

DOI:10.3880/j.issn.1004-6933.2015.06.010

强化高锰酸钾氧化去除水中有机污染物的技术综述

张 静^{1,2}, 朱 亮^{1,2}

(1. 河海大学环境学院, 江苏 南京 210098;
2. 河海大学浅水湖泊综合治理与资源开发教育部重点实验室, 江苏 南京 210098)

摘要:探讨投加催化剂或与其他技术联合提高高锰酸钾氧化效能的方法,综述了过渡金属、腐殖酸、络合剂、ABTS、二氧化锰和超声等强化高锰酸钾氧化效能的技术,分析每种技术的优势和缺陷,认为后续研究应注重铁基或者其他过渡金属非均相催化剂的开发,既降低催化剂的成本,也实现催化剂的回收利用。

关键词:过渡金属;腐殖酸;络合剂;ABTS;二氧化锰

中图分类号:X703 **文献标志码:**A **文章编号:**1004-6933(2015)06-0062-05

Review on the catalytic permanganate oxidation of organic pollutants

ZHANG Jing^{1,2}, ZHU Liang^{1,2}

(1. College of Environment, Hohai University, Nanjing 210098, China;
2. Key Laboratory of Integrated Regulation and Resource Development on Shallow Lakes, Ministry of Education, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: A series of methods to enhance the performance of permanganate oxidation by adding catalysts or coupling with other water treatment processes are discussed. The transition metal ions, humic acid, ligands, ABTS, manganese dioxide and ultrasound were proved to be effective in increasing the oxidation rate of permanganate. The advantages and disadvantages for each method were discussed intensively. The following studies should be focused on developing the heterogeneous catalysts based on iron or other transition metals, to reduce the cost of catalysis and make it convenient to segregate and recycle.

Key words: transition metal ions; humic acid; ligand; ABTS; manganese dioxide

1 研究背景

高锰酸钾是水处理领域常见的氧化剂,既可以作为亲核试剂参与反应,也可以作为亲电试剂参与反应。高锰酸钾在氧化过程中对有机污染物具有选择性,尤其是对含有富电子基团的有机物,如酚、双键、苯胺基团^[1-2]等。高锰酸钾可以选择性地破坏富电子基团有机物的不饱和和键,导致有机物极性增加、可生化性提高,甚至部分有机物可以被高锰酸钾矿化为二氧化碳和水。正是由于高锰酸钾的选择性,

高锰酸钾氧化技术可以应用于原位修复土壤,除去土壤中的三氯乙烯(TCE)、四氯乙烯(PCE)、二氯乙烯(DCE)等污染物^[3-4]。

高锰酸钾在常见水处理 pH 值范围内对有机污染物具有较强的氧化能力,其还原产物为不溶性环境友好的二氧化锰(MnO₂),易从溶液中分离,还可以通过吸附、氧化、助凝等与高锰酸钾协同除污染。此外,高锰酸钾使用方便、价格便宜^[5]。

近年,国内外学者对高锰酸钾除污染的能力进行了深入研究^[1-2]。Jiang 等^[6-7]发现在 pH 值为 6.0

基金项目:国家自然科学基金(51508152);江苏省自然科学基金(BK20150812);中国博士后科学基金面上项目(2015M571660);中央高校基本科研业务费(2014B12614);江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介:张静(1985—),女,讲师,博士,主要从事水 and 污水处理领域的化学氧化和催化技术的开发与机理探索。E-mail: zhang_jing@hhu.edu.cn

~8.0 的条件下,高锰酸钾能较快氧化去除水中含有富电子基团的内分泌干扰物(EDCs),如双酚 A、雌酮以及壬基酚等。此外,高锰酸钾还可以控制臭味和微生物的生长,抑制地表水中藻类的繁殖^[8],去除藻毒素^[9-11]、色度、铁、锰、亚砷酸盐等^[12-14]。同时高锰酸钾预氧化可以有效降低出水中消毒副产物的生成量,如李多等^[15]发现高锰酸钾预氧化工艺将出水中三卤甲烷和卤乙酸的浓度分别降低了 61.3% 和 50.2%。

但高锰酸钾氧化技术也存在一些缺陷。与臭氧氧化、芬顿氧化技术相比,高锰酸钾的氧化能力较温和,要达到后者相同的有机物去除率,所需氧化历时较长。因此有必要通过催化技术或者与其他工艺联合加快高锰酸钾氧化过程,既充分发挥高锰酸钾绿色无毒的优点,又使其氧化效果大大提高。

目前提高高锰酸钾氧化效能的技术手段主要包括以下几个方面:①投加过渡金属催化高锰酸钾反应过程,如 Ru(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ);②投加络合剂稳定反应过程中形成的氧化活性更高、更不稳定的中间态锰,利用中间态锰协同高锰酸钾去除污染;③利用水体中微量腐殖酸加快高锰酸钾氧化有机物的速率;④一些有机物在高锰酸钾氧化过程中可以扮演电子穿梭的作用,进而加快氧化过程;⑤高锰酸钾的还原产物 MnO₂ 也可以很好地催化高锰酸钾氧化过程;⑥将超声技术与高锰酸钾氧化工艺联合,强化高锰酸钾的氧化效能。笔者对这些强化高锰酸钾氧化效能的技术进行一一阐述,分析各技术的优缺点。

2 常见强化高锰酸钾氧化效能技术的优缺点分析

2.1 Ru(Ⅲ)催化高锰酸钾氧化

钌属于贵金属,其催化效能高、专一性强、价格相对低廉,因此在化学工业的多种领域都有应用。Zhang 等^[16]证明了在近中性 pH 值范围内均相 Ru(Ⅲ)催化高锰酸钾氧化效能去除水中有机污染物的可行性。Ru(Ⅲ)在 pH 值 4.0~8.0 范围内将高锰酸钾氧化双酚 A 的反应速率提高了 1.2~8.4 倍,同时也提高了双酚 A 的矿化率。虽然 Ru(Ⅲ)溶液作为均相催化剂可以很好地催化高锰酸钾氧化去除水中有机污染物,但 Ru(Ⅲ)溶液投加进水体以后会对水体造成二次污染,并且也不能实现回收利用。

为了实现催化剂的回收和重复利用,Zhang 等^[16]制备了非均相钌催化剂。非均相钌催化高锰酸钾氧化的机制^[17]是:催化剂表面的 Ru(Ⅲ)被高

锰酸钾氧化为高价态的 Ru(Ⅶ)和 Ru(Ⅵ),而 Ru(Ⅶ)比高锰酸钾的氧化活性更高,可以快速将有机污染物氧化,同时自身回到 Ru(Ⅲ)。Ru(Ⅲ)可以继续与高锰酸钾反应,开始新一轮催化循环过程。基于不同载体的钌催化剂其效果差异主要源于催化剂表面钌负载量的不同,与载体自身的性质没有明显关系。载体对催化剂的稳定性有很大影响,载体的比表面积越大,相应载体制备的催化剂在反应过程中就越容易吸附高锰酸钾的还原产物二氧化锰,也就越容易失去活性。

在实际水体中,Ru/TiO₂ 催化高锰酸钾氧化技术对富电子基团的有机污染物具有很好的选择性,并且水源水中微量的腐殖酸可以进一步促进该技术的氧化效能,但当腐殖酸的浓度较高时也会与有机污染物形成竞争,进而降低氧化效率^[18]。非均相钌催化高锰酸钾氧化过程中不会有溴酸盐等消毒副产物产生。由此可见,Ru(Ⅲ)催化高锰酸钾氧化技术是去除水中有机污染物非常高效和非常有前景的预氧化水处理技术。

2.2 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)催化高锰酸钾氧化

Zhang 等^[19]还发现 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)均可以提高高锰酸钾氧化有机物的速率。当 Fe(Ⅲ)浓度从 0 μM 增加到 20 μM,双酚 A 的去除率从 34.1% 升至 49.3%,然而继续增加 Fe(Ⅲ)的浓度,双酚 A 的去除率开始出现下降。Fe(Ⅱ)在整个浓度范围内(5~60 μM)对双酚 A 的去除均无抑制作用。20 μM 的 Fe(Ⅱ)使双酚 A 的去除率达到了最大值 45.5%。因此 Fe(Ⅱ)在高锰酸钾氧化双酚 A 过程中可能扮演双重角色,其中一个作用与 Fe(Ⅲ)基本相同,另一个则是还原性物质的作用。但目前 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)对高锰酸钾氧化的催化机制并不清楚,仍然值得深入研究。尽管没有确定 Fe(Ⅲ)的具体作用机制,但作者推测 Fe(Ⅲ)的作用可能与 Ru(Ⅲ)的作用基本一致,因为它们的电子结构极为相似。但与 Ru(Ⅲ)的催化效果相比,Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的催化效能则低得多,但 Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)的价格比 Ru(Ⅲ)低得多。Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)离子存在使用后无法回收的问题,因此后续研究应该注重以铁基或者其他过渡金属化合物为基础的非均相催化剂的开发,这样既可以降低催化剂的成本,又可以实现催化剂的回收利用。

2.3 腐殖酸强化高锰酸钾氧化

腐殖酸是天然水体中溶解性有机物的主要组成部分,水体中的腐殖酸对污染物的迁移变化和降解有重要影响,对水处理过程也有显著影响。何頔的研究^[20]表明腐殖酸在 pH 值 4.0~8.0 范围内能够

显著提高高锰酸钾氧化苯酚的速率。腐殖酸对高锰酸钾氧化苯酚的影响取决于腐殖酸的浓度及高锰酸钾与苯酚的摩尔比。富含脂肪族、类聚糖结构以及羧基官能团的腐殖酸对高锰酸钾氧化苯酚的促进作用较弱^[21]。不同来源的腐殖酸对高锰酸钾氧化酚类的促进作用如下:商业腐殖酸(上海化工)> 土壤腐殖酸> 商业腐殖酸(Fluka)> 河流腐殖酸^[22]。何嶝^[20]提出腐殖酸中苯环上的 π 电子密度强烈影响着高锰酸钾与苯酚之间的反应活性。

Sun 等^[23]也发现,在 $\text{pH} \leq 7.0$ 时,腐殖酸能够促进高锰酸钾氧化去除各种酚类,在 pH 较低时这种促进作用更明显。这主要是由于腐殖酸的还原性官能团促进了高锰酸钾的还原产物二氧化锰的形成。 $\text{pH}=5.0$ 时,反应体系中二氧化锰的生成量与腐殖酸的促进作用之间存在很好的正相关性。因此可推测在 pH 较低的时候主要是新生成的 MnO_2 促进了酚类有机物的降解。当 $\text{pH}>7.0$,腐殖酸对高锰酸钾氧化酚类化合物具有轻微抑制作用,这主要是由于碱性条件下二氧化锰的氧化能力极弱。

虽然已有研究证明腐殖酸可以强化高锰酸钾氧化过程,提高目标有机物的去除速率,但腐殖酸的强化机制仍有争议。究竟是有机物与腐殖酸之间的 π 电子起到了关键作用,还是 MnO_2 的氧化作用促进了有机物的降解,亦或两者共存作用,这些疑问仍有待探索。

2.4 络合剂强化高锰酸钾氧化

Jiang 等^[6, 24]利用高锰酸钾氧化降解各种酚类化合物(苯酚、2,4-二氯酚、双酚 A、三氯生)时,发现磷酸盐缓冲和络合剂(焦磷酸、EDTA 和草酸)的存在可以明显促进有机物的降解,因此推测高锰酸钾在还原过程中首先生成高活性中间价态锰(如 Mn(III)),这些中间价态锰不稳定,迅速自分解或歧化生成最终的稳定性二氧化锰;但络合剂存在时,中间价态锰的稳定性得到增强,因而其氧化能力能够被有效利用。但这些络合剂的投加量往往比较大,甚至是氧化剂浓度的几倍,因此在实际的水处理过程中不具有可应用性。

2.5 ABTS 催化高锰酸钾氧化

2,2'-连氨基-双-(3-乙基苯并二氢噻唑啉-6-磺酸),简称 ABTS,常用于检测各种溶液的抗氧化能力。ABTS- $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 之间的转化可以为电子转移提供一个有效的途径,因此 ABTS 在氧化过程中可以作为电子穿梭剂。Yang 等^[25]发现在 $\text{pH}=5.0 \sim 9.0$ 范围内,ABTS 能够加快高锰酸钾氧化 4-卤代酚、4-甲基酚、4-羧基酚的速率。首先 ABTS 被高锰酸钾氧化为 $\text{ABTS}^{\cdot+}$, $\text{ABTS}^{\cdot+}$ 可以快速地氧化酚类化合

物,进而加快了高锰酸钾的氧化速率。在国内外研究中,ABTS 催化高锰酸钾氧化过程的报道尚属首次,但具有重要意义,为寻找其他有机物催化锰酸钾氧化提供了理论指导。

2.6 MnO_2 催化高锰酸钾氧化

MnO_2 为高锰酸钾在近中性 pH 条件下的主要还原产物。庞素艳等^[26]研究发现,在高锰酸钾氧化降解酚类化合物过程中存在着明显的自催化现象,即原位产生的胶体 MnO_2 可以促进高锰酸钾对有机物的氧化降解。他们进一步考察了 MnO_2 浓度粒径大小和溶液 pH 值对 MnO_2 催化高锰酸钾氧化降解酚类化合物的影响。结果表明,外加胶体 MnO_2 和颗粒 MnO_2 都可以催化高锰酸钾氧化降解酚类化合物,而且准一级动力学常数随着 MnO_2 浓度的增加呈线性增加;与胶体 MnO_2 相比,颗粒 MnO_2 的催化能力较弱;随着溶液 pH 值的增加, MnO_2 催化能力逐渐减弱。实验还发现,外加 MnO_2 能够催化高锰酸钾氧化降解 2-硝基酚(单独 MnO_2 和高锰酸钾均不能将其氧化),但对于二甲基亚砷(其不具有与金属离子络合配位的能力)则没有催化作用。由此推测 MnO_2 催化高锰酸钾氧化降解有机物的作用机制可能为表面吸附络合催化,即吸附在 MnO_2 表面形成的络合物比存在于溶液中的有机物本身更易被高锰酸钾氧化。

但孙波^[27]指出, MnO_2 在高锰酸钾氧化过程中的催化作用,实际上是来自于 MnO_2 自身的氧化能力,而非传统意义上的催化作用。他用硫代硫酸钠和高锰酸钾反应异位制备 MnO_2 ,发现 MnO_2 的氧化能力受 pH 值变化的影响显著。在低 pH 值下, MnO_2 的氧化能力非常强,当 $\text{pH}=5.0$ 时, MnO_2 的氧化能力甚至超过高锰酸钾的氧化能力。当 MnO_2 与高锰酸钾共存氧化苯酚时,并没有发现 MnO_2 的催化作用。因此孙波^[27]认为 MnO_2 在高锰酸钾氧化体系中的作用主要是氧化剂而非催化剂。以上这些具有争议的研究成果仍有待深入探讨和剖析。

2.7 其他技术与高锰酸钾氧化技术联合

目前臭氧等氧化技术与其他技术联合应用的案例已经比较广泛,如臭氧-活性炭、超声-臭氧联合的工艺等,而有关高锰酸钾与其他技术联合工艺的报道则比较少。唐凯等^[28]将超声和高锰酸钾氧化工艺结合,利用超声-高锰酸钾工艺协同降解饮用水中的 17 β -雌二醇。超声对 17g β -雌二醇的降解效果不佳,反应 60 min 后去除率仅为 21.1%,超声-高锰酸钾工艺可明显提高目标物的去除率至 97.8%。超声工艺的最佳 pH 值条件为强碱性,超声-高锰酸钾工艺则在强酸性条件下具有最优去除效果。水中溶

解性有机物可促进超声对 17β-雌二醇的降解,对超声-高锰酸钾工艺则有先促进、后抑制的效果。叔丁醇对超声和超声-高锰酸钾工艺均具有抑制作用,说明在超声工艺中·OH 对 17β-雌二醇的降解具有重要作用。相比较而言,超声-高锰酸钾工艺协同降解 17β-雌二醇具有降解效率高、节省处理时间和缩小工艺体积等优点。

3 结 论

a. 络合剂、腐殖酸、ABTS 等在 pH=5~9 范围内均可以加快高锰酸钾氧化有机物的反应速率,但这些化合物均溶于水,反应后无法实现回收利用,因此可能造成水体的二次污染。

b. MnO₂ 作为高锰酸钾的还原产物在酸性条件下才具有催化或者氧化作用,只适用于弱酸性水体中。

c. 过渡金属离子 Ru(Ⅲ)、Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)可以有效催化高锰酸钾氧化,但 Ru(Ⅲ)为贵金属、价格昂贵,Fe(Ⅱ)和 Fe(Ⅲ)离子仍然存在使用后无法回收的问题。

后续研究应注重铁基或者其他过渡金属非均相催化剂的开发,这样既可以降低催化剂的成本,也可以实现催化剂的回收利用。笔者认为,将其他技术与高锰酸钾氧化工艺联合,强化高锰酸钾的氧化效能,是值得研究的领域。

参考文献:

[1] HU L, MARTIN H M, STRATHMAN T J. Oxidation kinetics of antibiotics during water treatment with potassium permanganate [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (16) : 6416-6422.

[2] HU L, STEMIG A M, WAMMER K H, et al. Oxidation of antibiotics during water treatment with potassium permanganate: reaction pathways and deactivation [J]. Environmental Science & Technology, 2011, 45 (8) : 3635-3642.

[3] WALDEMER R H, TRATNYEK P G. Kinetics of contaminant degradation by permanganate [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40 (3) : 1055-1061.

[4] LEE E S, SEOL Y, FANG Y C, et al. Destruction efficiencies and dynamics of reaction fronts associated with the permanganate oxidation of trichloroethylene [J]. Environmental Science & Technology, 2003, 37 (11) : 2540-2546.

[5] 张静. Ru(Ⅲ)催化 KMnO₄ 氧化去除水中新兴微污染物的效能与机理[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.

[6] JIANG J, PANG S, MA J. Role of ligands in permanganate

oxidation of organics [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 44 (11) : 4270-4275.

[7] JIANG J, PANG S, MA J, et al. Oxidation of phenolic endocrine disrupting chemicals by potassium permanganate in synthetic and real waters [J]. Environmental Science & Technology, 2012, 46 (3) : 1774-1781.

[8] HENG L, YANLING Y, WEIJIA G, et al. Effect of pretreatment by permanganate/chlorine on algae fouling control for ultrafiltration (UF) membrane system [J]. Desalination, 2008, 222 (1/2/3) : 74-80.

[9] RODRIGUEZ E, MAJADO M E, MERILUOTO J, et al. Oxidation of microcystins by permanganate: Reaction kinetics and implications for water treatment [J]. Water Research, 2007, 41 (1) : 102-110.

[10] RODRIGUEZ E M, ACCERO J L, SPOOF L, et al. Oxidation of MC-LR and-RR with chlorine and potassium permanganate: Toxicity of the reaction products [J]. Water Research, 2008, 42 (6/7) : 1744-1752.

[11] RODRIGUEZ E, ONSTAD G D, KULL T P J, et al. Oxidative elimination of cyanotoxins: comparison of ozone, chlorine, chlorine dioxide and permanganate [J]. Water Research, 2007, 41 (15) : 3381-3393.

[12] DONG H, GUAN X, LO I M C. Fate of As (V)-treated nano zero-valent iron: determination of arsenic desorption potential under varying environmental conditions by phosphate extraction [J]. Water Research, 2012, 46 (13) : 4071-4080.

[13] GUAN X, DONG H, MA J, et al. Removal of arsenic from water: Effects of competing anions on As (Ⅲ) removal in KMnO₄-Fe (Ⅱ) process [J]. Water Research, 2009, 43 (15) : 3891-3899.

[14] GUAN X, MA J, DONG H, et al. Removal of arsenic from water: Effect of calcium ions on As (Ⅲ) removal in the KMnO₄-Fe (Ⅱ) process [J]. Water Research, 2009, 43 (20) : 5119-5128.

[15] 李多, 苗时雨, 张怡然, 等. 高锰酸钾预氧化-强化混凝控制饮用水消毒副产物的研究[J]. 水处理技术, 2014, 40 (02) : 26-30. (LI Duo, MIAO Shiyu, ZHANG Yiran, et al. Study on the control of drinking water disinfection by-products by potassium permanganate peroxidation-enhanced coagulation process [J]. Technology of Water Treatment, 2014, 40 (2) : 26-30. (in Chinese))

[16] ZHANG J, GUAN X. Ru (Ⅲ)-catalyzed permanganate oxidation of bisphenol A [J]. Desalination and Water Treatment, 2014, 52 (22/23/24) : 4592-4601.

[17] ZHANG J, SUN B, GUAN X, et al. Ruthenium nanoparticles supported on CeO₂ for catalytic permanganate oxidation of butylparaben [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47 (22) : 13011-13019.

[18] ZHANG J, SUN B, XIONG X, et al. Removal of emerging

pollutants by Ru/TiO₂-catalyzed permanganate oxidation [J]. Water Research, 2014, 63: 262-270.

[19] ZHANG J, SUN B, GUAN X. Oxidative removal of bisphenol A by permanganate: Kinetics, pathways and influences of co-existing chemicals [J]. Separation & Purification Technology, 2013, 107: 48-53.

[20] 何颀. 腐殖酸对高锰酸钾氧化酚类化合物的影响及机理探讨[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2010.

[21] HE D, GUAN X, MA J. et al. Influence of different nominal molecular weight fractions of humic acids on phenol oxidation by permanganate [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43(21): 8332-8337.

[22] HE D, GUAN X, Ma J, et al. Influence of humic acids of different origins on oxidation of phenol and chlorophenols by permanganate [J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 182(1/2/3): 681-688.

[23] SUN B, ZHANG J, DU J, et al. Reinvestigation of the role of humic acid in the oxidation of phenols by permanganate [J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(24): 14332-14340.

[24] JIANG J, PANG S, MA J. Oxidation of triclosan by permanganate (Mn(VII)): importance of ligands and in situ formed manganese oxides [J]. Environmental Science

& Technology, 2009, 43(21): 8326-8331.

[25] SONG Y, JIANG J, MA J, et al. ABTS (2,2'-azino-bis(3-ethylbenzothiazoline)-6-sulfonate) as an electron shuttle to enhance the oxidation kinetics of substituted phenols by aqueous permanganate (Mn(VII)) [J]. Environmental Science & Technology, 2015, Accepted.

[26] 庞素艳, 江进, 马军, 等. MnO₂ 催化 KMnO₄ 氧化降解酚类化合物 [J]. 环境科学, 2010, 31(10): 2331-2335. (PANG Suyan, JIANG Jin, MA Jun, et al. Oxidation of phenolic compounds with permanganate catalyzed by manganese [J]. Environmental Science, 2010, 31(10): 2331-2335. (in Chinese))

[27] 孙波. 腐植酸对高锰酸钾氧化酚类化合物的影响机理探究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.

[28] 唐凯, 贾佳, 邓靖, 等. 超声及高锰酸钾-超声协同降解水中 17β-雌二醇的影响因素分析 [J]. 浙江大学学报: 工学版, 2014: 1132-1140. (TANG Kai, JIA Jia, DENG Jing, et al. Influencing factors analysis of 17β-estradiol degradation in aqueous system by ultrasound and KMnO₄ combined with ultrasound [J]. Journal of Zhejiang University: Engineering Science, 2014: 1132-1140. (in Chinese))

(收稿日期: 2015-10-05 编辑: 彭桃英)

(上接第 17 页)

[64] 姜耀辉, 蒋少涌, 凌洪飞. 地幔流体与铀成矿作用 [J]. 地质前缘, 2004, 11(2): 491-499. (JIANG Yaohui, JIANG Shouyong, LING Hongfei. Mantle-derived fluids and uranium mineralization [J]. Earth Science Frontiers, 2004, 11(2): 491-499. (in Chinese))

[65] YANG X Y, SUN W D, ZHANG Y X, et al. Geochemical constraints on the genesis of the Bayan Obo Fe-Nb-REE deposit in Inner Mongolia, China [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2009, 73(5): 1417-1435.

[66] GUO Z T, RUDDIMAN W F, HAO Q Z, et al. Onset of Asia desertification by 22 Myr ago inferred from loess deposits in China [J]. Nature, 2002, 416: 159-163.

[67] 郭占谦, 杨兴科. 中国含油气盆地的多种生烃机制 [J]. 石油与天然气地质, 2000, 21(1): 50-52. (ZHANG Xinjian, YANG Xingke. Analysis of oil-gas pool characteristics in baiyinchagan depression [J]. Oil & Gas Geology, 2000, 21(1): 50-52. (in Chinese))

[68] 郭占谦. 关于松辽盆地北部油气勘探如何突破的思考 [J]. 大庆石油地质与开发, 1998, 17(5): 1-7. (GUO Zhanqian. Reflect on how to make a breakthrough in hydrocarbon exploration in north part of songliao basin [J]. Petroleum Geology & Oilfield Deuelopment in Daqing, 1998, 17(5): 1-7. (in Chinese))

[69] 潘爱芳, 赫英. 鄂尔多斯盆地石油的稀土元素地球化学特征 [J]. 中国稀土学报, 2008, 26(3): 374-380. (PAN

Aifang, HE Ying. Rare earth element geochemical characteristics of oil in the Ordos Basin [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society, 2008, 26(3): 374-380. (in Chinese))

[70] 张景廉, 卫平生, 张虎权, 等. 再论石油与砂岩型铀矿床的相互关系: 四论油气与金属(非金属)矿床的相互关系 [J]. 新疆石油地质, 2006, 27(4): 493-497. (ZHANG Jinglian, WEI Pingsheng, ZHANG Huquan, et al. Re-discussion of relationship between petroleum and sand-type uranium deposit [J]. Xinjiang Petroleum Geology, 2006, 27(4): 493-497. (in Chinese))

(收稿日期: 2015-08-20 编辑: 熊水斌)

