

文章编号: 0254-5357(2015)06-0629-07

DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.05.005

电感耦合等离子体发射光谱-逐级化学提取法研究低硫煤矸石中微量元素的赋存状态及其环境效应

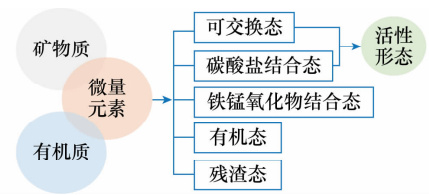
丁帅帅, 郑刘根*, 程 桦

(安徽大学资源与环境工程学院, 矿山环境修复与湿地生态安全协同创新中心, 安徽 合肥 230601)

摘要: 煤矸石是我国堆存量最大的工业固体废物, 本文应用电感耦合等离子体发射光谱法、逐级化学提取法和相关性分析研究了淮北临涣矿区低硫煤矸石中 10 种微量元素的含量及赋存状态, 并运用风险评价指数法评价其环境效应。结果表明, 低硫煤矸石中 Ba、Co、Cr、Mn、Ni、Pb、V 含量均高于淮北煤和中国煤均值, Mn、V 的富集系数大于 1, 有一定迁移风险。微量元素主要以残渣态和铁锰氧化物结合态存在, 两者质量分数之和为 68.87%~92.93%, 其中 Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 赋存于硫化物矿物中, V 赋存于黏土矿物中, Mn 赋存于碳酸盐矿物和硫化物矿物中。10 种微量元素对环境的危害性大小为: Mn>Zn>Ni>Pb>Cd>Cu>Ba>V>Cr>Co, 表明低硫煤矸石堆存过程中活性态 Mn 对生态环境造成危害的可能性最大, 由 Mn 可能引起的煤矸石山周边地区土壤及水体污染应当重视。

关键词: 低硫煤矸石; 微量元素; 电感耦合等离子体发射光谱法; 逐级化学提取法; 赋存状态; 环境效应

中图分类号: O657.31; TQ533.6 **文献标识码:** A



煤矸石是煤炭开采、洗选加工过程中排放的固体废物, 约占原煤总产量的 15% 左右, 是我国工业固体废物的主要来源之一^[1-2]。排出的煤矸石露天堆存于地表, 占用大量土地, 在自然风化和淋溶过程中部分微量元素会迁移释放进入环境, 极易造成周围土壤和水体的污染。煤矸石中微量元素的总量为评价其环境效应提供了重要的基础信息, 但其迁移性和生物可利用性不仅与总量相关, 而且在很大程度上取决于活性赋存状态所占的比例, 因此研究煤矸石中微量元素的赋存状态非常必要。国内外一些学者研究了煤矸石中微量元素的含量特征及变化范围, 遴选出多种高于环境背景值并值得关注的元素, 包括 Cd、Cu、Hg、Mn、Ni、Sn 等^[3-6], 但对其赋存状态的研究较少, 尤其是对低硫煤矸石(全硫含量低于 1%) 的研究更是鲜见报道。

由于多种微量元素具有亲疏性, 而低硫煤矸石

含硫量较低, 可能导致一些微量元素的含量和赋存状态不同于中高硫煤矸石。同时中国煤中低硫煤储量巨大, 占煤炭总储量的 58.7%, 伴随低硫煤的开采将排出大量低硫煤矸石, 堆积于矿区内, 对生态环境产生危害^[7-8]。本文以低硫煤产区淮北临涣矿区的低硫煤矸石样品为研究对象, 应用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定了 10 种微量元素(Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn)的含量, 采用逐级化学提取法结合相关性分析研究了微量元素的赋存状态, 并运用风险评价指数法(RAC)评价了其环境效应, 以期为指导低硫煤矸石的堆放管理及其综合利用提供科学依据。

1 样品采集与分析方法

1.1 样品采集与预处理

淮北矿区位于安徽省北部, 是中国华东地区重

收稿日期: 2015-07-09; 修回日期: 2015-10-30; 接受日期: 2015-11-10

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41373108); 安徽省国土资源科技项目(2013-K-07); 淮北矿业(集团)科技攻关项目(2014-HBKJ-01); 煤矿生态环境保护国家工程实验室科技攻关项目(HNKY-JT-JS2013-41)

作者简介: 丁帅帅, 硕士研究生, 环境科学专业。E-mail: ssding1992@163.com。

通讯作者: 郑刘根, 博士, 副教授, 主要从事矿区污染物环境地球化学研究。E-mail: lgzheng@ustc.edu.cn。

要的煤炭工业基地,矿区内的低硫煤储量丰富,低硫煤矸石堆存量大、占地面积广。本研究选取淮北临涣矿区内一座大型煤矸石山,共采集 7 组煤矸石样品,包括:①采用蛇形采样法沿煤矸石山从顶部到底部采集 5 组样品,其中 1 组为煤矸石山底部表层弱风化样品,其余 4 组样品采样深度为煤矸石表层以下 20 cm;②在堆放年限为 5 年以上的煤矸石堆表层采集风化煤矸石样品 1 组;③另采集巷道掘进过程中的新鲜煤矸石样品 1 组。

每组样品由 5 个子样混合而成,质量约 1 kg,采集后使用塑封袋密封保存。采集的样品在室内自然风干,破碎后按四分法取 10 g 样品,经玛瑙研钵研磨后过 100 目尼龙筛,保存于棕色试剂瓶中,备用。

1.2 样品分析项目和测定方法

煤矸石样品分析项目包括全硫、灰分、Al、Ca、Fe 和 10 种微量元素 (Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、V、Zn)。其中,样品中全硫的测定采用 WS-S101 型自动测硫仪(长沙瑞翔科技有限公司),全硫测定结果为 0.13%~0.46%,在低硫煤矸石含量范围内。灰分的测定依据国家标准 GB/T 212—2008。微量元素赋存状态的研究采用 Tessier 逐级化学提取法^[9],依据不同提取步骤,将其赋存状态分为可交换态、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态。运用 XSP Intrepid II 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 Thermo 公司)测定常量元素 Al、Ca、Fe 以及微量元素的总量和不同赋存状态下的含量。

各分析项目测试过程中,由空白样、平行样和标准样品(土壤成分分析标准物质 GBW07403 和国际标准煤样物质 SRM1632b)进行质量控制,微量元素不同形态含量通过标准样品的回收率和微量元素的

提取率(即 5 种提取形态下的提取总量与实测总量的比值)两方面进行质量控制,标准样品回收率反映其准确度,微量元素提取率反映其精密度。结果显示,平行样中微量元素的相对标准偏差(RSD)均小于 10%,标准样品测定值均达到标准规定的准确度,微量元素的提取率均在 80%~120% 之间,表明了测试结果准确、可靠。

2 低硫煤矸石中微量元素含量和赋存状态特征

2.1 微量元素含量特征

为研究低硫煤矸石中微量元素的富集程度,将所采集样品中的微量元素含量与淮北煤、中国煤、黑色页岩和克拉克值进行平行对比,样品中微量元素含量特征列于表 1。

表 1 中的数据表明,富集系数(EF)最高的两种元素为 Mn 和 V,其 EF 值分别为 1.95、1.33,表明 Mn 和 V 相比于地壳背景值在低硫煤矸石中均有较大程度的富集。与淮北煤中微量元素的平均含量相比,Ba、Co、Cr、Mn、Ni、Pb 和 V 在低硫煤矸石中相对富集,其中 Mn 的富集程度最高,是淮北煤平均值的 9.7 倍,Ba 的含量也较高,是淮北煤均值的 2.2 倍;而 Cd、Cu 和 Zn 在低硫煤矸石中则相对亏损,远低于淮北煤平均值。对比中国煤中微量元素的平均含量,低硫煤矸石样品中除 Cd 和 Cu 外,其他元素均呈现相对富集的现象。崔龙鹏等^[3]对采集自淮南煤田的 44 个煤矸石样品中微量元素丰度进行了研究,发现淮南煤田煤矸石中的 Mn 相对于当地煤的富集程度较大,Cr、Ni 和 Pb 也存在一定程度的富集,可见 Mn 在煤矸石中的富集现象值得关注。

表 1 煤矸石中微量元素的含量与文献数据的对比

Table 1 The concentration of trace elements in coal gangue sample and comparison of analytical results with relative references							
微量元素	本研究的低硫煤矸石样品		淮北煤均值 ^a (mg/kg)	中国煤均值 ^b (mg/kg)	黑色页岩 ^c (mg/kg)	克拉克值 ^d (mg/kg)	富集系数 (EF)
	含量范围(mg/kg)	平均值(mg/kg)					
Ba	330.97~439.43	404.54	184.0	243.37	270~800	425.0	0.95
Cd	0.09~0.19	0.14	—	0.24	2~12	0.2	0.69
Co	11.20~32.01	17.34	9.2	7.05	10~30	25.0	0.69
Cr	39.13~53.39	46.60	34.2	15.35	50~160	100.0	0.47
Cu	4.78~13.57	9.34	48.2	18.35	35~150	55.0	0.17
Mn	103.29~373.02	194.64	20.0	125.00	200~800	100.0	1.95
Ni	10.75~35.08	18.18	16.4	13.71	40~140	75.0	0.24
Pb	22.65~38.17	29.61	18.0	15.55	10~40	—	—
V	108.47~216.20	180.10	108.0	35.05	100~400	135.0	1.33
Zn	26.18~87.63	51.28	304.0	42.18	60~300	70.0	0.73

注: a 引自 Zheng 等^[10]、杨萍玥等^[11], b 引自任德贻等^[12], c 引自 Ketris 等^[13], d 引自 Taylor^[14]; EF 为富集系数,即煤矸石中微量元素平均含量与克拉克值之比;“—”表示暂无数据。

2.2 微量元素赋存状态特征

微量元素的迁移性和生物可利用性与其赋存状态密切相关,逐级化学提取法可快速、有效地为煤矸石中微量元素赋存状态的研究提供定量依据^[15-18]。相关性分析是间接判定微量元素赋存状态的一种常用方法,它依据微量元素含量与其他成分间的相关系数对微量元素的赋存状态进行判别^[19-20]。微量元素的含量与灰分、Al、Ca、Fe 和 S 含量的相关性分析可以分别表征微量元素与无机矿物质、铝硅酸盐矿物、碳酸盐矿物和硫化物矿物之间的关系,进而判定微量元素在煤矸石中的载体矿物^[21-23]。

逐级化学提取法所得 5 种相态是微量元素在煤矸石中的化学赋存形态,其每一种赋存形态都需以矿物质这种实体作为载体存在,一种赋存形态可能以多种矿物作为载体,同时一类矿物也可能对应多种赋存形态,例如硫化物矿物对应的赋存状态可为残渣态和铁锰氧化物结合态^[19,22]。图 1 为本研究的低硫煤矸石样品中微量元素的逐级化学提取实验结果,表 2 列举了微量元素与灰分、Al、Ca、Fe 和 S 之间的皮尔逊(Pearson)相关系数($p < 0.05$)。

Ba 主要以残渣态和铁锰氧化物结合态存在,两者质量分数之和为 80.90%,表明其主要以无机结合态赋存于低硫煤矸石中。Ba 与灰分的相关系数 $r = 0.521$,也表明 Ba 主要以无机结合态存在。

Cd 的残渣态、铁锰氧化物结合态的质量分数分别为 58.24%、26.81%,与 S($r = 0.722$)和 Zn($r = 0.722$)有较高的相关系数,表明 Cd 以黄铁矿、闪锌矿等硫化物矿物为载体赋存于低硫煤矸石中。Finkelman 等^[24]、王文峰等^[25]认为煤中微量元素 Cd 通常与黄铁矿和闪锌矿中的铁离子、锌离子发生类质同象置换赋存于矿物中。

表 2 煤矸石中微量元素与灰分、Al、Ca、Fe 和 S 之间的 Pearson 相关系数($p < 0.05$)

Table 2 The Pearson's correlation coefficients ($p < 0.05$) of trace elements with Al, Ca, Fe, S and ash yield in coal gangue sample

相关系数	$r > 0.7$	$0.7 > r > 0.5$	$0.5 > r > 0.35$
与灰分	-	Ba(0.521) V(0.594)	-
与 Al	V(0.967)	-	-
与 Ca	-	-	Mn(0.369)
与 Fe	Cu(0.627), V(0.816)	Pb(0.541)	Cr(0.481)
与 S	Cd(0.722), Co(0.703) Cu(0.864), Ni(0.752)	Cr(0.630) Zn(0.523)	Mn(0.397)
元素之间	Co - Ni = 0.997, Co - Zn = 0.876 Ni - Zn = 0.863, Co - Mn = 0.803 Mn - Ni = 0.794, Cd - Zn = 0.722		

注：“-”表示没有在此相关性范围内的元素。

Co 的残渣态、铁锰氧化物结合态的质量分数之和为 91.98%,与 S 的相关系数 $r = 0.703$,表明 Co 在低硫煤矸石中赋存于硫化物矿物中。Zhou 等^[26]研究了淮南煤矸石中微量元素的赋存状态和环境效应,也发现 Co 与无机矿物联系紧密并赋存于硫化物矿物中。

Cr 的残渣态含量较高(质量分数为 89.84%),同时与 Fe($r = 0.481$)和 S($r = 0.630$)的相关系数较高,表明 Cr 赋存于硫化物矿物中。任德贻等^[27]对辽宁沈北煤田的煤样中伴生元素的分布特征进行了研究,发现 Cr 除了与黏土矿物和有机质相关外,更主要与硫化物矿物有关。

Cu 的残渣态的质量分数为 39.62%,其次为铁锰氧化物结合态、有机结合态(质量分数分别为 29.33%、20.87%)。Cu 是一种强亲硫元素,与 Fe($r = 0.627$)和 S($r = 0.864$)的相关性较高,表明其在低硫煤矸石中赋存于黄铁矿等硫化物矿物中。Ribeiro 等^[20]研究了葡萄牙西北部 Douro 煤田煤矸石的岩相学和地球化学特征,也发现 Cu 主要与硫化物矿物结合,可能存在于黄铁矿和黄铜矿中。

Mn 的残渣态含量最高,其次为碳酸盐结合态(质量分数为 24.01%),与 Ca、S 的相关系数分别为 $r = 0.369$ 、 $r = 0.397$,表明 Mn 赋存于碳酸盐矿物、硫化物矿物中。Zhou 等^[18]研究了淮南煤田煤矸石中微量元素赋存状态和迁移特征,也发现煤矸石中 Mn 的赋存状态主要是硅酸盐结合态和碳酸盐结合态,

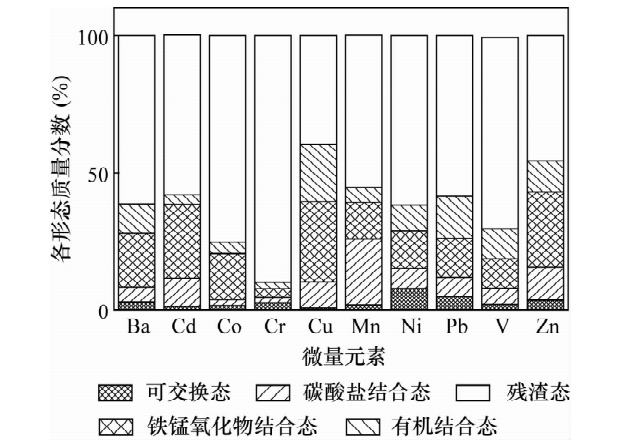


图 1 微量元素的逐级化学提取实验结果
Fig. 1 The sequential extraction results of trace elements in coal gangue sample

此外还有一定量硫化物结合态的 Mn 存在。

Ni 的残渣态、铁锰氧化物结合态的质量分数之和为 75.41%,与 S 的相关系数 $r=0.752$,表明 Ni 赋存于硫化物矿物中。

Pb 的残渣态的质量分数为 58.56%,其次为有机结合态、铁锰氧化物结合态(质量分数分别为 15.33%、14.14%)。Pb 与 Fe($r=0.541$)有一定相关性,表明低硫煤矸石中的 Pb 不仅赋存于硫化物矿物中,而且还与有机质相关。方铅矿(PbS)是其最常见的赋存矿物^[25]。

V 的残渣态含量较高(质量分数为 69.57%),与 Al($r=0.967$)、Fe($r=0.816$)、灰分($r=0.594$)有较好的相关性,表明 V 主要以无机结合态存在,赋存于铝硅酸盐等黏土矿物中。Ribeiro 等^[20]和 Zhou 等^[26]分别对葡萄牙西北部 Douro 煤田煤矸石和淮南煤田煤矸石中微量元素的赋存状态进行研究,也发现煤矸石中 V 主要赋存于黏土矿物等无机矿物中。

Zn 的残渣态、铁锰氧化物结合态质量分数分别为 45.74%、27.37%,与 S($r=0.523$)有较高的相关系数,与 Co($r=0.876$)和 Ni($r=0.863$)这两种赋存于硫化物矿物中的元素也有很高的相关性,表明 Zn 赋存于硫化物矿物中,有强烈的亲硫性。

综合分析以上 10 种微量元素的赋存状态可知,微量元素具有相似的赋存形态,5 种相态中均以残渣态含量最高,表明微量元素有很大一部分比例是以较稳定的形态存在。低硫煤矸石中的微量元素大部分赋存于硫化物矿物中,仅有个别元素(如 Mn、V)分别赋存于碳酸盐矿物、黏土矿物中。由此可见,多种微量元素具有亲硫性,而低硫煤矸石的含硫量较低,影响了一些微量元素的赋存状态。

3 低硫煤矸石中微量元素的环境效应

采用国际沉积物质量指南(SQGs)计算的微量元素对生物造成毒性效应的效应浓度低值(ERL)和效应浓度中值(ERM)对煤矸石中微量元素 Cd、Cr、Cu、Ni、Pb 和 Zn 进行评价。ERL 是微量元素对沉积物中寄居的生物群极少产生有害效应的浓度值,ERM 则是有可能产生有害效应的浓度值^[28]。效应范围内的样品数所占的比例可反映微量元素对生物毒性作用的发生率,它被 ERL 和 ERM 分为三个区间:样品中微量元素的含量小于 ERL、大于 ERL 且小于 ERM、大于 ERM。

煤矸石中微量元素在各效应范围的样品数所占比例列于表 3,所有样品中 Cd、Cr、Cu、Pb 和 Zn 含量都低于 ERL,说明这 5 种元素基本不会出现生物毒性效应。14% 的样品中 Ni 的含量超过了 ERL 值,但低于 ERM 值,产生生物毒性效应可能性极小。100% 的样品中微量元素的含量均低于 ERM 值,表明总体上煤矸石中微量元素对生物造成毒性效应的可能性较小。

微量元素的迁移性和生物可利用性在很大程度上由其活性形态决定,不同赋存状态所产生的环境效应差异很大。风险评价指数法(RAC)是基于形态学研究产生的评价方法,通过分析环境中微量元素的活性形态判定其环境效应。对于 Tessier 五步提取法取得的微量元素赋存状态,将可交换态和碳酸盐结合态作为活性形态进行评价,活性形态占微量元素总量的比值即为 RAC 值^[29-30]。低硫煤矸石样品中微量元素的 RAC 值范围和平均值列于表 3,RAC 值对应的风险程度也列于表 3。

表 3 煤矸石中微量元素的环境效应

Table 3 The environmental effect of trace elements in coal gangue sample

微量元素	ERL ~ ERM (mg/kg)	各效应范围的样品数(%)			本项研究样品的 RAC 值		RAC 值对应的风险程度 ^a	
		<ERL	>ERL 且 <ERM	>ERM	范围	平均值	RAC 值	风险程度
Ba	—	—	—	—	7.43 ~ 10.04	8.41	<1	无
Cd	1.2 ~ 9.6	100	0	0	8.69 ~ 14.53	11.7		
Co	—	—	—	—	1.56 ~ 6.04	3.87	1 ~ 10	轻度
Cr	81 ~ 370	100	0	0	3.61 ~ 6.40	4.7		
Cu	34 ~ 270	100	0	0	8.64 ~ 12.64	10.19	10 ~ 30	中度
Mn	—	—	—	—	23.87 ~ 27.93	26.02		
Ni	20.9 ~ 51.6	86	14	0	14.43 ~ 16.13	15.27	30 ~ 50	重度
Pb	46.7 ~ 218	100	0	0	9.65 ~ 16.65	11.97		
V	—	—	—	—	5.38 ~ 10.65	8	>50	极严重
Zn	150 ~ 410	100	0	0	14.49 ~ 17.49	15.76		

注: a 引自 Jain^[29]、刘春华等^[30];ERL 为效应浓度低值,ERM 为效应浓度中值,RAC 为风险评价指数;“—”表示暂无数据。

通过分析微量元素的 RAC 值和对应的风险程度,煤矸石中 10 种微量元素对环境的危害性可排序为: $Mn > Zn > Ni > Pb > Cd > Cu > Ba > V > Cr > Co$ 。其中 Co、Cr 的 RAC 值最低,仅会引起非常轻度的生态风险;Ba、Cd、Cu、Pb 和 V 产生的生态风险介于轻度和中度之间;Mn、Ni 和 Zn 会造成中度生态风险,其中 Mn 的 RAC 值最高(23.87 ~ 27.93),表明活性形态的 Mn 对生态环境造成危害的可能性最大,由 Mn 可能造成的煤矸石山周边地区土壤及水体污染问题应当引起重视。

4 结论

通过深入地研究淮北临涣矿区低硫煤矸石中 10 种微量元素的含量、赋存状态及其环境效应,认为低硫煤矸石中 Ba、Co、Cr、Mn、Ni、Pb、V 含量均高于淮北煤和中国煤的平均水平,并且 Mn、V 含量高于克拉克值,其迁移风险值得关注;微量元素主要以残渣态和铁锰氧化物结合态存在,两者质量分数之和为 68.87% ~ 92.93%,其中 Cd、Co、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn 赋存于硫化物矿物中,V 赋存于黏土矿物中,Mn 赋存于碳酸盐矿物和硫化物矿物中;各微量元素的环境危害大小为: $Mn > Zn > Ni > Pb > Cd > Cu > Ba > V > Cr > Co$,其中 Mn 的风险评价指数值最高(23.87 ~ 27.93),低硫煤矸石在堆存过程中活性态 Mn 可能造成的污染问题应当引起重视。

本研究一方面对低硫煤矸石中微量元素进行形态分析,确定了其赋存状态;另一方面运用风险评价指数法分析了微量元素的活性形态,评价了其环境效应。研究成果是基于各种微量元素固有的地球化学特性,对研究其他矿区煤矸石中微量元素的赋存特征,指导煤矸石堆放管理、综合利用过程中环境效应评价具有借鉴意义。然而受客观条件的限制,所采集的样品数量、类型不够充足,微量元素赋存状态的研究方法均为间接方法,不能直观地反映出其赋存矿物,对研究结果有一定的影响。基于此,今后应运用直接方法(显微探针技术、谱学分析)和间接方法(化学形态分析、数理统计方法)相结合的手段从多方面深入研究微量元素赋存状态。

5 参考文献

[1] 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 X Y, Yang J, Guo H X. Study on Heavy Metals in Soil Contaminated by Coal Waste Rock Pile[J]. Journal

of China Coal Society, 2006, 31(6): 808-812.

[2] 付天岭,吴永贵,欧莉莎,等. 不同氧化还原环境对煤矸石污染物质释放的影响[J]. 环境科学学报,2012, 32(10): 2476-2482.
Fu T L, Wu Y G, Ou L S, et al. Effects of Different Redox Environments on the Release of Coal Gangue Contaminants[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(10): 2476-2482.

[3] 崔龙鹏,白建峰,黄文辉,等. 淮南煤田煤矸石中环境意义微量元素的丰度[J]. 地球化学,2004, 33(5): 535-540.
Cui L P, Bai J F, Huang W H, et al. Environmental Trace Elements in Coal Mining Wastes in Huainan Coalfield [J]. Geochimica, 2004, 33(5): 535-540.

[4] 蔡峰,刘泽功,林柏泉,等. 淮南矿区煤矸石中微量元素的研究[J]. 煤炭学报,2008, 33(8): 892-897.
Cai F, Liu Z G, Lin B Q, et al. Study on Trace Elements in Gangue in Huainan Mining Area[J]. Journal of China Coal Society, 2008, 33(8): 892-897.

[5] Li W, Chen L, Zhou T, et al. Impact of Coal Gangue on the Level of Main Trace Elements in the Shallow Groundwater of a Mine Reclamation Area[J]. Mining Science and Technology, 2011, 21(5): 715-719.

[6] Zhou C C, Liu G J, Wu S C, et al. The Environmental Characteristics of Usage of Coal Gangue in Bricking-making: A Case Study at Huainan, China [J]. Chemosphere, 2014, 95(1): 274-280.

[7] 高连芬,刘桂建,Chou C L,等. 中国煤中硫的地球化学研究[J]. 矿物岩石地球化学通报,2005, 24(1): 79-87.
Gao L F, Liu G J, Chou C L, et al. The Study of Sulfur Geochemistry in Chinese Coals [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2005, 24(1): 79-87.

[8] Zheng L G, Liu G J, Chou C. Abundance and Modes of Occurrence of Mercury in Some Low-sulfur Coals from China[J]. International Journal of Coal Geology, 2008, 73(1): 19-26.

[9] Tessier A, Campbell P G C, Bisson M. Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51(7): 844-851.

[10] Zheng L G, Liu G J, Wang L, et al. Composition and Quality of Coals in the Huaibei Coalfield, Anhui, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2008, 97(2-3): 59-68.

[11] 杨萍玥,张浩原,郑旺,等. 淮北煤中几种具有环境意义的微量元素分布[J]. 煤田地质与勘探,2004, 32(2): 1-3.
Yang P Y, Zhang H Y, Zheng W, et al. Distribution of Some Environmental Signification Trace Elements in Coals from Huaibei Coalfield [J]. Coal Geology and Exploration, 2004, 32(2): 1-3.

- [12] 任德贻,赵峰华,代世峰,等编著. 煤的微量元素地球化学[M]. 北京:科学出版社,2006:82-85.
Ren D Y, Zhao F H, Dai S F, et al. Trace Elements Geochemistry in Coal[M]. Beijing:Science Press,2006:82-85.
- [13] Ketris M P, Yudovich Y E. Estimations of Clarkes for Carbonaceous Biolithes: World Averages for Trace Element Contents in Black Shales and Coals [J]. International Journal of Coal Geology, 2009, 78 (2): 135-148.
- [14] Taylor S R. Abundance of Chemical Elements in the Continental Crust: A New Table [J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1964, 28(8): 1273-1285.
- [15] 张军营,任德贻,赵峰华,等. 煤中微量元素赋存状态研究方法[J]. 煤炭转化, 1998, 21(4): 12-17.
Zhang J Y, Ren D Y, Zhao F H, et al. Research Methods of Occurrences of Trace Elements in Coal [J]. Coal Conversion, 1998, 21(4): 12-17.
- [16] 赵峰华,任德贻,尹金双,等. 煤中 As 赋存状态的逐级化学提取研究[J]. 环境科学, 1999, 20(2): 79-81.
Zhao F H, Ren D Y, Yin J S, et al. The Study on the Occurrence of Arsenic in Coal by Sequential Chemical Extract [J]. Environmental Science, 1999, 20(2): 79-81.
- [17] 郑刘根,刘桂建,齐翠翠,等. 淮北煤田煤中汞的赋存状态[J]. 地球科学——中国地质大学学报, 2007, 32(2): 279-284.
Zheng L G, Liu G J, Qi C C, et al. Study on Modes of Occurrence of Mercury in Coals from the Huaibei Coalfield [J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2007, 32(2): 279-284.
- [18] Zhou C C, Liu G J, Wu D, 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(1): 193-199.
- [19] Dai S F, Ren D Y, Tang Y G, et al. Concentration and Distribution of Elements in Late Permian Coals from Western Guizhou Province, China [J]. International Journal of Coal Geology, 2005, 61(1): 119-137.
- [20] Ribeiro J, Ferreira D S E, Jesus A P D, et al. Petrographic and Geochemical Characterization of Coal Waste Piles from Douro Coalfield (NW Portugal) [J]. International Journal of Coal Geology, 2011, 87(3): 226-236.
- [21] Kortenski J, Sotirov A. Trace and Major Element Content and Distribution in Neogene Lignite from the Sofia Basin, Bulgaria [J]. International Journal of Coal Geology, 2002, 52(1): 63-82.
- [22] Zheng L G, Liu G J, Chou C, et al. Geochemistry of Rare Earth Elements in Permian Coals from the Huaibei Coalfield, China [J]. Journal of Asian Earth Sciences, 2007, 31(2): 167-176.
- [23] 刘曙,沈劫,周海明,等. 电感耦合等离子体质谱-原子荧光光谱法研究上海口岸进口印度尼西亚煤炭微量元素的赋存形态特征[J]. 岩矿测试, 2015, 34(4): 436-441.
Liu S, Shen J, Zhou H M, et al. Study on Occurrence Status Characteristics of Trace Elements in Imported Indonesia Coals of Shanghai Port Using Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry and Atomic Fluorescence Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(4): 436-441.
- [24] Finkelman R B, Gross P M K. The Types of Data Needed for Assessing the Environmental and Human Health Impacts of Coal [J]. International Journal of Coal Geology, 1999, 40(98): 91-101.
- [25] 王文峰,秦勇,宋党育. 煤中有害微量元素的赋存状态[J]. 中国煤田地质, 2003, 15(4): 10-13.
Wang W F, Qin Y, Song D Y. Modes of Occurrence on Hazardous Trace Elements in Coal [J]. Coal Geology of China, 2003, 15(4): 10-13.
- [26] Zhou C C, Liu G J, Fang T, et al. Leaching Characteristic and Environmental Implication of Rejection Rocks from Huainan Coalfield, Anhui Province, China [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 143(3): 54-61.
- [27] 任德贻,许德伟,张军营,等. 沈北煤田煤中伴生元素分布特征[J]. 中国矿业大学学报, 1999, 28(1): 5-8.
Ren D Y, Xu D W, Zhang J Y, et al. Distribution of Associated Elements in Coals from Shenbei Coalfield [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 1999, 28(1): 5-8.
- [28] Long E R, Macdonald D D, Smith S L, et al. Incidence of Adverse Biological Effects within Ranges of Chemical Concentrations in Marine and Estuarine Sediments [J]. Environmental Management, 1995, 19(1): 81-97.
- [29] Jain C K. Metal Fractionation Study on Bed Sediments of River Yamuna, India [J]. Water Research, 2004, 38(3): 569-578.
- [30] 刘春华,岑况,于扬. 北京市街道灰尘中重金属元素赋存状态及环境效应[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 205-209.
Liu C H, Cen K, Yu Y. Study on the Occurrence States of Heavy Metals in Street Dusts of Beijing City and Their Environmental Effects [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(2): 205-209.

Study on the Occurrence of Trace Elements in Low-sulfur Coal Gangue and Their Environmental Effect by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry with Sequential Extraction Procedure

DING Shuai-shuai, ZHENG Liu-gen^{*}, CHENG Hua

(School of Resource and Environmental Engineering, Collaborative Innovation Center for Mines Environmental Remediation and Wetland Ecological Security, Anhui University, Hefei 230601, China)

Abstract: Coal gangue is the largest industrial solid waste in China. Trace elements in low-sulfur coal gangue samples from the Linhuan coal mining area in the Huaibei coalfield were measured by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Sequential extraction procedure and correlation analysis were employed to analyze the occurrence of trace elements in coal gangue. Meanwhile, the environmental effect of trace elements was studied by Risk Assessment Code (RAC). The results showed that trace elements (Ba, Co, Cr, Mn, Ni, Pb and V) were enriched in coal gangue compared with Huaibei coals and Chinese coals, in which the enrichment factors of Mn and V were greater than 1, indicating a certain risk of migration. Trace elements predominantly occur in residual and Fe-Mn oxide bound, the total quality fractions of which range from 68.87% to 92.93%. Cd, Co, Cu, Ni, Pb and Zn are hosted in sulfide minerals, V is hosted in clay minerals, and Mn mainly in carbonate minerals. The environmental hazard of trace elements was in order of Mn > Zn > Ni > Pb > Cd > Cu > Ba > V > Cr > Co, indicating that active Mn most likely pollutes the environment during the outdoor storage of coal gangue and the soil and water pollution induced by Mn should be of concern.

Key words: low-sulfur coal gangue; trace elements; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry; sequential extraction procedure; occurrence status; environmental effects