重时 pH 值 < 2, 且废水中含有大量可溶性的 Fe、Mn、Ca、Mg、Al、 SO_4^{2-} , 以及大量有毒有害重金属, 如 Pb、Cr、As、Cd、Cu 等^[3~7]. AMD 会导致矿山周围土壤、水体以及生态环境的严重恶化, 使得被污染矿山的环境修复过程变得非常困难^[3,4]. 前人的研究表明, 受 AMD 污染的矿山经过集中的修复处理后仍然无法恢复成原始的状态^[3]. 因此, 为了能从源头上抑制 AMD 的产生, 必须系统地研究黄铁矿的氧化机制, 以期寻找有效措施来阻止它们在开采过程中每一步的氧化提供思路和理论依据^[8].

多年来, 国内外学者对黄铁矿的氧化进行了大量的研究, 普遍认为黄铁矿的氧化过程主要包括如下 3 个反应^[9~15]:



上述的方程式只是黄铁矿氧化机制的简化步骤, 而对于其氧化过程中硫元素如何从 S_2^{2-} 转化为

收稿日期: 2012-01-05; 修订日期: 2012-03-12

基金项目: 国家自然科学基金项目 (40730741, 41073088); 东江源头区水污染系统控制技术集成研究与工程示范项目 (x2hjB1100200)

作者简介: 王楠 (1989~), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为矿山生态修复, E-mail: wn192235@163.com

* 通讯联系人, E-mail: xyyi@scut.edu.cn

SO_4^{2-} 的中间反应步骤等方面还尚未有统一的认识^[11,15]。此外,对于黄铁矿氧化过程的研究方法,大部分集中在测定其氧化过程中溶液铁离子(Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、总铁)浓度、 SO_4^{2-} 浓度、pH 值以及 Eh 值等化学参数上^[11~13]。这些方法存在着用时长、耗材多且实验操作复杂等缺点。

黄铁矿在酸性溶液中的氧化过程是一个电化学反应途径,因此可以通过电化学的分析方法来研究其氧化过程,这对于人们深入了解黄铁矿的氧化机制、中间反应过程及反应中矿物表面性质的变化将提供很大的帮助^[16]。而且电化学方法能将一般难以测定的化学量直接转换成容易测定的电化学参数,并具有快速、简单、信息丰富以及理论深度较强等优点^[17]。本研究利用循环伏安曲线和极化曲线等电化学手段,以黄铁矿粉末制备成的碳糊电极为工作电极,采用三电极体系对酸性条件下黄铁矿的氧化过程和机制进行了分析。

1 材料与方法

本实验所用的黄铁矿购买于广州矿物市场,表 1 为矿样的 XRF(X 射线荧光光谱分析)化学成分分析的结果。此矿样中黄铁矿 FeS_2 的含量为 92.13%,杂质成分主要为 CaO (3.28%) 和 SiO_2 (2.69%),由于杂质的含量较少且在本实验的测试范围内并不具有电化学活性,所以杂质成分的影响可以基本忽略^[18]。

表 1 黄铁矿矿样的 XRF 化学成分分析

Table 1 Chemical composition of the pyrite sample					
化合物	含量/%	化合物	含量/%	化合物	含量/%
FeS_2	92.13	Al_2O_3	0.46	PbO	0.02
CaO	3.28	MnO	0.34	Na_2O	0.02
SiO_2	2.69	K_2O	0.14	ZnO	0.01
MgO	0.86	P_2O_5	0.05	TiO_2	0.01

实验采用三电极体系,辅助电极为面积 1 cm^2 的 Pt 片电极,参比电极为饱和甘汞电极(SCE),工作电极为黄铁矿粉制成的碳糊电极。碳糊电极的制作方法为:将 1.0 g 石墨粉与 0.5 g 过 100 目的黄铁矿粉充分混合研磨,加入 0.4 mL 液体石蜡,搅拌均匀,将混合物装入玻璃管中,插入一根铜导线即得^[16,18]。与此同时制备不含黄铁矿粉的纯石墨碳糊电极用作对照实验。每次实验前将工作电极与电解质溶液接触的工作面依次用 1 000 目和 1 200 目的砂纸打磨,然后用蒸馏水冲洗干净以备使用。

实验所用的电解质溶液分别为 0.01、0.05、

0.1 和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液。

实验仪器为 CHI660D 型电化学工作站,数据通过计算机软件采集并处理。

2 结果与讨论

2.1 开路电位-时间曲线

图 1 为黄铁矿碳糊电极在 4 种不同浓度 H_2SO_4 溶液中的开路电位-时间曲线,随着 H_2SO_4 溶液浓度的增大,开路电位随之升高。黄铁矿的开路电位值主要受到电极表面与溶液两相界面的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 和 H^+ 等阳离子浓度的影响。另外黄铁矿电极的开路电位随时间的延长而逐渐升高随后达到一个稳定的趋势,这是由于黄铁矿进入酸性体系中,矿物表面会吸附铁离子或氧气分子,而后逐步形成了一层铁氧化物的水合薄膜^[19]。

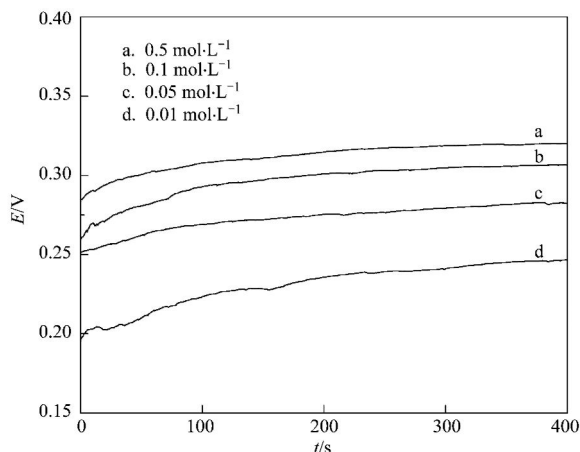


图 1 黄铁矿碳糊电极在不同浓度 H_2SO_4 溶液中的开路电位-时间曲线

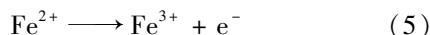
Fig. 1 Open-circuit potential of a pyrite-carbon paste electrode in various concentrations of H_2SO_4 solutions

2.2 循环伏安曲线

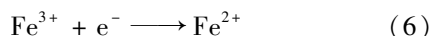
图 2 为黄铁矿碳糊电极和纯石墨碳糊电极在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 中的循环伏安曲线,扫描速度为 $20\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$,扫描范围为 $-0.6\sim0.8\text{ V}$,初始电位为 -0.6 V ,起始扫描方向为正向。

如图所示,纯碳糊电极的循环伏安曲线比较平滑,在扫描范围内没有出现任何的氧化或还原峰,说明在此电位范围内,电解质溶液中的溶解质在电极表面不会发生氧化还原反应。

而对应黄铁矿碳糊电极的循环伏安曲线中,当电位扫至 $0.4\sim0.6\text{ V}$ 之间出现氧化峰 A,该峰表示的是二价铁离子氧化成三价铁离子^[20~23],此反应分为两步:



在反应(4)的过程中,黄铁矿的表面会形成如硫单质、缺铁硫化物($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$)和多硫化物(FeS_n)等氧化中间产物^[16,18]. 电位继续正向扫描至最高电位 0.8 V 时变为负向扫描,负向扫描的过程中出现了两个还原峰 C_1 和 C_2 ,在 0.2 ~ 0.4 V 之间出现的 C_2 峰,对应的反应为上述氧化反应(5)的逆反应^[20~23],即:



在 -0.4 ~ -0.2 V 之间出现的 C_1 还原峰,此峰对应的反应可能为 S 还原为 H_2S 或者是 FeS_2 还原生成 FeS 和 H_2S ^[20~23],反应式分别为:

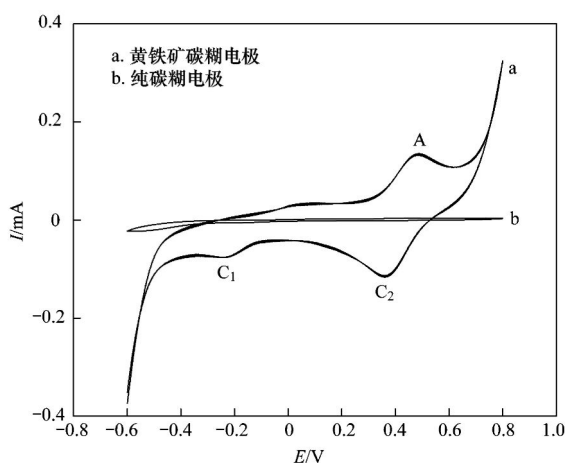
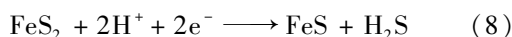
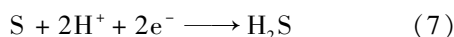


图2 黄铁矿碳糊电极和纯碳糊电极在 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的循环伏安曲线(扫描速度 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 2 Cyclic voltammograms of a pyrite-carbon paste electrode and carbon paste electrode without pyrite in $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution (scan rate = $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

黄铁矿碳糊电极在不同浓度 H_2SO_4 溶液中的循环伏安曲线如图3所示. 随着 H_2SO_4 溶液浓度的增大,在相应的电位范围内都出现氧化和还原峰,说明在电极表面同样发生了上述的氧化还原反应[反应(4)~(8)],但对应的氧化或还原峰电流值依次升高,说明增大体系中 H_2SO_4 溶液的浓度,能提高电极表面氧化还原反应的速率.

2.3 Tafel 极化曲线

图4和表2分别为不同浓度 H_2SO_4 溶液中黄铁矿碳糊电极的 Tafel 极化曲线及 Tafel 曲线参数. 从中可以看出,在所测试的电位范围内,随着 H_2SO_4 溶液浓度的增大,体系的腐蚀电位 E_{corr} 正移,此结果

与图1所示的开路电位的趋势是相一致的;而腐蚀电流 j_{corr} 增大,黄铁矿的氧化反应速率升高,说明增加体系的酸度能够促进黄铁矿的氧化过程.

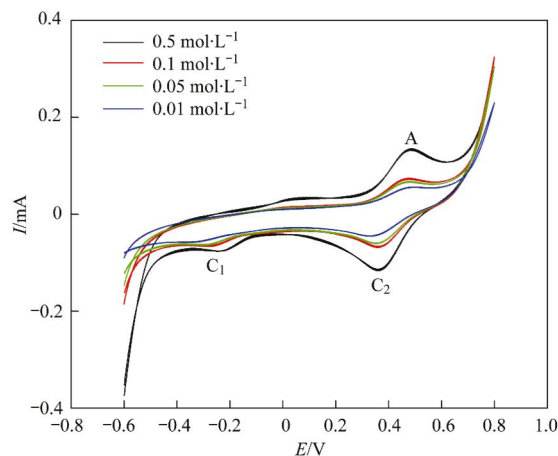


图3 黄铁矿碳糊电极在不同浓度 H_2SO_4

溶液中的循环伏安曲线(扫描速度 $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 3 Cyclic voltammograms of a pyrite-carbon paste electrode in various concentrations of H_2SO_4 solutions (scan rate = $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

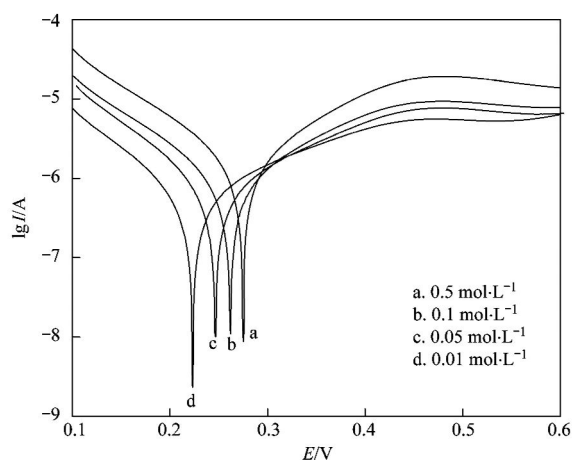


图4 黄铁矿碳糊电极在不同浓度 H_2SO_4 溶液中的

Tafel 极化曲线(扫描速度 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

Fig. 4 Tafel polarization curves of a pyrite-carbon paste electrode in various concentrations of H_2SO_4 solutions (scan rate = $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$)

另外,从表2的 Tafel 曲线参数可以看到,Tafel 阴极斜率增大,Tafel 阳极斜率减小. 由于阴极斜率和阳极斜率分别等于 $2.303RT/(\alpha nF)$ 和 $2.303RT/(\beta nF)$,其中 R 为气体常数, T 为温度, F 为法拉第常数, αn 和 βn 分别为阴极电子传递系数和阳极电子传递系数^[24~27]. 当其它参数保持不变时,阴极斜率增大,阳极斜率减小,就说明阴极电子传递系数 αn 减小,阳极电子传递系数 βn 增大. 由此可见,当

表 2 黄铁矿碳糊电极在不同浓度 H_2SO_4 溶液中的 Tafel 曲线参数Table 2 Tafel polarization parameters for a pyrite-carbon paste electrode in various concentrations of H_2SO_4 solutions

硫酸浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	腐蚀电位 $E_{\text{corr}}/\text{mV}$	腐蚀电流 $j_{\text{corr}}/\mu\text{A}$	阳极斜率	阴极斜率
0.01	223	2.085	193.5	106.2
0.05	243	2.988	172.5	111.7
0.1	262	3.375	155.4	124.3
0.5	275	5.727	142.0	126.9

H_2SO_4 溶液浓度增大时, H^+ 浓度增加, 黄铁矿阳极氧化腐蚀反应的剧烈程度也随之增强。

2.4 阳极极化曲线

图 5 为黄铁矿碳糊电极在不同浓度 H_2SO_4 溶液中的阳极极化曲线, 从曲线中可以看出黄铁矿的氧化溶解速率随着 H_2SO_4 溶液浓度的增大而增大。黄铁矿氧化溶解过程的阳极极化曲线与典型的金属溶解过程的阳极极化曲线有着明显的不同, 它主要包含有 3 个区域: ①活性溶解区; ②钝化区; ③过钝

化区^[19,24~26]。

如图 5 所示, 当电位小于 $0.4 \sim 0.45 \text{ V}$ 时, 黄铁矿处于活性溶解区(区域①), 反应电流随电位的增大而升高, 其迅速溶解会产生一系列的氧化中间产物(包括单质硫、缺铁硫化物 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$ 、多硫化物 FeS_n 和铁的氧化物等)覆盖在矿物电极的表面, 从而阻碍了黄铁矿的进一步氧化溶解, 此阶段为黄铁矿的钝化区(区域②), 电位范围为 $0.45 \sim 0.6 \text{ V}$, 氧化溶解的过程变得非常缓慢; 当电位继续增大至 0.6 V 以上时, 反应电流随着电位的增大而急速升高, 此时黄铁矿进入了过钝化区(区域③), 电位范围为 $0.6 \sim 0.7 \text{ V}$ ^[19,24~27]。

处于钝化区的黄铁矿, 在一个很宽的电位范围内($0.1 \sim 0.15 \text{ V}$), 电流值增大的趋势非常缓慢。如图 6(a) 所示, 初始电位为 0.5 、 0.55 和 0.6 V 的电流-时间曲线确认了此阶段为黄铁矿的钝化区。图 6(a) 中显示在刚开始的 30 s 电流值急速下降, 之后慢慢趋于稳定状态, 且电流值均小于 0.01 mA 。这样的电化学行为是钝化区的特征^[19]。

当电位增大至 0.6 V 时, 黄铁矿进入了过钝化区, 在此区域反应电流迅速升高。当电位继续增大至 0.75 V 以上时, 黄铁矿的表面中间产物被氧化成可溶性的 SO_4^{2-} 。在酸性条件下, 黄铁矿氧化反应的最终产物为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} , 可概括为以下的反应式^[18,19]:

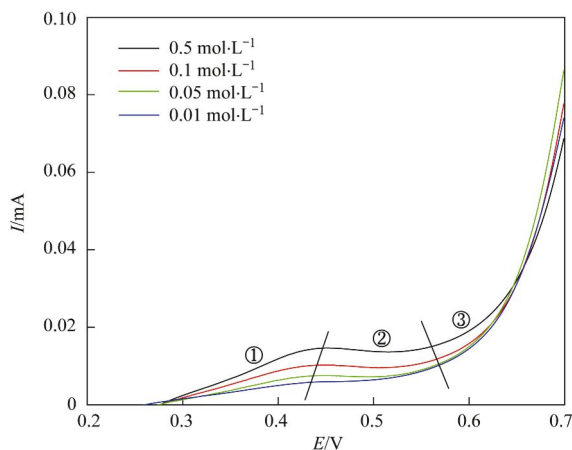
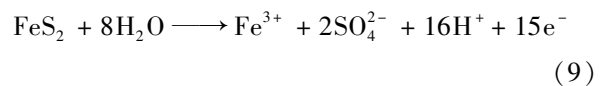


图 5 黄铁矿碳糊电极在不同浓度 H_2SO_4 溶液中的阳极极化曲线(扫描速度 $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Fig. 5 Anodic polarization curves of a pyrite-carbon paste electrode in various concentrations of H_2SO_4 solutions (scan rate = $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

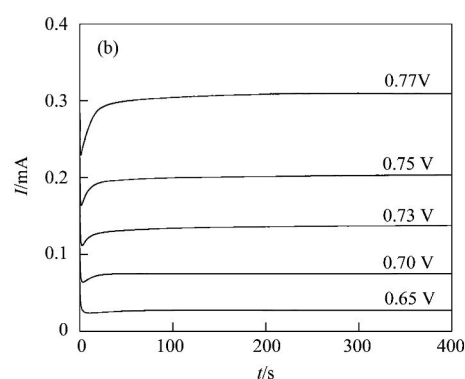
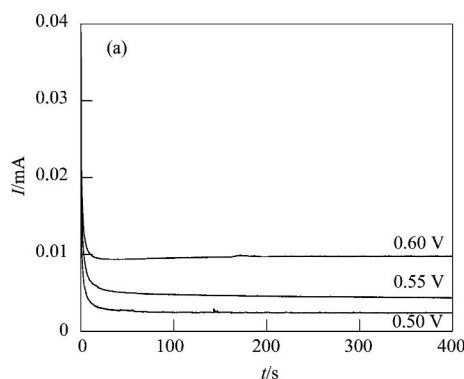


图 6 黄铁矿碳糊电极在 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液中的电流-时间曲线

Fig. 6 Chronoamperometric curves of a pyrite-carbon paste electrode in $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ solution at various potentials

对比图 6 的电流-时间曲线,可以发现处于过钝化区的电流-时间曲线与钝化区的特征有明显的不同,初始阶段的反应电流迅速升高而后达到平稳,而且随着初始电位的增大,电流值升高的幅度也增大.

2.5 黄铁矿氧化前后的 XPS 谱图

图 7 为黄铁矿原矿样与氧化后矿样的 Fe 2p 和 S 2p XPS 谱图. 如图 7(a)所示,原矿样在 707.2 eV 处出现一个尖峰,对应的是黄铁矿 (FeS_2) 中的 Fe^{2+} 峰;在 720 eV 处的小尖峰为黄铁矿 (FeS_2) 中的 Fe 2p_{3/2} 峰^[28]. 对于氧化后的矿样,可以看到 707.2 eV 处的峰强有所减弱,说明黄铁矿表面的铁已经有部分被氧化. 而在 710 ~ 715 eV 之间出现一个宽峰,

此处的峰对应的是 Fe(III)-S 中的铁和 Fe(III)-O 中的铁,或者是硫酸铁中的铁峰^[16].

从图 7(b)中可以看出,原矿样在 162 ~ 164 eV 之间出现了双峰,此峰表示的是黄铁矿 (FeS_2) 中 S_2^{2-} 峰^[28]. 而氧化后的矿样中,此双峰的峰强减弱,而主要的峰出现在了 163 ~ 165 eV 之间,此处的峰对应的是单质硫和多硫化物中的硫;另外,在 168 eV 左右出现的峰,则对应的是 SO_4^{2-} 中的硫.

以上对于黄铁矿氧化前后 XPS 谱图的分析,从而验证了电化学方法得到的结论. 黄铁矿在氧化过程中,其表面会形成一系列的氧化中间产物,而其最终的产物为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} .

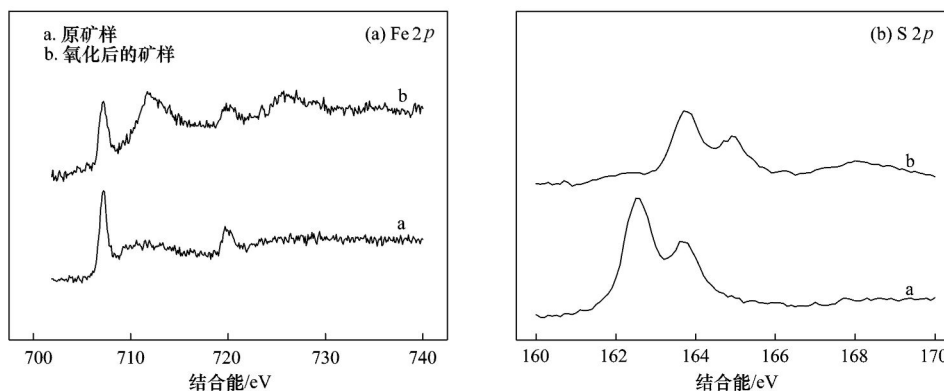


图 7 黄铁矿原矿样与氧化后矿样的 Fe 2p 和 S 2p XPS 谱图

Fig. 7 Fe 2p and S 2p XPS spectra of pristine and oxidized pyrite

3 结论

(1)在研究的酸度范围内,随着 H_2SO_4 溶液浓度的增大,体系的开路电位和腐蚀电位均正移;同时氧化和还原的峰电流值升高,腐蚀电流增大,说明增加体系的酸度能够促进黄铁矿的氧化过程. 黄铁矿的氧化过程包含 3 个区域:活性溶解区、钝化区、过钝化区. 当电位小于 0.4 ~ 0.45 V 时,黄铁矿处于活性溶解区,反应电流随电位的增大而升高,其迅速溶解会产生一系列的氧化中间产物覆盖在矿物电极的表面,从而阻碍了黄铁矿的进一步氧化溶解,此阶段为黄铁矿的钝化区,电位范围为 0.45 ~ 0.6 V,溶解过程变得非常缓慢;当电位继续增大到 0.6 V 以上时,反应电流随着电位的增大而急速升高,黄铁矿进入了过钝化区,电位范围为 0.6 ~ 0.7 V.

(2)黄铁矿的氧化主要包括以下两个过程:首先,黄铁矿矿物晶格中的 Fe^{2+} 溶出而被氧化为 Fe^{3+} ,此过程会伴随有如硫单质、缺铁硫化物 ($\text{Fe}_{1-x}\text{S}_2$) 和多硫化物 (FeS_n) 等中间产物的生成,覆

盖在黄铁矿的表面而形成一层钝化膜,阻碍了其氧化溶解过程;接着,黄铁矿表面的钝化膜被进一步氧化为可溶性的 SO_4^{2-} . 此结论也验证了前人的研究结果. 在酸性条件下,黄铁矿氧化反应的最终产物为 Fe^{3+} 和 SO_4^{2-} .

参考文献:

- [1] 欧乐明, 何荣权, 冯其明. 无菌体系下黄铁矿浸出及热力学分析[J]. 有色金属, 2007, **59**(4): 87-90.
- [2] 许乃政, 陶于祥, 高南华. 金属矿山环境污染及整治对策[J]. 火山地质与矿产, 2001, **22**(1): 63-70.
- [3] Bhattacharya A, Routh J, Jacks G, *et al.* Environmental assessment of abandoned mine tailings in Adak, Västerbotten district (northern Sweden)[J]. Applied Geochemistry, 2006, **21**(10): 1760-1780.
- [4] Gunsinger M R, Ptacek C J, Blowes D W, *et al.* Evaluation of long-term sulfide oxidation processes within pyrrhotite-rich tailings, Lynn Lake, Manitoba [J]. Journal of Contaminant Hydrology, 2006, **83**(3-4): 149-170.
- [5] Lee J S, Chon H T. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2006, **88**(1-3): 37-40.

- [6] Schippers A, Kock D, Schwartz M E, *et al.* Geomicrobiological and geochemical investigation of a pyrrhotite-containing mine waste tailings dam near Selebi-Phikwe in Botswana[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2007, **92**(2-3): 151-158.
- [7] McGregor R G, Blowes D W, Jambor J L, *et al.* The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the copper cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, **33**(3-4): 247-271.
- [8] 蔡美芳, 党志. 磁黄铁矿氧化机理及酸性矿山废水防治的研究进展[J]. *环境污染与防治*, 2006, **28**(1): 58-61.
- [9] 何荣权. 无菌体系下黄铁矿氧化过程的钝化研究[D]. 长沙: 中南大学, 2006. 15-17.
- [10] Chandra A P, Gerson A R. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: a fundamental perspective[J]. *Surface Science Reports*, 2010, **65**(9): 293-315.
- [11] Heidel C, Tichomirowa M. The isotopic composition of sulfate from anaerobic and low oxygen pyrite oxidation experiments with ferric iron-new insights into oxidation mechanisms[J]. *Chemical Geology*, 2011, **281**(3-4): 305-316.
- [12] Balci N, Shanks W C III, Mayer B, *et al.* Oxygen and sulfur isotope systematics of sulfate produced by bacterial and abiotic oxidation of pyrite[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, **71**(15): 3796-3811.
- [13] Descostes M, Vitorge P, Beaucaire C. Pyrite dissolution in acidic media[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2004, **68**(22): 4559-4569.
- [14] Holmes P R, Crundwell F K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, **64**(2): 263-274.
- [15] Hu G L, Dam-Johansen K, Wedel S, *et al.* Decomposition and oxidation of pyrite[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006, **32**(3): 295-314.
- [16] 刘云. 黄铁矿氧化机理及表面钝化行为的电化学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011. 1-37.
- [17] 张磊, 蒋开喜, 王海北. 黄铜矿酸性氧化浸出过程的电化学行为研究[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2006, (1): 7-9.
- [18] Liu Y, Dang Z, Wu P X, *et al.* Influence of ferric iron on the electrochemical behavior of pyrite[J]. *Ionics*, 2010, **17**(2): 169-176.
- [19] Antonijević M M, Dimitrijević M D, Šerbula S M, *et al.* Influence of inorganic anions on electrochemical behaviour of pyrite[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, **50**(1): 4160-4167.
- [20] Almeida C M V B, Giannetti B F. The electrochemical behavior of pyrite-pyrrhotite mixtures[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, **553**: 27-34.
- [21] Almeida C M V B, Giannetti B F. Comparative study of electrochemical and thermal oxidation of pyrite[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2002, **6**(2): 111-118.
- [22] Giannetti B F, Bonilla S H, Zinola C F, *et al.* A study of the main oxidation products of natural pyrite by voltammetric and photoelectrochemical responses[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, **60**(1): 41-53.
- [23] Liu R, Wolfe A L, Dzombak D A, *et al.* Electrochemical study of hydrothermal and sedimentary pyrite dissolution[J]. *Applied Geochemistry*, 2008, **23**(9): 2724-2734.
- [24] 孙小俊. 黄铁矿微生物浸出及其电化学研究[D]. 长沙: 中南大学, 2009. 23-26.
- [25] 赵开乐. 磁黄铁矿微生物浸出机理研究[D]. 长沙: 中南大学, 2010. 49-57.
- [26] 赵开乐, 顾幅华, 李双棵. 有菌和无菌体系下磁黄铁矿氧化的电化学研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, **42**(11): 2887-2892.
- [27] 李骞, 杨永斌, 姜涛, 等. 砷黄铁矿在酸性体系下的电化学氧化[J]. *中国有色金属学报*, 2006, **16**(11): 1971-1975.
- [28] Naveau A, Monteil-Rivera F, Guillon E, *et al.* XPS and XAS studies of copper(II) sorbed onto a synthetic pyrite surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **303**(1): 25-31.

CONTENTS

Characteristics of Atmospheric NO ₂ in the Beijing-Tianjin-Hebei Region and the Yangtze River Delta Analyzed by Satellite and Ground Observations	··· WANG Ying, LI Ling-jun, LIU Yang (3685)
Variation Analysis of Background Atmospheric Pollutants in North China During the Summer of 2008 to 2011	····· YANG Jun-yi, XIN Jin-yuan, JI Dong-sheng, <i>et al.</i> (3693)
Characteristics of Atmospheric Pollutants in Cangzhou	····· WANG Yong-hong, HU Bo, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3705)
Chemical Characteristics and Sources of Trace Metals in Precipitation Collected from a Typical Industrial City in Northern China	····· LI Yue-mei, PAN Yue-peng, WANG Yue-si, <i>et al.</i> (3712)
BTX Monitoring Nearby Main Road Traffic in Guangzhou	····· YE Cong-lei, XIE Pin-hua, QIN Min, <i>et al.</i> (3718)
Dynamic Road Vehicle Emission Inventory Simulation Study Based on Real Time Traffic Information	····· HUANG Cheng, LIU Juan, CHEN Chang-hong, <i>et al.</i> (3725)
Emission Characteristics of a Diesel Car Fueled with Coal Based Fischer-Tropsch (F-T) Diesel and Fossil Diesel Blends	····· HU Zhi-yuan, CHENG Liang, TAN Pi-qiang, <i>et al.</i> (3733)
Spatial Variations of Biogenic Elements in Coastal Wetland Sediments of the Jiulong River Estuary	····· YU Xiao-qing, YANG Jun, LIU Le-mian, <i>et al.</i> (3739)
Spatio-Temporal Distribution of TN and TP in Water and Evaluation of Eutrophic State of Lake Nansi	····· SHU Feng-yue, LIU Yu-pei, ZHAO Ying, <i>et al.</i> (3748)
Impact on Nitrogen and Phosphorous Export of Wetlands in Tianmu Lake Watershed	····· LI Zhao-fu, LIU Hong-yu, LI Heng-peng (3753)
Nitrogen and Phosphorus Composition in Urban Runoff from the New Development Area in Beijing	····· LI Li-qing, LÜ Shu-cong, ZHU Ren-xiao, <i>et al.</i> (3760)
Distribution and Sources of Arsenic in Yangzonghai Lake, China	····· ZHANG Yu-xi, XIANG Xiao-ping, ZHANG Ying, <i>et al.</i> (3768)
Occurrence of Fecal Indicator Bacteria in Urban Surface Water: A Case Study in Southern China	····· SUN Fu, SHA Jing, LIU Yan-hua (3778)
Vertical Migration of Algal Cells in the Daning River Bay of the Three Gorges Reservoir	····· ZHANG Yong-sheng, ZHENG Bing-hui, JIANG Xia, <i>et al.</i> (3787)
Construct of Yangtze-Huai River Rural Areas Ecological Drainage System and Its Retention Effect on Pollutants	····· SHAN Bao-qing, LI Nan, TANG Wen-zhong (3797)
Water Treatment Efficiency of Constructed Wetland Plant-Bed/Ditch Systems	····· WANG Zhong-qiong, ZHANG Rong-bin, CHEN Qing-hua, <i>et al.</i> (3804)
Effect of the Subsurface Constructed Wetland Evolution into Free Surface Flow Constructed Wetland on the Removal of Organic Matter, Nitrogen, and Phosphorus in Wastewater	····· WEI Ze-jun, XIE Jian-ping, HUANG Yu-ming (3812)
Treatment Characteristics of Saline Domestic Wastewater by Constructed Wetland	····· GAO Feng, YANG Zhao-hui, LI Chen, <i>et al.</i> (3820)
Degradation of β -Naphthol by Catalytic Wet Air Oxidation	····· LIU Jie, YU Chao-ying, ZHAO Pei-qing, <i>et al.</i> (3826)
Degradation of 2,4-Dichlorophenol in Aqueous Solution by ZVI/EDDS/Air System	····· SUN Qian, ZHOU Hai-yan, CAO Meng-hua, <i>et al.</i> (3833)
Study on Photocatalytic Degradation of 1,2,3-Trichlorobenzene Using the Microwaved MWNTs/TiO ₂ Composite	····· SHI Zhou, ZHANG Qian, ZHANG Wei, <i>et al.</i> (3840)
Mechanism of Cr(VI) Removal from Aqueous Solution Using Biochar Promoted by Humic Acid	····· DING Wen-chuan, TIAN Xiu-mei, WANG Ding-yong, <i>et al.</i> (3847)
Research on the Treatment of Wastewater Containing PVA by Ozonation-Activated Sludge Process	····· XING Xiao-qiong, HUANG Cheng-lan, LIU Min, <i>et al.</i> (3854)
Effects of Composite Substrates on the Phosphorus Removal in Granule-based EBPR System and Its Optimization Experiment	····· XU Shao-juan, SUN Pei-de, ZHENG Xiong-liu, <i>et al.</i> (3859)
Research of Input Water Ratio's Impact on the Quality of Effluent Water from Hydrolysis Reactor	····· LIANG Kang-qiang, XIONG Ya, QI Mao-rong, <i>et al.</i> (3868)
Evolution of Leachate Quantity and Quality in the Anaerobic-semiaerobic Bioreactor Landfill	····· HAN Zhi-yong, LIU Dan, LI Qi-bin, <i>et al.</i> (3873)
National Survey of Urban Sewage Reuse in China	····· GUO Yu-jie, WANG Xue-chao, ZHOU Zhen-min (3881)
Sorption and Desorption of 17 α -Ethinyl Estradiol and 4- <i>n</i> -Nonylphenol in Soil	····· JIANG Lu, WANG Ji-hua, LI Jian-zhong, <i>et al.</i> (3885)
Soil Organic Carbon Mineralization of Black Locust Forest in the Deep Soil Layer of the Hilly Region of the Loess Plateau, China	····· MA Xin-xin, XU Ming-xiang, YANG Kai (3893)
Effects of Soil Crusts on Surface Hydrology in the Semiarid Loess Hilly Area	····· WEI Wei, WEN Zhi, CHEN Li-ding, <i>et al.</i> (3901)
Environmental Factors on Distribution of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soils from Dashiwei Karst Giant Doline (Tiankeng) in Guangxi, China	····· KONG Xiang-sheng, QI Shi-hua, JIANG Zhong-cheng, <i>et al.</i> (3905)
Investigation on Mechanism of Pyrite Oxidation in Acidic Solutions	····· WANG Nan, YI Xiao-yun, DANG Zhi, <i>et al.</i> (3916)
Monitoring of Water and Salt Transport in Silt and Sandy Soil During the Leaching Process	····· FU Teng-fei, JIA Yong-gang, GUO Lei, <i>et al.</i> (3922)
Simulation on Remediation of Benzene Contaminated Groundwater by Air Sparging	····· FAN Yan-ling, JIANG Lin, ZHANG Dan, <i>et al.</i> (3927)
Detecting the Cytotoxicities of Five Bisphenol A Analogues to the MCF-7 Human Breast Carcinoma Cell Line Through Different Endpoints	····· ZHANG Shuai-shuai, LIU Yan, LIU Shu-shen, <i>et al.</i> (3935)
Response of Copepod Community Characteristics to Environmental Factors in the Backshore Wetland of Expo Garden, Shanghai	····· CHEN Li-jing, WU Yan-fang, JING Yu-xiang, <i>et al.</i> (3941)
Isolation, Identification and Characterization of Halotolerant Petroleum-degrading Bacteria	····· WU Tao, XIE Wen-jun, YI Yan-li, <i>et al.</i> (3949)
Growth Kinetics and Phenol Degradation of Highly Efficient Phenol-degrading <i>Ochrobactrum</i> sp. CH10	····· CHEN Xiao-hua, WEI Gang, LIU Si-yuan, <i>et al.</i> (3956)
Isolation of Aerobic Degrading Strains for TBBPA and the Properties of Biodegradation	····· QIAN Yan-yuan, LIU Li-li, YU Xiao-juan, <i>et al.</i> (3962)
Influences of Long-term Application of Organic and Inorganic Fertilizers on the Composition and Abundance of <i>nirS</i> -type Denitrifiers in Black Soil	····· YIN Chang, FAN Fen-liang, LI Zhao-jun, <i>et al.</i> (3967)
Characteristics and Influencing Factors of Trichloroethylene Adsorption in Different Soil Types	····· HE Long, QIU Zhao-fu, LÜ Shu-guang, <i>et al.</i> (3976)
Degradation of Carbenazim in Paddy Soil and the Influencing Factors	····· XIAO Wen-dan, YANG Xiao-e, LI Ting-qiang (3983)
Effects of Sulphur Compounds on the Volatile Characteristics of Heavy Metals in Fly Ash from the MSW and Sewage Sludge Co-combustion Plant During the Disposal Process with Higher Temperature	····· LIU Jing-yong, SUN Shui-yu (3990)
Low-temperature Thermal Treatment of Dioxin in Medical Waste Fly Ash Under Inert Atmosphere	····· JI Sha-sha, LI Xiao-dong, XU Xu, <i>et al.</i> (3999)
Hourly Measurement on Aerosol NH ₃ and Gas NO _x Emission in the Rice Field	····· GONG Wei-wei, LUAN Sheng-ji (4006)
Implementation of an Electronic Nose for Rapid Detection of Volatile Chloralkane and Chloroalkene	····· WEN Xiao-gang, LIU Rui, CAI Qiang, <i>et al.</i> (4012)
Pilot Study on PAHs of the Atmosphere Around the Refuse Incineration Plant Based on the Technology of Passive Sampling	····· SUN Shao-ai, LI Yang, ZHOU Yi, <i>et al.</i> (4018)
Spatial Distribution and Pollution Source Identification of Agricultural Non-Point Source Pollution in Fujian Watershed	····· DING Xiao-wen, SHEN Zhen-yao (4025)
Difference of P Content in Different Area Substrate of Constructed Wetland	····· CAO Xue-ying, CHONG Yun-xiao, YU Guang-wei, <i>et al.</i> (4033)
Selective Detection of Viable Pathogenic Bacteria in Water Using Reverse Transcription Quantitative PCR	····· LIN Yi-wen, LI Dan, WU Shu-xu, <i>et al.</i> (4040)
Formation of Disinfection By-products; Temperature Effect and Kinetic Modeling	····· ZHANG Xiao-lu, YANG Hong-wei, WANG Xiao-mao, <i>et al.</i> (4046)
A Novel Quantitative Approach to Study Dynamic Anaerobic Process at Micro Scale	····· ZHANG Zhong-liang, WU Jing, JIANG Jian-kai, <i>et al.</i> (4052)
Leaves of <i>Platanus orientalis</i> as the Carbon Source for Denitrification	····· XIONG Jian-feng, XU Hua, YAN Ning, <i>et al.</i> (4057)
Isolation, Characterization of an Anthracene Degrading Bacterium <i>Martellella</i> sp. AD-3 and Cloning of Dioxygenase Gene	····· CUI Chang-zheng, FENG Tian-cai, YU Ya-qi, <i>et al.</i> (4062)

《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11月15日 33卷 第11期

ENVIRONMENTAL SCIENCE

(Monthly Started in 1976)

Vol. 33 No. 11 Nov. 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. sciencecp. com	Distributed	by	Science Press Tel: 010-64017032 E-mail: journal@ mail. sciencecp. 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