

米玉婷,蔡永兵,于靖,等.金矿区河流沉积物中砷形态及释放动力学[J].环境科学与技术,2016,39(3):6-11. Mi Yuting, Cai Yongbing, Yu Jing, et al. Arsenic in river sediments in gold mining areas: study on chemical speciation and release kinetics[J]. Environmental Science & Technology, 2016, 39(3): 6-11.

# 金矿区河流沉积物中砷形态及释放动力学

米玉婷<sup>1</sup>, 蔡永兵<sup>2</sup>, 于靖<sup>2</sup>, 张华<sup>2</sup>, 张晓龙<sup>1\*</sup>

(1.烟台大学环境与材料工程学院, 山东 烟台 264005;

2.中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室(烟台海岸带研究所), 山东 烟台 264003)

**摘 要** 金矿的开采和冶炼过程会对矿区河流产生严重的重金属污染。对采集的山东省招远界河受酸性矿山废水污染河道的表层沉积样品,采用 BCR 连续提取法分析了砷的赋存形态;采用搅拌式直流反应器(stirred-flow reactor)进行模拟淋洗实验,研究了沉积物中砷的动力学释放过程。结果表明,沉积物存在严重的砷污染,总砷的含量在 778~3 389 mg/kg 之间。其中弱酸可提取态、可还原态、可氧化态和残渣态含量分别占 2.6%~9.8%, 18%~79%, 2.4%~7.1% 和 8.7%~75%, 赋存形态分布主要受铁锰氧化物含量、有机质含量和 pH 等地球化学性质控制。在 0.01 mol/L 的  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  溶液淋洗 420 min 后,4 种沉积物中砷的总释放量在 8.3~99.7 mg/kg 之间,占总砷含量的 0.9%~3.7%。砷释放的最高浓度为 29.7~468  $\mu\text{g/L}$ ,与总砷含量趋势一致。砷的淋出浓度随着淋洗时间的延长逐渐降低,淋洗过程前 200 min 砷浓度的降低比较明显。分别在 90 min 和 270 min 设置了 2 次间歇,过后淋出液中砷浓度明显升高。可以看出,砷的释放是一个受时间控制的动力学过程,释放速率取决于沉积物的表面性质和砷的赋存形态。

**关键词** 沉积物; 砷; 赋存形态; 释放动力学; 金矿

中图分类号 X142 文献标志码 A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2016.03.002 文章编号 1003-6504(2016)03-0006-06

## Arsenic in River Sediments in Gold Mining Areas : Chemical Speciation and Release Kinetics

MI Yuting<sup>1</sup>, CAI Yongbing<sup>2</sup>, YU Jing<sup>2</sup>, ZHANG Hua<sup>2</sup>, ZHANG Xiaolong<sup>1\*</sup>

(1.School of Environment and Materials Engineering, Yantai University, Yantai 264005, China;

2.Key Lab of Coastal Zone Environmental Process and Ecological Remediation, CAS, Yantai 264003, China)

**Abstract** : Gold mining and smelting in Zhaoyuan of Shandong Province usually discharged acid mine effluents, causing serious heavy metal pollution of Jiehe River's water and sediments. In this study, top layer sediments were sampled and chemical speciation of arsenic (As) in sediments was analyzed by BCR sequential extraction. Kinetics of As release was studied as well by use of a simulated leaching process conducted with a stirred-flow reactor. The study found that the sediments had been contaminated seriously by arsenic with total content ranging between 778 mg/kg and 3 389 mg/kg. According to the chemical speciation, various states of arsenic in sediments such as weak acid extractable, reducible, oxidizable and residual accounted for 2.6%~9.8%, 18%~79%, 2.4%~7.1% and 8.7%~75%, respectively; the speciation was mainly controlled by geochemical factors such as iron and manganese oxide content, organic matter content and pH value. Furthermore, the sediment samples being rinsed with solution of  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (in 0.01 mol/L) for 420 min the amounts of As released were measured, and the peak concentrations of As in the leachants ranged from 29.7  $\mu\text{g/L}$  to 468  $\mu\text{g/L}$ , which correlated with the total content of As in sediments. Arsenic concentration in leachates decreased with the extension of rinsing time, particularly in the initial 200 min, but interruptions of rinsing respectively at 90 min and 270 min could result in significant increases of leachates' As concentrations. Therefore, the facts revealed that As-release from contaminated sediments was kinetic in nature, and the release rate was dependent on the surface properties of sediments, as well as

《环境科学与技术》编辑部 (网址)http://tjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com

收稿日期 2015-05-28 修回 2015-06-29

基金项目 国家自然科学基金(41271506)

作者简介 米玉婷(1990-),女,硕士,研究方向为矿区沉积物中重金属的释放动力学 (电子信箱)miyuting1990@126.com,\* 通讯作者 (电子信箱)vx1173@sohu.com。

chemical speciation of As in sediments.

**Key words** : sediments; arsenic; chemical speciation; kinetic release; gold mining

砷元素广泛存在于自然环境当中,是一种毒性极强的化学污染物,具有致癌作用<sup>[1]</sup>。矿区开采和冶炼过程中通常会大量产生含砷固体废弃物和废水,特别是金矿开采可能导致大量的砷进入周围地表水体<sup>[2]</sup>。砷会以不同的化学形态在沉积物中富集,并通过水-沉积物的交换反应在固相与液相间迁移,被生物体吸收,最终会危害生态和人类身体健康<sup>[3-5]</sup>。沉积物中砷的迁移活性和生物有效性不仅与砷在沉积物中砷的总量有关,而且与其形态分布密切相关<sup>[6-8]</sup>。砷的形态不同,毒性差异很大<sup>[9]</sup>。而有关重金属元素在沉积物固/液两相之间相互作用过程的研究对于深入理解重金属的迁移转化和生物有效性等方面至关重要<sup>[10-11]</sup>。

金属矿山的开采会产生大量的尾矿,尾矿堆的风化和淋滤过程会导致有毒有害重金属元素的流失,是矿区及其周围地区生态环境重金属污染的主要问题之一。山东招远市是我国主要黄金产区之一,长期大范围金矿开采已经造成重金属严重污染。界河是招远市的主要河流,从源头到入海,分布有金矿区、化工厂等多个重金属污染源,会造成界河水体和沉积物中多种重金属严重超标。为了对砷的释放迁移有一个全面的认识,我们采集了金矿区河流沉积物并进行了砷的赋存形态分析和释放迁移试验。通过对金矿区河流4个采样点的沉积物样品进行实验,分析了金矿区河流沉积物中砷的赋存状况和砷的释放迁移规律,以期为准)重金属砷对河流污染及其潜在的生态毒性风险评估提供科学依据。

## 1 材料和方法

### 1.1 沉积物采集

山东招远金矿区长期大范围金矿开采产生的矿坑水疏排、洗矿废水、冶炼废水,以及尾矿库渗水等,已造成了界河(特别是其上游的罗山河)严重的砷污染。另外,选矿尾砂基本都是很细的颗粒,容易被雨水冲刷进入河道以沉积物的形式存在并且被河水长期的淋洗,在河水淋洗的过程中可能会造成有害元素砷的释放迁移。

沉积物样品采集于界河上游受酸性矿山废水污染的河道,共选取了4个采样点,分别为招远市玲珑镇柳家村桥下(LS12)、玲珑镇潘家集村桥下(LS16)、金翅岭金矿排水沟下游(JH26)、张星镇付家大桥下(JH27)。表层沉积物(0~5 cm)样品采集后装于聚乙烯

袋中编号保存,带回实验室后沉积物样品经充分风干、混合、缩分后粉碎,然后过2 mm筛,保存待用。

### 1.2 实验和分析方法

#### 1.2.1 实验仪器和试剂

实验所用仪器为自动滴定仪(Metrohm848 Titrando,瑞士万通),大进样量元素分析仪(Vario MACRO cube,德国 Elementer),电感耦合等离子体质谱仪(ELAN DRC,美国 PerkinElmer),激光粒度仪(Marlvorn Mastersizer 2000F,英国 Marlvorn),蠕动泵(BT102S,中国 Leadfluid),恒温磁力搅拌器(H01-1B,中国 ChiJiu),自动部份收集器(BS-100A,中国 BaiXian)。实验所用试剂均为分析纯和优级纯,实验用水为超纯水(18.2 MΩ·cm),所有器皿均用2%硝酸溶液浸泡48 h以上。

#### 1.2.2 沉积物基本理化性质

参照《土壤农业化学分析方法》<sup>[12]</sup>,土水比为1:10,处理后用自动滴定仪测定沉积物的pH;沉积物用1 mol/L的盐酸处理后,超纯水反复清洗直至pH接近中性,然后烘干沉积物样品,采用大进样量元素分析仪测定沉积物中总有机碳的含量,用激光粒度仪测定沉积物粒度,并按黏粒、粉粒、砂粒进行粒度分级,总铁和总锰的测定采用电感耦合等离子体质谱仪。

#### 1.2.3 沉积物总砷含量

沉积物消解后测定总砷含量:称取沉积物样品0.1 g,放入PTFE烧杯中,缓慢加入王水(HCl 6 mL+HNO<sub>3</sub> 2 mL),将PTFE烧杯放入闷罐中,拧紧,放入烘箱中,180℃下消解12 h;待闷罐冷却后拿出消解烧杯,电热板140℃赶尽余酸,转移至50 mL容量瓶并用超纯水定容,于4℃保存,待测。消解过程包括重复样、标准样和空白样。

#### 1.2.4 BCR连续提取实验

由于重金属砷在沉积物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,所以采用逐级化学提取实验来分析尾矿砂中砷的赋存状态情况。欧共体标准局提出了BCR三步提取法<sup>[13]</sup>,将土壤中的重金属化学形态划分为酸可交换态、可还原态及可氧化态,并对该法中出现的重现性不太好<sup>[14]</sup>等方面加以改进,Rauret等<sup>[14]</sup>提出了改进的BCR连续提取法。改进BCR法已被应用于预测土壤中重金属的迁移能力。本文采用改进的BCR连续提取的方法进行沉积物中砷的不同形态的分析,

详见表 1。

表 1 沉积物样品的 BCR 连续提取步骤  
Table 1 Sequential extraction procedure for sediment samples

步骤	赋存形态	提取方法
1	弱酸可提取态	0.5 g 样品+0.11 mol·L <sup>-1</sup> 醋酸溶液 20 mL, 室温下 200 r·min <sup>-1</sup> 振荡 24 h, 4 000 r·min <sup>-1</sup> 离心 20 min, 取上清液保存, 然后用超纯水洗涤。
2	可还原态	残留物中加入 0.5 mol·L <sup>-1</sup> 的盐酸羟胺溶液 20 mL, 室温下 200 r·min <sup>-1</sup> 振荡 24 h, 离心分离, 上清液保存后超纯水洗涤。
3	可氧化态	残留物中加入 30% 的过氧化氢溶液 5 mL, 室温下放置 1 h, 偶尔振荡, 85 ℃ 水浴加热, 使体积减少到 1 mL, 继续添加该溶液 5 mL, 水浴加热 1 h, 使体积减至 1 mL, 加入 1 mol·L <sup>-1</sup> 的醋酸铵溶液 25 mL, 室温下振荡 24 h, 离心分离, 上清液保存后洗涤。
4	残渣态	残渣 40 ℃ 干燥至恒重, 王水消解。

### 1.2.5 淋洗实验

搅拌式直流反应淋洗实验参考 Yin 等<sup>[15]</sup>的实验装置, 4 种沉积物样品各取 1 g 加入有机玻璃柱 (直径 25 mm, 体积 40 mL) 内, 并放入一颗转子 (长 12 mm, 直径 3 mm), 将柱子密封, 以 0.01 mol/L Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液作为背景溶液以保持恒定的离子强度, 用蠕动泵将柱子充满背景溶液, 柱子充满后关闭蠕动泵停止通液, 使体系平衡 20 min。20 min 后, 打开蠕动泵, 保持恒定流速 (2 mL/min) 通入淋洗液, 5 min 收集一个样品。收集 12 个样品后暂停 30 min。90 min 后重新开始通入淋洗液, 收集 30 个样品。之后再次暂停 30 min, 然后 270 min 后再次通入淋洗液, 收集 30 个样品。整个过程开启磁力搅拌器使淋洗液与沉积物充分混合并减小扩散<sup>[16]</sup>。

### 1.2.6 水样分析

电感耦合等离子体质谱仪 ICP-MS (ELAN DRC II, 美国 PerkinElmer) 测定淋出液重金属的浓度。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。得到标准土壤样品测定误差相对偏差均 < 5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积物性质

由表 2 可以看出, 所选 4 种沉积物性质差别较大, 玲珑镇柳家村桥下 (LS12)、玲珑镇潘家集村桥下 (LS16) 沉积物显酸性, pH 分别为 5.6 和 4.2, 金翅岭金矿排水沟下游 (JH26)、张星镇傅家大桥下 (JH27) 相对中性。JH27 点总有机碳含量最高, 达到 116.7 g/kg, JH26 最低, 只有 11.8 g/kg。4 种沉积物均以砂粒为主, 特别是 JH26, 砂粒含量为 86%。除了 LS16 总铁含量较高 74 g/kg 以外, 其他各点的总铁和总锰含量相差不大。

表 2 沉积物基本理化性质  
Table 2 Basic physical and chemical properties of the sediments

沉积物 编号	pH 值	总有机碳 TOC/g·kg <sup>-1</sup>	黏粒 /%	粉粒 /%	砂粒 /%	总铁 /g·kg <sup>-1</sup>	总锰 /g·kg <sup>-1</sup>
LS12	5.6	38.1	8.4	49.3	42.3	35.4	0.3
LS16	4.2	17.7	6.9	40.9	52.2	74.0	0.2
JH26	6.7	11.8	1.7	12.2	86.0	28.6	0.4
JH27	7.8	116.7	5.5	34.0	60.5	31.7	0.4

注: 黏粒 (< 2 μm), 粉粒 (2~20 μm), 砂粒 (20~2 000 μm)。

### 2.2 砷的赋存形态

表 3 为沉积物总砷含量和 BCR 连续提取结果。结果表明, 4 种沉积物的提取回收率在 98.4%~108.8%, 满足各形态加和值不低于测定值 80% 的要求<sup>[17]</sup>, 说明提取剂有效, 该提取方法是可行的。

表 3 沉积物中砷的形态分布及提取回收率  
Table 3 Species distribution of arsenic in sediments and extraction efficiency

采样点	弱酸可提取态/mg·kg <sup>-1</sup>	可还原态/mg·kg <sup>-1</sup>	可氧化态/mg·kg <sup>-1</sup>	残渣态/mg·kg <sup>-1</sup>	总量/mg·kg <sup>-1</sup>	回收率/%
LS12	20	138	38	573	778	98
LS16	109	898	85	1 268	2 339	101
JH26	152	1 227	37	135	1 426	109
JH27	137	1 963	237	1 017	3 389	99

由表 3 可以看出, 4 种沉积物样品中总砷的含量都很高, 在 778~3 389 mg/kg 之间, 其含量分布与污染源的分布有明显的一致性。不同沉积物的 4 种砷形态含量不同, 4 种沉积物中弱酸可提取态的砷含量都较低, 如图 1, 分别为: LS12 2.6%, LS16 4.6%, JH26 9.9%, JH27 4.1%。弱酸可提取态中主要包含的是可交换态和碳酸盐结合态的砷, 这种形态的砷迁移性强, 最容易释放, 可直接被生物利用<sup>[18]</sup>。4 种沉积物样品中不同形态的砷含量的大小关系分别为: LS12: 残

渣态 > 可还原态 > 可氧化态 > 弱酸可提取态; LS16: 残渣态 > 可还原态 > 弱酸可提取态 > 可氧化态; JH26: 可还原态 > 弱酸可提取态 > 残渣态 > 可氧化态; JH27: 可还原态 > 残渣态 > 可氧化态 > 弱酸可提取态。可见, LS12、LS16 中均以残渣态为主。而 JH26 中残渣态的含量很低, 可还原态的含量比较高, 这部分形态主要是 Fe、Mn 氧化物结合态, 4 种沉积物中可氧化态含量都很低, 说明以有机结合态存在的砷含量很少。



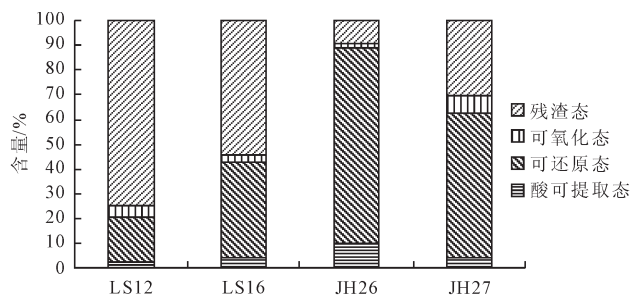


图1 沉积物样品中不同砷形态含量百分比  
Fig.1 Percentage of different fractions of arsenic for sediment samples

沉积物中的残渣态重金属非常稳定,通常赋存在原生矿物和次生硅酸盐矿物晶格中,基本不参与沉积物-水系统的再分配平衡,其迁移和生物可利用性都很小,这种形态的重金属对环境和生物是安全的,短期内不会导致污染情况的发生<sup>[19]</sup>;可提取态重金属(弱酸可提取态、可还原态、可氧化态)性质不稳定,伴随着环境条件的改变,比较容易从沉积物中释放出来,造成二次污染,由于人为污染产生的重金属主要叠加在沉积物的次生相中,因此沉积物中可提取态重金属的浓度较高,表明其受到人为污染较重<sup>[20]</sup>。砷在沉积物中含量和形态分布主要受以下几个因素的控制:(1)污染源排放强度及其中

砷的化学形态;(2)砷在水体中的迁移和生物地球化学反应;(3)砷在水体-沉积物界面上的动态分配;(4)沉积物中砷的生物地球化学反应。另外,水体和沉积物的生物地球化学性质(氧化还原状况、pH、沉积物矿物组成、有机质含量等)也会直接影响砷的化学形态转化。

### 2.3 砷的释放动力学

沉积物中痕量重金属的释放是动力学控制的过程<sup>[21]</sup>。图2为4种不同沉积物背景溶液[0.01 mol/L  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ]淋洗过程,淋出液浓度随流量的变化情况。由图可以看出,不同的沉积物样品中砷释放的最大浓度各不相同,LS12释放的最大浓度为29.7  $\mu\text{g/L}$ ,LS16释放的最大浓度为271.5  $\mu\text{g/L}$ ,JH26释放的最大浓度为45.7  $\mu\text{g/L}$ ,JH27释放的最大浓度为468.5  $\mu\text{g/L}$ 。说明4种沉积物中砷的含量不同,即受污染的程度不同;也与沉积物本身的性质有关。4种沉积物虽然释放的起始浓度各不相同,但释放的总体趋势大致相同,即随着背景溶液的流量的增加,砷的释放浓度在不断地减小。在流量小于400 mL时,砷的释放比较迅速,释放浓度下降的较快;当流量大于400 mL后,砷的释放浓度的变化明显减缓。这与前人的研究结果一致<sup>[22-23]</sup>。说明此时砷的释放逐渐达到平衡。

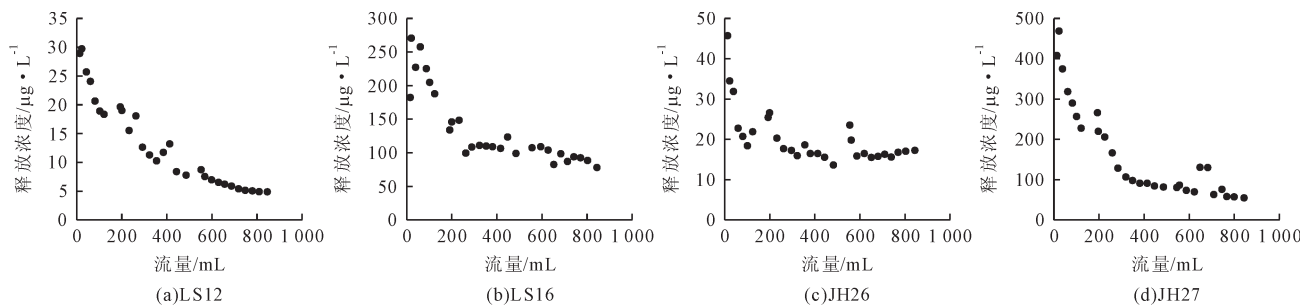


图2 沉积物中砷的释放浓度随流量的变化  
Fig.2 Changes of the concentration of arsenic release and flow in sediments

当流量为180 mL和540 mL时,分别有2次时隔30 min的间歇,此时停止通入背景溶液,30 min后继续通入背景溶液。沉积物LS12中可以很明显地看到2次间歇对砷释放的影响。当间隔30 min继续通入背景溶液后,砷的释放浓度分别从18.4  $\mu\text{g/L}$ 升高到19.7  $\mu\text{g/L}$ ,从7.9  $\mu\text{g/L}$ 升高到8.9  $\mu\text{g/L}$ 。可见2次间歇对沉积物中砷的释放都有影响。沉积物LS16中两次间歇对砷的释放没有沉积物LS12的影响明显。这可能与沉积物的性质有关。间歇时间对沉积物JH26的影响也非常明显,间隔时间过后,砷的释放浓度分别从18.5  $\mu\text{g/L}$ 升高到22.0  $\mu\text{g/L}$ ,从14.0  $\mu\text{g/L}$ 升高到23.8  $\mu\text{g/L}$ 。第1次间隔时间对沉积物JH27的影响也比较明显,释放浓度从228.5  $\mu\text{g/L}$ 升高到

264.7  $\mu\text{g/L}$ ,第2次间歇时间对砷的释放也有一定的影响,但结果不显著,砷的释放浓度从81.3  $\mu\text{g/L}$ 升高到82.7  $\mu\text{g/L}$ 。可见除了LS16外,间隔时间对砷的释放都有影响,但影响的程度不同。

淋洗试验结果表明,沉积物中砷的释放是一个受时间控制的动力学过程,不同沉积物中砷的释放速率不同,取决于沉积物的表面性质和砷的赋存形态。这与前人研究结果基本一致,反映砷的释放动力学可能受以下几个因素控制:(1)沉淀态砷的溶解速率;(2)吸附态砷的解吸速率;(3)砷离子从沉积物表面到溶液中的扩散速率。我们下一步研究将继续深入分析不同物理和化学因素对砷的释放动力学的控制作用。

### 2.4 砷的释放量

定量地描述沉积物中重金属的释放量对于更好地作出生态风险评估是十分必要的<sup>[21]</sup>。4 种沉积物在整个淋洗过程中砷的释放量分别为 LS12 8.3 mg/kg, LS16 37 mg/kg, JH26 13.3 mg/kg, JH27 99.7 mg/kg, 占 4 种沉积物中总砷含量的百分比分别为 1.1%、3.7%、0.9%、2.9%(图 3)。总体来讲,砷的释放率较低,但是沉积物中砷的基数较大,所以砷的释放也是不容忽视的。另外,4 种沉积物砷的释放量与沉积物中总砷含量相一致,即总砷含量越高,淋洗过程中砷的释放量越高,说明了砷的释放与采样点受污染的程度显著相关性。4 种沉积物中砷的释放量占弱酸提取态的百分比分别为 41.9%、80%、8.7%、72.9%(图 3)。因为弱酸提取态是沉积物中活性最强的部分,在淋洗过程中会最先释放出来。可以看出,LS16 和 JH27 中大部分弱酸提取态的砷已经释放出来,释放率分别为 80%和 72.9%,但沉积物 LS12 和 JH26 中砷的释放量占弱酸提取态的比例较少,分别为 41.9%和 8.7%。这是因为弱酸可提取态又包括可交换态和碳酸盐结合态,沉积物 LS16 和 JH27 中可交换态砷的含量占主要部分,而 LS12 和 JH26 沉积物中可交换态砷含量很低,碳酸盐结合态砷含量相对较高,使得只有少部分的砷释放出来。

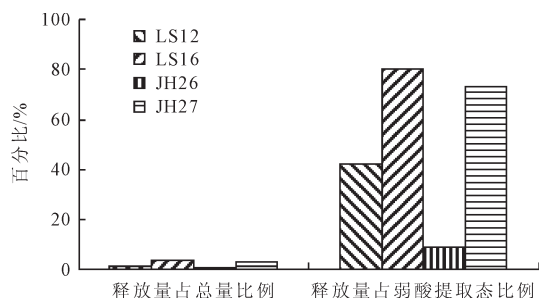


图3 沉积物中砷释放量占总量与弱酸提取态的比例  
Fig.3 Percentage of the quality of arsenic release in total arsenic and weak acid extractable state

### 3 结论

(1)4 种沉积物总砷的含量在 778~3 389 mg/kg 之间,已经受到严重污染。沉积物中弱酸可提取态的砷含量所占比例都较低,在 2.6%~9.8%之间。残渣态含量相对较高,沉积物 JH26 中含量最高的为可还原态,即铁锰氧化物结合态。4 种沉积物中可氧化态含量都很低,即以有机结合态存在的砷含量很少,说明矿区沉积物中的砷主要以无机形态存在。

(2)淋洗实验过程中砷淋出的最高浓度分别为: 29.7、271.5、45.7、468.5  $\mu\text{g/L}$ 。浓度变化的趋势基本一致,在前 200 min,砷的释放浓度下降比较剧烈,随后砷的释放浓度逐渐缓慢。2 次间歇时间对砷的释放都

有较为显著的影响。间歇时间过后砷的释放浓度有显著的上升。可以看出,砷的释放是一个受时间控制的动力学过程,其释放速率取决于沉积物的地球化学性质和砷在沉积物中的赋存形态。

(3)沉积物中砷的释放量在 8.3~99.7 mg/kg 之间,释放量与总砷含量一致,总砷越高,释放越多。4 种沉积物中总淋出量占弱酸提取态的比例相差较大,这与弱酸提取态中包含的可交换态和碳酸盐结合态砷的含量有关。

### 【参考文献】

- [1] 高俊海,马迎群,秦延文,等. 大伙房水库水体及沉积物砷总量及形态分布特征[J]. 环境科学学报, 2013, 33(9): 2573-2578.  
Gao Junhai, Ma Yingqun, Qin Yanwen, et al. Speciation and distribution characteristics of arsenic in overlying water, pore water and sediments of Dahuofang Reservoir[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2013, 33(9): 2573-2578. (in Chinese)
- [2] 胡清菁,张超兰,靳振江,等. 铅锌矿尾砂重金属污染物对不同土地利用类型土壤性质影响的典范对应分析[J]. 岩矿测试, 2014, 33(5): 714-722.  
Hu Qingjing, Zhang Chaolan, Jin Zhenjiang, et al. Canonical correspondence analysis for soil properties and heavy metal pollution from Pb-Zn mine tailings in different land use types[J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(5): 714-722. (in Chinese)
- [3] 周孝德. 渭河泥沙对重金属污染物吸附的实验研究[J]. 水利学报, 1993(7): 45-49.  
Zhou Xiaode. Experimental study on heavy metals contamination adsorption by sediment[J]. Journal of Water Conservancy, 1993(7): 45-49. (in Chinese)
- [4] 申献辰,冯慧华,王凤荣,等. 重金属在黄河中游输送和迁移的水质模拟研究[J]. 水利学报, 1997(11): 49-55.  
Shen Xianchen, Feng Huihua, Wang Fengrong, et al. Study on water quality simulation for heavy metals' transport and transformation in middle reach of Yellow River of water conservancy[J]. Journal of Water Conservancy, 1997(11): 49-55. (in Chinese)
- [5] Rosa G, Jean sebastien D. An evaluation of fresh water sediments contamination the Lachine Canal sediments case, Montreal, Canada. Part heavy metal particulate speciation study[J]. Water, Air and Soil Pollution, 1998, 102: 281-301.
- [6] 钱进,王子健,单孝全,等. 土壤中微量元素的植物可给性研究进展[J]. 环境科学, 1995, 16(6): 73-75.  
Qian Jin, Wang Zijian, Shan Xiaoquan, et al. Progress in the investigation on plant availability of soil trace metals[J]. Journal of Environmental Science, 1995, 16(6): 73-75. (in Chinese)

Chinese)

- [7] Brown G E , Foster A L , Ostergren J D. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals a molecular-scale perspective[J]. Proceeding of the National Academy of Sciences of the United States of America , 1999 , 96(7) : 3388–3395.
- [8] 蹇丽,黄泽春,刘永轩,等. 采矿业污染河流底泥及河漫滩沉积物的粒径组成与砷形态分布特征[J]. 环境科学学报, 2010 , 30(9) : 1862–1870.
- Jian Li , Huang Zechun , Liu Yongxuan , et al. Particle size distribution and arsenic partitioning in sediments from a river polluted by mining[J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 2010 , 30(9) : 1862–1870.(in Chinese)
- [9] Agata Kot , Jacek Namiesnik. The role of speciation in analytical chemistry[J]. Trends in Analysis Chemistry , 2000 , 19(2/3) : 69–79.
- [10] Sparks D L. New frontiers in elucidating the kinetics and mechanisms of metal and oxyanion sorption at the soil mineral/water interface[J]. Journal of Plant Nutrition and Soil Science , 2000 , 163 : 563–570.
- [11] Zhang Hua , Selim H Magdi. Kinetics of arsenate adsorption-desorption in soils[J]. Environmental Science & Technology , 2005 , 39 : 6101–6108.
- [12] 鲁如砷. 土壤农业化学分析方法[M]. 北京:中国农业科技出版社, 2000.
- Lu Rushen. Analytical Methods for Soil and Agro-chemistry [M]. Beijing :China Agricultural Science and Technology Press , 2000.(in Chinese)
- [13] Rauret G , Rubio R , Lopez-Sanchez J F. Optimization of Tessier procedure for metal solid speciation in river sediments[J]. Trends in Analytical Chemistry , 1989 , 36 : 69–83.
- [14] Rauret G , Lopez-Sanchez J F , Sahuquillo A , et al. Improvement of the BCR three-step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials[J]. Journal of Environmental Monitoring , 1999 , 1 : 57–61.
- [15] Yin Yujun , Herbert E Allen , Huang C P. Kinetics of mercury ( ) adsorption and desorption on soil[J]. Environmental Science & Technology , 1997 , 31 : 496–503.
- [16] Donald L Sparks. Kinetics of Soil Chemical Processes [M]. America :Academic Press Inc , 1989.
- [17] 黄光明,周康民,汤志云,等. 土壤和沉积物中重金属形态分析[J]. 土壤, 2003 , 41(2) : 201–205.
- Huang Guangming , Zhou Kangmin , Tang Zhiyun , et al. Analytical method of heavy fractions in soil and sediment[J]. Soils , 2009 , 41(2) : 201–205.(in Chinese)
- [18] 徐圣友,叶琳琳,朱燕,等. 巢湖沉积物中重金属的 BCR 形态分析[J]. 环境科学与技术, 2008 , 31(9) : 20–23.
- Xu Shengyou , Ye Linlin , Zhu Yan , et al. Chemical speciation of heavy metals from Chaohu Lake sediments using BCR procedure[J]. Environmental Science & Technology , 2008 , 31(9) : 20–23.(in Chinese)
- [19] Teasdale P R , Apte S C , Ford P W , et al. Geochemical cycling and speciation of copper in waters and sediments of Macquarie Harbour , Western Tasmania [ J ]. Estuarine , Coastal Shelf Sci , 2003 , 57 : 475–487.
- [20] 卢少勇,焦伟,金相灿,等. 滇池内湖滨带沉积物中重金属形态分析[J]. 中国环境科学, 2010 , 30(4) : 487–492.
- Lu Shaoyong , Jiao Wei , Jin Xiangcan , et al. Speciation of heavy metals in sediments from inner lakeside belt of Lake Dianchi[J]. China Environmental Science , 2010 , 30(4) : 487–492.(in Chinese)
- [21] Kedziorek M A M , Dupuy A , Bourg A C M , et al. Leaching of Cd and Pb from a polluted soil during the percolation of EDTA laboratory column experiments modeled with a nonequilibrium solubilization step[J]. Environmental Science and Technology , 1998 , 32 : 1609–1614.
- [22] 吴萍萍,曾希柏,白玲玉. 不同类型土壤中 As(V)解吸行为的研究[J]. 环境科学学报, 2011 , 31(5) : 1004–1010.
- Wu Pingping , Zeng Xibai , Bai Lingyu. The arsenate adsorption behavior of seven Chinese soils[J]. Acta Scientiae Circumstantiae , 2011 , 31(5) : 1004–1010.(in Chinese)
- [23] Shi ZQ , Di toro DM , Allen HE , et al. Modeling kinetics of Cu and Zn release from soils[J]. Environmental Science and Technology , 2005 , 39(12) : 4562–4568.

(上接第5页)

- [12] 成亮,钱春香,王瑞兴,等. 碳酸盐矿化菌调控碳酸钙结晶动力学、形态学的研究[J]. 功能材料, 2007 , 38(9) : 1511–1515.
- [13] 竹文坤,罗学刚. 碳酸盐矿化菌诱导碳酸钙沉淀条件的优化[J]. 非金属矿, 2012 , 35(3).
- [14] Prah J , Macek J , Drazic G. Precipitation of calcium carbonate from a calcium acetate and ammonium carbamate batch system[J]. Journal of Crystal Growth , 2011 , 324 : 229–234.
- [15] Chen J , Xiang L. Controllable synthesis of calcium carbonate polymorphs at different temperatures [J]. Powder Technology , 2008 , 189(1) : 64–69.
- [16] Fernandes P. Applied microbiology and biotechnology in the conservation of stone cultural heritage materials[J]. Microbiology and Biotechnology , 2006 , 73(2) : 291.