

新化矿区煤矸石中微量元素赋存形态及浸出特征

杨 娅 季宏兵*

(中国科学院地球化学研究所 环境地球化学国家重点实验室 贵阳 550002)

摘 要: 利用 BCR 连续提取法和浸泡实验,对贵州省新化煤矿区不同风化程度的煤矸石中微量元素 As、Cd、V、Zn、Co、Cr、Cu、Ni、Pb 的赋存形态及浸出浓度进行研究。赋存形态研究表明:在煤矸石中 As 和 Cd 元素主要以酸溶态、可还原态和可氧化态形式赋存,而其他微量元素 V、Zn、Co、Cr、Cu、Ni、Pb 主要以残渣态形式赋存;除了 V 元素的赋存形态含量百分比不受煤矸石风化程度影响外,其它微量元素的赋存形态的含量百分比均会受到煤矸石风化程度的影响。煤矸石的浸出实验表明:浸泡时间是影响煤矸石中微量元素释放的一个重要因素;在浸泡过程中,大部分微量元素在浸泡前期的浸出浓度受煤矸石风化程度的影响,Zn 和 Cu 元素则是在整个浸泡过程的浸出浓度均受到煤矸石风化程度的影响;不同粒径大小的煤矸石在浸泡过程中,除微量元素 As 和 Co 的浸出浓度不受煤矸石粒径大小的影响,其他微量元素在浸泡前期和中期的浸出浓度均与煤矸石的粒径大小呈反比。

关键词: 煤矸石;微量元素;BCR 连续提取法;浸出实验;风化程度

中图分类号: P595 文献标识码: A 文章编号: 1672-9250(2016)01-0036-11 doi: 10.14050/j.cnki.1672-9250.2016.01.005

煤矸石是在煤矿掘井、采煤及洗选煤过程中排放的固体废弃物,是一种在成煤过程中与煤层伴生的一种含碳量较低、比煤坚硬的黑灰色岩石。包括在地表剥离、巷道掘进、采掘以及从顶板、底板及夹层里采出的矸石以及洗煤过程中挑出来的洗矸石。煤矸石产生量约占煤炭开采量的 10%~15%,是碳质、泥质和砂质页岩的混合物,含碳 20%~30%。是我国年排放量和累计堆存量最大的工业固体废弃物^[1]。据统计,中国积存煤矸石达 10×10^8 t 以上,每年还将排出煤矸石 1×10^8 t。我国每年生产 1×10^8 t 煤炭,排放矸石 1400 万 t 左右;每洗选 1×10^8 t 炼焦煤排放矸石量 2000 万 t,每洗 1×10^8 t 动力煤,排放矸石量 1500 万 t^[2]。大量露天堆放的煤矸石,不仅压占土地,破坏土地资源,并且在物理化学风化作用下,赋存在煤矸石中的一些有毒有害重金属元素(如 Pb、Cd、Hg、As、Cr 等)会随着地表径流汇入到周围土地中,并沉积在地表或进入下游水域,导致土壤和水体污染^[3]。煤矸石中微量有害元素含量普遍较高,主要的微量元素有砷、铜、镉、铬、铅、锌、氟、汞、钒、钴、硒、镓、铀等^[4],在酸化环境

中,煤矸石中硫化铁发生氧化生成的硫酸铁 [$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$] 和硫酸会成为微量重金属元素 Hg、Pb、Zn、Cu 等的直接氧化剂,使煤矸石中的这些微量重金属呈硫酸盐形式随溶液析出、迁移^[5]。当煤矸石从地下搬运到地表后,由于物理化学条件的改变,很容易发生化学风化作用^[6-7]。煤矸石在堆放过程中容易发生自燃,煤矸石的自燃、放热反应会导致整个体系温度升高,从而加速煤矸石的物理和化学风化速率,释放出大量的微量有害元素,并对附近区域内的土壤和地下水造成污染^[8-15]。因此,揭示煤矸石中微量重金属的污染特征及其迁移机理,对于防治重金属污染,已成为土地科学和环境科学重点研究的问题。

浸出实验可有效地模拟矸石废物与水接触时其中微量重金属的释放规律,国内外学者已经对矿渣中重金属的浸出毒性及淋溶特性等做了大量的研究。肖利萍等^[16]对煤矸石浸泡污染物溶解释放规律进行了研究。吴代赦等^[17]在对淮南潘谢矿区煤矸石浸泡实验的基础上,研究了在雨水 pH 值波动范围内有害微量元素从煤矸石中淋溶析出的变

收稿日期: 2015-03-26; 改回日期: 2015-07-06

基金项目: 中国科学院“百人计划”项目(y3c040000)。

第一作者简介: 杨娅(1988-),女,硕士研究生,主要研究方向为煤矿区重金属污染。E-mail: yangyal011@126.com.

* 通讯作者: 季宏兵(1966-),男,博士,研究员,研究方向为环境地球化学。E-mail: jih_0000@126.com.

化规律,探讨了煤矸石的淋溶液对水环境及周围土壤的影响。Ondra Sracek 等^[18]对煤矸石堆的渗滤液进行了监测与评价,认为矿山水体中含有较高的硫酸盐,同时对地下水和附近的河流造成严重污染。

党志等通过对煤矸石-水相互作用的研究发现:煤矸石的自然风化过程是一个微量重金属的富集过程^[19-20]。李侠对不同风化程度的煤矸石进行了静态淋溶试验,发现大多数污染物浸出曲线随时间的增加而降低;浸出浓度的峰值出现在试验初始阶段^[21]。李丰军等对不同粒径的煤矸石进行了动态淋溶试验,指出淋溶液中重金属元素含量与煤矸石粒径的大小之间呈反比关系^[22]。目前,对于煤矸石中潜在有害微量元素的研究主要是通过淋溶、浸泡等试验来说明其析出的影响因素、析出机理及潜在的环境影响,但是微量元素的迁移特征与其赋存形态密不可分。通过研究不同风化程度的煤矸石中微量元素的赋存形态及其在不同粒径大小、不同时间的浸泡条件下浸出液中微量元素的浓度,从而更全面的了解不同风化程度的煤矸石中微量元素的污染特征和迁移机理。

1 材料与方法

1.1 研究区概况

新化苗族彝族满族乡(简称新化乡)位于贵州省金沙县中南部(图1),地处县境中部中丘丘原向南部山原山地的过渡地带,是黔西北典型的喀斯特岩溶山区。无霜期285 d,年均日照1200 h,年平均气温12.1℃~14.6℃,年降雨量1000 mm,亚热带季风湿润气候明显,自然资源丰富,主要的矿产资源为煤炭资源。煤炭储量为 4.80×10^8 t,可采煤层有5号、8号、9号、13号四层,煤体分布在22个村寨,煤层厚度一般为1.50~2.50 m,属特低硫、高固定炭、低灰粉的优质无烟煤。

1.2 样品采集

选择堆放时间大约为0、6、15、30年的煤矸石堆(堆放年限从当地村民及煤矿工人获知)。每一个煤矸石堆采集6个样品,根据当地的主吹风向,在煤矸石堆的迎风面及背风面的矸石山底、山腰及山顶各采集各一个样品,采样深度为20 cm,每个样品大约4 kg。然后对煤矸石山的迎风面和背风面所采集的样品通过四分法分取得到相应的煤矸石样品。另外,在矿区内采集2个新鲜的煤矸石样品,共计煤矸石样品为8个(表1)。

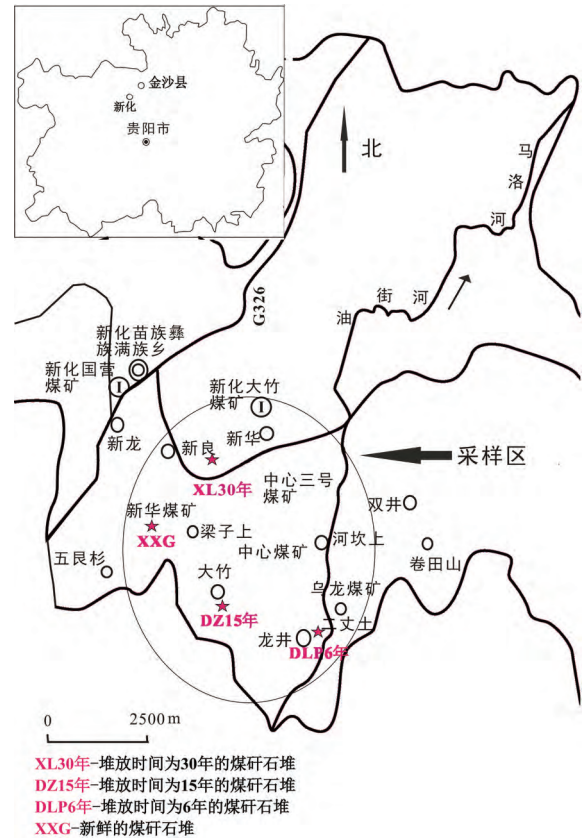


图1 采样位置图

Fig. 1 Location map of sampling

1.3 实验方法

(1) 煤矸石样品中微量元素 As、Cd、V、Zn、Co、Cr、Cu、Ni 及 Pb 的测定: 准确称取 50 mg 样品于聚四氟乙烯坩埚中, 加入 1 mL HF 和 1 mL HNO₃; 将密封的坩埚放入不锈钢套中, 置于烘箱中于 190 ℃ 加热 24 h 以上消解样品; 冷却后取出坩埚, 置于低温电热板上蒸干, 加入 0.5 mL HNO₃ 继续蒸干完全; 蒸干完全后于坩埚中准确加入 500 ng 的 Rh 内标溶液, 2 mL HNO₃ 及去离子水, 重新置于钢套中, 于 140℃ 加热 5 h; 冷却后取出坩埚, 摇匀, 取 0.4 mL 溶液至离心管中, 定容至 10 mL, ICP-MS 测定。

(2) 煤矸石样品的浸出实验设计: 实验确定煤矸石的风化时间、煤矸石粒径大小及实验浸出时间为影响因素。将每个采样区的煤矸石样品混合后按“四分法弃取”缩分^[23]。将分取好的煤矸石样品分别研磨至粒径为 $r < 0.180$ mm、 0.180 mm $< r < 0.425$ mm、 0.425 mm $< r < 2.00$ mm 共 3 种粒径度范围, 每个粒径度范围的煤矸石样品 300 g。实验浸出液的取样时间为 1、3、5、8、13、18、28、48 d 共 8 个

表1 样品信息

Table 1 Samples information of the coal gangue

样品编号	采样地点	堆放时间	样品信息描述
XXG1	矿区煤矸石临时堆放处	新鲜(无风化)	黑色矸石,以块状居多,伴有少量煤矸石粉末
XXG2			
DLPG1	已关闭煤矿煤矸石的堆放区	大约6年 (具有一定程度风化)	灰黑色矸石,无植被覆盖,在矸石山迎风面的山底、山腰、山顶各采集4 kg,四分法分取后混合得到
DLPG2			
DZG1	已废弃煤矿煤矸石堆积处	大约15年(半风化)	灰色矸石,粉末状居多,有植被覆盖,在矸石山迎风面的山底、山腰、山顶各采集4 kg,四分法分取后混合得到
DZG2			
XLG1	已废弃煤矿煤矸石的堆放处	大约30年(全风化)	灰色近泥土色矸石,大量粉末状,植被覆盖密集,在矸石山迎风面的山底、山腰、山顶各采集4 kg,四分法分取后混合得到
XLG2			

时间段。早有研究发现贵州是我国西南重酸雨区之一^[24],因此实验浸泡液的初始 pH 设定为 5,浸泡液配置以硫酸根和硝酸根的摩尔浓度为 5:1 作为母液,加蒸馏水调制 pH=5.0。根据文献资料,实验的固液比设定为 1:5。

取 300 g 煤矸石样品于小型塑料桶内(材质:聚乙烯,容积:2.5 L,内径:10 cm,高:15 cm),加入 1500 mL pH=5 的浸泡液,浸泡后每天对样品进行早中晚三次均匀搅拌,取样后过 0.45 μm 微孔滤膜,再加入浓硝酸至 pH<2,置于 4 °C 冰箱中保存,利用 ICP-OES 测定浸出液中微量重金属 As、Cd、V、Zn、Co、Cr、Cu、Ni 及 Pb 的浓度。

(3) 煤矸石样品中微量重金属元素的赋存形态分析:采用 BCR 连续提取法,具体操作步骤见表 2。由于条件限制,本实验中没有进行残渣态的测定。

2 结果

2.1 微量元素含量

不同堆放时间的煤矸石样品中微量元素 As、Cd、V、Zn、Co、Cr、Cu、Ni 及 Pb 的含量见表 3。不同风化程度的煤矸石中 As、V、Zn、Cr 元素的含量有明显的差异。As 元素含量随着煤矸石风化程度的增大而减小;V 和 Zn 的含量随着煤矸石风化程度的增大而增大,其中 Zn 元素在堆放时间为 6 年和 15 年的煤矸石中含量有明显的变化;而 Cr 元素在堆放时间为 15 年和 6 年的煤矸石中含量较大。Cd、Cu、Co、Ni、Pb 元素含量不随煤矸石风化程度而变化。

2.2 微量元素赋存形态

微量元素赋存状态主要是指微量元素的结合状态,也称微量元素的存在形式^[25]。根据前人的研

表2 BCR 连续提取法步骤

Table 2 Program of BCR sequential extraction

形态名称	方法步骤
水溶态	称取 1.000 g 煤矸石样品(过 200 目筛)于 50 mL 离心管中,加入 25.0 mL 去离子水(煮沸、冷却、pH=7.0),在温度为 25 °C 条件下震荡 2 h 后,在 3000 r/min 的转速下离心 20 min,上清液为水溶态。
酸溶态	称取 1.000 g 煤矸石样品(过 200 目筛)于 50 mL 离心管中,加入当天配制的 0.11 mol/L 醋酸 30.0 mL,在温度为 25 °C 条件下震荡 16 h 后,在 3000 r/min 的转速下离心 20 min,上清液为酸溶态。
可还原态	取酸溶态离心分离后的残渣,加入当天配制的 0.5 mol/L 的盐酸羟胺 32.0 mL,在温度为 25 °C 条件下震荡 16 h 后,在 3000 r/min 的转速下离心 20 min,上清液为可还原态。
可氧化态	取可还原态离心分离后的残渣,加入 8.8 mol/L H ₂ O ₂ 8.0 mL,室温放置 1 h,每隔 15 分钟手震 1 次,然后松开盖子,在 85 °C 水浴加热 1 h,之后打开盖子,蒸干至 3 mL,再重复一次,蒸干至 1 mL,冷却后加入当天配制的 1.0 mol/L 的醋酸铵 45.0 mL。在温度为 25 °C 条件下震荡 16 h 后,在 3000 r/min 的转速下离心 20 min,上清液为可氧化态。
残渣态	利用煤矸石中元素总含量减去以上各种状态赋存结果之和。

究结果^[15,26-28]可知,微量元素在煤矸石中的赋存状态决定其从煤矸石中淋溶析出的难易。相同条件下,以有机态存在的微量元素在淋溶时较难析出,而以无机态存在特别是以吸附态存在的微量元素在煤矸石淋溶时,易从煤矸石中析出。因此,微量元素的赋存状态对其从煤矸石中析出有着重要的控制作用,决定着微量元素向环境中迁移释放的能力。

通过煤矸石中微量元素赋存形态的分析发现,大部分微量元素的赋存形态受煤矸石风化程度的控制。从表 4 可以看到,只有 As 元素存在明显的水

表 3 煤矸石样品微量元素含量

Table 3 Trace elements contents of coal gangues mg/kg

样品编号	As	Cd	V	Zn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
XXG1	2.77	0.22	247.47	113.02	49.40	125.58	115.14	75.10	17.60
XXG2	2.56	0.37	256.58	125.00	45.10	147.67	145.34	73.10	19.10
平均值	2.67	0.30	252.02	119.01	47.25	136.63	130.24	74.10	18.35
DLPG1	2.00	0.31	282.83	129.52	49.60	156.93	136.22	78.50	19.10
DLP2	2.13	0.30	277.98	125.82	44.40	145.20	134.92	73.50	20.40
平均值	2.07	0.30	280.41	127.67	47.00	151.06	135.57	76.00	19.75
DZG1	1.91	0.32	290.90	232.64	51.80	162.73	142.70	82.20	19.70
DZ2	2.07	0.26	273.98	237.80	45.50	149.32	134.30	70.90	20.20
平均值	1.99	0.29	282.44	235.22	48.65	156.03	138.50	76.55	19.95
XL1	1.91	0.28	271.55	240.07	49.20	119.80	146.76	67.60	20.00
XL2	1.99	0.32	295.27	257.25	45.30	136.63	129.79	79.30	20.50
平均值	1.95	0.30	283.41	248.66	47.25	128.21	138.27	73.45	20.25

溶态 其他微量元素的水溶态提取结果几乎为 0; 除了 As 和 Cd 元素外, 其他微量元素主要以残渣态形式赋存。As 元素在煤矸石中主要以酸溶态、可还原态和可氧化态的形式赋存, As 在 XXG 煤矸石中残渣态的含量百分比最大, 而在 DLPG、DZG 和 XLG 的煤矸石中主要以可氧化态赋存。Cd 元素在煤矸石中主要以可还原态形式赋存, 在 XXG 煤矸石中可还原态的 Cd 的含量百分比达到 41.90%; 酸溶态的 Cd 的含量百分比随着煤矸石的风化程度的增大而逐渐增大; 可氧化态的 Cd 的含量百分比在 XXG 中最高、XLG 的煤矸石中次之、DLPG 的煤矸石中含量最小。V 元素在煤矸石中主要以残渣态的形式赋存, 4 种煤矸石样品中残渣态的 V 的含量百分比均大于 90%。Zn 元素在煤矸石中主要以残渣态形式赋存, 且其含量百分比随着煤矸石风化程度的增大而增加; 以可氧化态形式赋存的 Zn 则随着煤矸石风化程度的增大而减少。Co 元素在煤矸石中主要以残渣态和酸溶态的形式赋存, 酸溶态中 Co 的含量百分比随着煤矸石风化程度的增大而增加。Cr、Cu 元素在煤矸石中主要以残渣态形式赋存, 但 Cu 元素的残渣态含量百分比随着煤矸石风化程度的增大而增加; 煤矸石中 Cu 在各个赋存形态中的含量百分比为: 残渣态>可氧化态>可还原态>酸溶态>水溶态。Pb 元素在煤矸石中主要以残渣态和可还原态的形式赋存; 可还原态的 Pb 的含量百分比随着煤矸石风化程度的增大而增加, 但 XLG 煤矸石中 Pb 的可还原态含量却减小。Ni 元素在煤矸石中主要以残渣态形式赋存; 在 DLPG、DZG 和 XLG 的

煤矸石中可氧化态的 Ni 的含量百分比相差不大, 均小于 XXG 煤矸石中的可氧化态的 Ni 的含量百分比。

2.3 煤矸石浸出液中微量元素的浓度

不同风化程度的煤矸石在不同影响因子的条件下通过浸泡后其中的微量元素的释放各不相同。通过表 5 中浸出液中微量元素的平均析出浓度比较得到 4 种不同风化程度的煤矸石中 V 和 Cu 的平均析出浓度最大, Pb 的平均析出浓度最小。4 种不同风化程度的煤矸石在相同粒径度浸泡的过程中, 微量元素 As、V、Co、Cr、Ni 的浸出浓度受煤矸石风化程度的影响, 大致趋势为风化程度越大的煤矸石其浸出浓度越大, As、V、Co、Cr、Ni 元素在 4 种不同风化程度的煤矸石的平均浸出浓度的顺序为: XLG>DZG>DLPG>XXG; 而 Cd 和 Zn 元素的释放规律恰好相反, Cd 和 Zn 元素在风化程度越大的煤矸石中的浸出浓度越小, 在 4 种不同风化程度的煤矸石的平均浸出浓度的顺序为: XXG>DLPG>DZG>XLG; 4 种不同风化程度的煤矸石中微量元素 Cu 的平均浸出浓度顺序为: DLPG>XLG>DZG>XXG, 平均浸出浓度的最大值是出现在堆放时间为 6 年的具有一定风化程度的煤矸石中。同种风化程度的煤矸石在不同粒径度的浸出过程中, 大部分的微量元素 Cd、V、Zn、Cr、Cu、Ni、Pb 的浸出浓度随煤矸石颗粒的粒径的减小而增大, 但微量元素 As 和 Co 的浸出浓度不受煤矸石粒径大小的影响。微量元素 Pb 在浸出过程其浸出浓度与煤矸石的风化程度不相关, 只随浸泡时间而改变。

3 讨论

3.1 微量元素的赋存形态

从图 2 微量元素赋存形态含量百分比可以看到, 只有 As 元素有明显的水溶态, 其他微量元素的水溶态提取结果几乎为 0。As 和 Cd 在煤矸石中主要以酸溶态、可还原态和可氧化态存在, 且其酸溶态的百分含量随着煤矸石风化程度的增大而逐渐增加的, 表明风化程度越大的煤矸石中 As 和 Cd 的活性越强, As 和 Cd 都属于易迁移元素, 煤矸石在自然堆放过程中 As 和 Cd 易于通过风化、淋溶等迁移到外界环境。V 的赋存形态主要是残渣态, 且 V 的赋存形态不受煤矸石风化程度的影响, 煤矸石中的微量元素 V 主要存在于硅酸盐、原生和此生矿物的晶格中, 煤矸石中 V 非常稳定, 很难发生迁移。微

表 4 煤矸石中微量重金属元素赋存形态的多级提取结果

Table 4 Multistage extraction result for the trace heavy metal element forms of the gangues

类型	编号		As	Cd	V	Zn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	
水溶态	XXG	浓度/(mg/kg)	0.04	0.00	0.02	0.02	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	
		含量百分比/%	1.52	0.19	0.01	0.02	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.05
	DLPG	浓度/(mg/kg)	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
		含量百分比/%	2.85	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.04
	DZG	浓度/(mg/kg)	0.03	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01
		含量百分比/%	1.49	0.18	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.03
	XLG	浓度/(mg/kg)	0.05	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
		含量百分比/%	2.34	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.02
	酸溶态	XXG	浓度/(mg/kg)	0.39	0.03	0.18	7.40	4.29	9.96	7.13	1.19	0.43
			含量百分比/%	14.48	9.39	0.07	6.22	9.08	7.29	5.48	1.61	2.33
		DLPG	浓度/(mg/kg)	0.47	0.07	0.12	18.88	7.18	8.85	9.35	5.54	0.26
			含量百分比/%	22.73	21.51	0.04	14.79	15.27	5.86	6.90	7.29	1.33
DZG		浓度/(mg/kg)	0.45	0.09	0.18	14.39	12.61	8.62	9.67	4.26	0.23	
		含量百分比/%	22.76	29.48	0.06	6.12	25.91	5.53	6.98	5.57	1.14	
XLG		浓度/(mg/kg)	0.43	0.08	0.08	6.58	8.59	7.68	4.28	3.62	0.36	
		含量百分比/%	21.87	26.21	0.03	2.65	18.17	5.99	3.10	4.93	1.78	
可还原态		XXG	浓度/(mg/kg)	0.55	0.12	4.74	4.62	1.45	4.47	21.24	1.44	2.15
			含量百分比/%	20.77	41.90	1.88	3.88	3.07	3.28	16.31	1.95	11.73
		DLPG	浓度/(mg/kg)	0.53	0.11	7.49	14.62	2.81	3.92	18.05	4.70	5.39
			含量百分比/%	25.47	35.65	2.67	11.45	5.97	2.59	13.31	6.19	27.28
	DZG	浓度/(mg/kg)	0.60	0.12	7.57	37.67	3.61	4.02	16.61	7.04	5.60	
		含量百分比/%	29.90	40.34	2.68	16.01	7.43	2.57	11.99	9.20	28.07	
	XLG	浓度/(mg/kg)	0.56	0.11	9.53	21.33	5.36	4.28	14.13	7.67	3.30	
		含量百分比/%	28.82	34.80	3.36	8.58	11.35	3.34	10.22	10.44	16.29	
	可氧化态	XXG	浓度/(mg/kg)	0.76	0.11	2.60	38.13	9.15	21.39	43.22	15.58	2.60
			含量百分比/%	28.60	35.75	1.03	32.04	19.37	15.65	33.18	21.02	14.14
		DLPG	浓度/(mg/kg)	0.90	0.05	3.87	17.68	4.47	19.46	24.80	8.01	0.93
			含量百分比/%	43.47	16.33	1.38	13.85	9.52	12.88	18.29	10.55	4.69
DZG		浓度/(mg/kg)	0.55	0.06	4.58	23.46	7.04	18.46	26.05	7.93	0.75	
		含量百分比/%	27.84	19.51	1.62	9.97	14.48	11.83	18.81	10.36	3.75	
XLG		浓度/(mg/kg)	0.84	0.08	3.54	15.62	4.87	18.04	23.67	8.94	0.64	
		含量百分比/%	43.24	26.05	1.25	6.28	10.31	14.07	17.12	12.17	3.15	
残渣态		XXG	浓度/(mg/kg)	0.93	0.04	244.49	68.85	32.35	100.80	58.65	55.88	13.16
			含量百分比/%	34.82	13.80	97.01	57.85	68.47	73.78	45.04	75.41	71.72
		DLPG	浓度/(mg/kg)	0.12	0.08	268.92	76.47	32.54	118.82	83.37	57.74	13.17
			含量百分比/%	5.71	25.40	95.90	59.90	69.23	78.66	61.50	75.97	66.67
	DZG	浓度/(mg/kg)	0.36	0.03	270.10	159.69	25.38	124.91	86.16	57.32	13.37	
		含量百分比/%	18.01	10.49	95.63	67.89	52.17	80.06	62.21	74.87	67.01	
	XLG	浓度/(mg/kg)	0.07	0.04	270.26	205.12	28.43	98.20	96.18	53.22	15.95	
		含量百分比/%	3.73	12.94	95.36	82.49	60.16	76.59	69.56	72.46	78.75	

量元素 Zn 主要以残渣态形式赋存,且受煤矸石风化程度的影响,随着煤矸石风化程度的增大,残渣态含量百分比增加。微量元素 Co 的酸溶态含量百

分比高于可还原态和可氧化态,且随着煤矸石风化程度的增大而增大。在风化程度较大的煤矸石中 Co 元素具有较高的活性,易于从煤矸石中迁移出。微

表 5 微量元素从样品中浸出的浓度

Table 5 Leachable contents of trace elements for the samples

mg/L

元素		XXG-a	XXG-b	XXG-c	DLPG-a	DLPG-b	DLPG-c	DZG-a	DZG-b	DZG-c	XLG-a	XLG-b	XLG-c
As	最大浸出浓度	0.079	0.080	0.080	0.076	0.077	0.077	0.077	0.083	0.089	0.103	0.083	0.080
	平均浸出浓度	0.056	0.053	0.061	0.059	0.058	0.048	0.053	0.054	0.065	0.068	0.064	0.065
Cd	最大浸出浓度	0.071	0.077	0.108	0.053	0.049	0.051	0.035	0.037	0.039	0.039	0.041	0.043
	平均浸出浓度	0.038	0.046	0.054	0.020	0.023	0.026	0.020	0.022	0.021	0.018	0.021	0.019
V	最大浸出浓度	2.161	2.731	2.877	2.507	3.040	3.069	2.781	3.660	3.363	3.153	3.674	3.716
	平均浸出浓度	1.593	1.928	1.920	1.586	1.776	1.683	1.558	1.957	2.059	1.733	2.082	2.097
Zn	最大浸出浓度	1.262	1.544	1.627	0.977	1.003	0.970	0.889	0.957	0.975	0.704	0.790	0.910
	平均浸出浓度	0.745	0.842	1.021	0.599	0.722	0.658	0.590	0.637	0.662	0.560	0.568	0.639
Co	最大浸出浓度	0.740	0.932	1.069	0.523	0.606	0.770	0.470	0.465	0.635	0.449	0.514	0.516
	平均浸出浓度	0.437	0.474	0.485	0.293	0.376	0.443	0.287	0.311	0.330	0.203	0.282	0.349
Cr	最大浸出浓度	0.081	0.085	0.118	0.038	0.055	0.071	0.052	0.045	0.064	0.047	0.049	0.044
	平均浸出浓度	0.047	0.049	0.055	0.027	0.032	0.044	0.035	0.028	0.046	0.034	0.036	0.035
Cu	最大浸出浓度	1.890	2.901	3.353	2.901	2.917	3.500	2.363	2.854	3.180	3.130	4.731	3.535
	平均浸出浓度	1.396	1.764	1.852	1.976	2.198	2.205	1.783	1.834	2.252	1.769	2.192	2.475
Ni	最大浸出浓度	0.983	0.883	1.276	0.527	0.569	0.979	0.361	0.401	0.620	0.391	0.387	0.464
	平均浸出浓度	0.549	0.607	0.737	0.351	0.376	0.458	0.280	0.304	0.350	0.277	0.285	0.339
Pb	最大浸出浓度	0.019	0.020	0.022	0.018	0.015	0.015	0.018	0.016	0.015	0.016	0.014	0.019
	平均浸出浓度	0.011	0.010	0.012	0.009	0.011	0.011	0.009	0.008	0.012	0.011	0.011	0.012

注: a 表示煤矸石粒径: 0.425 ~ 2.00 mm; b 表示煤矸石粒径: 0.180 ~ 0.425 mm; c 表示煤矸石粒径: r < 0.180 mm.

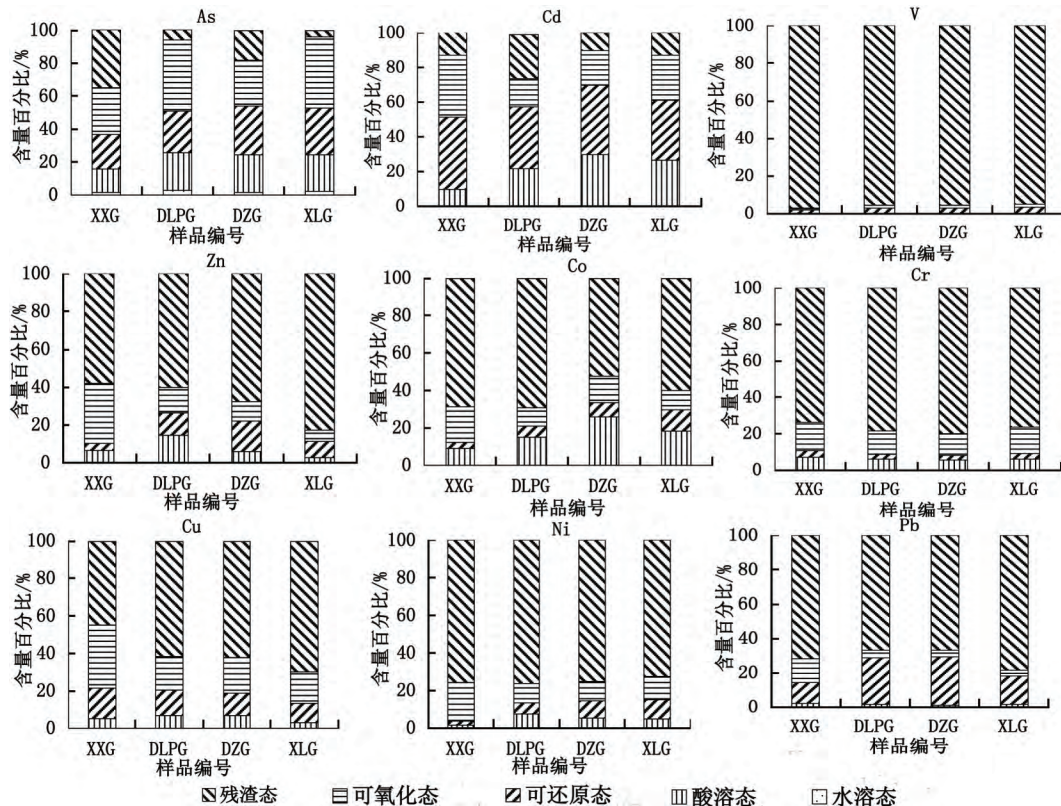


图 2 微量元素赋存形态含量百分比

Fig. 2 Percentage of content distribution of trace element forms

量元素 Cr 和 Ni 主要以残渣态形式赋存,各个形态的含量百分比不受煤矸石风化程度的影响。微量元素 Cu 的残渣态含量百分比明显受到煤矸石风化程度的影响,随着煤矸石风化程度的增大而增加,酸溶态含量百分比在堆放时间为 6 年和 15 年的煤矸石中较高,可还原态在 4 种风化程度不同的煤矸石中没有明显变化,可氧化态在新鲜的煤矸石中含量百分比比较高,而在其他风化的煤矸石中差别不大。微量元素 Pb 主要以残渣态形式赋存,在堆放时间为 6 年和 15 年的煤矸石中其含量百分比最小,但 Pb 的可还原态在在堆放时间为 6 年和 15 年的煤矸石中其含量百分比比较大。

3.2 浸出实验结果分析

3.2.1 煤矸石中微量元素的释放率

微量元素的平均释放率为浸出液中微量元素的浓度比上煤矸石样品中微量元素的含量,微量元素的释放率可以反应煤矸石样品中微量元素的迁移程度^[29]。从表 6 微量元素的释放率可以得到,微量元素的迁移程度顺序为: Cd>As>Cu>Co>V>Pb>Ni>Zn>Cr。这与煤矸石中 As 和 Cd 的赋存状态有关,煤矸石中 As 和 Cd 的酸溶态和可还原态的含量百分比相对较高,故在浸泡过程中最容易浸出。微量元素 Cd、As、Cu 在浸泡过程中表现出较大的释放率,在煤矸石的水-岩相互作用过程中较易于从煤矸石中迁移出,而微量元素 Cd、As、Cu 为生物毒性元素,在煤矸石的堆放过程中,Cd、As、Cu 的累积释放必然会对周围的环境如地下水与土壤环境产生不利的影响。对于相同粒径的煤矸石,在浸泡过程中

平均释放率受煤矸石的风化程度影响的微量元素主要有 As、V、Cu、Cd、Zn、Ni,其中与风化程度呈正相关的微量元素是 As、V、Cu,与风化程度呈负相关的是 Cd、Zn、Ni。同种煤矸石在不同粒径大小的浸出过程中,Cd、Cu、Ni 元素明显受煤矸石粒径大小的影响,平均释放率与煤矸石的粒径大小呈正相关。

3.2.2 微量元素浸出规律

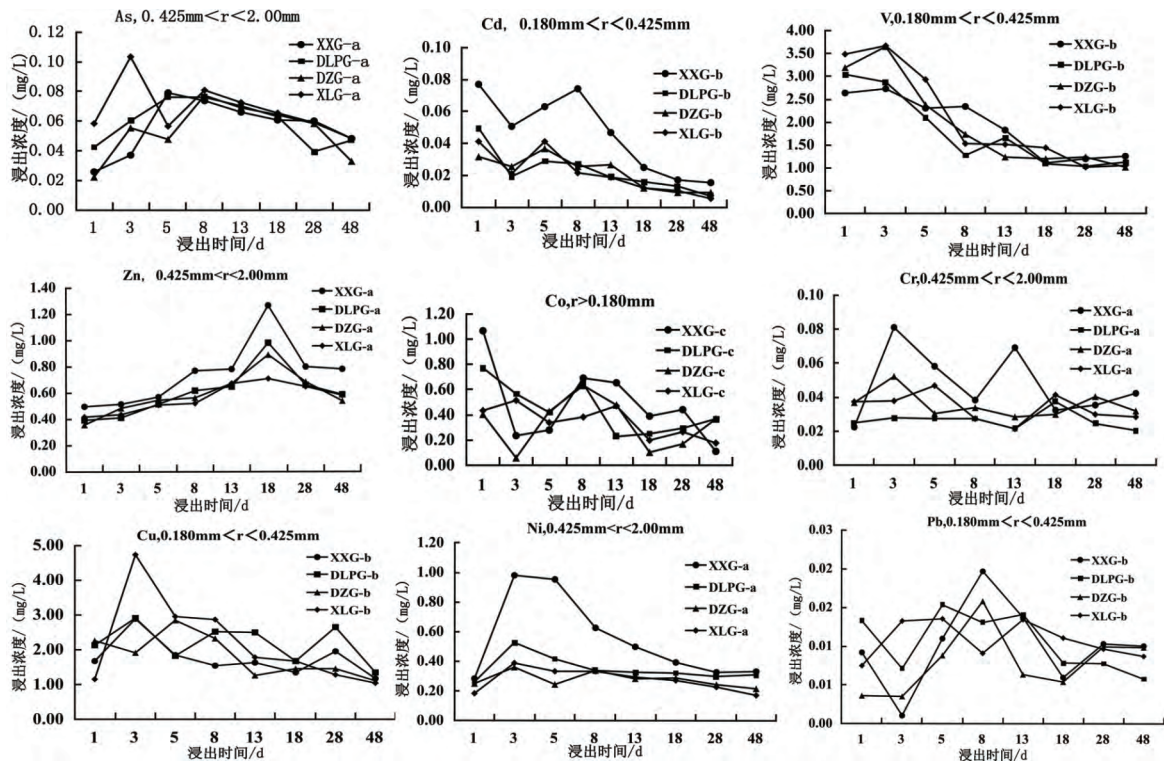
微量元素的浸出规律见图 3 和图 4。将浸泡时间分为 3 个阶段,浸泡前期 1~13 d、浸泡中期 13~28 d、浸泡后期 28~48 d。浸出试验得到微量元素 As 和 Zn 为缓慢释放元素,其中 Zn 属于典型的缓慢释放元素。浸泡的前 5 d 内,煤矸石中 As 元素的释放量逐渐增大,到第 5 天,浸出浓度为整个浸泡过程的最大值,随后的浸泡过程中,煤矸石中 As 的释放平缓,浸出浓度变化不大,煤矸石的风化程度会影响浸泡过程中 As 元素的析出,在浸泡前期,风化程度最大的 XLG 煤矸石浸出的浓度相对较大,但到第 8 天后,XXG、DLPG、DZG 和 XLG 煤矸石中 As 元素的浸出浓度趋于一致,在中期缓慢减小,到达后期又缓慢增加。煤矸石的粒径大小对 As 元素的释放没有明显的影响。煤矸石中 Zn 元素在浸泡前期的释放速率非常小,而到了浸泡中期,Zn 元素快速释放,随后又迅速减小,到浸泡后期,Zn 的释放趋于平衡。相同粒径的煤矸石浸泡过程中,微量元素 Zn 在新鲜的 XXG 煤矸石中的浸出浓度较大,具有一定风化程度的煤矸石 DLPG、DZG 和 XLG 中 Zn 元素的释放量没有明显的差别。相同风化程度的煤矸石在浸泡过程中,Zn 的析出量受煤矸石粒径大小的

表 6 微量元素的平均释放率

Table 6 Release rate of trace heavy metal

样品编号	As	Cd	V	Zn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb
XXG-a	2.112	12.871	0.632	0.626	0.925	0.035	1.072	0.741	0.061
XXG-b	1.983	15.247	0.765	0.708	1.003	0.036	1.354	0.819	0.055
XXG-c	2.289	18.024	0.762	0.858	1.027	0.040	1.422	0.994	0.067
DLPG-a	2.875	6.449	0.566	0.469	0.624	0.018	1.457	0.462	0.043
DLPG-b	2.809	7.725	0.633	0.565	0.800	0.021	1.621	0.495	0.053
DLPG-c	2.339	8.846	0.600	0.515	0.943	0.027	1.627	0.603	0.057
DZG-a	2.686	6.972	0.551	0.251	0.590	0.023	1.287	0.365	0.047
DZG-b	2.709	7.520	0.693	0.271	0.640	0.018	1.324	0.397	0.040
DZG-c	3.251	7.035	0.729	0.282	0.679	0.028	1.626	0.457	0.059
XLG-a	3.494	5.834	0.611	0.225	0.429	0.026	1.280	0.377	0.056
XLG-b	3.307	7.228	0.735	0.229	0.596	0.027	1.585	0.389	0.053
XLG-c	3.314	6.412	0.740	0.257	0.739	0.027	1.790	0.461	0.059

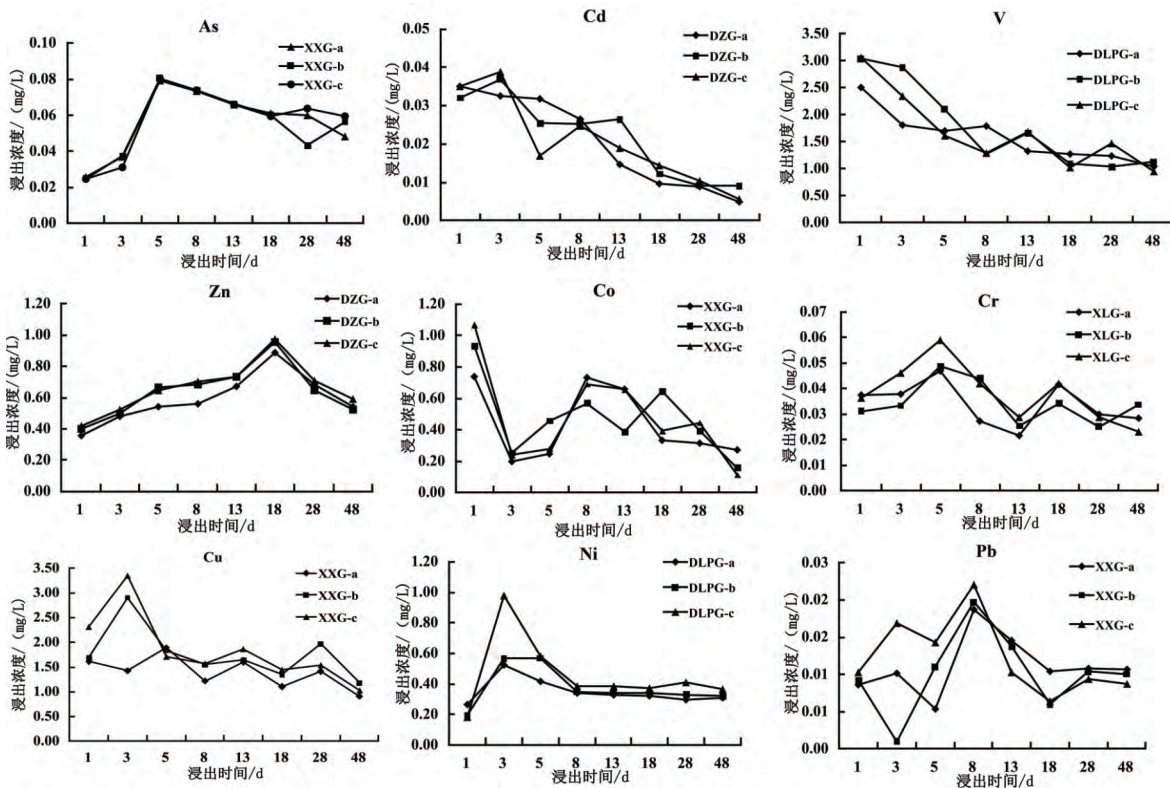
注: a 表示煤矸石粒径:0.425~2.00 mm; b 表示煤矸石粒径:0.180~0.425 mm; c 表示煤矸石粒径: r<0.180 mm。



a 表示煤矸石粒径: 0.425 ~ 2.00 mm; b 表示煤矸石粒径: 0.180 ~ 0.425 mm; c 表示煤矸石粒径: r < 0.180 mm

图 3 不同风化程度煤矸石中微量元素的浸出浓度

Fig. 3 Concentration of trace elements in leachate of coal gangue with different weathering degrees



a 表示煤矸石粒径: 0.425 ~ 2.00 mm; b 表示煤矸石粒径: 0.180 ~ 0.425 mm; c 表示煤矸石粒径: r < 0.180 mm

图 4 不同粒径的煤矸石中微量元素的浸出浓度

Fig. 4 Concentrations of trace elements in leachate of coal gangue with different sizes

影响,粒径越小,Zn的析出浓度越大。

微量元素Cd、V、Ni为快速释放元素,其中V属于典型的快速释放元素。煤矸石中V的浸出浓度在浸泡的第一天就为整个浸泡过程的最大值,随后快速减小,到达浸泡中期V的释放量缓慢减小,浸泡后期V的释放达到平衡,其浸出浓度不在随着浸泡时间的增加而改变;在相同粒径范围内的煤矸石在浸泡前期,V的释放受煤矸石的风化程度的影响,随着煤矸石风化程度的增大而增大,但是到了浸泡的中期和后期,煤矸石中V的释放不受风化程度的影响,4种不同风化程度的煤矸石中V的释放量缓慢趋于一致;除了受煤矸石风化程度的影响外,V的释放还受煤矸石粒径大小的影响,同样在浸泡前期,煤矸石粒径越小,释放的V含量越多,而到浸泡的中期和后期,不同种粒径范围的煤矸石V的释放又缓慢趋于一致。煤矸石中Cd和Ni元素的析出主要集中在浸泡前期,到了浸泡中期和浸泡后期,煤矸石Cd和Ni的浸出浓度不再随浸泡时间的增加而改变,浸出浓度趋于稳定。在浸泡前期,Cd和Ni的释放均受煤矸石风化程度的影响,XXG煤矸石中Cd的浸出浓度大于风化的煤矸石中Cd的浸出浓度,而对于有一定风化程度的DLPG、DZG和XLG煤矸石中Cd的浸出浓度没有明显的差别,然而Ni元素浸出浓度却随着煤矸石风化程度的增大而增大;同种煤矸石在不同粒径大小的浸泡过程中,Cd和Ni元素在浸泡前期的浸出浓度与煤矸石粒径大小呈反比,而到了浸泡的中期和后期,不同粒径的煤矸石中Cd和Ni元素的析出浓度趋于一致,且不再随浸泡时间的增加而改变。

微量元素Co、Cr、Cu、Pb属于间歇性释放元素。在浸泡前期Co的析出浓度迅速减小,而后又迅速增加,达到浸泡中期,Co的析出浓度又快速减小,然后又再次增加;在浸泡的前3d,风化程度越小,粒径越小的煤矸石中Co的浸出浓度越大,但随着浸泡时间的增加,Co元素的释放量不再受煤矸石风化程度和煤矸石粒径大小的影响。在浸泡前期和中期,Cr的浸出浓度先快速增加,释放量增大到一定程度又快速降低,到达后期,煤矸石中Cr的浸出浓度趋于稳定;相同粒径范围的煤矸石的浸泡过程中,新鲜的XXG煤矸石中Cr的浸出浓度大于风化的煤矸石中Cr的浸出浓度,堆放时间6年、15年和30年的煤矸石中Cr的浸出浓度没有明显的差别。煤矸石中Cu元素的释放呈现不断减小后增加的趋势;对

于相同粒径范围的煤矸石在浸泡过程中,Cu元素的浸出浓度顺序大致为DLPG>XLG>DZG>XXG,堆放时间为6年具有一定风化的DLPG煤矸石中Cu的浸出浓度相对较大;同种风化程度的煤矸石在浸泡过程中,Cr和Cu元素的浸出浓度与煤矸石粒径大小呈反比。煤矸石中Pb元素的释放量主要集中在浸泡前期和中期,相同粒径范围的煤矸石在浸泡的前3天Pb的浸出浓度随着煤矸石风化程度的增加而增大,随后煤矸石的风化程度Pb的浸出浓度没有明显的影响;不同粒径大小的煤矸石浸泡过程中,在浸泡前期,Pb的浸出浓度与煤矸石粒径大小

呈反比,到了浸泡中期和后期,不同粒径大小的煤矸石中Pb的浸出浓度趋于一致,此后不受煤矸石粒径大小影响。

4 结 论

不同风化程度的煤矸石中微量元素As、Cd、V、Zn、Co、Cr、Cu、Ni及Pb的含量不同。其中As、V、Zn、Cr这四种微量元素的含量在不同风化程度的煤矸石有明显的差异。As元素在新鲜的煤矸石中含量最高,随着煤矸石风化程度的增大而减小;V和Zn的含量都是随着煤矸石风化程度的增大而增大;而Cr元素在堆放时间为15年和6年的煤矸石中含量较大。Cd、Cu、Co、Ni、Pb元素在不同堆放时间的煤矸石中含量不明显差别。

1) 对不同风化程度的煤矸石进行BCR形态提取,除了As元素存在明显的水溶态外,其他微量元素的水溶态提取结果几乎为0。除了As和Cd外,其他微量元素主要赋存于残渣态中。As和Cd其酸溶态的含量百分比随着煤矸石风化程度的增大而增大,As和Cd属于易迁移元素。V和Cr元素主要以残渣态形式赋存,且各个赋存形态不受煤矸石风化程度的影响。微量元素Zn和Cu主要赋存在残渣态中,其含量受煤矸石风化程度的影响,随着煤矸石风化程度的增大而增大。微量元素Co的酸溶态含量百分比高于可还原态和可氧化态,且随着煤矸石风化程度的增大而增大,风化程度较大的煤矸石中Co元素具有较高的活性,易于从煤矸石中迁移出。微量元素Pb主要以残渣态形式赋存,在新鲜的煤矸石和风化程度最大的煤矸石残渣态含量百分比比较大。

2) 4种不同风化程度的煤矸石在不同影响因子的条件下浸泡后其中的微量元素的释放各不相同。

通过对浸出液中微量元素的平均析出浓度比较得到 4 种不同风化程度的煤矸石中 V 和 Cu 的平均析出浓度最大 ,Pb 的平均析出浓度最小。对煤矸石中微量元素的平均释放率的比较 ,得到微量元素的迁移程度顺序为: Cd>As>Cu>Co>V>Pb>Ni>Zn>Cr。

3) 通过煤矸石的浸出试验得到 ,微量元素 As 和 Zn 属于缓慢释放元素 ,As 元素的浸出浓度随着浸泡时间的增加而缓慢增大 ,到浸泡中期 ,煤矸石中 As 的浸出浓度缓慢趋于稳定。Zn 元素的浸出浓度到浸泡中期快速增大随后又迅速减小 ,到了浸泡后期 Zn 的浸出浓度趋于稳定。微量元素 Cd、V、Ni 都属于快速释放元素 ,随着浸泡时间的增加释放量逐渐减小。微量元素 Co、Cu、Pb、Cr 都属于间歇性释放元素 ,随着浸泡时间的增加 ,Co、Cu、Pb、Cr 的浸出浓度先增加再减小 ,不断循环。

4) 相同粒径大小、不同风化程度的煤矸石在浸泡过程中 ,微量元素 As 和 V 在浸泡前期的浸出浓度受煤矸石风化程度的影响 ,风化程度越大的煤矸石中 As 和 V 的浸出浓度越大。微量元素 Cd、Cr、Ni

在浸泡前期和中期的浸出浓度受煤矸石风化程度的影响 ,Cd 元素在新鲜的煤矸石中的浸出浓度大 ,风化的煤矸石中浸出浓度没有明显的差别; Cr 和 Ni 元素浸出浓度是随着煤矸石风化程度的增加而减小的。浸泡的初始阶段 ,Co 和 Pb 的浸出浓度受煤矸石风化影响 ,Co 元素的浸出浓度随着煤矸石风化程度的增加而减小 ,Pb 元素则相反。Zn 和 Cu 元素在整个浸泡过程中的浸出浓度都受到煤矸石风化程度的影响 ,Zn 元素的浸出浓度随煤矸石风化程度的增大而减小 ,Cu 元素的浸出浓度则是在具有一定风化堆放时间为 6 年的煤矸石中最大 ,在新鲜的煤矸石中浸出浓度最小。

5) 同种煤矸石在不同粒径大小的浸泡过程中 ,微量元素 As 和 Co 的浸出浓度不受煤矸石粒径大小的影响。煤矸石的浸泡前期 ,微量元素 V、Cr、Cu、Ni、Pb 的浸出浓度随着煤矸石粒径的增大而增加。整个浸泡过程中 ,微量元素 Zn 的浸出浓度均随着煤矸石粒径的增大而增加。

参 考 文 献

- [1] 王心仪,杨 建,郭慧霞. 矿区煤矸石堆放引起土壤重金属污染研究[J]. 煤炭学报,2006,31(06):808-812.
- [2] 中国行业研究报告之煤矸石,2014-2019 年中国煤矸石行业监测与发展趋势预测报告[EB/OL]. <http://www.doc88.com/p-7582042587423.html>
- [3] Komnitsas K, Paspaliaris I, Zilberchmidt M, et al. Environmental impacts at coal waste disposal sites: Efficiency of desulphurization technologies [J]. The International Journal, 2001, 3: 135-142.
- [4] 刘桂建,杨萍. 简述煤中微量元素的环境学研究[J]. 煤矿环境保护,1999,13(5):17-19.
- [5] 刘桂建,杨萍,彭子成,等. 煤矸石中潜在有害微量元素淋溶析出研究[J],高校地质学报,2001,7(4):449-455.
- [6] Gonzalez C J, Fernandez V J A, Falcon A, et al. Static leaching of coalmining wastes [A]. Rainbow A K M. Reclamation, Treatment and Utilization of Coalmining Wastes [C]. Balkema, Rotterdam, 1990: 165-175.
- [7] Szczepanska J, Twardowska I. Distribution and environmental impact of coal-mining wastes in upper silesia, Poland [J]. Environmental Geology, 1999, 38(3): 249-258.
- [8] Hassett D J. Scientifically valid leaching of coal conversion solid residues to predict environmental impact [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39: 445-459.
- [9] 王运泉,任德贻. 煤及其燃烧产物中微量元素的淋滤试验研究[J]. 环境科学,1996,17(1):16-19.
- [10] Gutta D C. Environmental aspects of selected trace elements associated with coal and natural waters of Pench Vally coalfield of India and their impact on human health[J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 133-149.
- [11] Finkelman R B, Palmer C A, Krasnow M R, et al. Combustion and leaching behavior of elements in the Argonne premium coal samples [J]. Energy Fuels, 1990, 4: 755-766.
- [12] Wang Y Q, Ren D Y, Zhao F H. Comparative leaching experiments for trace elements in raw coal, laboratory ash, fly ash and bottom ash [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 103-108.
- [13] Kizilshtein L Y, Kholodkov Y I. Ecologically hazardous elements in coals of the Donets Basin [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40: 189-197.
- [14] 冯新斌,洪冰,倪建宇,等. 煤中部分潜在毒害微量元素在表生条件下的化学活动性[J]. 环境科学学报,1999,19(4):443-446.
- [15] Swine D J. Trace elements in coal and their dispersal during combustion [J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39: 121-138.
- [16] 肖利萍,梁冰,陆海军,等. 煤矸石浸泡污染物溶解释放规律研究-阜新市新邱露天煤矿不同风化煤矸石在不同固液比条件下浸泡实验[J]. 中国地质灾害与防治学报,2006,17(2):151-155.

- [17] 吴代赦,郑宝山,康往东,等. 煤矸石的淋溶行为与环境影响的研究-以淮南潘谢矿区为例[J]. 地球与环境,2004,32(1):55-59.
- [18] Ondra S,Grzegorz G,Adam F,et al. Evaluation of the impacts of mine drainage from a coal waste pile on the surrounding environment at Smolnica, southern Poland[J]. Environmental Monitoring and Assessment,2009,DOI:10.1007/s10661-009-0941-6.
- [19] 党志,刘丛强,李忠. 煤矸石中微量重金属元素化学活性的实验模拟研究[J]. 华南理工大学学报,2001,29(12):1-5.
- [20] 党志. 煤矸石-水相互作用的溶解动力学及其环境地球化学效应研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,1997,16(4):259-261.
- [21] 李侠. 煤矸石对环境的影响及再利用研究[D]. 西安:长安大学,2006.
- [22] 李丰军,郑继东,邓寅生,等. 不同粒径煤矸石矿井填充环境影响的淋滤试验[J]. 河南理工大学学报,2006,25(2):101-103.
- [23] 武汉大学,分析化学[M]. 北京:高等教育出版社,2006.
- [24] 李可为,吴有恒. 贵阳地区酸雨情况浅析[J]. 贵州气象,2006,6:25-26.
- [25] Zhang H J,Ouyang S L. Release characteristics of heavy metals from coal gangue under simulation leaching conditions[J]. Energy Exploration & Exploitation,2014,32:413-422.
- [26] 赵伦山,张本仁. 地球化学[M]. 北京:地质出版社,1988,60-81.
- [27] Finkelman R B. What we don't know about the occurrence and distribution of trace in coal[J]. Journal of Coal Quality,1989,8:3-4.
- [28] 陆晓华,曾汉才,晏蓉,等. 煤中微量元素与三态硫的模型[J]. 环境化学,1997,16(4):306-310.
- [29] 张振桴. 煤中砷、铅、铍、铬等元素的存在状态[J]. 燃料化学学报,1992,(2):206-211.

A Study on Chemical Forms and Leaching Characteristics of Trace Elements in Coal Gangue from Xinhua Coal Mine in Guizhou Province, China

YANG Ya, JI Hongbing

(State Key Laboratory of Environmental Geochemistry, Institute of Geochemistry,
Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550081, China)

Abstract: Chemical forms and leaching characteristics of nine trace elements As, Cd, V, Zn, Co, Cr, Cu, Ni, and Pb in different weathering degree of coal gangue from Xinhua coal mine area in Guizhou Province, China were investigated by using BCR sequential extraction procedures and soaking experiments of contamination releasing regularity of coal gangue. Results of BCR sequential extraction procedures show that As and Cd in coal gangue were mainly in the form of the acid soluble, reducible and oxidizable occurrence, and other trace elements V, Zn, Co, Cr, Cu, Ni, and Pb were mainly in the form of residual occurrence. Except for V, the percentage of chemical forms of other trace elements was affected by the weathering degree of coal gangue. Results of soaking experiments show that soaking time was an important factor to release concentration of trace elements in coal gangue. During the soaking experiment, leaching concentration of most trace elements was influenced by the weathering degree of coal gangue at pre-soaking. Weathering degree of coal gangue can affect leaching concentration of Zn and Cu in whole soaking progress. During different particle size of coal gangue soaking, leaching concentration of trace elements decreased with increasing particle size of coal gangue at pre-soaking and mid-soaking, other than As and Co.

Key words: coal gangue; trace element; BCR sequential extraction; leaching experiment; weathering; coal gangue