

曹庆一, 钱雅慧, 杨 柳. 煤中重金属元素的溶出潜力及其影响因素[J]. 地球科学与环境学报, 2023, 45(2): 437-444.

CAO Qing-yi, QIAN Ya-hui, YANG Liu. Dissolution Potential of Heavy Metal Elements in Coal and Its Influence Factors[J]. Journal of Earth Sciences and Environment, 2023, 45(2): 437-444.

DOI: 10.19814/j.jese.2022.09048

• 《地球科学与环境学报》更名二十周年纪念专辑 •

煤中重金属元素的溶出潜力及其影响因素

曹庆一, 钱雅慧, 杨 柳*

(中国矿业大学(北京)地球科学与测绘工程学院, 北京 100083)

摘 要: 水-煤相互作用是影响煤矿矿井水水质的重要因素之一。为揭示煤中重金属元素的溶出机制, 利用连续化学提取、浸溶实验等方法分析了煤中 10 种重金属元素赋存形态, 量化了水-煤相互作用过程中重金属元素平均溶出浓度, 梳理了影响煤中重金属元素溶出的内在和外在因素。结果表明: ①煤中的 Hg 和 Cr 主要以残渣态存在; Mo 主要以残渣态和可氧化态存在; Ni、Cu、Co、Zn 和 Cd 主要以残渣态、可氧化态和弱酸提取态存在; As 和 Pb 主要以残渣态、可氧化态和可还原态存在。②各重金属元素的平均溶出浓度从高到低依次为 Zn、Cu、Ni、Cr、Co、Mo、As、Cd、Pb、Hg, 对应浓度分别为 25.73、25.21、18.12、13.22、8.10、4.31、0.77、0.60、0.50、 $<0.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。③影响煤中重金属元素溶出的内在因素包括元素赋存含量、元素赋存状态和存在形式、煤炭产酸性能、水体 Eh 值等; 外在因素包括氧暴露条件、水-煤相互作用时间等。在内在和外在因素的共同影响下, 导致了不同地区煤中重金属元素溶出特征具有较大差异。

关键词: 煤; 重金属; 矿井水; 水-煤相互作用; 赋存形态; 溶出机制; 内在因素; 外在因素

中图分类号: P66; X52 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2023)02-0437-08

Dissolution Potential of Heavy Metal Elements in Coal and Its Influence Factors

CAO Qing-yi, QIAN Ya-hui, YANG Liu*

(School of Geoscience and Surveying Engineering, China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: Water-coal interaction is an important factor affecting the water quality of coal mines. Using the analysis methods of continuous chemical extraction and leaching test, the existing forms of 10 heavy metal elements in coal were analyzed, the average dissolution concentrations of heavy metal elements in the process of water-coal interaction were quantified, and the internal and external factors affecting the dissolution of heavy metal elements in coal were sorted out. The results show that ① Hg and Cr in coal mainly exist in the residual fraction; the main existing forms of Mo are residual fraction and oxidisable fraction; the main existing forms of Ni, Cu, Co, Zn and Cd are residual fraction, oxidizable fraction and mild acido-soluble fraction; the main existing forms of As and Pb are residual fraction, oxidisable fraction and reducible fraction. ② The heavy metal elements in descending order of average dissolution concentration are Zn

收稿日期: 2022-09-17; 修回日期: 2022-10-19

投稿网址: <http://jese.chd.edu.cn/>

基金项目: 国家重点研发计划项目(2017YFF0206703-2); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2021YJSDC10)

作者简介: 曹庆一(1994-), 男, 河南驻马店人, 工学博士研究生, E-mail: qyc5411@126.com.

* 通讯作者: 杨 柳(1978-), 女, 辽宁铁岭人, 教授, 博士研究生导师, 理学博士, E-mail: yang_l@126.com.

(25.73 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Cu (25.21 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Ni (18.12 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Cr (13.22 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Co (8.10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Mo (4.31 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), As (0.77 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Cd (0.60 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Pb (0.50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), Hg ($<0.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$). ③ The internal factors affecting the dissolution of heavy metal elements in coal, include element content, occurrence state and speciation, coal acid production performance, water Eh, etc.; the external factors include oxygen exposure condition, duration of water-coal interaction, etc. Under the combined influence of internal and external factors, the dissolution characteristics of heavy metal elements in coal in different regions are significantly different.

Key words: coal; heavy metal; mine water; water-coal interaction; existing form; dissolution mechanism; internal factor; external factor

0 引 言

作为世界上最缺水的 13 个国家之一,中国人均水资源占有量为 2 214 m^3 ,仅为世界平均水平的 1/4,年缺水量达 $500 \times 10^8 \text{ m}^3$ ^[1]。水资源的日益缺乏且空间分布极不均匀、局部地区污染加重等问题,已严重影响到我国经济社会的可持续发展。自 2013 年以来,政府有关部门相继发布了《矿井水利用发展规划》《水污染防治行动计划》《黄河流域水资源节约集约利用实施方案》等文件,提出优化水资源利用结构,促进矿井水综合利用和产业化发展。2018 年我国煤矿矿井水排水量约 $68.9 \times 10^8 \text{ m}^3$,但平均利用效率仅为 35%^[2]。矿井水回用对于缓解缺水地区水资源供应紧张、避免环境恶化等能够发挥重要作用,但重金属元素含量过高的矿井水具有较大的环境和健康风险,导致矿井水回用的可能性和利用效率下降^[3]。

煤矿矿井水环境是一个复杂的系统,其水质特征受到水岩相互作用、水文地质构造、区域气候特征等多重因素的影响^[4-7]。其中,煤炭作为最富集重金属元素的地质体之一,其与水体的相互作用是造成煤矿矿井水中重金属富集的重要原因之一,但目前关于水-煤相互作用的研究和报道较少。宋明义等基于淋溶实验,模拟了含钒石煤中 Cd 和 Pb 在 3 种酸度下的释放特征,并指出 Cd 溶出浓度与淋滤液 pH 值成反比,最高溶出率为 10.41%,Pb 滤出率较低,为 0.07%^[8]。王甜甜等通过采集内蒙古某煤矿区地表水、地下水及矿井水水样,对样品中重金属元素含量进行数理统计分析,指出 Zn、Pb、Fe、Mn 和 As 等 5 种重金属元素含量超标,其中采煤及运输机械油类物质泄漏是 Pb 和 As 的主要来源^[9]。Equeenuddin 指出煤炭渗滤液水质受矿物种类控制,黄铁矿含量较高时渗滤液酸性较强,Fe、Ni、Pb、

Mn 和 Cd 易于溶出^[10]。Li 等基于对重庆松藻煤矿煤样的淋滤实验结果指出,当地煤矿中 As、Pb、Cd、Zn、Cu 等平均溶出量分别为 0.50、3.85、1.30、8.25、0.02 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, SiO_2 网状结构可以吸附和固定煤中的重金属,进而对重金属元素溶出量产生影响^[11]。总体来看,有关水-煤相互作用下重金属元素的溶出释放机制尚未得到清晰的阐述,相关研究有待进一步深化。本文通过浸出实验,统计了来自全国 20 个矿区的煤中典型重金属元素的溶出水平,梳理了水-煤相互作用下影响煤中重金属元素溶出的内在和外在因素,为了解煤矿矿井水的水质成因及制定矿井水回用政策提供参考。

1 材料与方法

1.1 材 料

本次研究选取全国不同矿区的 20 件煤样进行浸出实验。其中,4 件来自西南地区(贵州贵阳、绿塘、大方、赫章煤矿),2 件来自西北地区(新疆哈密、将二煤矿),10 件来自华北地区(山西东曲、平朔、阳泉、潞安煤矿,河北唐山、荆各庄煤矿,河南平顶山、义马煤矿,陕西大海则煤矿,内蒙古哈尔乌素煤矿),4 件来自其他地区(内蒙古广利、锡林浩特煤矿,吉林永安煤矿,福建福州煤矿)。此外,本文研究选取来自山西东曲、河南平顶山、贵州贵阳、河北唐山以及内蒙古古乌素和乌兰图嘎 6 个煤矿的煤样进行了重金属元素赋存形态分析。为了避免样品污染和氧化,采集的煤样被单独储存在密封的聚乙烯袋中,并进一步保存在密封的样品罐内。实验中涉及的化学试剂包括:醋酸溶液、盐酸羟胺溶液、乙酸铵溶液(分析纯,阿拉丁试剂有限公司);双氧水、氢氧化钠溶液、硝酸溶液、氢氟酸溶液(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);超纯水(质谱级,Thermal Fisher 公司)。

1.2 方法

1.2.1 浸出实验

将煤样研磨至100目,并在105℃烘干3h,以去除水分。去除水分是为了更加客观地对比不同矿区煤样中重金属元素的溶出差异,避免因含水量不同而造成质量干扰。称取10g煤样装入250mL盐水瓶中,加入250mL去离子水,用橡胶盖密封;随后,将盐水瓶安置在摇床上,以 $150\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的速率震荡96h后,利用注射器抽取20mL水煤混合液;接着,使用 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 孔径的一次性针头过滤器提取过滤液,保存于离心管中作为待测定样品。

1.2.2 微量元素赋存形态分析

基于连续化学提取方法对煤样中As、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mo、Ni、Pb和Zn等10种重金属元素的4种赋存形态进行分析。赋存形态包括弱酸提取态(F1)、可还原态(F2)、可氧化态(F3)和残渣态(F4)。实验步骤参考国家标准《土壤和沉积物13个微量元素形态顺序提取程序》(GB/T 25282—2010)^[12]。具体分析过程如下:称取适量100目的煤样置于离心管中,加入40mL的 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 醋酸溶液,在25℃下恒温振荡16h,然后在 $3\,000\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 速率下离心20min。提取上清液至50mL容量瓶,用去离子水定容并摇匀,记为溶液A;向上一步残渣中加入40mL的 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸羟胺溶液,恒温震荡16h,然后离心20min,提取上清液至50mL容量瓶中,定容摇匀后记为溶液B;向上一步残渣中加入10mL双氧水,水浴加热至85℃,再加入10mL双氧水,在85℃下恒温水浴1h,随后加入50mL的 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸铵溶液,恒温震荡16h,然后离心20min,将上清液移入50mL容量瓶中,定容摇匀后记为溶液C;将上一步残渣放入消解管中,加入10mL硝酸溶液和4mL氢氟酸溶液,随后进行微波消解,消解完成后将样品置于140℃电热板进行赶酸处理,最后将管中溶液转移至50mL容量瓶中,定容摇匀后记为溶液D。对溶液A、B、C和D中元素含量的测试结果分别计算,得到煤样中目标元素的弱酸提取态、可还原态、可氧化态、残渣态占比。

1.2.3 分析方法

使用Aglient ICP-MS 7900型电感耦合等离子体质谱仪对测试样品中重金属元素(Hg除外)浓度进行分析。Hg浓度使用LC-6500原子荧光光谱仪测量,检测限为 $0.1\text{ ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。使用Multi 3620 IDS多参数水质分析仪对溶滤液的酸碱度(pH)、含

氧量和氧化-还原电位(Eh)进行测试。pH值、含氧量和Eh值的测试量程分别为 $0.000\sim14.000$ 、 $0.00\sim20.00\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $-1\,200.0\sim+1\,200.0\text{ mV}$ 。

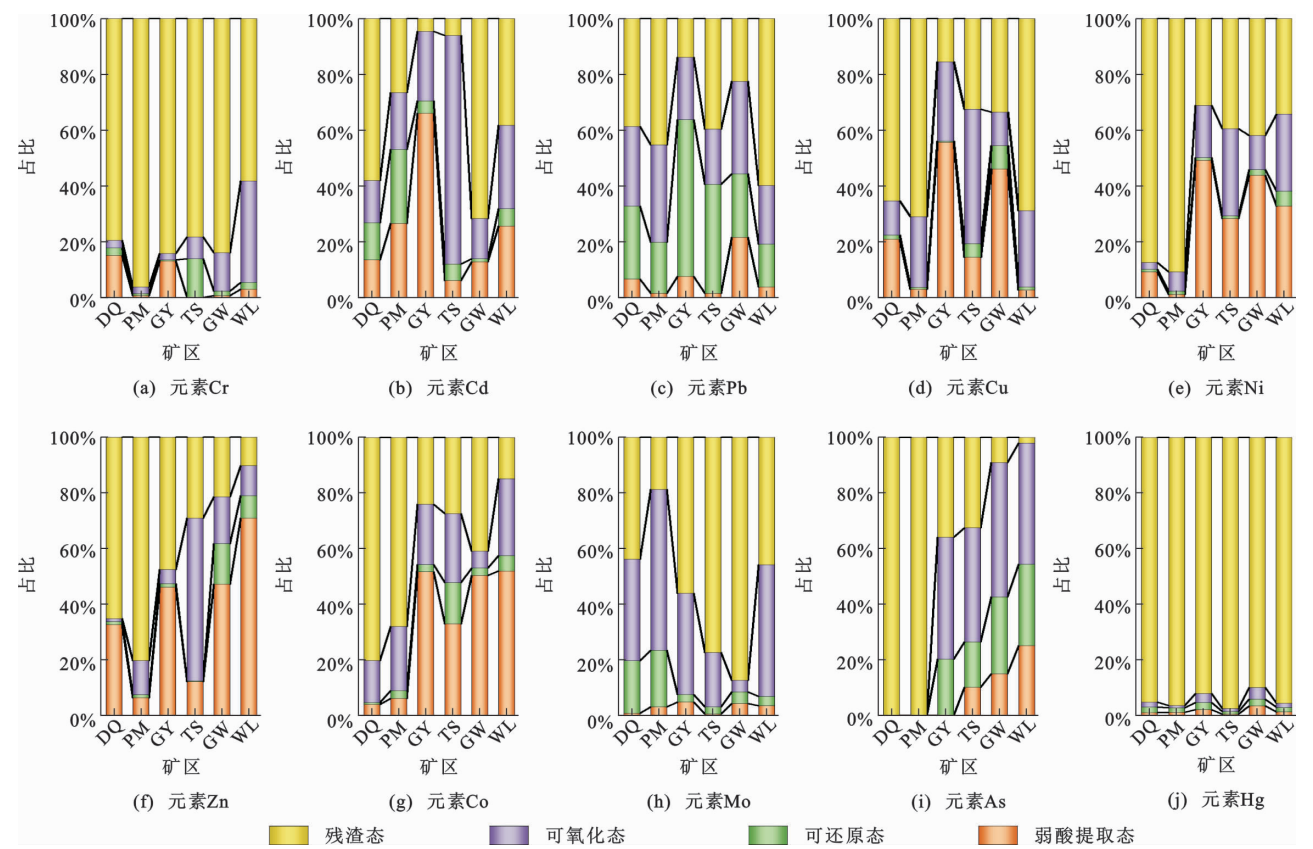
2 结果分析与讨论

2.1 重金属元素的赋存形态

残渣态属于生物不可利用形态,性质最为稳定,溶解迁移能力最差。可氧化态包括有机物和硫化物结合态,可氧化态的重金属元素易于甲基化,毒性较强。可还原态又被称为铁锰氧化物结合态,当水体氧化-还原电位降低时易溶解释放,具有一定的可迁移性及生物可利用性。弱酸提取态包括可交换态和碳酸盐结合态,在中性以及酸性条件下容易发生溶解迁移,环境毒性最大^[13-14]。

基于顺序提取程序,来自山西东曲、河南平顶山、贵州贵阳、河北唐山以及内蒙古公乌素和乌兰图嘎煤矿的6件煤样中重金属元素赋存形态分布如图1所示。与其他元素相比,Hg和Cr的残渣态平均占比较高,分别为94.7%和80.1%,说明Hg和Cr大部分以残渣态存在,因而具有较低的迁移性和环境毒性。Mo主要形态为残渣态和可氧化态,平均占比分别为56.3%和32.8%。Ni、Cu、Co、Zn和Cd的主要赋存形态为残渣态、可氧化态和弱酸提取态。其中,Ni的残渣态、可氧化态和弱酸提取态占比分别为57.0%、16.1%、25.1%;Cu的残渣态、可氧化态和弱酸提取态占比分别为49.2%、26.1%、21.8%;Co的残渣态、可氧化态和弱酸提取态占比分别为45.6%、19.8%、29.6%;Zn的残渣态、可氧化态和弱酸提取态占比分别为45.5%、18.9%、31.7%;Cd的残渣态、可氧化态和弱酸提取态占比分别为36.8%、32.6%、20.9%。As和Pb的主要赋存形态为残渣态、可氧化态和可还原态。其中,As的残渣态、可氧化态和可还原态占比分别为47.1%、29.3%、25.1%;Pb的残渣态、可氧化态和可还原态占比分别为36.4%、26.7%、29.8%。

以弱酸提取态存在的重金属元素稳定性较差,在中性以及酸性条件下容易发生溶解迁移。因此,可根据重金属元素弱酸提取态占比判断各元素的迁移能力大小。基于分析结果,Cr、Cd、Pb、Cu、Ni、Zn、Co、Mo、As和Hg的弱酸提取态占比分别为5.2%、20.9%、7.0%、21.8%、25.1%、31.7%、29.6%、2.8%、8.3%和2.3%,因此,各重金属元素易迁移能力从大到小依次为Zn、Co、Ni、Cu、Cd、



DQ 表示山西东曲煤矿;PM 表示河南平顶山煤矿;GY 表示贵州贵阳煤矿;TS 表示河北唐山煤矿;GW 表示内蒙古公乌素煤矿;
WL 表示内蒙古乌兰图嘎煤矿

图 1 煤中重金属元素的赋存形态

Fig.1 Existing Forms of Heavy Metal Elements in Coal

As、Pb、Cr、Mo、Hg。但需要说明的是，外界环境变化引起的氧化或还原作用可以使重金属元素的赋存形态相互转化，从而影响元素的化学行为。除残渣态外，其余 3 种重金属元素赋存形态（弱酸提取态、可还原态和可氧化态）可被定义为次生相形态，在环境因素变化条件下具有潜在可迁移能力。Cr、Cd、Pb、Cu、Ni、Zn、Co、Mo、As 和 Hg 的次生相形态占比分别为 19.9%、63.2%、63.6%、50.8%、43.0%、54.5%、54.4%、43.7%、52.9% 和 5.3%，各重金属元素的潜在可迁移能力从大到小依次为 Pb、Cd、Zn、Co、As、Cu、Mo、Ni、Cr、Hg。

2.2 重金属元素的溶出浓度

基于来自全国 20 个矿区的煤样浸出实验结果，量化了煤中重金属元素的平均溶出浓度（表 1）。在所有被分析元素中，Zn 和 Cu 的平均溶出浓度最高，分别为 25.73 和 25.21 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；Ni、Cr、Co 和 Mo 的平均溶出浓度处于中等水平，为 4~20 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ；As、Cd、Pb、Hg 的平均溶出浓度相对较低，位于 1.0 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。具体而言，各重金属元素的平均溶出浓度从大到小依次为 Zn（25.73 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、Cu

（25.21 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、Ni（18.12 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、Cr（13.22 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、Co（8.10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、Mo（4.31 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、As（0.77 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、Cd（0.60 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）、Pb（0.50 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）和 Hg（<0.10 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

我国水资源空间分布与煤炭矿产资源空间布局不相匹配，表现为北少南多、西少东多的空间分布特征。年降水量由东南地区向西北地区递减，年潜在蒸发量则呈现出相反的趋势。煤矿矿井水作为能源开采过程中的伴生资源，可作为优化缺水地区水资源供应结构的重要途径。其中，水体中重金属元素浓度是矿井水回用可行性、水处理成本以及回用途径的重要参考指标。从表 1 可以看出，除 Hg 外，其他重金属元素溶出浓度的变异系数均大于 90%，数据波动性较大，说明不同矿区煤中重金属元素的溶出特征具有明显差异。其中，来自西南地区煤中的重金属元素溶出程度较高，Cr、Zn、Cu、Co、Ni、Cd、Pb 平均溶出浓度分别是总体样本平均水平的 2.1、4.9、5.0、4.6、4.4、1.6 和 2.2 倍。对于西北地区的煤，多数重金属元素的溶出浓度较低，Cr、Zn、Mo、

表 1 煤中重金属元素溶出浓度统计结果

Table 1 Statistical Results of the Dissolution Concentration of Heavy Metal Elements in Coal

参数	As	Cr	Zn	Mo	Cu	Co	Ni	Cd	Hg	Pb
最小浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	<0.10	0.00
最大浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.56	113.00	347.00	12.90	499.00	105.00	262.00	3.56	<0.10	1.92
标准偏差	0.92	29.06	83.02	4.08	111.52	24.52	58.44	0.97		0.58
变异系数/%	120.2	219.9	322.7	94.6	442.4	302.8	322.4	163.3		115.6
全部样品平均浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.77	13.22	25.73	4.31	25.21	8.10	18.12	0.60	<0.10	0.50
西南地区样品平均浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.65	28.25	125.28	2.13	125.02	37.25	79.87	0.94	<0.10	1.08
西北地区样品平均浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	3.29	3.90	0.83	1.60	1.06	0.46	0.10	1.80	<0.10	1.13
华北地区样品平均浓度/($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	0.50	14.36	1.18	6.82	0.19	1.19	4.27	0.28	<0.10	0.29

注:全部样品有 20 件,其中西南地区样品 4 件,西北地区样品 2 件,华北地区样品 10 件。

Cu、Co、Ni 平均溶出浓度仅为总体样本平均水平的 0.30、0.03、0.37、0.04、0.06 和 0.01。对于华北地区的煤,除 As 和 Mo 外,其他重金属元素的平均溶出浓度也都低于总体样本平均水平。总体来看,西北和华北地区煤中重金属元素平均溶出浓度较低,当地煤矿矿井水的可利用性较强,而西南地区煤中重金属元素平均溶出浓度较高,当地煤矿矿井水中重金属元素的富集风险较高。

2.3 pH 和 Eh 值对重金属元素溶出的影响

表 2 展示了 pH、Eh 值与重金属元素溶出浓度的 Pearson 相关系数。其中,pH 值和大多数重金属元素的溶出浓度成显著负相关关系,如 pH 值与 As 溶出浓度的相关系数为-0.54($p<0.01$),与 Cr 溶出浓度的相关系数为-0.44($p<0.05$),与 Zn 溶出浓度的相关系数为-0.86($p<0.01$),与 Cu 溶出浓度的相关系数为-0.59($p<0.01$),与 Co 溶出浓度的相关系数为-0.70($p<0.01$),与 Ni 溶出浓度的相关系数为-0.76($p<0.01$),与 Pb 溶出浓度的相关系数为-0.45($p<0.05$)。Hg 溶出浓度低于检出限,因此未作相关性分析。pH 值与重金属元素溶出浓度的强相关性表明,低 pH 值水体对煤中重金属元素的溶出有促进作用。Eh 值和重金属元素溶出浓度总体上表现为正相关关系,如 Eh 值与 Zn 溶出浓度的相关系数为 0.68($p<0.01$),与 Cu 溶出浓度的相关系数为 0.61($p<0.01$),与 Co 溶出浓度的相关系数为 0.62($p<0.01$),与 Ni 溶出浓度的相关系数为 0.65($p<0.01$),成显著正相关关系。这表明煤中重金属元素溶出浓度随着 Eh 值的升高而增大的变化趋势。Eh、pH 值与重金属元素溶出浓度的高相关性表明,水-煤相互作用下 Eh、pH 值是影响重金属元素溶出释放的重要控制因素。

2.4 重金属元素的溶出机制

水-煤相互作用过程是一个复杂的反应系统,煤

中重金属元素溶出量受多重因素的综合影响。因此,有必要对影响煤中重金属元素溶出的相关因素进行梳理,以提高对水-煤相互作用下重金属元素溶出和迁移过程的系统认识。

2.4.1 内在因素

(1)元素赋存含量。煤中重金属元素含量是影响自身元素迁移量的物理化学因素之一,也是产生扩散作用的基础因素。煤中重金属元素含量越高,重金属元素溶出潜力就越大,环境危害性就越强。但需要说明的是,这种基于煤中重金属元素赋存含量的溶出潜力判断具有粗略性和概括性,并不意味着元素赋存含量高,溶出浓度就一定越大。因为煤中重金属元素迁移率不仅取决于其在煤中的总含量,还取决于其化学形式等诸多因素。

(2)元素赋存状态和存在形式。元素赋存状态和存在形式影响着其活化转移的能力,显然可溶元素组分的活泼性要强于不可溶元素组分,呈吸附离子态的元素组分迁移能力要强于参与矿物晶格的元素组分。煤中重金属元素化学形式不是固定不变的,在一定条件下部分组分可以发生转变。参考土壤中重金属元素形态分类,煤中重金属元素形态可以分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机物结合态、硫化物结合态及残渣态。以可交换态和碳酸盐结合态存在的重金属元素在中性及酸性条件下容易发生溶解迁移而进入水相。铁锰氧化物结合态和有机物结合态被认为是潜在的生物可利用态,因为当土壤中的环境条件发生变化时,这些组分也可能被转移为可交换态和碳酸盐结合态^[15-17]。因此,煤中重金属元素赋存状态和化学形式也是影响其溶出迁移的重要内在因素。

(3)煤炭产酸性能。pH 值是影响煤中重金属元素溶出的主导因素之一。pH 值对水体中离子浓度的影响主要体现在对溶液中元素存在形式的控制

表 2 Eh 值、pH 值、重金属元素溶出浓度相互之间的相关性

Table 2 Correlations Between Eh, pH, and Dissolution Concentrations of Heavy Metal Elements

参数	pH 值	Eh 值	c(As)	c(Cr)	c(Zn)	c(Mo)	c(Cu)	c(Co)	c(Ni)	c(Cd)	c(Pb)
pH 值	1.00	−0.75**	−0.54**	−0.44*	−0.86**	0.26	−0.59**	−0.70**	−0.76**	−0.26	−0.45*
Eh 值		1.00	0.35	0.26	0.68**	−0.23	0.61**	0.62**	0.65**	0.39	0.32
c(As)			1.00	−0.05	0.31	−0.13	−0.04	0.02	0.03	−0.07	0.04
c(Cr)				1.00	0.59**	0.10	0.81**	0.43*	0.71**	0.36	−0.07
c(Zn)					1.00	−0.12	0.80**	0.74**	0.89**	0.45*	0.37
c(Mo)						1.00	0.04	−0.13	−0.07	0.65**	−0.12
c(Cu)							1.00	0.60**	0.86**	0.60**	0.04
c(Co)								1.00	0.91**	0.42*	0.78**
c(Ni)									1.00	0.54**	0.51*
c(Cd)										1.00	0.15
c(Pb)											1.00

注:c(·)为元素溶出浓度; * 表示在 0.01 水平下显著相关; * 表示在 0.05 水平下显著相关。

上,如影响化合物的水解、控制金属氢氧化物的析出、影响元素的溶解度等。例如,当溶液 pH 值升高时,具有碱性及弱碱性的元素化合物(如CaCO₃、Fe₂O₃),溶解度降低;相反地,对于酸性的元素化合物(如SiO₂)来说,其溶解度随 pH 值的升高而增大;而两性元素(如Al₂O₃)在强酸/强碱条件下都可以溶解。也就是说,碱性元素在酸性介质中易迁移,在碱性介质中易沉淀,酸性元素则相反。对于金属离子来说,水体 pH 值可以控制金属氢氧化物的沉淀。对于Ni²⁺、Co²⁺、Zn²⁺、Cd²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺等来说,其在碱性溶液中容易形成氢氧化物沉淀^[18-19]。此外,腐殖酸可以通过络合、吸附、离子交换等反应影响金属离子的形态和迁移转化^[20-21]。煤中含有一定量的腐殖酸,因此,重金属元素溶出后,煤中的腐殖酸可能会对水体中的重金属元素再吸收,从而影响水体中重金属元素浓度,但有研究指出腐殖酸对重金属元素吸收能力同样受到 pH 值的影响^[21-22]。煤中的黄铁矿在氧化作用下酸化,是造成水体酸化的最主要原因。当煤中黄铁矿含量较低时,酸化产生的H⁺很容易被缓冲矿物(如碳酸盐、铝硅酸盐、Al/Fe氢氧化物)消耗,并且输出Ca²⁺、Mg²⁺和HCO₃⁻,以平衡SO₄²⁻输出,产生碱性矿物排水^[23-24]。因此,煤中黄铁矿含量可以反映煤炭的产酸性能,是水-煤相互作用过程中导致溶液酸碱度变化的内在驱动因素。

(4)水体 Eh 值。Eh 值作为衡量元素氧化-还原能力的标准,决定了元素离子价态的迁移能力。如果将煤中重金属元素赋存形态分为弱酸提取态、可还原态、可氧化态和残渣态,则 Eh 值对可还原态和可氧化态组分的形态转变具有重要影响。元素在氧

化-还原反应中伴随有电子的得失,导致离子的化学性质发生改变,化合物的溶解度也发生相应的改变,从而影响元素的迁移形式。类似地,有关 Eh 值对土壤中重金属元素结合形式和溶解度具有重要影响的结论已被多次报道^[25-27]。

2.4.2 外在因素

(1)水-煤相互作用时间。水-煤相互作用过程中重金属元素溶解-沉淀、吸附-解析等演变过程是一个复杂的动态系统。对于不同矿区的煤样,重金属元素溶出浓度随时间的变化具有不同的演化特性和波动规律。从水-煤相互作用下所形成的溶液 pH 值来看,水-煤相互作用既能使水体酸化,也可以使水体碱化^[10,28]。水-煤连续浸溶过程中,重金属元素溶出浓度并不一定随着作用时间的延长而增多^[28-29],这正是由水-煤相互作用系统的复杂性所决定的。时间因素体现了多重因素共同影响下的水-煤相互作用系统的演变。

(2)氧暴露条件。本研究的实验结果显示,水-煤相互作用过程中水体溶解氧含量与重金属元素溶出浓度的相关系数均较低,没有明显的关联性。但通过相关文献调研可知,氧暴露程度对煤中重金属元素的溶出具有重要影响。例如,Huang 等对煤矸石样品进行研究时指出,风化煤矸石比新鲜煤矸石释放的重金属元素数量和含量更高^[30-32]。此外,煤炭产酸过程需要氧气的参与才能使得黄铁矿酸化。因此,氧暴露水平更可能是诱发煤中重金属元素溶出更多的间接因素,而非直接因素。氧气的参与更多的是直接引发 Eh 和 pH 指标的发展,从而间接影响重金属元素溶出浓度。

2.4.3 其他因素

水-煤相互作用过程中,煤中重金属元素溶出浓

度除了受到元素赋存含量、元素赋存状态和存在形式、煤炭产酸性能、水体 Eh 值、氧暴露条件、水-煤相互作用时间等因素的影响外,还受到其他因素的影响,如温度^[6]、地下水水质类型^[5]等。

3 结 语

(1)煤中的重金属元素 Hg 和 Cr 主要以残渣态存在,溶解迁移能力较低;Mo 主要以残渣态和可氧化态存在;Ni、Cu、Co、Zn 和 Cd 主要以残渣态、可氧化态和弱酸提取态存在;As 和 Pb 主要以残渣态、可氧化态和可还原态存在。基于弱酸提取态占比进行判断,各重金属元素的易迁移能力从大到小依次为 Zn、Co、Ni、Cu、Cd、As、Pb、Cr、Mo 和 Hg。

(2)煤中重金属元素平均溶出浓度从大到小依次为 Zn、Cu、Ni、Cr、Co、Mo、As、Cd、Pb 和 Hg,对应溶出浓度分别为 25.73、25.21、18.12、13.22、8.10、4.31、0.77、0.60、0.50 和 $<0.10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中,西北和华北地区煤中重金属元素溶出浓度较低,而西南地区煤中重金属元素溶出浓度较高。

(3)影响煤中重金属元素溶出的内在因素包括元素赋存含量、元素赋存状态和存在形式、煤炭产酸性能、水体 Eh 值等;外在因素包括氧暴露条件、水-煤相互作用时间等。正是在内在和外在因素的共同影响下,才导致了元素溶出过程的复杂性和多样性,同时也造成了不同地区煤中重金属元素溶出特征具有较大差异。

杨 柳:值此《地球科学与环境学报》更名二十周年之际,谨表祝贺!贵刊特色鲜明,内容丰富,在地球科学与环境领域具有较强影响力,获得了众多学者的关注和肯定。希望贵刊百尺竿头,更进一步,为传播地球科学与环境领域优秀研究成果、促进地球科学与环境领域科学技术发展做出新的贡献!

参考文献:

References:

[1] ZHU Z F, DOU J. Current Status of Reclaimed Water in China: An Overview[J]. Journal of Water Reuse and Desalination, 2018, 8(3): 293-307.

[2] 顾大钊, 李 庭, 李井峰, 等. 我国煤矿矿井水处理技术现状与展望[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(1): 11-18.

GU Da-zhao, LI Ting, LI Jing-feng, et al. Current Status and Prospects of Coal Mine Water Treatment Technology in China[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 11-18.

[3] CAO Q Y, YANG L, QIAN Y H, et al. Spatial Distribution

Characteristics of Coal Mine Drainage Water Quality in China[J]. Mine Water and the Environment, 2022, 41: 1096-1105.

- [4] YANG D L, LI J M, HUANG Y L, et al. Research on Migration Law of Mn in Mudstone Floor in the Goaf Under Coupling Conditions of Seepage and Stress[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2019, 29(1): 939-950.
- [5] LIN M L, PENG W H, GUI H R. Hydrochemical Characteristics and Quality Assessment of Deep Groundwater from the Coal-bearing Aquifer of the Linhuan Coal-mining District, Northern Anhui Province, China[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2016, 188(4): 202.
- [6] FU S, LU J M. Temperature-driven Variation in the Removal of Heavy Metals from Contaminated Tailings Leaching in Northern Norway[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2019, 191(2): 123.
- [7] ZHANG S Z, LIU G J, YUAN Z J. Environmental Geochemistry of Heavy Metals in the Groundwater of Coal Mining Areas: A Case Study in Dingji Coal Mine, Huainan Coalfield, China[J]. Environmental Forensics, 2019, 20(3): 265-274.
- [8] 宋明义, 胡艳华, 黄春雷, 等. 不同酸度淋溶条件下石煤中 Cd、Pb 释放速率[J]. 地球化学, 2011, 40(6): 588-595.
- SONG Ming-yi, HU Yan-hua, HUANG Chun-lei, et al. Study on the Release Rate of Cd, Pb from Stone Coal Under Leaching Conditions of Different pH Values[J]. Geochimica, 2011, 40(6): 588-595.
- [9] 王甜甜, 靳德武, 杨 建. 内蒙古某矿矿井水重金属污染特征及来源分析[J]. 煤田地质与勘探, 2021, 49(5): 45-51.
- WANG Tian-tian, JIN De-wu, YANG Jian. Heavy Metal Pollution Characteristics and Source Analysis of Water Drainage from a Mine in Inner Mongolia[J]. Coal Geology & Exploration, 2021, 49(5): 45-51.
- [10] EQUENNUDDIN S M. Leaching of Trace Elements from Indian Coal[J]. Journal of the Geological Society of India, 2015, 86(1): 102-106.
- [11] LI D W, XU G J, YANG K. Experimental Study on the Basic Characteristic of Coal from Songzao Coal Mine in Chongqing[J]. Disaster Advances, 2011, 5(S1): 13-16.
- [12] GB/T 25282—2010, 土壤和沉积物 13 个微量元素形态顺序提取程序[S].
- GB/T 25282—2010, Soil and Sediment-sequential Extraction Procedure of Speciation of 13 Trace Elements

- [S].
- [13] 段文松,汪 玥,黄观超,等. 皖江典型城市黑臭河道表层沉积物重金属的季节分布特征及其源解析[J]. 长江流域资源与环境,2022,31(6):1334-1343.
DUAN Wen-song, WANG Yue, HUANG Guan-chao, et al. Seasonal Distribution and Source Apportionment of Heavy Metals in Surface Sediments of Black and Odorous Rivers in Typical Cities of Wanjiang River [J]. Resources and Environment in the Yangtze Basin, 2022, 31(6): 1334-1343.
- [14] 符运拓,杨 红,王春峰. 长江口邻近海域表层沉积物重金属赋存形态及生态危害评估[J]. 海洋环境科学, 2022, 41(4): 534-542.
FU Yun-tuo, YANG Hong, WANG Chun-feng. The Occurrence Forms and Ecological Hazard Evaluation of Heavy Metals in the Surface Sediments near the Yangtze Estuary[J]. Marine Environmental Science, 2022, 41(4): 534-542.
- [15] OKBAH M A, NASR S M, KASEM S M. Heavy Metals Availability (Fe, Mn, Zn, Cu and Cr) in Aden Gulf Sediments Under Aerobic and Anaerobic Conditions[J]. Chemistry and Ecology, 2008, 24(2): 109-117.
- [16] SUN R G, GAO Y, YANG Y. Leaching of Heavy Metals from Lead-zinc Mine Tailings and the Subsequent Migration and Transformation Characteristics in Paddy Soil[J]. Chemosphere, 2022, 291: 132792.
- [17] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSEON M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.
- [18] 史维浚,孙占学. 应用水文地球化学[M]. 北京:原子能出版社,2005.
SHI Wei-jun, SUN Zhan-xue. Applied Hydrogeochemistry[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2005.
- [19] 李学礼,孙占学,刘金辉. 水文地球化学[M]. 北京:原子能出版社,2010.
LI Xue-li, SUN Zhan-xue, LIU Jin-hui. Hydrogeochemistry[M]. Beijing: Atomic Energy Press, 2010.
- [20] URÍK M, GARDOSOVÁ K, BUJDOŠ M, et al. Sorption of Humic Acids onto Fungal Surfaces and Its Effect on Heavy Metal Mobility[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2014, 225(2): 1839.
- [21] LINKEVICH E V, YUDINA N V, SAVEL'EVA A V. Formation of Humic Colloids in Aqueous Solutions at Different pH Values[J]. Russian Journal of Physical Chemistry A, 2020, 94(4): 742-747.
- [22] LAI C H, CHEN C Y, WEI B L, et al. Cadmium Adsorption on Goethite-coated Sand in the Presence of Humic Acid[J]. Water Research, 2002, 36(20): 4943-4950.
- [23] ROSS M R V, NIPPGEN F, HASSETT B A, et al. Pyrite Oxidation Drives Exceptionally High Weathering Rates and Geologic CO₂ Release in Mountaintop-mined Landscapes[J]. Global Biogeochemical Cycles, 2018, 32(8): 1182-1194.
- [24] MATTHIES R. Application of Heavy Stable Isotopes in Mine Water Research[J]. Reviews in Environmental Science and Bio/Technology, 2015, 14(1): 5-8.
- [25] ANTIC-MLADENOVIC S, FROHNE T, KRESOVIC M, et al. Biogeochemistry of Ni and Pb in a Periodically Flooded Arable Soil: Fractionation and Redox-induced (Im) Mobilization[J]. Journal of Environmental Management, 2017, 186: 141-150.
- [26] HINDERSMANN I, MANSFELDT T. Trace Element Solubility in a Multimetal-contaminated Soil as Affected by Redox Conditions[J]. Water, Air & Soil Pollution, 2014, 225(10): 2158.
- [27] SHAHEEN S M, RINKLEBE J, FROHNE T, et al. Biogeochemical Factors Governing Cobalt, Nickel, Selenium, and Vanadium Dynamics in Periodically Flooded Egyptian North Nile Delta Rice Soils[J]. Soil Science Society of America Journal, 2014, 78(3): 1065-1078.
- [28] CAO Q Y, YANG L, QIAN Y H, et al. Dissolution of Harmful Trace Elements from Coal and the Environmental Risk to Mine Water Utilization[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2022, DOI: 10.1007/s11356-022-22530-x.
- [29] LIU J L, HE H B, CHEN Y M, et al. Leaching Behavior of Heavy Metals in Coal Gasification Residuals [J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2017, 26(5): 2067-2073.
- [30] HUANG Y L, LI J M, SONG T Q, et al. Microstructure of Coal Gangue and Precipitation of Heavy Metal Elements[J]. Journal of Spectroscopy, 2017, 2017: 3128549.
- [31] HUA C Y, ZHOU G Z, 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.
- [32] SUN Y Q, XIAO K, WANG X D, et al. Evaluating the Distribution and Potential Ecological Risks of Heavy Metal in Coal Gangue[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(15): 18604-18615.