

方知库
Eco-Environmental
Knowledge Web

环境科学

ENVIRONMENTAL SCIENCE

ISSN 0250-3301 CODEN HCKHDV

HUANJING KEXUE

■ 主办 中国科学院生态环境研究中心

■ 出版 科学出版社



2019

Vol.40 No.11

第40卷 第11期

目次

2018年中国长江三角洲地区气溶胶的垂直分布特征	沈吉, 曹念文(4743)
2018年石家庄市秋冬季典型霾污染特征	宿文康, 鲍晓磊, 倪爽英, 赵卫凤(4755)
武汉市PM _{2.5} 化学组分时空分布及聚类分析	张会涛, 田瑛泽, 刘保双, 杨佳美, 郁佳, 官攀, 吴建会, 张裕芬(4764)
郑州市某生活区大气PM _{2.5} 中重金属污染特征及生态、健康风险评估	何瑞东, 张轶舜, 陈永阳, 靳孟洁, 韩士杰, 赵金帅, 张瑞芹, 燕启社(4774)
厦门市降水中金属元素含量分布特征及来源解析	王珊珊, 程奕枫, 颜金培, 胡恭任(4783)
2015~2017年上海郊区大气新粒子生成特征	霍俊涛, 王新宁, 段玉森, 伏晴艳, 陈冰怡(4791)
太原市秋冬季大气污染特征和输送路径及潜在源区分析	闫世明, 王雁, 郭伟, 李莹, 张逢生(4801)
东北区域空气质量时空分布特征及重度污染成因分析	陈卫卫, 刘阳, 吴雪伟, 鲍秋阳, 高枳亭, 张学磊, 赵红梅, 张世春, 修艾军, 程天海(4810)
艾比湖流域气溶胶光学厚度时空演变及影响因素	陈香月, 丁建丽, 王敬哲, 葛翔宇, 梁静(4824)
中国住宅室内BTEX浓度水平及其影响因素	侯贝贝, 尹奕卉, 裴晶晶, 刘俊杰(4833)
石家庄地区芳香族化合物的污染特征及来源分析	杨阳, 李杏茹, 刘永桥, 杨玉磊, 赵清, 陈曦, 徐静(4841)
郑州市碳素行业无组织VOCs排放特征分析及健康风险评估	张轶舜, 王佳, 韩士杰, 何瑞东, 陈永阳, 靳孟洁, 赵庆炎, 张瑞芹, 燕启社(4847)
典型化工行业有害VOCs排放清单及长三角地区应用	鲁君, 黄奕玮, 黄成(4856)
2013~2017年江苏省人为源氨排放清单的建立及特征	侯新红, 于兴娜, 沈丽, 赵睿东, 王国祯, 张毓秀(4862)
焦化厂建构筑物和生产设施表面PAHs的赋存特征及健康风险	赵一澍, 廖晓勇, 李尤, 罗俊鹏, 龚雪刚, 侯艺璇(4870)
中国南海流沙湾中雄激素、糖皮质激素和孕激素的污染特征及其生态风险评价	杨雷, 张晋娜, 徐敏, 彭涛, 史文俊, 石义静, 应光国(4879)
岩溶流域洪水过程水化学动态变化及影响因素	原雅琼, 孙平安, 苏钊, 于爽, 钟丽华, 何师意, 徐茜(4889)
长江水体常量和微量元素的来源、分布与向海输送	吴文涛, 冉祥滨, 李景喜, 王昊, 李梦露, 刘军, 臧家业(4900)
望虞河西岸河网重金属污染特征及生态风险评价	徐晨, 王沛芳, 陈娟, 袁秋生, 胡斌(4914)
不同雨强对太湖河网河道入湖营养盐负荷影响	陈洁, 朱广伟, 许海, 詹旭, 朱梦圆, 宣文怡, 黄亚文(4924)
合肥市十八联圩湿地表层沉积物营养盐与重金属分布及污染评价	陈娜, 许凡, 谢三桃, 郭天星, 彭久赞, 雷琦, 张玮, 王丽卿(4932)
三峡库区不同河段支流丰水期叶绿素a和营养盐的空间分布特征	杨凡, 杨正健, 纪道斌, 苏青青, 龙良红, 刘心愿, 王耀耀, 赵冲(4944)
丹江口水库氮磷内源释放对比	王志齐, 刘新星, 姚志宏, 姚伦广, 常跃, 刘卓初, 曹连海(4953)
不同沉水植物净水能力与植株体细菌群落组成相关性	李琳, 岳春雷, 张华, 李贺鹏, 杨乐, 王琚(4962)
纳米氧化锌粒径对人工湿地性能及微生物群落的影响	王森, 任伶, 刘琳琳, 李颖, 张振, 孔范龙(4971)
水生植物生物炭去除水体中氮磷性能	刘舒蕾, 彭慧君, 杨佳怡, 肖琳(4980)
MgO改性莲蓬壳生物炭的制备及其磷吸附特性	王盛华, 朱丹晨, 邵敬爱, 向家涛, 杨海平, 易娟, 张世红, 陈汉平(4987)
微塑料对短流程膜工艺中膜污染的影响	王博东, 薛文静, 吕永涛, 苗瑞, 马百文(4996)
基于铁锰泥的除硝颗粒吸附剂制备及其比较	曾辉平, 于亚萍, 吕赛赛, 李冬, 张杰(5002)
氯氧铁非均相催化过氧化氢降解罗丹明B	张少朋, 陈瑞, 白淑琴, 刘锐平(5009)
天津市规模化奶牛养殖场废水中典型抗生素处理效果及生态风险评估	陈乾, 赵润, 牟美睿, 白鸽, 史宏伟, 刘海学, 吴惠惠(5015)
废水处理系统中抗生素抗性基因分布特征	姚鹏城, 陈嘉瑜, 张永明, 温东辉, 陈吕军(5024)
全程自养脱氮耦合反硝化除磷的启动及稳定运行	印雯, 陈亚, 张钰, 徐乐中, 吴鹏, 刘文如(5032)
FeCl ₃ -生化耦合技术调控未知诱因的污泥膨胀	魏东洋, 肖才林, 周雯, 李睿华, 曹茜(5040)
污泥龄对除磷亚硝化颗粒系统的影响	李冬, 刘博, 王文琪, 曹美忠, 李帅, 张杰(5048)
厌氧氨氧化耦合反硝化工艺的启动及微生物群落变化特征	宋壮壮, 吕爽, 刘哲, 时兴东, 潘傲, 张智(5057)
基质暴露水平对ANAMMOX微生物活性及生物量的影响	陈方敏, 高佳琦, 黄勇, 胡羽婷, 李祥, 顾澄伟, 谈新伟, 殷记强, 方文辉, 倪敏(5066)
太浦河流域农田土壤重金属污染特征与来源解析	李伟迪, 崔云霞, 曾撑撑, 朱永青, 彭月, 王凯, 李士俊(5073)
土壤重金属污染风险筛选值划分方法:以Cd为例	王锐, 张风雷, 徐姝姝, 张永文(5082)
半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响	温其谦, 阎秀兰, 申俊峰, 李鸣凤(5090)
土壤调理剂对镉污染稻田修复效果	周利军, 武琳, 林小兵, 王惠明, 刘晖, 张鸿燕, 胡敏, 石利萍, 张云, 黄欠如(5098)
改性蒙脱土对稻田土壤甲基汞的阻控修复	韩怡新, 何天容, 王祖波(5107)
铈锰改性生物炭对土壤As的固定效应	梁婷, 李莲芳, 朱昌雄, 叶婧(5114)
温和预氧化提高后续生物修复石油污染土壤	徐金兰, 王慧芳, 王荣, 章秋菊, 王杰(5124)
重金属污染农田生菜根际重金属固定细菌群落组成及其阻控效应	王铁军, 苏楠楠, 雷鹏, 邱明洋, 陈兆进, 姚伦广, 韩辉(5133)
双氰胺和3,4-二甲吡唑磷酸盐对蔬菜种植土壤氨氧化细菌和古菌的影响	郭俊丽, 刘毅, 魏文学, 葛体达, 王光军(5142)
不同再生水灌溉方式对土壤-辣椒系统中细菌群落多样性及病原菌丰度的影响	崔丙健, 高峰, 胡超, 李中阳, 樊向阳, 崔二革(5151)
黄土高原地区两种土地利用方式CO ₂ 和N ₂ O排放特征	韩佳乐, 郝珊, 刘振杰, 张曼, 张阿凤(5164)
生物炭对华北平原4种典型土壤N ₂ O排放的影响	张秀玲, 孙贇, 张水清, 岳克, 曹红亮, 林杉(5173)
优化施肥模式对我国热带地区水稻-豇豆轮作系统N ₂ O和CH ₄ 排放的影响	胡玉麟, 汤水荣, 陶凯, 何秋香, 田伟, 秦兴华, 伍延正, 孟磊(5182)
《环境科学》征订启事(4995)	
《环境科学》征稿简则(5039)	
信息(4782, 4979, 5056)	

半壁山金矿矿业活动区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷累积的影响

温其谦^{1,2}, 阎秀兰^{1*}, 申俊峰², 李鸣凤³

(1. 中国科学院地理科学与资源研究所, 北京 100101; 2. 中国地质大学(北京)地球科学与资源学院, 北京 100083; 3. 华中农业大学资源与环境学院, 武汉 430070)

摘要: 为探索青龙满族自治县半壁山金矿矿业活动地区砷赋存的矿物特征及其对农田土壤砷的污染特征, 应用矿物学和化学分析方法对矿业周边的矿石、废石、底泥、河流及土壤样品进行分析。在偏光显微镜下发现半壁山金矿周边的土壤与矿石、废石中均存在含砷矿物——毒砂, 且废石中的毒砂已出现风化氧化现象, 氧化的毒砂容易在土壤中迁移释放砷, 存在较大的潜在危害。由于矿业运输活动以及土法冶炼的影响, 砷主要分布在道路两旁或村民聚集地的农田耕层土壤0~20 cm, 但在小巫岚村中也发现个别点位深层土壤砷含量高的现象。小巫岚村和高杖子村土壤砷的含量范围在7.2~196.2 mg·kg⁻¹之间, 砷的超标率分别为45.9%和82.1%。根据RAC法评估, 小巫岚村和高杖子村农田土壤主要处于低-中等风险, 其中小巫岚村部分土壤点位已处于高风险。总体上, 半壁山矿业活动周边含砷矿物毒砂部分已出现氧化现象且农田土壤砷的累积明显, 可能会对当地的农作物以及长期居住在矿区周边的居民产生危害。建议对土壤-农作物-大气-人体系统开展砷的风险评估, 并进一步对含砷矿物毒砂风化过程中的转换规律和机制进行研究, 为耕地环境保护提供科学指导。

关键词: 金矿; 矿业活动; 砷; 矿物; 土壤污染

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 0250-3301(2019)11-5090-08 **DOI:** 10.13227/j.hjxx.201905073

Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil

WEN Qi-qian^{1,2}, YAN Xiu-lan^{1*}, SHEN Jun-feng², LI Ming-feng³

(1. Institute of Geographic Sciences and Natural Resources Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China; 2. College of Earth Sciences and Resources, China University of Geosciences, Beijing 100083, China; 3. College of Resources and Environment, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China)

Abstract: To explore the source and pollution characteristics of soil arsenic, mineralogy and chemical analysis methods were used to analyze the ore, waste rock, sediment, and river and soil samples around the mining area. Under a polarized light microscope, As-bearing mineral-arsenopyrite was found in the soil, ore, and waste rock around the Banbishan gold mine. Moreover, arsenopyrite in the waste rock has already experienced weathering and oxidation, and the oxidized arsenopyrite easily migrates and is released in the soil, which is potentially harmful. Because of the effect of mining transportation activities and indigenous smelting, arsenic was mainly distributed in the topsoil, at a depth of 0-20 cm, in the farmland on both sides of the road and in the places where villagers were gathered. The soil arsenic content in Xiaowulan Village and Gaozhangzi Village ranged from 7.2 to 196.2 mg·kg⁻¹ and exceeded the rate of arsenic by 45.9% and 82.1%. According to the assessment by the RAC method, the farmland soil in Xiaowulan Village and Gaozhangzi Village were mainly at low to medium risk, although some soil points in Xiaowulan Village were at high risk. In general, the effects of the mining activities of the surrounding environment were not optimistic. As-bearing minerals in the oxidation of long-term weathering can cause much arsenic to be activated, which in turn, affects the local crops and long-term residents living around the mining area. It is suggested to carry out risk assessments for arsenic in the soil-crop-atmospheric-human system, and further study the conversion rules and mechanisms of arsenopyrite during weathering, to provide scientific guidance for the environmental protection of cultivated land.

Key words: gold mine; mining activities; arsenic; mineral; soil pollution

砷是一种类金属元素, 多以有毒的化合物形式存在, 人体可通过消化道、呼吸道和皮肤接触摄入砷, 从而引发多种器官组织和功能上的改变, 严重者可导致癌变^[1~3]。砷在自然界中分布极广, 矿业活动是导致砷污染的主要原因之一^[4~7]。开采含砷矿物时, 砷的地球化学条件发生改变, 在自然和人为条件下导致周边农田土壤砷的积累, 进而对农作物的安全造成威胁^[8~11]。湖南省常宁市因矿业活动

造成土壤砷含量达840 mg·kg⁻¹, 大面积水稻受砷毒土壤污染^[12]; 同样, 在郴州市邓家塘也因矿业活动造成土壤砷含量达300 mg·kg⁻¹, 并导致50 hm²水稻田因土壤砷污染而抛荒^[13]; 广西大厂区因矿

收稿日期: 2019-05-11; 修订日期: 2019-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(41571309)

作者简介: 温其谦(1993~), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为环境与生命矿物学, E-mail: wenqq10@163.com

* 通信作者, E-mail: yanxl@igsnr.ac.cn

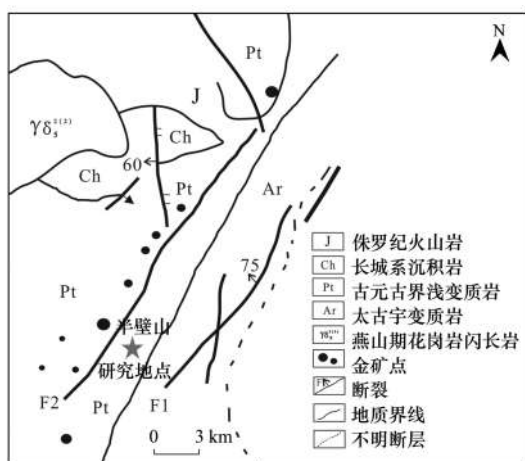
业活动导致周边农田土壤砷超标, 其含量范围在 $24.8 \sim 447 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 超标率达 97.1%^[14]. 有研究表明土壤中砷的毒性不仅与其总量、有效态有关, 也与砷元素赋存的矿物特征密切相关, 矿物学特征是污染元素赋存环境的直接反映, 通过获取污染元素的矿物组成和结合形式等矿物学信息是掌握污染元素释放迁移行为的重要方式^[15,16]. 因此, 研究矿业活动周边环境中的砷赋存的矿物形态和污染特征可以更加全面客观地了解农田土壤砷污染的潜在风险, 对砷污染的风险管控具有重要的指导意义.

冀东地区是中国重要的金矿集中区, 区内大小金矿林立, 其中河北省青龙县双山子半壁山金矿是冀东地区典型的金矿床类型, 通过地球化学勘查发现金的异常带中常含有砷的异常, 金和砷的相关系数可达到 0.89^[17,18]. 半壁山金矿矿业活动已达 20 多年, 过去不当的金矿开采和土法冶炼可能造成周边农田土壤砷的污染^[19,20], 为了了解该区域矿业活动周边砷赋存的矿物形态及周边农田土壤砷的污染特征, 本研究通过化学和矿物学方法对矿业周边进行取样分析, 以期为青龙满族自治县半壁山金矿地区乃至同类型的金矿矿业活动的冀东地区的耕地环境保护、污染调查和防治提供科学借鉴.

1 材料与方法

1.1 研究区域概况

河北省青龙县半壁山太古代绿岩带金矿(图 1)位于北纬 $40^{\circ}20'27'' \sim 40^{\circ}27'57''$ 、东经 $119^{\circ}7'15'' \sim 119^{\circ}13'52''$ 之间, 处于华北地台北缘燕山褶皱带, 青龙河凹陷区中部, 该金矿带自北向南由土门沟、大于杖子、翟杖子、苗杖子、茨于沟、半壁山、王杖子、张杖子和沙金沟等金矿(点)组成^[18,21,22].



改自文献[18]

图 1 青龙县半壁山金矿带地质示意

Fig. 1 Geological map of the Banbishan gold belt, Qinglong County

1.2 样品采集与分析

1.2.1 样品采集

本研究于 2018 年 4~5 月在半壁山矿业活动周边的双山子乡选择 2 个代表性的区域并采集环境样品: 第一个是在小巫岚村, 该地方历史上曾采集半壁山金矿带的矿石进行土法冶炼黄金; 第二个是在高杖子村, 该地进行了 20 多年的金矿开采和冶炼活动, 目前仍处于在产状态.

将高杖子村和小巫岚村农田土壤区域划分成 $100 \text{ m} \times 100 \text{ m}$ 的网格, 每个网格采集 1 个土壤样品, 在现场采样时根据实际情况进行调整. 高杖子村和小巫岚村分别采集表层土壤(0~20 cm)样品 31 和 85 个, 深层土壤(20~120 cm, 按每层 20 cm 等距采样)分别采集 3 和 4 个点位. 在研究区域采集了矿业开采活动附近的矿石以及由采矿活动残留的废石, 并采集小巫岚村溪流和青龙河河流上中下游的水样(6 个)和底泥样(5 个). 研究区域环境样品采样点如图 2 所示.



图 2 研究区域环境样品采样点位分布示意

Fig. 2 Distribution of sampling points for the environmental samples in the study area

土壤样品去除石块和残根等异物后, 四分法充分均匀混合后从中选取约 1 kg 土壤作为混合样品, 样品装入塑料袋并带回室内, 风干后取约 10 g 于玛瑙球磨机上细碎, 过 100 目尼龙筛进行筛选, 用于分析土壤有机质及元素含量, 储于干燥处备用. 样品的采集、混合、粉碎均使用木头和玛瑙等工具. 土壤的基本理化性质如表 1 所示.

1.2.2 样品检测

采用 USEPA 推荐的 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2^{[23]}$ 消解法对土壤、底泥、矿石和废矿样品进行前处理, 样品中总砷含量用原子荧光光谱法测定, 分析过程中加入土壤标准样品(土壤 GBW07041)和空白进行质量控制, 样品回收率均在 90%~110% 之间, 所用试剂均为优级纯, 质量控制结果符合国家标准, 测定偏差控制在 15% 以内, 相对误差结果在 1% 左右. 采用磷酸二氢钠浸提土壤砷有效态, 土壤 pH 用酸度

计, 土水比 1:2.5, 河流水样品测定参考生活饮用水标准(HJ 694-2014)。

采用德国布鲁克 AXS 公司出产的 D2 Phaser 粉末 X 射线衍射仪(XRD)分析矿石的主要矿物相,

激发源 CuK α , 电流 100 mA, 电压 40 kV, 波长 0.154 nm, 扫描范围 5°~70°, 扫描单位计数时间 0.3 s; 采用德国 Leica 公司出产的 Leica DM4500P 的偏反光显微镜对样品薄片进行矿物鉴定。

表 1 农田土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of farmland soil								
取样点	有机质 /g·kg ⁻¹	阳离子交换量 /cmol·kg ⁻¹	全氮/%	全磷/%	全钾/%	砂粒/%	粉粒/%	黏粒/%
小巫岚村	22.88 ± 0.25	13.51 ± 0.47	0.13 ± 0.01	0.14 ± 0.01	2.70 ± 0.04	67.20	22.00	10.80
高杖子村	22.24 ± 0.69	9.19 ± 0.79	0.12 ± 0.01	0.11 ± 0.00	2.05 ± 0.08	78.10	14.50	7.40

1.3 数据处理与方法

采用 SPSS20.0 对土壤砷含量进行正态分布检验; 采用 Arcgis10.2 进行克里格插值和空间分析; 采用 OriginPro 8.6 和 CorelDRAW X8 软件进行绘图。

2 结果与分析

2.1 矿业活动周边环境样品砷含量的特征分析

对采集的矿石样品、高杖子村农田道路两侧堆积的废石、河流以及底泥样品进行砷含量检测, 结果表明, 矿业活动周边环境样品砷的平均含量为:

废石>金矿石>底泥>河流水, 其中金矿石、废石中砷含量较高, 废石中砷含量最大值达 828.6 mg·kg⁻¹, 河流水中的砷未检出(表 2)。

2.2 砷赋存的矿物特征分析

2.2.1 XRD 分析

为了了解砷的主要矿物相, 对含砷较高的金矿石和废石进行 XRD 矿物物相分析。如图 3 所示金矿石和废石中主要组成的矿物相是石英、钠长石以及风化的矿物高岭石, XRD 谱图的主要衍射峰中没有反映出含砷矿物的物相。

表 2 半壁山金矿矿业活动周边环境样品砷含量

Table 2 Arsenic content in environmental samples surrounding areas with mining activities in the Banbisha gold mine				
样品	废石	金矿石	底泥	河流水
数量/个	4	3	6	6
(平均值 ± 标准差)/mg·kg ⁻¹	417.5 ± 317.9	210.0 ± 85.0	18.6 ± 13.8	— ¹⁾
含量范围/mg·kg ⁻¹	131.2 ~ 828.6	125.0 ~ 295.0	7.2 ~ 39.4	—

1) “—”表示未检出

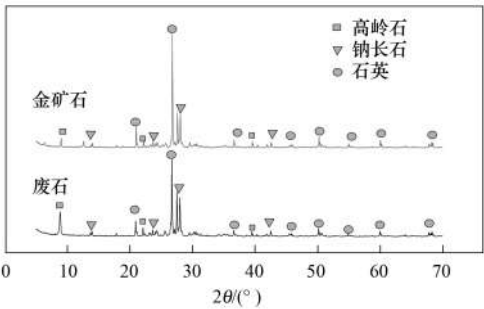


图 3 半壁山金矿石、废石的 XRD 衍射谱图
Fig. 3 XRD spectra of gold ore and waste rock in the Banbisha gold mine

2.2.2 偏光显微镜分析

为了进一步探究砷的矿物赋存状态, 将金矿石、废石、底泥和土壤制成薄片, 并在偏光显微镜下观察。如图 4 所示, 在镜下可以看到矿石、废石和底泥中有呈锡白色, 茅头状和菱形状的毒砂 (FeAsS), 废石中毒砂较为富集, 部分原生的毒砂外侧轮廓已出现氧化风化现象; 在金矿石中发现有金属硫化物, 如黄铁矿; 底泥中毒砂的含量较少。在土壤中也发现了含砷矿物毒砂, 与矿石和废石中

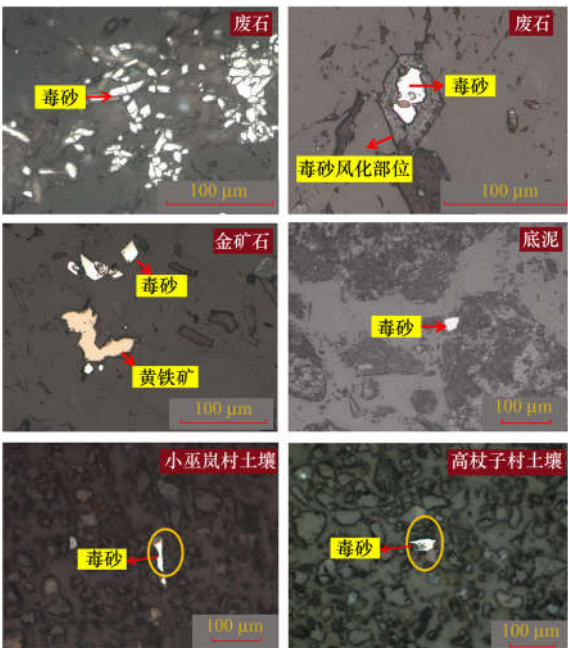


图 4 偏光光学显微镜下矿石、废矿、底泥以及土壤中矿物的显微图片

Fig. 4 Micrographs of minerals in ore, waste ore, and bottom sediment under a polarizing optical microscope

砷的矿物形态相同。

2.3 研究区域土壤砷的污染特征

2.3.1 农田土壤表层砷含量特征

对小巫岚村和高杖子村农田土壤砷含量进行统计分析结果如表 3 所示，土壤砷含量符合对数正态分布，因此用几何均值来表征砷的含量。变异系数可以用来表征数据的离散程度，一般变异系数处于 0.1 ~ 1 范围被认为是中等变异，大于 1 认为是强变异^[24]，

高杖子村和小巫岚村变异系数分别为 0.69 和 1.05，因此高杖子村为中等变异，小巫岚村为强变异，都存在着人类活动产生的异常。与《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018)比较，小巫岚村和高杖子村土壤中砷的超标率分别为 45.9% 和 82.1%，最大超标倍数分别为 6.85 和 5.48 倍。总之，仍在进行矿业开采的高杖子村和曾经土法冶炼的小巫岚村都受到砷的污染。

表 3 小巫岚村和高杖子村土壤砷含量统计

Table 3 Statistics of arsenic content in soil samples from Xiaowulan Village and Gaozhangzi Village							
地点	样品数/个	(几何均值 ± 标准差) /mg·kg ⁻¹	变异系数	pH 范围	含量范围 /mg·kg ⁻¹	K-S	超标率/%
小巫岚村	85	27.5 ± 29.0	1.05	5.1 ~ 8.5	7.2 ~ 196.2	对数正态	45.9
高杖子村	28	46.7 ± 32.3	0.69	7.2 ~ 8.2	11.6 ~ 161.9	对数正态	82.1

2.3.2 农田土壤砷含量空间分布特点

利用 Arcgis 软件结合反距离权重插值法(IDW)可以直观地了解研究区域农田土壤中砷的空间分布特征，更好地识别污染区域^[25]。如[图 5(a)]所示，高杖子村农田土壤砷整体上分布特点为：砷含量高

值区分布在道路两旁，离道路越远，土壤砷的含量呈递减的趋势，且含量较高的区域主要富集在道路北东方向。如[图 5(b)]所示，小巫岚村农田土壤砷含量整体分布特点为：靠近村民聚集地的农田土壤砷含量较高，且总体上呈现离村民聚集地越远，

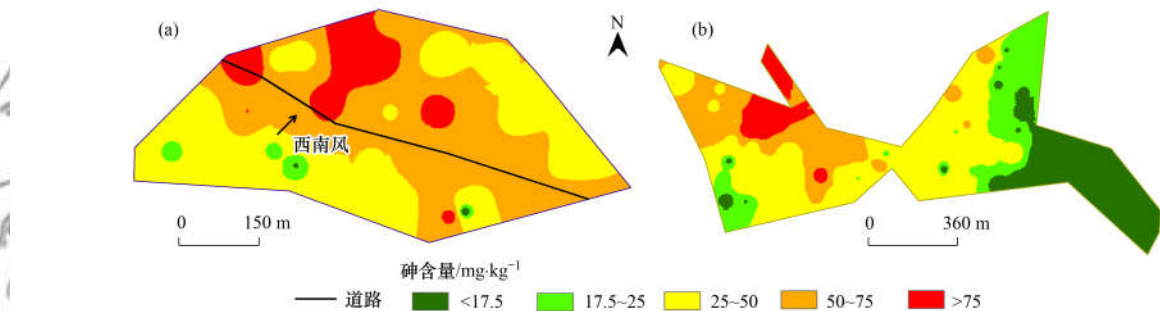


图 5 高杖子村和小巫岚村农田土壤砷含量空间分布

Fig. 5 Spatial distribution of arsenic content in farmland soil in Gaozhangzi Village and Xiaowulan Village

土壤砷含量越低的趋势。

2.3.3 农田土壤砷的剖面特征

各采样点位的土壤砷的剖面含量由图 6 所示，高杖子村土壤的砷主要分布在表层 0 ~ 20 cm，砷的含量范围在 36.4 ~ 162.0 mg·kg⁻¹，深层土壤中砷

含量显著降低，20 ~ 120 cm 土层砷的含量范围在 6.0 ~ 13.0 mg·kg⁻¹，变化较小。小巫岚村土壤砷也主要富集在表层，砷的含量范围在 37.3 ~ 65.8 mg·kg⁻¹，出现个别点位砷在 20 ~ 120 cm 的深层土壤中含量较高，最大值达 51.1 mg·kg⁻¹。

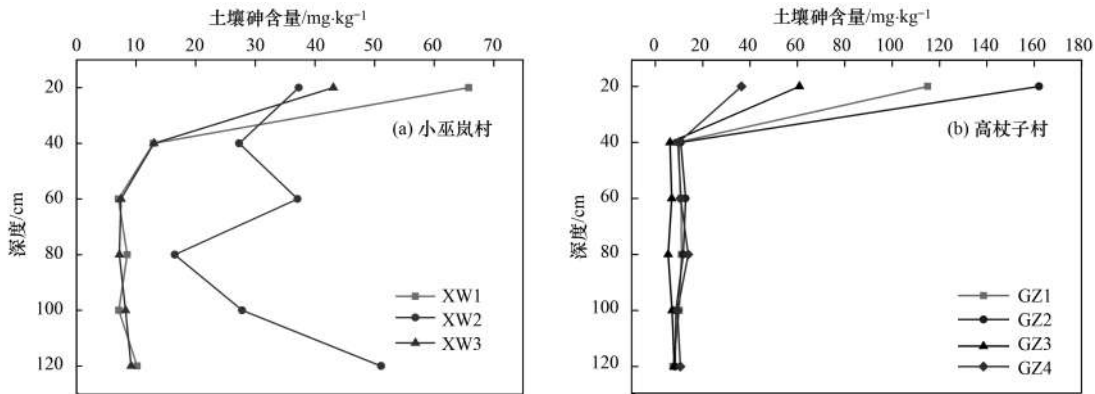


图 6 高杖子村和小巫岚村土壤砷的剖面分布图

Fig. 6 Profile distribution of soil arsenic in Gaozhangzi Village and Xiaowulan Village

2.3.4 农田土壤砷有效态特征

在小巫岚村和高杖子村农田土壤中分别选取 19 个和 24 个点位测定砷有效态含量. 如图 7 所示, 小巫岚村有效态砷含量在 0.66 ~ 6.60 mg·kg⁻¹ 之间, 均值 1.86 mg·kg⁻¹, 有效态砷含量占全量的质

量分数为 1.51% ~ 39.64%; 高杖子村有效态砷含量在 1.17 ~ 6.10 mg·kg⁻¹ 之间, 均值为 3.0 mg·kg⁻¹, 有效态砷含量占全量的质量分数为 1.30% ~ 25.76%. 从总体上, 高杖子村有效态砷的平均含量高于小巫岚村.

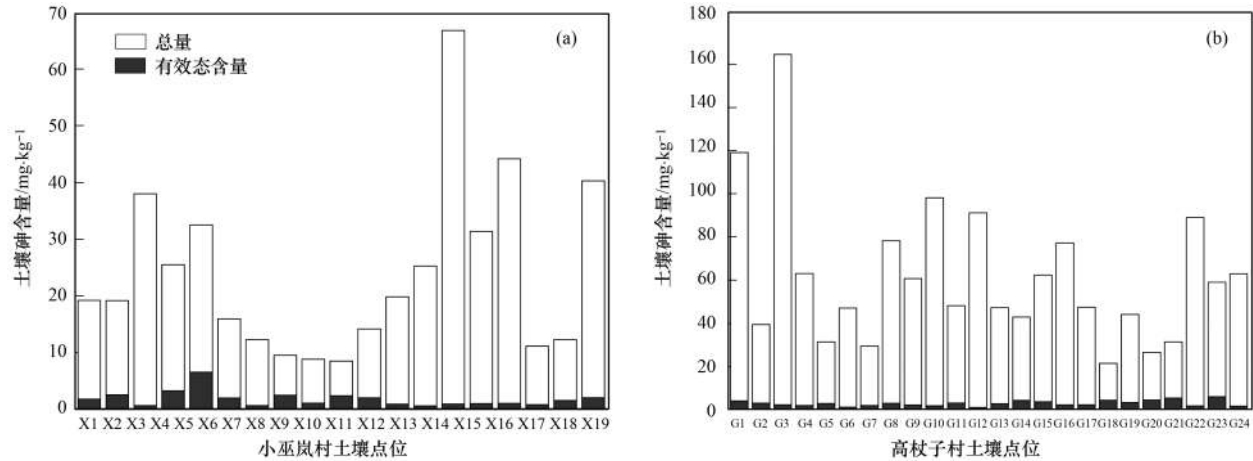


图 7 高杖子村和小巫岚村农田土壤砷有效态和总量
Fig. 7 Effective state and total amount of arsenic in farmland soil of Gaozhangzi Village and Xiaowulan Village

3 讨论

3.1 矿业活动区砷污染特征分析

从偏光显微镜镜下鉴定的结果发现, 在矿石、废石和土壤中的砷主要以毒砂的矿物形式赋存. 毒砂在碱性和还原环境中较稳定, 在酸性和氧化条件下氧化速度较快^[26]. 在半壁山金矿带中, 除自然金、毒砂外, 还有黄铁矿、黄铜矿和方铅矿等硫化物矿物伴生^[22,27], 黄铁矿容易氧化形成 FeSO₄、Fe₂(SO₄)₃ 和 FeO 等成分, 可形成酸度很大的淋滤液, 另外, Fe³⁺ 可形成较强的氧化能力. 因此, 金矿带中含有黄铁矿等硫化物矿物的存在往往可能形成酸性和氧化环境, 加速毒砂氧化分解^[28~31]. 在偏光显微镜镜下可以看到在废石中部分毒砂已经出现风氧化化的情况, 毒砂的氧化会导致有害元素砷从矿物晶格中释放并迁移到周围环境^[32]. 若已风氧化化的毒砂颗粒进入到农田土壤或水体中, 很有可能对作物和人体造成危害, 我国马桥村谭家组曾有村民因环保意识薄弱, 将含砷的矿石尾渣、废石等用于铺路、建筑材料, 甚至用于打井, 含砷废弃物经过淋滤渗透和扩散作用污染当地水体和农田土壤, 致使部分村民出现砷中毒现象^[33].

另外, 由于沿河两岸堆积了矿业活动产生的废弃物, 部分污染物可能进入了河流, 对底泥的检测结果中发现部分底泥砷的含量超过 GB 15618-2018 的标准值, 砷也是以毒砂的矿物形式赋存. 有研究表明毒砂在水中的氧化速度比在空气中进行得更

快^[34], 砷在长期的化学、动力学等外部条件作用下有可能会被释放出来进入水体, 造成河流的污染. 因此, 在矿业活动中对于含砷的矿石和废石需要严格管控, 谨慎处理, 同时还需要对矿区河流进行长期监控.

3.2 矿业活动周边农田土壤污染分析

本研究结果表明, 受矿业活动影响的高杖子村和小巫岚村农田土壤总体上存在砷的累积, 土壤中砷的含量范围为 7.2 ~ 196.2 mg·kg⁻¹. 国内外已经报道的其他金矿周边土壤中也发现了不同程度的砷积累现象(表 4). 在含砷矿物较为丰富的金矿地区, 随着矿业活动的进行, 可能会造成土壤中砷大量累积并对周边农产品等造成威胁. Shaheen 等^[38]发现在玻利维亚可里可罗金矿由于长期的矿业活动, 土壤中砷总含量在 10.0 ~ 81.0 mg·kg⁻¹ 之间, 导致当地牛羊逐渐死亡, 农业资源产量减少.

表 4 不同金矿地区周边土壤砷含量

Table 4 Arsenic content in surrounding soil of different gold mine areas		
位置	土壤砷含量/mg·kg ⁻¹	文献
中国半壁山	7.2 ~ 196.2	本研究
小秦岭某矿区	3.2 ~ 35.7	[35]
北京市密云水库	1.7 ~ 10.0	[36]
海南省某矿区	31.6 ~ 952.0	[37]
玻利维亚可里可罗	10.0 ~ 81.0	[38]
伊朗扎尔舒兰	22.7 ~ 211.9	[39]
澳大利亚维多利亚	1.8 ~ 1 857.0	[40]
加拿大新斯科舍省	2.0 ~ 273.0	[41]
葡萄牙卡斯特罗米尔	31.0 ~ 6 909.0	[42]
捷克	134.0 ~ 18 760.0	[43]

高杖子村和小巫岚村农田土壤污染均与半壁山金矿矿业活动相关,但这两个地方的污染成因不同。小巫岚村历史上进行过土法炼金,其农田土壤的砷累积较为严重的区域主要在居民居住区附近[图 5(b)],这与居民土法冶炼后将废渣在附近农田堆放有关。土壤中砷主要滞留在耕作层的主要原因是小巫岚村农田土壤以黏质土为主,水分进入土壤后渗透性较差,砷向下迁移的能力较慢,但也出现个别点位剖面中砷含量较高的现象,可能是由于土法冶炼的工艺和土壤母质等因素造成的。有研究发现陕西省潼关县土法冶炼铅锌矿周边的土壤也存在污染,污染源是堆放废渣,金属的含量呈现由污染源向周边农田土壤逐渐递减的特点^[44],小巫岚村和潼关县的冶炼区与周围的农田地势上较为平坦,堆放的废渣可通过风力和水土扩散等作用影响到周边农田进而造成耕层土壤砷的富集。

高杖子村农田中存在矿业运输道路,土壤中砷含量的分布受到运输过程中含砷尾渣扬尘、废石遗撒等影响,通过表层土壤空间分布发现[图 5(a)],离道路越近,总体上土壤中砷的含量越高,其中含量较高的区域主要分布在东北方向的主要原因是当地以西南风为主风向。李丽^[45]对我国银都矿区矿业周边土壤进行研究,通过分析砷的空间分布发现污染较为严重的区域与矿业运输过程中矿业运输洒落、扬尘有关,还可能与土壤回填、尾渣堆积、雨水淋滤相关。也有调查发现在交通运输干线周边菜地土壤污染随距离增加污染减轻^[46,47]。持续的矿业运输会造成高杖子村农田土壤砷进一步富集。建议在半壁山金矿矿业运输过程中能采取有效的隔离措施。

土壤中重金属的有效态影响其迁移转化和生物毒性^[48~50]。Perin 等^[51]提出的风险评估准则(RAC)被用来评估取样土壤的潜在风险,根据有效态占全量的质量分数来评价重金属的生物有效性,RAC < 1% 表示没有风险环境,RAC 为 1% ~ 10% 反映了低风险,RAC 为 11% ~ 30% 显示中等风险,RAC 为 31% ~ 50% 表明高风险和 RAC > 50% 反映土壤可能造成非常高的风险。小巫岚村有效态砷含量占全量的质量分数为 1.51% ~ 39.64%,而高杖子村有效态砷含量占全量的质量分数为 1.30% ~ 25.76%。小巫岚村和高杖子村农田土壤主要处于低-中等风险,值得注意的是小巫岚村部分土壤点位已处于高风险。

4 结论

(1) 青龙县半壁山金矿周边环境样品中废石、

金矿石中砷含量较高,通过光学显微镜镜下观察发现矿业活动周边砷的赋存矿物主要为毒砂,土壤中毒砂存在说明矿业活动一定程度上已经影响到周边农田土壤,且发现废石中的部分毒砂已呈现氧化状态,氧化部位的砷更容易释放到环境中。因此,矿业活动中对于含砷的矿石、废石等需要严格管控,谨慎处理。

(2) 受半壁山金矿矿业活动影响的农田土壤中砷具有明显的累积现象。农田土壤砷的空间分布结果显示:平面上高杖子村土壤砷的含量与矿业运输道路距离的增加而呈现递减的趋势,而小巫岚村土壤砷主要富集在居民区附近农田;剖面上高杖子村土壤砷主要富集在表层,深层砷不超标,而小巫岚村土壤砷主要富集在表层,但部分点位土壤砷在深层也存在含量较高的现象。

(3) 根据 RAC 法评估,小巫岚村和高杖子村农田土壤主要处于低-中等风险,其中小巫岚村部分土壤点位已处于高风险。

参考文献:

- [1] Castrén K, Ranki A, Welsh J A, *et al.* Infrequent p53 mutations in arsenic-related skin lesions[J]. *Oncology Research*, 1998, **10** (9): 475-482.
- [2] Choong T S Y, Chuah T G, Robiah Y, *et al.* Arsenic toxicity, health hazards and removal techniques from water: an overview [J]. *Desalination*, 2007, **217**(1-3): 139-166.
- [3] Kapaj S, Peterson H, Liber K, *et al.* Human health effects from chronic arsenic poisoning-A review[J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2006, **41**(10): 2399-2428.
- [4] 田美玲, 钟雪梅, 张云霞, 等. 矿业活动影响区稻田土壤和稻米中重金属含量及健康风险[J]. *环境科学*, 2018, **39** (6): 2919-2926.
- [5] Tian M L, Zhong X M, Zhang Y X, *et al.* Concentrations and health risk assessments of heavy metal contents in soil and Rice of Mine Contaminated Areas[J]. *Environmental Science*, 2018, **39** (6): 2919-2926.
- [6] 宋书巧, 吴欢, 黄钊, 等. 刁江沿岸土壤重金属污染特征研究[J]. *生态环境学报*, 2005, **14**(1): 34-37.
- [7] Song S Q, Wu H, Huang Z, *et al.* The characteristics of heavy metals in soils along Diaojiang river [J]. *Ecology and Environment*, 2005, **14**(1): 34-37.
- [8] Baroni F, Boscagli A, Di Lella L A, *et al.* Arsenic in soil and vegetation of contaminated areas in southern Tuscany (Italy) [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2004, **81**(1-3): 1-14.
- [9] Mandal B K, Suzuki K T. Arsenic round the world: a review [J]. *Talanta*, 2002, **58**(1): 201-235.
- [10] Cheng H F, Hu Y A, Luo J, *et al.* Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, **165**(1-3): 13-26.
- [11] Shen L, Gunson A J. The role of artisanal and small-scale mining in China's economy[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2006, **14**(3-4): 427-435.
- [12] Islam A B M R, Maity J P, Bundschuh J, *et al.* Arsenic mineral dissolution and possible mobilization in mineral-microbe-

- groundwater environment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2013, **262**: 989-996.
- [11] Zhu Y G, Sun G X, Lei M, *et al.* High percentage inorganic arsenic content of mining impacted and nonimpacted Chinese rice [J]. Environmental Science & Technology, 2008, **42**(13): 5008-5013.
- [12] 陈同斌. 砷毒田中有机肥对水稻生长和产量的影响[J]. 生态农业研究, 1995, **3**(3): 17-20.
Chen T B. Effects of application of pig manure on growth and yield of rice (*Oryza sativa* L.) grown on arsenic-toxic paddy soil [J]. Eco-Agriculture Research, 1995, **3**(3): 17-20.
- [13] 谢华, 廖晓勇, 陈同斌, 等. 污染农田中植物的砷含量及其健康风险评估——以湖南郴州邓家塘为例[J]. 地理研究, 2005, **24**(1): 151-159.
Xie H, Liao X Y, Chen T B, *et al.* Arsenic in plants of farmland and its healthy risk: a case study in an As-contaminated site in Dengjiatang, Chenzhou City, Hunan province [J]. Geographical Research, 2005, **24**(1): 151-159.
- [14] 张丽娥. 广西大厂矿区下游某村水体-土壤-农作物重金属污染及健康风险评估[D]. 南宁: 广西医科大学, 2015. 20-22.
- [15] 鲁安怀. 土壤重金属环境质量矿物学评价方法[J]. 地质通报, 2005, **24**(8): 715-720.
Lu A H. Mineralogical method for environmental evaluation of heavy metals in soils [J]. Geological Bulletin of China, 2005, **24**(8): 715-720.
- [16] 李建陶, 曾鸣. 生活垃圾焚烧飞灰矿物学特性及重金属分布[J]. 环境科学, 2018, **39**(10): 4834-4840.
Li J T, Zeng M. Mineralogy characteristics and heavy metal distribution of MSWI fly ash [J]. Environmental Science, 2018, **39**(10): 4834-4840.
- [17] 梅燕雄. 冀东金矿成矿特征及成矿演化[D]. 北京: 中国地质科学院, 1997. 1-3.
- [18] 张广范, 吴胜杰, 张志伟, 等. 河北半壁山金矿区地球化学异常特征及找矿预测[J]. 地质与资源, 2008, **17**(3): 175-180.
Zhang G F, Wu S J, Zhang Z W, *et al.* Geochemical anomalies and prospecting prediction of the Banbishan gold field in Hebei Province [J]. Geology and Resources, 2008, **17**(3): 175-180.
- [19] 肖海东. 黄金土法冶炼何以屡禁不止[J]. 中国环境管理(吉林), 1997, (1): 41-42.
- [20] 卢振权, 陈学明. 河北青龙东部金矿化元素地球化学特征及其找矿意义[J]. 黄金地质, 1998, **4**(1): 15-19.
Lu Z M, Chen X M. The Mineralized elements and geochemical characteristics of gold deposits and their prospecting significance in east Qinglong county [J]. Gold Geology, 1998, **4**(1): 15-19.
- [21] 孙大中. 冀东早前寒武地质[M]. 天津: 天津科学技术出版社, 1984.
- [22] 李纪良, 王京隆. 半壁山金矿床自然金及主要载金矿物标型特征的初步研究[J]. 黄金, 1990, **11**(2): 1-4.
Li J L, Wang J L. A preliminary study on typomorphic peculiarities of native gold and main gold loaded minerals from the Banbishan Au deposit, eastern Hebei [J]. Gold, 1990, **11**(2): 1-4.
- [23] USEPA. Risk-based concentration table[R]. Washington DC: USEPA, 2000.
- [24] 曹祥会, 龙怀玉, 周脚根, 等. 河北省表层土壤有机碳和全氮空间变异特征性及影响因子分析[J]. 植物营养与肥料学报, 2016, **22**(4): 937-948.
Cao X H, Long H Y, Zhou J G, *et al.* Analysis of spatial variability and influencing factors of topsoil organic carbon and total nitrogen in Hebei Province [J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2016, **22**(4): 937-948.
- [25] 胡青青, 聂超甲, 沈强, 等. 矿业废弃复垦地主导作物重金属健康风险评价[J]. 农业环境科学学报, 2019, **38**(3): 534-543.
Hu Q Q, Nie C J, Shen Q, *et al.* Assessment of health risk of heavy metals in major crops in mining abandoned reclamation land [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2019, **38**(3): 534-543.
- [26] Craw D, Falconer D, Youngson J H. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations [J]. Chemical Geology, 2003, **199**(1-2): 71-82.
- [27] 赵文浩, 费书民. 河北省青龙县半壁山金矿成矿地质特征及区域成矿远景初步评价[J]. 河北地质矿产信息, 1999, (1): 23-28.
- [28] Hyland M M, Bancroft G M. An XPS study of gold deposition at low temperatures on sulphide minerals: reducing agents [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989, **53**(2): 367-372.
- [29] Hyland M M, Jean G E, Bancroft G M. XPS and AES studies of Hg(II) sorption and desorption reactions on sulphide minerals [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1990, **54**(7): 1957-1967.
- [30] 郁云妹, 朱咏焯, 高振敏. 毒砂的氧化作用及其环境效应[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2000, **19**(4): 423-425.
- [31] 杨荣生, 陈衍景, 谢景林. 甘肃阳山金矿床含砷黄铁矿及毒砂的 XPS 研究[J]. 岩石学报, 2009, **25**(11): 2791-2800.
Yang R S, Chen Y J, Xie J L. X-ray photoelectron spectroscopic study on arsenian pyrite and arsenopyrite from the Yangshan gold deposit, Gansu province (North China) [J]. Acta Petrologica Sinica, 2009, **25**(11): 2791-2800.
- [32] 朱婷婷, 陆现彩, 李娟, 等. *Acidithiobacillus ferrooxidans* 氧化分解毒砂的次生产物研究[J]. 矿物学报, 2011, **31**(4): 683-691.
Zhu T T, Lu X C, Li J, *et al.* Secondary minerals on arsenopyrite oxidized by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2011, **31**(4): 683-691.
- [33] 王杰, 彭言群, 肖云龙, 等. 某县土法金银冶炼业环境污染调查[J]. 环境与健康杂志, 2007, **24**(7): 515-516.
- [34] Nesbitt H W, Muir I J, Prarr A R. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, **59**(9): 1773-1786.
- [35] 徐友宁, 柯海玲, 赵阿宁, 等. 小秦岭某金矿区农田土壤重金属污染评价[J]. 土壤通报, 2007, **38**(4): 732-736.
Xu Y N, Ke H L, Zhao A N, *et al.* Assessment of heavy metals contamination of farmland soils in some gold mining area of Xiao Qinling [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2007, **38**(4): 732-736.
- [36] 黄兴星, 朱先芳, 唐磊, 等. 北京市密云水库上游金铁矿区土壤重金属污染特征及对比研究[J]. 环境科学学报, 2012, **32**(6): 1520-1528.
Huang X X, Zhu X F, Tang L, *et al.* Pollution characteristics and their comparative study of heavy metals in the gold and iron mine soil of the upstream area of Miyun Reservoir, Beijing [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, **32**(6): 1520-1528.
- [37] 李隋, 王飞, 张宏涛. 海南省某金矿土壤污染特征分析[J]. 环境与发展, 2018, **30**(3): 63-66.
Li S, Wang F, Zhang H T. Analysis of soil pollution characteristics in a gold mine in Hainan Province [J]. Environment and Development, 2018, **30**(3): 63-66.
- [38] Shaheen S, Du Laing G, Rinklebe J. Arsenic in soils and waters

- around the Kori Kollo gold mine on the Bolivian Altiplano: redox-induced speciation and mobilization [J]. Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 2017, (9): 2-7.
- [39] Ghazban F, Parizanganeh A, Zamani A, *et al.* Evaluation of heavy metal contamination of surface soils in Zarshouran gold district, Northwestern Iran [J]. International Journal of Environmental Research, 2018, **12**(6): 843-860.
- [40] Pearce D C, Dowling K, Sim M R. Cancer incidence and soil arsenic exposure in a historical gold mining area in Victoria, Australia: a geospatial analysis[J]. Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology, 2012, **22**(3): 248-257.
- [41] Parsons M B, Little M E. Establishing geochemical baselines in forest soils for environmental risk assessment in the Montague and Goldenville gold districts, Nova Scotia, Canada [J]. Atlantic Geology, 2015, **51**(1): 364-386.
- [42] Da Silva E F, Zhang C S, Pinto L S, *et al.* Hazard assessment on arsenic and lead in soils of Castromil gold mining area, Portugal [J]. Applied Geochemistry, 2004, **19**(6): 887-898.
- [43] Drahota P, Kulakowski O, Culka A, *et al.* Arsenic mineralogy of near-neutral soils and mining waste at the Smolotely-Lišnice historical gold district, Czech Republic [J]. Applied Geochemistry, 2018, **89**: 243-254.
- [44] 王姣, 肖然, 李荣华, 等. 陕西潼关冶金污染土壤的修复评价及应用潜力[J]. 环境科学, 2017, **38**(9): 3888-3896.
Wang J, Xiao R, Li R H, *et al.* Application potential and assessment of metallurgical contaminated soil after remediation in Tongguan of Shaanxi [J]. Environmental Science, 2017, **38**(9): 3888-3896.
- [45] 李丽. 基于 GIS 的银都矿区土壤重金属空间分布与污染评价 [D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2018. 45-48.
- [46] 徐琪, 龚甲桂, 宋德东, 等. 金川矿区土壤重金属污染评价 [J]. 有色金属(矿山部分), 2018, **70**(2): 88-93.
Xu Q, Gong J G, Song D D, *et al.* Evaluation of soil heavy metal pollution in Jinchuan mining area [J]. Nonferrous Metals (Mining Section), 2018, **70**(2): 88-93.
- [47] 曲蛟, 马振宇, 丛俏, 等. 钼矿区交通运输干线周边菜地土壤重金属污染分析与评价[J]. 农业环境科学学报, 2008, **27**(1): 178-181.
Qu J, Ma Z Y, Cong Q, *et al.* Analysis and assessment on the heavy metals pollution in vegetable soil around the transportation skeleton line in molybdenum ore areas [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2008, **27**(1): 178-181.
- [48] Singh K P, Mohan D, Singh V K, *et al.* Studies on distribution and fractionation of heavy metals in Gomti river sediments—a tributary of the Ganges, India [J]. Journal of Hydrology, 2005, **312**(1-4): 14-27.
- [49] 党志, 唐桂萍, 尚爱安. 矿区土壤中重金属活性评估方法的研究进展[J]. 地球科学进展, 2001, **16**(1): 86-92.
Dang Z, Liu C Q, Shang A A. Review of the mobility and bioavailability of heavy metals in the soil contaminated by mining [J]. Advance in Earth Sciences, 2001, **16**(1): 86-92.
- [50] 刘霞, 刘树庆. 土壤重金属形态分布特征与生物效应的研究进展[J]. 农业环境科学学报, 2006, **25**(S1): 407-410.
Liu X, Liu S Q. Progress in research on relationship between heavy metal speciation and bioavailability in soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2006, **25**(S1): 407-410.
- [51] Perin G, Craboleda L, Lucchese M, *et al.* Heavy metal speciation in the sediments of Northern Adriatic sea. A new approach for environmental toxicity determination [A]. In: Lakkas T D (Ed.). Heavy Metals in the Environment [M]. Edinburgh: CEP Consultants, 1985. 454-456.

CONTENTS

Characteristics of Aerosol Vertical Distribution over the Yangtze River Delta Region of China in 2018	SHEN Ji, CAO Nian-wen (4743)
Characteristics of Haze Pollution Episodes During Autumn and Winter in 2018 in Shijiazhuang	SU Wen-kang, BAO Xiao-lei, NI Shuang-ying, <i>et al.</i> (4755)
Spatial Temporal Characteristics and Cluster Analysis of Chemical Components for Ambient PM _{2.5} in Wuhan	ZHANG Hui-tao, TIAN Ying-ze, LIU Bao-shuang, <i>et al.</i> (4764)
Heavy Metal Pollution Characteristics and Ecological and Health Risk Assessment of Atmospheric PM _{2.5} in a Living Area of Zhengzhou City	HE Rui-dong, ZHANG Yi-shun, CHEN Yong-yang, <i>et al.</i> (4774)
Distribution Characteristics and Sources of Metal Elements in Rainwater in Xiamen	WANG Shan-shan, CHENG Yi-feng, YAN Jin-pei, <i>et al.</i> (4783)
First Long-Term Study of Atmospheric New Particle Formation in the Suburb of Shanghai from 2015 to 2017	HUO Jun-tao, WANG Xin-ning, DUAN Yu-sen, <i>et al.</i> (4791)
Characteristics, Transportation, Pathways, and Potential Sources of Air Pollution During Autumn and Winter in Taiyuan	YAN Shi-ming, WANG Yan, GUO Wei, <i>et al.</i> (4801)
Spatial and Temporal Characteristics of Air Quality and Cause Analysis of Heavy Pollution in Northeast China	CHEN Wei-wei, LIU Yang, WU Xue-wei, <i>et al.</i> (4810)
Spatiotemporal Evolution and Driving Mechanism of Aerosol Optical Depth in the Ebinur Lake Basin	CHEN Xiang-yue, DING Jian-li, WANG Jing-zhe, <i>et al.</i> (4824)
Concentration Levels and Impact Factors of Benzene Series in Chinese Residential Building	HOU Bei-bei, YIN Yi-hui, PEI Jing-jing, <i>et al.</i> (4833)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Aromatic Compounds in Shijiazhuang	YANG Yang, LI Xing-ru, LIU Shui-qiao, <i>et al.</i> (4841)
Emission Characteristics Analysis and Health Risk Assessment of Unorganized VOCs in the Carbon Industry, Zhengzhou	ZHANG Yi-shun, WANG Jia, HAN Shi-jie, <i>et al.</i> (4847)
Hazardous Volatile Organic Compound Emission Inventory Study and Its Application in a Typical Chemical Industry in the Yangtze River Delta	LU Jun, HUANG Yi-wei, HUANG Cheng (4856)
Establishment and Characteristics of an Artificial Ammonia Emissions Inventory in Jiangsu Province from 2013 to 2017	HOU Xin-hong, YU Xing-na, SHEN Li, <i>et al.</i> (4862)
Occurrence Characteristics and Health Risks of PAHs on the Surface of Buildings and Devices in the Coking Plant	ZHAO Yi-shu, LIAO Xiao-yong, LI You, <i>et al.</i> (4870)
Contamination Characteristics and Ecological Risk Assessment of Androgens, Glucocorticoids, and Progesterone in the Liusha Bay, South China Sea	YANG Lei, ZHANG Jin-na, XU Min, <i>et al.</i> (4879)
Dynamic Changes in Hydrochemical Characteristics and Influencing Factors in the Karst Watershed Flood Process	YUAN Ya-qiong, SUN Ping-an, SU Zhao, <i>et al.</i> (4889)
Sources, Distribution, and Fluxes of Major and Trace Elements in the Yangtze River	WU Wen-tao, RAN Xiang-bin, LI Jing-xi, <i>et al.</i> (4900)
Contaminant Characteristics and Ecological Risk Assessments of Heavy Metals from River Networks in the Western Area of the Wangyu River	XU Chen, WANG Pei-fang, CHEN Juan, <i>et al.</i> (4914)
Influence of Rainfall Intensity on the Nutrient Loading from an Inflowing River in the Plain River Network of the Taihu Catchment	CHEN Jie, ZHU Guang-wei, XU Hai, <i>et al.</i> (4924)
Distribution and Pollution Assessment of Nutrients and Heavy Metals in Surface Sediments from Shibalianwei Wetland in Hefei, Anhui Province, China	CHEN Shan, XU Fan, XIE San-tao, <i>et al.</i> (4932)
Spatial Distribution Characteristics of Chlorophyll-a and Nutrient Salts in Tributaries of Different River Sections in the Three Gorges Reservoir Area During the Flood Season	YANG Fan, YANG Zheng-jian, JI Dao-bin, <i>et al.</i> (4944)
Endogenous Release of Nitrogen and Phosphorus in the Danjiangkou Reservoir	WANG Zhi-qi, LIU Xin-xing, YAO Zhi-hong, <i>et al.</i> (4953)
Correlation Between Water Purification Capacity and Bacterial Community Composition of Different Submerged Macrophytes	LI Lin, YUE Chun-lei, ZHANG Hua, <i>et al.</i> (4962)
Size-dependent Effects of Zinc Oxide Nanoparticles on Performance and Microbial Community Structure of a Constructed Wetland	WANG Sen, REN Ling, LIU Lin-lin, <i>et al.</i> (4971)
Removal of Nitrogen and Phosphorus from Water by Biomass Carbon of Aquatic Plants	LIU Shu-lei, PENG Hui-jun, YANG Jia-yi, <i>et al.</i> (4980)
Preparation of MgO Modified Lotus Shell Biochar and Its Phosphorus Adsorption Characteristics	WANG Sheng-hua, ZHU Dan-chen, SHAO Jing-ai, <i>et al.</i> (4987)
Effects of Microplastics on Membrane Fouling During a Shortened Ultrafiltration Membrane Process	WANG Bo-dong, XUE Wen-jing, LÜ Yong-tao, <i>et al.</i> (4996)
Preparation and Comparison of Arsenic Removal Granular Adsorbent Based on Iron-Manganese Sludge	ZENG Hui-ping, YU Ya-ping, LÜ Sai-sai, <i>et al.</i> (5002)
Catalytic Degradation of Rhodamine B by FeOCl Activated Hydrogen Peroxide	ZHANG Shao-peng, CHEN Yu, BAI Shu-qin, <i>et al.</i> (5009)
Treatment Effect and Ecological Risk Assessment of Typical Antibiotics in Wastewater from Large-scale Dairy Farms in Tianjin	CHEN Qian, ZHAO Run, MOU Mei-rui, <i>et al.</i> (5015)
Distribution Characteristics of Antibiotic Resistance Genes in Wastewater Treatment Plants	YAO Peng-cheng, CHEN Jia-yu, ZHANG Yong-ming, <i>et al.</i> (5024)
Start-up and Stable Operation of CANON Coupled with Denitrifying Phosphorus Removal	YIN Wen, CHEN Ya, ZHANG Yu, <i>et al.</i> (5032)
Control of Sludge Bulking Caused by Unknown Reason Through FeCl ₃ Coupled with Biochemical Methods	WEI Dong-yang, XIAO Cai-lin, ZHOU Wen, <i>et al.</i> (5040)
Effects of Solid Retention Time on the Phosphorus Removal and Nitrosation Granules System	LI Dong, LIU Bo, WANG Wen-qi, <i>et al.</i> (5048)
Start-up of Simultaneous ANAMMOX and Denitrification Process and Changes in Microbial Community Characteristics	SONG Zhuang-zhuang, LÜ Shuang, LIU Zhe, <i>et al.</i> (5057)
Influence of Substrate Exposure Level on ANAMMOX Microbial Activity and Biomass	CHEN Fang-min, GAO Jia-qi, HUANG Yong, <i>et al.</i> (5066)
Pollution Characteristics and Source Analysis of Heavy Metals in Farmland Soils in the Taige Canal Valley	LI Wei-di, CUI Yun-xia, ZENG Cheng-cheng, <i>et al.</i> (5073)
Method of Dividing the Value of Soil Heavy Metal Pollution Risk Screening: Using Cd as an Example	WANG Rui, ZHANG Feng-lei, XU Shu-shu, <i>et al.</i> (5082)
Mineral Characteristics of Arsenic in the Active Area of the Banbishan Gold Mine and Its Effect on Arsenic Accumulation in Farmland Soil	WEN Qi-qian, YAN Xiu-lan, SHEN Jun-feng, <i>et al.</i> (5090)
Remediation of Cadmium Contaminated Paddy Fields Using Soil Conditioners	ZHOU Li-jun, WU Lin, LIN Xiao-bing, <i>et al.</i> (5098)
Inhibition and Remediation of Methylmercury Contaminated Soil by Use of Modified Montmorillonite	HAN Yi-xin, HE Tian-rong, WANG Zu-bo (5107)
Cerium-manganese Modified Biochar Immobilizes Arsenic in Farmland Soils	LIANG Ting, LI Lian-fang, ZHU Chang-xiong, <i>et al.</i> (5114)
Improving Bioremediation of Crude Oil-contaminated Soil by Mild Pre-oxidation	XU Jin-lan, WANG Hui-fang, WANG Rong, <i>et al.</i> (5124)
Community Structure of Heavy Metal Immobilized Bacteria in the Lettuce (<i>Lactuca sativa</i> L.) Rhizosphere in Soil Polluted by Heavy Metals and Its Effects on Reducing Heavy Metal Accumulation in Lettuce	WANG Tie-jun, SU Nan-nan, LEI Peng, <i>et al.</i> (5133)
Impact of Dicyandiamide (DCD) and 3,4-Dimethylpyrazole Phosphate (DMPP) on Ammonia-oxidizing Bacteria and Archaea in a Vegetable Planting Soil	GUO Jun-li, LIU Yi, WEI Wen-xue, <i>et al.</i> (5142)
Effect of Different Reclaimed Water Irrigation Methods on Bacterial Community Diversity and Pathogen Abundance in the Soil-Pepper Ecosystem	CUI Bing-jian, GAO Feng, HU Chao, <i>et al.</i> (5151)
Characteristics of CO ₂ and N ₂ O Emissions Under Two Land Use Types in the Loess Plateau of China	HAN Jia-le, HAO Shan, LIU Zhen-jie, <i>et al.</i> (5164)
Effects of Biochar on N ₂ O Emission from Four Typical Soils in the North China Plain	ZHANG Xiu-ling, SUN Yun, ZHANG Shui-qing, <i>et al.</i> (5173)
Effects of Optimizing Fertilization on N ₂ O and CH ₄ Emissions in a Paddy-Cowpea Rotation System in the Tropical Region of China	HU Yu-lin, TANG Shui-rong, TAO Kai, <i>et al.</i> (5182)