



## 新疆地区不同岩性煤矸石重金属元素释放规律研究

李家新 王文峰 陆青锋 车可心 刘恒言

### 引用本文:

李家新, 王文峰, 陆青锋, 等. 新疆地区不同岩性煤矸石重金属元素释放规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(S2): 328–335.

LI Jiaxin, WANG Wenfeng, LU Qingfeng. Study on the release regularity of heavy metals from coal gangue with different lithology in Xinjiang[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(S2): 328–335.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13199/j.cnki.cst.2023-0142>

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 煤矸石淋溶液重金属释放规律与生物毒性研究

Study on release law and biological toxicity of heavy metals in coal gangue leaching solution

煤炭科学技术. 2022, 50(10): 259–268 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/734f1974-d644-4773-9bd6-8e9aabc17fa2>

#### 燃料煤重金属元素在飞灰及炉渣中的分布与富集研究

Study on distribution and enrichment of heavy metal elements in fly ash and slag from fuel coal

煤炭科学技术. 2020, 48(5) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/a9993717-9701-4fe7-adea-9f2fa6a633b6>

#### 采煤塌陷区周边土壤典型重金属元素调查与评价

Investigation and evaluation of typical heavy metal elements in soil around mining subsidence area

煤炭科学技术. 2019(2) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/33b8106b-0d83-4b80-aad3-99a619676a97>

#### 粒径对煤矸石污染物溶解释放规律影响研究

Study on effects of particle size on dissolution and release law of pollutants in gangue

煤炭科学技术. 2020, 48(4) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/2be0bb8b-c870-48f2-8606-368682d5c981>

#### 煤矸石对草原煤矿区生态风险影响研究

Research on influence of coal gangue on ecological risk in grassland coal mining area

煤炭科学技术. 2022, 50(10): 226–234 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/e388297a-600c-4eee-9745-a0cc0b7d2213>

#### 煤矸石与城市污泥混合制备植生基质的试验研究

Experimental study of planting substrate mixed with coal gangue and municipal sludge

煤炭科学技术. 2022, 50(7): 304–314 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/25d3311d-07c1-492f-9678-b16c7d3e2630>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息



移动扫码阅读

李家新, 王文峰, 陆青锋, 等. 新疆地区不同岩性煤矸石重金属元素释放规律研究[J]. 煤炭科学技术, 2023, 51(S2): 328–335.

LI Jiaxin, WANG Wenfeng, LU Qingfeng, *et al.* Study on the release regularity of heavy metals from coal gangue with different lithology in Xinjiang[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(S2): 328–335.

## 新疆地区不同岩性煤矸石重金属元素释放规律研究

李家新<sup>1</sup>, 王文峰<sup>1,2</sup>, 陆青锋<sup>2</sup>, 车可心<sup>2</sup>, 刘恒言<sup>1</sup>

(1. 新疆大学 地质与矿业工程学院, 新疆 乌鲁木齐 830047; 2. 中国矿业大学 资源与地球科学学院, 江苏 徐州 221116)

**摘要:** 为了解新疆地区不同岩性煤矸石重金属元素释放规律和防范重金属元素产生的环境风险, 采用皮里青矿区和五彩湾矿区未风化煤矸石, 通过 X 射线衍射、X 射线荧光光谱、电感耦合等离子体质谱仪测试手段研究煤矸石淋滤过程中 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Ba、Pb、Th、U 重金属元素的释放规律。结果表明: ① 煤矸石的矿物组成以高岭石和石英为主, 黏土岩矸石矿物组成较为复杂, 黏土矿物含量高; ② 新疆砂岩和黏土岩矸石重金属元素 Ni、Cu、Zn、Ba 含量较高, 砂岩矸石 Ba 元素含量为 291.00 μg/g, 黏土岩矸石中 Ba 含量最高为 416.05 μg/g, 煤矸石样品中元素含量高淋滤后元素释放大; ③ 煤矸石重金属元素均在淋滤前期、中期释放较多, 黏土矿物吸附作用是淋滤后期黏土岩矸石元素释放浓度降低的重要原因; ④ “缩核模型”显示不同岩性煤矸石重金属元素释放是多因素耦合作用的结果。元素淋滤结果环境效应评价表明, 黏土岩矸石相比砂岩矸石潜在危害性更大, 长时间、多期次的淋滤造成重金属元素累积效应值得关注。

**关键词:** 煤矸石; 重金属元素; 淋滤; 缩核模型; 释放规律

中图分类号: X752

文献标志码: A

文章编号: 0253-2336(2023)S2-0328-08

### Study on the release regularity of heavy metals from coal gangue with different lithology in Xinjiang

LI Jiaxin<sup>1</sup>, WANG Wenfeng<sup>1,2</sup>, LU Qingfeng<sup>2</sup>, CHE Kexin<sup>2</sup>, LIU Hengyan<sup>1</sup>

(1. College of Geology and Mining Engineering, Xinjiang University, Urumqi 830047, China; 2. School of Source and Earth Science, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China)

**Abstract:** In order to understand the release law of heavy metals in coal gangue with different lithology in Xinjiang and prevent and resolve the environmental risks caused by heavy metals. In this paper, the roof and floor coal gangue of Piliqing mining area and Wucaiwan mining area were used to study the release law of V, Cr, Ni, Cu, Zn, Ba, Pb, Th and U heavy metals in the leaching process by X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectroscopy and inductively coupled plasma mass spectrometry. The results show that: ① The mineral composition of coal gangue is mainly kaolinite and quartz. ② The contents of heavy metals Ni, Cu, Zn and Ba in sandstone and clay rock gangue in Xinjiang are high. The content of Ba in sandstone gangue is 416.05 μg/g, and the content of V in clay rock gangue is up to 247.02 μg/g. The content of most elements in coal gangue is high and the release of elements is large after leaching. ③ The adsorption of clay minerals is an important reason for the decrease of element release concentration of clay rock gangue in the later stage of leaching. ④ The ‘shrinking core model’ shows that the release of heavy metals from coal gangue with different lithology is the result of multi-factor coupling. The environmental effect evaluation of element leaching results shows that clay rock gangue is more harmful than sandstone gangue, and the cumulative effect of heavy metals caused by long-term and multi-period leaching is worthy of attention.

**Key words:** coal gangue; heavy metals; leaching; shrinking core model; release rule

收稿日期: 2023-02-13

责任编辑: 黄小雨

DOI: 10.13199/j.cnki.cst.2023-0142

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(U1903207, 41972176); 国家重点研发计划资助项目(2021YFC2902003)

作者简介: 李家新(1997—), 女, 河南洛阳人, 硕士。E-mail: LJiaxin0306@163.com

通讯作者: 王文峰(1970—), 男, 安徽合肥人, 教授, 博士。E-mail: wenfwang@vip.163.com

## 0 引言

煤矸石是成煤过程中与煤层伴生、含碳量低的灰黑色岩石。目前,中国煤矸石累积量超过 60 亿 t,占用土地 150 多万  $\text{hm}^2$ ,造成土地占用、景观破坏,引发大气、水和土壤污染、建筑腐蚀、地质灾害、辐射污染等环境问题<sup>[1-2]</sup>。煤矸石自燃和淋溶是产生污染的主要原因,淋滤和风化是重金属元素进入生态环境的主要途径<sup>[3-4]</sup>。煤矸石中不可生物降解元素处置不当造成重金属、放射性污染,危害人体健康<sup>[5-8]</sup>。

新疆地处干旱半干旱荒漠地区,生态环境极其脆弱,矿区煤矸石的无害化处理成为研究人员关注焦点<sup>[9]</sup>。因此,煤矸石重金属污染防控工作亟待重视。王心义等<sup>[10]</sup>根据焦作矿区年降雨量和地形地貌,开展室内淋滤试验,发现煤矸石中重金属释放具有累积性、富集性和迁移性。马杰等<sup>[11]</sup>研究发现重庆南川区煤矸石山附近农用地土壤重金属元素含量高,Cd、Hg 土壤含量超标主要受到煤矸石长期堆存等矿业活动影响。BEESTON 等<sup>[12]</sup>将土壤中 B、Cd、Co、Mn、Ni 和 Sr 元素浸出试验数据拟合到数学粒子扩散模型,研究连续浸出试验土壤中元素解吸的物理过程。

综上所述,多数学者研究煤矸石中重金属元素的危害性、污染风险评价等,未从煤矸石分类方面研究重金属淋滤释放规律。目前,不同岩性煤矸石重金属元素释放规律研究较少,新疆地区重金属淋滤特性尚不明确。因此,本文采用新疆皮里青矿区和准东五彩湾矿区未风化的顶底板煤矸石进行动态淋滤试验,模拟重金属元素在自然环境下的释放过程,明确煤矸石重金属元素质量分数对淋滤效果的影响,并对比不同岩性煤矸石重金属的释放规律,为环境污染防治和综合利用提供科学依据。

## 1 材料与试验

### 1.1 样品准备

试验样品分别来自伊犁皮里青矿区侏罗中统西山窑组 C5 和 C6 煤层顶板煤矸石 C6-2-R、C5-5-R,准东五彩湾矿区一号露天矿侏罗系中统西山窑组 Bm 组煤层底板煤矸石 WCW-F。煤矸石样品干燥后先用破碎机破碎,再用分级筛过滤,得到粒径为 150 ~ 880、74 ~ 150、45 ~ 74 和  $< 45 \mu\text{m}$  的煤矸石样品。

### 1.2 样品测试

X 射线衍射(XRD)测试采用 X-射线粉末衍射仪(型号:德国 Bruker D8 advance)。主要技术指标:

Cu 靶,探测器林克斯阵列探测器,扫描速度为 0.2 s/step, X 射线管电压为 40 kV,电流为 30 mA,测量范围为  $3 \sim 105^\circ$ 。取  $< 45 \mu\text{m}$  的样品粉末 0.5 g 放入衍射仪专用样品盒中,压实、平整后扫描测试。

X 射线荧光光谱分析(XRF)(型号:德国 Bruker S8 TIGER)性能指标:分析元素范围 4Be ~ 92U,最大功率/电流 4 kW/170 mA,微区分析的最小光斑尺寸 300  $\mu\text{m}$ 。取粒径  $< 74 \mu\text{m}$  样品固体粉末 5 g 完成测试。

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)(型号:安捷伦 7900)主要性能指标:灵敏度 24Mg55 Mcps/ppm, 115In320 Mcps/ppm, 238U  $\geq 250$  Mcps/ppm。试验开始,用天平称取粒径  $< 74 \mu\text{m}$  固体粉末样品 0.1 g 置于 100 mL 烧杯中。在烧杯中加入 10 mL 浓硝酸、3 mL 氢氟酸置于加热板,加热板加热 120 ~ 180  $^\circ\text{C}$  直至样品完全消化,将体积蒸发至 5 mL。烧杯中持续加入王水至样品溶液无气泡产生,将样品移开加热板冷却至室温,样品溶液过滤至 100 mL 的容量瓶中,用去离子水定容到刻度线。最后放入质谱仪中,等待试验完成。

### 1.3 动态淋滤试验

参照煤和煤矸石淋溶试验方法(GB/T 34230—2017),纯净水作为淋滤液来设计淋滤试验方案,试验流程如下:试验开始前仪器均用纯净水浸泡 24 h,自然干燥后用纯净水冲洗 3 ~ 4 次。取粒径 880 ~ 150  $\mu\text{m}$ 、150 ~ 74  $\mu\text{m}$  的煤矸石样品粉末混合均匀,天平称取 48 g 煤矸石样品放入有机玻璃管中,煤矸石样品上下两端均为厚度为 3 cm 的石英砂。蠕动泵控制淋滤液流速为 10 mL/h,48、96、144、192、240 h 各取样一次。试验完成后,淋出液取 20 mL 上清液经 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤,过滤后的淋出液采用 ICP-MS 检测淋出液重金属元素浓度。图 1 为淋滤试验装置图。

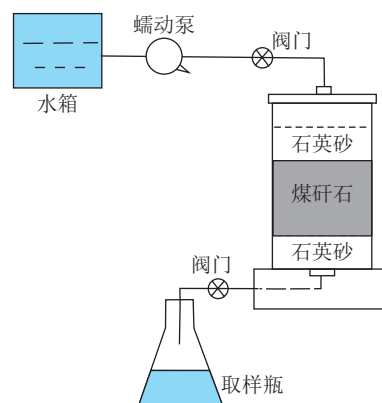


图 1 淋滤试验装置

Fig.1 Experimental apparatus for leaching

2 结果与分析

2.1 煤矸石物质组成

不同地域煤矸石化学组成、岩石类型、矿物组成等岩性有所不同。表 1 显示煤矸石岩石类型、主要化学成分及矿物组成关系<sup>[13]</sup>。煤矸石的化学组分、矿物成分及理化特性作为煤矸石类型划分依据。煤矸石无机成分 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 CaO 是煤矸石分类主要依据,主要划分为黏土岩矸石、砂岩矸石、铝质岩矸石和钙质岩矸石,不同岩石类型煤矸石的矿物组成特征也不同。

表 1 煤矸石岩石类型、主要化学成分及矿物组成关系

Table 1 Relationship between rock type, main chemical composition and mineral composition of coal gangue

| 岩石类型    | 主要化学成分<br>(质量分数)  | 矿物组成特征  |
|---------|---|---|
| 黏土岩矸石   | SiO <sub>2</sub> (40% ~ 70%)、Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (15% ~ 30%) | 高岭石(>60%)泥岩、伊利石(>50%)泥岩、碳质和泥质页岩及灰岩等           |
| (粉)砂岩矸石 | SiO <sub>2</sub> (>70%)   | 碎屑矿物和胶结物,如石英屑、长石、云母矿物,被碳质浸染或含碳酸盐的黏土矿物及其它化学沉积物 |
| 铝质岩矸石   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (>40%)                                   | 以黏土矿物、富铝矿物为主,混有石英、玉髓、方解石等矿物                   |
| 钙质岩矸石   | CaO(>30%)   | 以方解石、白云石为主,混有较多黏土或少量石英等碎屑矿物                   |

图 2 为煤矸石样品 XRD 矿物组成定性分析结果,结果显示皮里青矿区煤层顶板煤矸石 C6-2-R 中含有高岭石、石英和金红石等矿物,顶板煤矸石 C5-5-R 样品中以高岭石和石英矿物为主。五彩湾矿区煤层底板 WCW-F 样品中矿物包含高岭石、石英、绿泥石和磁铁矿等矿物。3 个样品中 C5-5-R 样品对应矿物种类最少,C6-2-R 含有矿物种类次之,WCW-F 样品矿物组成最为复杂。以上研究表明不同类型煤矸石矿物组成差异较大,顶板样品 C6-2-R、C5-5-R 以高岭石和石英为主,底板样品 WCW-F 高岭石矿物含量占比大,黏土矿物含量高。

表 2 为煤矸石主要氧化物组成及含量,煤矸石中主要氧化物为 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,质量分数分别为 76.89%、85.97%、44.35%。综合前人研究,常用  $m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{SiO}_2)$  的质量分数比值来判断煤矸石中的黏土成分<sup>[14]</sup>。伊犁皮里青矿区中  $m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{SiO}_2) < 0.5$ ,煤矸石矿物的主要组分为高岭石和石英。准东五彩湾矿区  $m(\text{Al}_2\text{O}_3)/m(\text{SiO}_2) > 0.5$  且 CO<sub>2</sub> 质量分数为 49.47%,煤矸石中矿物高岭石和金刚砂组成。以上结果佐证煤矸石 XRD 定性分析结果,伊犁皮里青

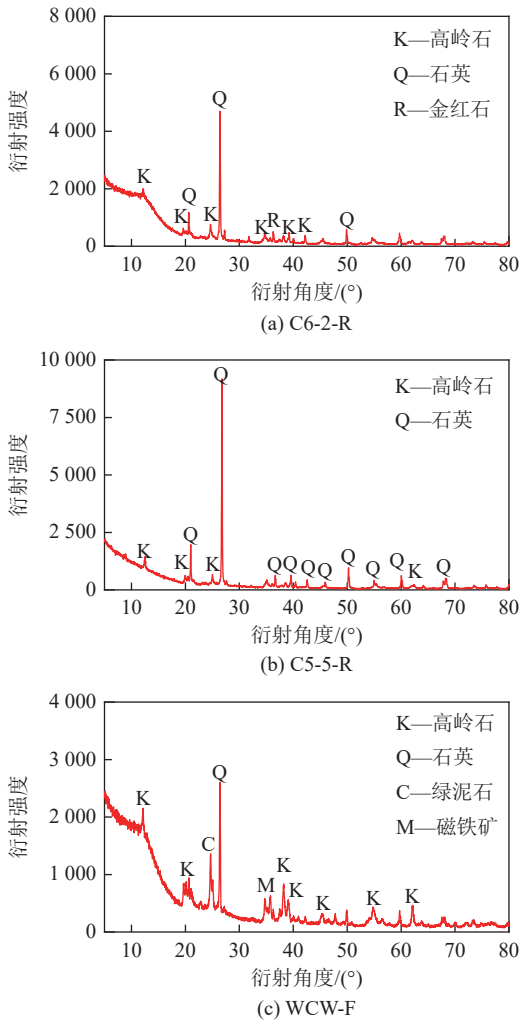


图 2 煤矸石中主要矿物组成

Fig.2 Main mineral composition of coal gangue

矿区煤矸石 C6-2-R 和 C5-5-R 中矿物以石英、高岭石为主,准东五彩湾矿区煤矸石 WCW-F 中矿物以高岭石等黏土矿物为主。根据煤矸石主要化学成分质量分数对煤矸石进行分类,C6-2-R、C5-5-R、WCW-F 样品中矿物组成符合表 1 中矿物组成特征。C5-5-R 中 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 69.50%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 16.47% 范围内,属于砂岩矸石,C6-2-R、WCW-F 中 SiO<sub>2</sub> 质量分数为 24.71% ~ 59.10%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 质量分数为 17.79% ~ 19.64% 范围内,属于黏土岩矸石。

采用 ICP-MS 对煤矸石中重金属元素含量进行测定,选定典型的环境敏感性元素 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb 和易对人体产生毒害的放射性元素 Th、U 及含量最高的元素 Ba、V 进行研究。表 3 显示不同岩性煤矸石中重金属元素 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Ba、Pb、Th、U 的质量分数。C6-2-R、C5-5-R、WCW-F 中重金属元素 Ba、Ba、V 含量最高,分别为 416.05 μg/g、291.00 μg/g、247.02 μg/g。C6-2-R、C5-5-R、WCW-



表 2 煤矸石中主要氧化物组成

Table 2 Composition and content of main oxides in coal gangue

| 样品名称   | 质量分数/%           |                                |                                |      |      |                  |                   |                  |                 |  |
|--------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|-----------------|--|
|        | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | TiO <sub>2</sub> | CO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub> |
| C6-2-R | 59.10            | 17.79                          | 5.34                           | 0.31 | 1.36 | 2.52             | 0.08              | 0.92             | —               | 0.24   |
| C5-5-R | 69.50            | 16.47                          | 2.42                           | 0.24 | 0.81 | 2.58             | 0.06              | 0.68             | —               | 0.30   |
| WCW-F  | 24.71            | 19.64                          | 0.23                           | 1.10 | 0.36 | 0.17             | 0.20              | 3.42             | 49.47           | 0.79   |

表 3 煤矸石重金属元素含量

Table 3 Heavy metal content of coal gangue

| 样品     | 含量/(μg·g <sup>-1</sup> ) |        |       |       |        |        |       |       |       |
|--------|--------------------------|--------|-------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|
|        | V                        | Cr     | Ni    | Cu    | Zn     | Ba     | Pb    | Th    | U     |
| C6-2-R | 106.44                   | 123.00 | 33.01 | 37.91 | 103.82 | 416.05 | 28.25 | 15.43 | 3.76  |
| C5-5-R | 71.35                    | 80.01  | 11.99 | 23.09 | 87.96  | 291.00 | 24.95 | 15.18 | 3.71  |
| WCW-F  | 247.02                   | 143.37 | 58.71 | 36.03 | 32.65  | 44.45  | 46.01 | 27.71 | 10.48 |

F 中含量最低的重金属元素 U, 分别为 3.76  $\mu\text{g/g}$ 、3.71  $\mu\text{g/g}$ 、10.48  $\mu\text{g/g}$ , 其他重金属元素 Cr、Ni、Cu、Zn、Pb、Th 含量不超过 143.37  $\mu\text{g/g}$ 。

图 3 中煤矸石重金属元素含量对比结果显示, 除 Zn、Ba 元素外, WCW-F 样品重金属元素质量分数均高于 C6-2-R、C5-5-R 样品中重金属元素含量质量分数。前文献研究表明, 新疆煤矸石总体上有害微量元素含量不高<sup>[15-16]</sup>。赵仕华<sup>[17]</sup>研究发现伊犁和准东煤田中常量和微量元素含量低, 主要与煤中较低矿物含量有关。灰分可以间接反映矿物质的化学组成, 灰分产率主要受基底沉降速率和沉积体系分布控制。而准东煤田和伊犁煤田具有较低的基底沉降速率和较少的物源供给, 沼泽处于相对弱氧化环境, 以干燥森林沼泽相为主。刘双双等<sup>[18]</sup>研究伊犁皮里青矿区发现伊犁皮里青矿区处于稳定的沉积环境、缓慢的基底沉降速率导致沉积物输入可能性较小; 同时泥炭堆积期间酸性条件和地下水位降低可能导致碎屑矿物被淋滤, 导致煤矸石中元素含量总体较低。煤矸石中有害元素的释放不仅与元素含量相关, 还与元素的赋存状态等相关。因此, 有必要对煤矸石中有害微量元素的淋滤释放规律进行研究。

## 2.2 煤矸石中重金属元素的释放规律

煤矸石淋出液中重金属元素的释放率为淋出液中元素的质量分数与煤矸石样品中元素质量分数比, 可以反映元素的迁移程度<sup>[19]</sup>。表 4 为煤矸石样品重金属元素的释放率, C6-2-R、C5-5-R、WCW-F 重金属元素的迁移程度顺序分别为: Ba>Zn>Ni>Cu>Pb>U>V>Th>Cr, Ni>Ba>Zn>Cu>U>V=Pb>Th>Cr, Ba>Zn>V>Cu>Ni>Pb=Cr>U>Th。图 3、表 3 表明不同岩

性 C6-2-R、C5-5-R、WCW-F 煤矸石中 Ba、Zn、V 等元素含量相对较高, 煤矸石淋出液 Ba、Zn、V 元素平均释放率高。因此, 煤矸石样品重金属元素含量越高, 淋出液中元素释放量越大。

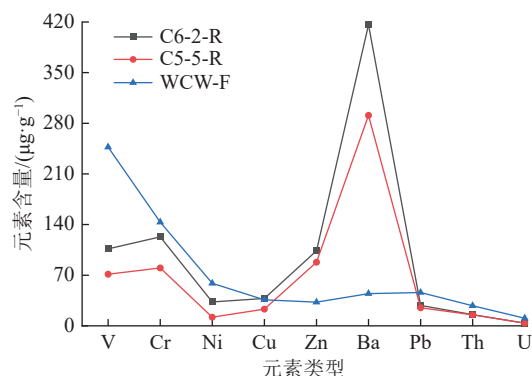


图 3 煤矸石重金属元素含量对比

Fig.3 Comparison of heavy metals content in coal gangue

煤矸石样品重金属元素的总释放时间为 240 h, 图 4 为淋出液重金属元素质量浓度与淋滤时间的变化关系。其中 V、Ba 元素质量浓度明显高于其他元素, 其中 C6-2-R、C5-5-R、WCW-F 样品淋出液中质量浓度最高的重金属元素 Ba、Ba、V 分别达到 228.56  $\mu\text{g/L}$ 、130.74  $\mu\text{g/L}$ 、172.50  $\mu\text{g/L}$ , 淋出液中质量浓度最低的重金属元素 Th、U、U 分别为 0.003  $\mu\text{g/L}$ 、0.019  $\mu\text{g/L}$ 、0.036  $\mu\text{g/L}$ 。根据煤矸石淋出液中重金属质量浓度和阶段释放率随时间变化可以分为 3 个阶段: 淋滤前期 (0 ~ 96 h), 淋滤中期 (96 ~ 192 h), 淋滤后期 (192 ~ 240 h)。

黏土岩矸石 C6-2-R 淋出液中重金属元素 Cr 为快速释放元素, 仅在 48 h 的淋出液中检测到。Ni、

表 4 重金属元素的释放率  
Table 4 The average release rate of heavy metals

| 样品     | 质量分数/%  |         |         |         |         |          |         |         |         |
|--------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|---------|---------|---------|
|        | V       | Cr      | Ni      | Cu      | Zn      | Ba       | Pb      | Th      | U       |
| C6-2-R | 0.004 7 | 0.000 4 | 0.649 8 | 0.252 1 | 1.062 7 | 2.123 2  | 0.022 6 | 0.002 9 | 0.012 5 |
| C5-5-R | 0.070 9 | 0.030 0 | 1.782 7 | 0.437 2 | 1.083 0 | 1.360 3  | 0.072 5 | 0.043 7 | 0.164 6 |
| WCW-F  | 1.792 6 | 0.209 4 | 0.518 8 | 0.574 4 | 4.254 2 | 10.919 1 | 0.202 7 | 0.016 7 | 0.047 1 |

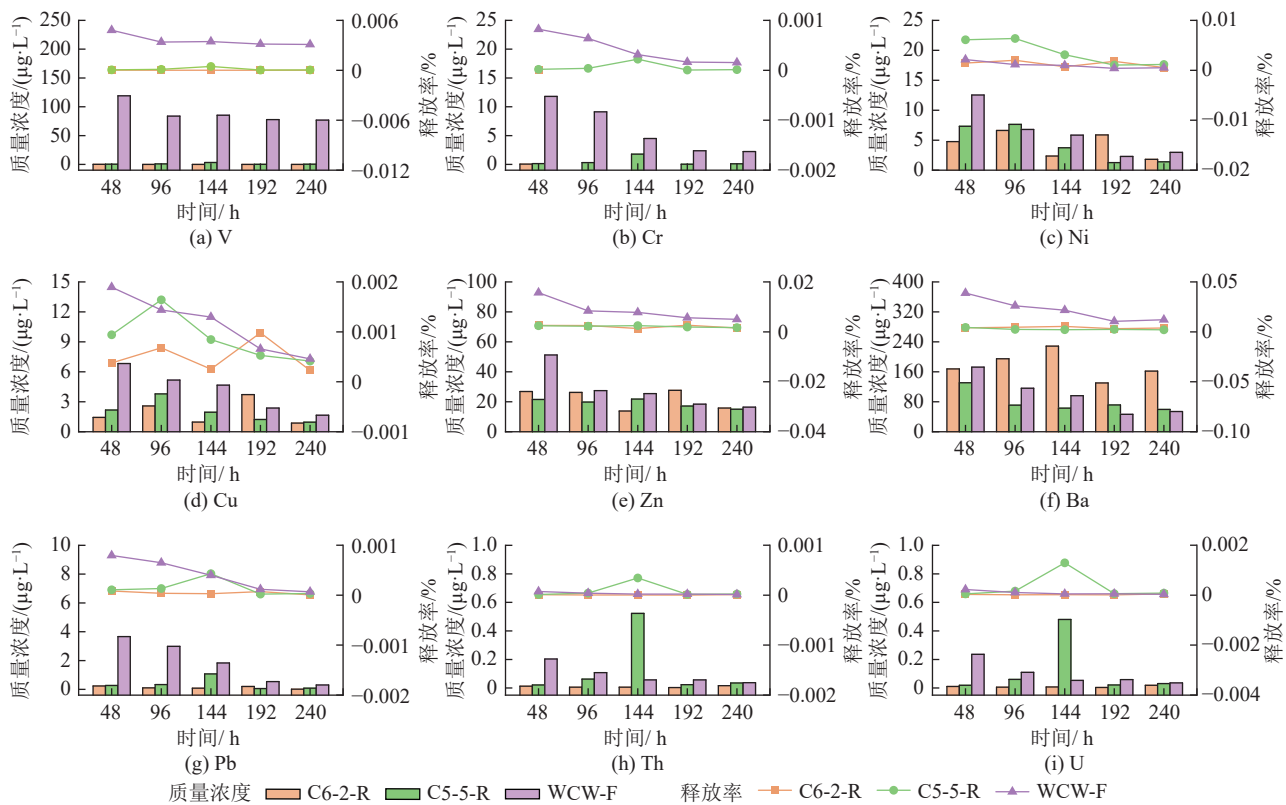


图 4 淋出液重金属元素质量浓度和释放率

Fig.4 Concentration and release rate of heavy metals in leached solution

Cu、Zn、Ba 属于间歇性释放元素,其中 Cu 属于典型的间歇性释放元素。在淋滤前期 Cu 的析出浓度迅速增加达到峰值,淋滤中期元素释放率迅速减小又增大,淋滤后期元素释放率呈下降趋势。V、Pb、Th、U 在淋滤过程中释放平缓,淋出液中元素浓度不再随浸泡时间的增加而改变,属于缓慢释放元素。

砂岩矸石 C5-5-R 淋出液中重金属元素 Ni、Cu 为快速释放元素,元素释放主要集中在淋滤前期,在 96h 达到最大值。Ni、Cu 淋滤中期呈现缓慢下降趋势,淋滤后期析出元素浓度不再随时间增加而改变。V、Cr、Zn、Ba、Pb、Th、U 元素是缓慢释放元素,V、Cr、Pb、Th、U 元素在淋滤前期的释放率缓慢增加至浸泡中期 144 h,元素快速释放后又迅速减小,淋滤后期元素的释放率趋于平缓。整个淋滤过程中 Zn 和 Ba 元素稳定释放,趋于稳定。

黏土岩矸石 WCW-F 淋出液中九种重金属元素在淋滤过程释放率呈现下降趋势,属于快速释放元素。48 h 收集的淋出液元素浓度为整个淋滤过程的最大值,淋滤前期的元素释放程度最大。V、Cr、Cu、Zn、Ba、Pb 淋滤过程中的元素析出量大,下降趋势表现明显,Ni、Th、U 元素的下降趋势较小,变化不明显。

根据不同岩性煤矸石有害微量元素在煤矸石样品中的质量分数、淋出液中的最大质量浓度和《地下水质量标准》(GB/T 14848—2017)地下水的评价指标来综合评判微量元素的环境效应,其中 V、Th、U 没有明确规定指标标准。表 5 为煤矸石中 V、Cr、Ni、Cu、Zn、Ba、Pb、Th、U 元素淋滤结果环境效应评价,砂岩矸石和黏土岩矸石淋出液中 Cu、Zn、Ba 的最大浓度也未超过地下水Ⅲ类水标准值,对环境造成危

表 5 煤矸石中元素淋滤结果环境效应评价

Table 5 Environmental effect evaluation of leaching results of elements in coal gangue

| 元素  | V       | Cr      | Ni      | Cu      | Zn      | Ba      | Pb      | Th      | U       |
|---|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 砂岩矸石淋出液<br>最大质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )           | 0.003 3 | 0.001 8 | 0.007 6 | 0.003 8 | 0.027 6 | 0.228 6 | 0.001 1 | 0.000 5 | 0.000 5 |
| 超标次数  | —       | —       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | —       | —       |
| 超标率/%   | —       | —       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | —       | —       |
| 黏土岩矸石淋出液<br>最大质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )          | 0.119 0 | 0.011 8 | 0.012 5 | 0.006 8 | 0.051 2 | 0.172 5 | 0.003 7 | 0.000 2 | 0.000 2 |
| 超标次数  | —       | —       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | —       | —       |
| 超标率/%   | —       | —       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | —       | —       |
| 地下水环境质量标准<br>三类水标准(各元素质量浓度)/(mg·L <sup>-1</sup> ) | —       | —       | 0.02    | 1       | 1       | 0.70    | 0.01    | —       | —       |

害的可能性小,但黏土岩矸石比砂岩矸石元素淋出液浓度大。

总体上,砂岩和黏土岩矸石中重金属元素含量不高,黏土岩矸石相比砂岩矸石潜在危害性更大。文中砂岩和黏土岩矸石淋出液中元素含量均低于地下水环境质量标准三类水标准,对环境造成危害可能性较小。Th、U 为放射性元素,可引起基因突变、染色体畸形,需要加强地下水和土壤污染监测。长时间、多期次的淋滤造成重金属元素累积效应值得关注。

2.3 重金属元素释放动力学模型

煤矸石重金属元素淋滤过程属于液-固相反应动力学范畴,“缩核模型”被广泛用于描述固体颗粒的溶解、浸取过程等<sup>[20]</sup>。“缩核模型”反应速度一方面由原料与产物接触面的化学反应控制,另一方面是产物层的扩散速度(扩散控制)。淋滤试验中煤矸石

重金属元素几乎不与淋滤液(纯净水)发生化学反应,以扩散控制机制为主。因此,采用固相产物层内扩散模型研究煤矸石重金属元素释放物理过程<sup>[21-23]</sup>:

$$1-\frac{2}{3}X-(1-X)^{\frac{2}{3}}=kt$$

(1)

式中: $X$ 为浸出率,%; $t$ 为反应时间, $h$ ;  $k$ 为模型表观反应速率常数。模型表观反应速率常数  $k$  由重金属元素的释放率和淋滤时间得到线性拟合得到。除煤矸石元素浸出率  $X$ 、反应时间  $t$  外,模型表观反应速率常数  $k$  由比表面积、微孔体积等物理参数决定。表 6 为“缩核模型”元素拟合相关系数  $R^2$ ,结果显示砂岩煤矸石 C6-2-R、C5-5-R 淋出液九种元素拟合的结果较差,C5-5-R 中 Ni、Cu、Zn 相关系数  $R^2\geq 0.56$ 。黏土岩矸石 WCW-F 重金属元素拟合效果相对较好,9 种元素相关系数  $R^2\geq 0.64$ ,其中拟合效果最好的 Cu 和 Pb,相关系数为  $R^2$  分别为 0.94 和 0.92。

表 6 “缩核模型”元素拟合相关系数  $R^2$

Table 6 The element fitting correlation coefficient  $R^2$  of the “reduced kernel model”

| 样品     | 相关系数 $R^2$ |          |          |          |          |          |          |          |          |
|--------|------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
|        | V          | Cr       | Ni       | Cu       | Zn       | Ba       | Pb       | Th       | U        |
| C6-2-R | 0.466 76   | 0.500 00 | 0.183 39 | 0.016 89 | 0.241 27 | 0.084 75 | 0.288 50 | 0.047 43 | 0.261 46 |
| C5-5-R | 0.000 59   | 0.000 18 | 0.818 21 | 0.354 32 | 0.695 36 | 0.559 03 | 0.005 77 | 0.000 01 | 0.000 01 |
| WCW-F  | 0.641 83   | 0.858 58 | 0.736 70 | 0.941 64 | 0.690 41 | 0.821 71 | 0.922 54 | 0.693 30 | 0.646 11 |

因此,固相产物层内扩散模型拟合煤矸石重金属元素的释放扩散过程的线性拟合效果各异,表明重金属元素的释放是在多种因素作用形成。除黏土矿物对重金属元素的吸附性能,元素含量、淋滤时间、比表面积、微孔体积等物理参数也会影响重金属元素释放,导致淋滤后期元素浓度降低。

3 讨 论

煤矸石重金属元素释放与水-岩相互作用时间成

反比。重金属元素的释放主要发生在淋滤前期和中期,随着淋滤时间推移,煤矸石淋出液中重金属元素含量减少。XRD 和 XRF 分析可知,黏土岩矸石 WCW-F 黏土矿物(高岭石、绿泥石)含量高,矿物组成相对复杂。而砂岩矸石 C5-5-R 的矿物组成简单,构成的固结性较弱。煤矸石淋出液重金属元素后期释放浓度下降的重要原因是黏土矿物对重金属元素的良好吸附性能。

地质环境、风化作用等造成煤矸石矿物组成、岩

石类型、外貌特征及化学组成有所差异。地下充填、地表堆积的煤矸石受很多条件限制,如 pH 值、风化程度等。周新华等研究榆林市某矿区煤矸石在不同 pH 值条件重金属污染物的释放规律,结果显示 pH 值越低,重金属元素的释放程度越高<sup>[24]</sup>。不同风化程度矸石,元素释放不尽相同。党志等<sup>[25]</sup>对英国威尔士 Gwent 郡采煤矿区煤矸石进行地球化学相研究,新鲜和风化矸石中可交换相重金属元素会有部分进入环境,部分重金属元素相对富集残余相中,认为煤矸石的自然风化过程中以硫化物矿物形式赋存的重金属元素随着矿物分解被释放。风化矸石表面大量有机质和铁的胶体的吸附作用阻碍痕量重金属元素进入到外界环境。因此,新鲜矸石和风化矸石重金属元素主要在淋滤前期阶段释放,整个淋滤阶段新鲜矸石的重金属元素释放含量多于风化矸石。

## 4 结 论

1)砂岩矸石矿物组成以高岭石和石英为主,黏土岩矸石矿物组成较为复杂,黏土矿物含量高。砂岩和黏土岩矸石 V、Cr、Zn、Ba 元素含量较高,砂岩矸石 Ba 元素含量为 291.00  $\mu\text{g/g}$ ,黏土岩矸石 Ba 含量最高为 416.05  $\mu\text{g/g}$ 。

2)受地质控制因素影响,新疆砂岩和黏土岩矸石重金属元素总体含量不高。煤矸石中重金属元素 Ni、Cu、Zn、Ba 质量分数越大,淋滤试验中元素释放量越大。煤矸石重金属元素在淋滤过程淋滤前期、中期释放较多,元素淋滤结果环境效应评价表明黏土岩矸石相比砂岩矸石潜在危害性更大。

3)动力学模型验证不同岩性煤矸石重金属元素的释放是多因素耦合的结果。黏土矿物吸附作用是淋滤后期黏土岩矸石中重金属元素释放质量分数降低的重要原因。长时间、多期次的淋滤造成重金属元素累积效应值得加强关注。

## 参考文献(References):

- [1] SUN Q, ZHANG J, QI W, *et al.* Backfill mining alternatives and strategies for mitigating shallow coal mining hazards in the western mining area of China[J]. *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology*, 2020, 53(2): 217–226.
- [2] LI D, WU D, XU F, *et al.* Literature overview of Chinese research in the field of better coal utilization[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2018, 185: 959–980.
- [3] HUA C, ZHOU G, YIN X, *et al.* Assessment of heavy metal in coal gangue: distribution, leaching characteristic and potential ecological risk[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25(32): 32321–32331.
- [4] CHUNCAI Z, GUIJIAN L, DUN W, *et al.* Mobility behavior and environmental implications of trace elements associated with coal gangue: a case study at the Huainan Coalfield in China[J]. *Chemosphere*, 2014, 95: 193–199.
- [5] SUN R, LIU G, ZHENG L, *et al.* Characteristics of coal quality and their relationship with coal-forming environment: a case study from the Zhuji exploration area, Huainan coalfield, Anhui, China[J]. *Energy*, 2010, 35(1): 423–435.
- [6] LI C, ZHENG L, JIANG C, *et al.* Characteristics of leaching of heavy metals from low-sulfur coal gangue under different conditions[J]. *International Journal of Coal Science & Technology*, 2021, 8(4): 780–789.
- [7] 王新富,王彦君,高良敏,等.煤矸石对草原煤矿区生态风险影响研究[J].*煤炭科学技术*, 2022, 50(10): 226–234.  
WANG Xinfu, WANG Yanjun, GAO Liangmin, *et al.* Research on influence of coal gangue on ecological risk in grassland coal mining area[J]. *Coal Science and Technology*, 2022, 50(10): 226–234.
- [8] RAKHUNDE R, DESHPANDE L, JUNEJA H D. Chemical speciation of chromium in water: a review[J]. *Critical reviews in environmental science and technology*, 2012, 42(7): 776–810.
- [9] ZHOU C, LI X, ZHOU J. Leaching experiment and environmental effect of heavy metals of coal gangue in Heshan mining area, Guangxi province[J]. *Hydro & Engi Geolo*, 2014, 41: 135–141.
- [10] 王心义,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(6): 808–812.  
WANG Xinyi, YANG Jian, GUO Huixia. Study on heavy metals in soil contaminated by coal waste rock pile[J]. *Journal of China Coal Society*, 2006, 31(6): 808–812.
- [11] 马杰,刘萍,刘今朝,等.重庆市煤矸石周边农用地土壤重金属污染评价和定量溯源解析[J].*环境科学*, 2022, 43(12): 5698–5709.  
MA Jie, LIU Ping, LIU Jinzhao, *et al.* Pollution evaluation and quantitative traceability analysis of heavy metals in farmland soils around the gangue heap of a coal mine in Chongqing[J]. *Environmental Science*, 2022, 43(12): 5698–5709.
- [12] BEESTON M P, POHAR A, ELTEREN J T, *et al.* Assessment of physical leaching processes of some elements in soil upon ingestion by continuous leaching and modeling[J]. *Environmental science & technology*, 2010, 44(16): 6242–6248.
- [13] 祁星鑫.新疆主要煤区煤矸石矿物性质及其利用研究[D].合肥:中国科学院大学,2010:2–5.  
QI Xingxin. Mineralogy character of coal gangue from Xinjiang great coal mine regions and its utilization[D]. Hefei: University of Chinese Academy of Sciences, 2010: 2–5.
- [14] 孙浩.淮北固废堆积区土壤中微量元素的环境地球化学研究[D].合肥:中国科学技术大学,2018,26–30.  
SUN Hao. Environmental geochemistry study of trace elements in soils of solid waste accumulation area in HuaiBei area[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018, 26–30.
- [15] 李贞,王俊章,申丽明,等.煤矸石物化成分对其资源化利用的影响[J].*洁净煤技术*, 2020, 26(4): 34–44.  
LI Zhen, WANG Junzhang, SHEN Liming, *et al.* Influence of the



- physical and chemical composition of coal gangue on its resource utilization[J]. *Clean Coal Technology*, 2020, 26(4): 34–44.
- [16] 黄艳利, 王文峰, 卞正富. 新疆煤基固体废物处置与资源化利用研究[J]. *煤炭科学技术*, 2021, 49(1): 319–330.  
HUANG Yanli, WANG Wenfeng, BIAN Zhengfu. Prospects resource utilization and disposal of coal-based solid wastes in Xinjiang[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(1): 319–330.
- [17] 赵仕华. 新疆北部准噶尔和伊犁盆地主要煤田煤质特征及其地质控制因素分析[D]. 北京: 中国地质大学, 2019: 9–25.  
ZHAO shihua. The coal quality and its controlling factors in the main coalfields of Junggar and Yili basins, Northern Xinjiang Province[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2019: 123–134.
- [18] 刘双双, 王文峰, 王文龙, 等. 伊犁盆地煤中关键金属的分布赋存特征[J]. *煤炭学报*, 2022, 47(5): 1761–1772.  
LIU Shuangshuang, WANG Wenfeng, WANG Wenlong, *et al.* Distribution regularity and occurrence characteristics of critical metal elements in Yili coals [J]. *Journal of China Coal Society*, 2020, 47(5): 1761–1772.
- [19] 杨 娅, 季宏兵. 新化矿区煤矸石中微量元素赋存形态及浸出特征[J]. *地球与环境*, 2016, 44(1): 36–46.  
YANG Ya, JI Hongbing. A Study on Chemical Forms and Leaching Characteristics of Trace Elements in Coal Gangue from Xinhua Coal Mine in Guizhou Province, China[J]. *Earth and Environment*, 2016, 44(1): 36–46.
- [20] WEN C Y. Noncatalytic heterogeneous solid-fluid reaction models[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1968, 60(9): 34–54.
- [21] ZHU C, QU S, ZHANG J, *et al.* Distribution, occurrence and leaching dynamic behavior of sodium in Zhundong coal[J]. *Fuel*, 2017, 190: 189–197.
- [22] MAHAJAN V, MISRA M, ZHONG K, *et al.* Enhanced leaching of copper from chalcopyrite in hydrogen peroxide-glycol system[J]. *Minerals Engineering* 2007, 20(7): 670–674.
- [23] 陈志东, 陈柏迪, 邓 飞, 等. 铅英砂类型伴生矿固体废物中核素与重金属释出的浸泡淋滤实验研究[J]. *核技术*, 2021, 44(3): 30504–030504.  
CHEN Zhidong, CHEN Baidi, DENG Fei, *et al.* Soaking and leaching experimental study on nuclides and heavy metals from zircon sand type associated radioactivity solid wastes[J]. *Nuclear Techniques*, 2021, 44(3): 30504–030504.
- [24] 周新华, 舒 悦, 周亮亮, 等. pH 值对碱性煤矸石碱度和重金属释放规律影响研究[J]. *安全与环境学报*, 2022, 22(5): 2752–2758.  
ZHOU Xinhua, SHU Yue, ZHOU Liangliang, *et al.* Study on effects of pH value on alkalinity and heavy metal release of alkaline coal gangue[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2022, 22(5): 2752–2758.
- [25] 党 志, FOWLER M, WATTS S, 等. 煤矸石自然风化过程中微量重金属元素的地球化学行为[J]. *自然科学进展*, 1998(3): 60–64.  
DANG Zhi, FOWLER M, WATTS S, *et al.* Geochemical behavior of trace heavy metals in natural weathering of coal gangue[J]. *Progress in Natural Science*, 1998(3): 60–64.