

DOI: 10.7524/j.issn.0254-6108.2019100802

孙敏, 唐莹, 郝亚婷, 等. 红枫湖水源地附近粉煤灰堆积场重金属存在形态及静态淋溶规律[J]. 环境化学, 2021, 40(3): 678-686.

SUN Min, TANG Ying, HAO Yating, et al. Heavy metal existence and static leaching rules in fly ash accumulation field near Hongfeng Lake water source[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40(3): 678-686.

## 红枫湖水源地附近粉煤灰堆积场重金属 存在形态及静态淋溶规律\*

孙敏<sup>1</sup> 唐莹<sup>1</sup> 郝亚婷<sup>1</sup> 季宏兵<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 首都师范大学资源环境与旅游学院, 北京, 100048; 2. 北京科技大学能源与环境工程学院, 北京, 100083)

**摘要** 酸雨对露天粉煤灰堆积场的淋滤作用导致周围环境产生重金属污染是一种广泛现象. 为研究酸雨对贵阳市水源地红枫湖周边一大型粉煤灰堆积场的重金属迁移影响, 本文以这一粉煤灰堆积场为研究对象, 通过静态淋溶实验探讨了粉煤灰中 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 等 7 种重金属元素的含量、存在形态、淋溶时间、堆积时间、粒度对重金属溶出规律的影响. 结果表明, 粉煤灰中 Ni、Cu、Zn、Pb、As 和 Cd 等 6 种重金属的含量随堆积时间增加而增大, Cr 含量变化与上述反之; 在淋溶实验中, 堆积时间的增加使 Cr、Ni、Cu 和 Zn 重金属元素的可溶态减小; 在淋溶第 28—48 天期间, Cr、Ni 和 Cu 元素溶出浓度降低的粒度顺序为细粒度 > 中粒度和粗粒度, Cd 元素溶出浓度降低的粒度顺序为中粒度 > 粗粒度 > 细粒度. 本研究对红枫湖水源地和周边地下水的重金属防控提供一定的参考依据.

**关键词** 粉煤灰, 重金属, 存在形态, 淋溶, 红枫湖.

## Heavy metal existence and static leaching rules in fly ash accumulation field near Hongfeng Lake water source

SUN Min<sup>1</sup> TANG Ying<sup>1</sup> HAO Yating<sup>1</sup> JI Hongbing<sup>1, 2\*\*</sup>

(1. College of Resource Environment and Tourism, Capital Normal University, Beijing, 100048, China;

2. School of Energy and Environmental Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing, 100083, China)

**Abstract:** It is a widespread phenomenon that the leaching effect of acid rain on the open-air fly ash storage site causes heavy metal pollution to the surrounding environment. To study the effect of acid rain on heavy metal migration in a fly ash accumulation field near Hongfeng Lake, by static leaching experiment, this research investigated the effects of content, fraction distribution, leaching time, stacking time, and particle size of seven heavy metal elements (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, and Pb) in fly ash on the dissolution of heavy metals. The results showed that: The contents of Ni, Cu, Zn, Pb, As, and Cd in fly ash increased with the increasing of the stacking time, while opposite case happened on Cr. In the leaching experiment, the increase of the accumulation time reduced the percentage of soluble states of Cr, Ni, Cu and Zn; Within 28—48 d of leaching, the order of the particle size of the reduction of the dissolution concentration of Cr, Ni and Cu was fine fraction > medium fraction and coarse fraction, and the order of affecting Cd was medium fraction > coarse fraction > fine fraction. This study provided a certain reference for the prevention and control of heavy metals in the water source area of Hongfeng Lake and the surrounding groundwater.

2019年10月8日收稿(Received: October 8, 2019).

\* 国家自然科学基金(41473122, 41173113)资助.

Supported by National Natural Science Foundation of China (41473122, 41173113).

\*\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: +86-10-62332750, E-mail: jih\_0000@126.com

**Keywords:** fly ash, heavy metal, occurrence form, leaching rule, Hongfeng Lake.

粉煤灰是燃煤电厂排放出的工业固体废弃物<sup>[1]</sup>,2017 年全国粉煤灰排放产量约为 4.9 亿吨<sup>[2]</sup>,目前堆积量 20 亿吨以上<sup>[3]</sup>,预计 2020 年全国粉煤灰总堆积量达到 30 亿吨左右<sup>[4]</sup>.粉煤灰中含有 As、Cr、Cu、Hg、Ni、Pb 和 Zn 等土壤重金属元素,在自然风化与降水过程中,雨水不同程度淋溶出含有重金属元素的溶出液,会污染周围的土地、地下水和地表水,给人类健康和环境带来潜在危险<sup>[5-6]</sup>.特别是在酸雨严重地区,粉煤灰长期堆积,会对环境产生持续性危害<sup>[7]</sup>.根据研究,影响重金属淋溶因素有酸雨酸度、固液比、温度、微量元素含量、微量元素存在形态、废石粒度、风化氧化、矿物成分、微生物等<sup>[8-9]</sup>.

目前国内外学者针对不同影响因素对不同污染废石中重金属溶出规律做了相关研究,Tiwari 等<sup>[10]</sup>研究工业区周边的地表水样品时发现,Mn、Cr、Fe 等 3 种重金属元素浓度过高,当地居民面临健康风险.Korkach 等<sup>[11]</sup>在研究某燃煤电厂粉煤灰的特性时,发现 Na、Al 及 Zn 主要富集于飞灰等颗粒物中,而 Cr、Cu、Mn 等主要富集于底渣中.Li 等<sup>[12]</sup>对北京煤矿地区表层土与剖面土进行 BCR 形态分析其中的重金属元素含量变化规律,并得出致癌风险.Qureshi 等<sup>[13]</sup>将粉煤灰与废石按照不同比例混合,研究混合物的酸性浸出情况,发现不同混合比例会影响浸出的重金属浓度.但是目前关于由堆积时间对露天粉煤灰重金属释放特征的研究报道较少.

本文采用水源附近粉煤灰堆积场为研究对象,在运用传统淋溶方法的基础上,结合重金属存在形态、粉煤灰堆积时间和粒度等影响因素对粉煤灰重金属的迁移规律进行实验分析,旨在为粉煤灰堆积场的重金属释放规律提供理论参考,为水源地的水质安全和综合治理提供科学依据.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 研究区概况

本研究区粉煤灰堆积场建成于 1984 年,紧靠红枫湖水源 II 级保护区,是华电清镇发电厂粉煤灰堆存场所<sup>[14]</sup>.2010 年贵州省政府对电厂进行易地技改,堆积场于 2011 年停用.整个堆积场呈长方形,南北长 1700 m,东西宽 800 m,面积约 1.3 km<sup>2</sup><sup>[15]</sup>.该研究区粉煤灰现存量 1.53×10<sup>7</sup> m<sup>3</sup>,长期受酸雨影响且有堆积时间长堆积量大等特点.

### 1.2 材料

在粉煤灰堆积场自北向南定点布设了 7 个采样点,使用手持 GPS 进行导航定位.具体采样点位如图 1 所示,对采回的样品进行研磨得到粒度 0.074 mm 粉煤灰用于重金属总量测试,粒度为 0.15 mm 用于不同堆积时间的静态淋溶,另有粒度 0—0.15 mm (简称细粒度)、0.15—0.30 mm (简称中粒度)、0.30—1.16 mm (简称粗粒度)用于不同粒度的静态淋溶.选择土壤重金属 Cd、Cr、Pb、As、Cu、Ni 和 Zn 为本实验研究的特征元素.

### 1.3 实验方法

粉煤灰重金属含量测试用 HJ803—2016《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定王水提取-电感耦合等离子体质谱法》电热板加热消解法进行预处理<sup>[16]</sup>.

粉煤灰形态测试:采用改进的 BCR 连续提取方法进行<sup>[17]</sup>.

静态淋溶实验:淋溶设定初始 pH4.50<sup>[18-19]</sup>,淋溶液配置以硫酸根和硝酸根的摩尔浓度为 5:1 作为淋溶液,用去离子水稀释至 pH 4.50.每个采样点各取 100 g 粒度 0.15 mm 的粉煤灰装入 1 L 广口瓶中,加入淋溶液,液固比(L/S)为 5:1 L·kg<sup>-1</sup>,浸泡后每天对样品进行早、中、晚 3 次均匀搅拌,封口膜将广口瓶封口.另不同粒径样品同样操作.在第 1、3、5、8、13、18、28、48 天分别取样 20 mL 测试各重金属浓度,再补充相同体积的淋溶液,每组实验设置 3 组平行样.

### 1.4 分析方法

使用电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS 7500c, Agilent, USA)测试 Cd、Cr、Pb、Cu、Ni 和 Zn 等 6 种重金属的浓度,As 用原子荧光光谱仪(AFS-920, 北京吉天),总有机碳(TOC)用总有机碳分析仪(Elementar, Germany)测量,pH 值用雷磁 PHS-3C 测量,Eh 值测试配夹 ORP 计复合电极.表 1 为粉煤灰

TOC、pH 和 Eh 值.

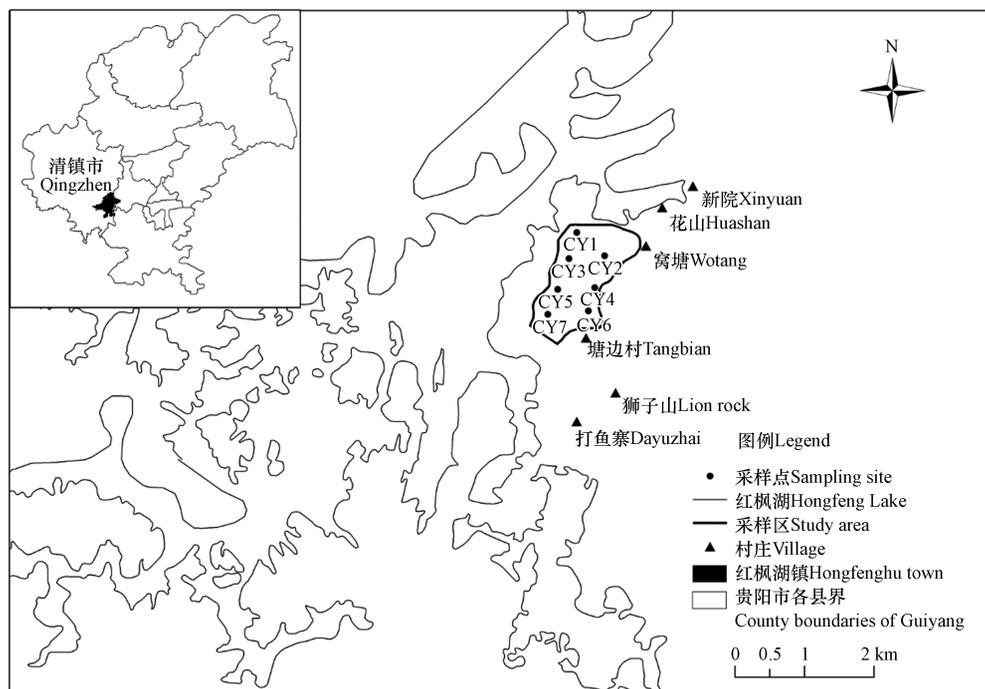


图 1 研究区域及采样点位置

Fig.1 The location of study area and sampling sites

测定过程中,实验中所使用的试剂均为优级纯,每批样做 2 个空白样,每个样品做 3 组平行实验,在测定粉煤灰总量时使用国家标准土壤物质(GBW07418)进行质量控制.所得实验数据均用空白值进行校正,平行样之间的标准偏差、标准物质测试值与实际值的误差均小于 5%,7 种重金属元素的回收率在 90%—110%之间,结果满足质量控制要求.

表 1 粉煤灰 TOC、pH 及 Eh 值

Table 1 TOC, pH and Eh values of fly ash

	CY1	CY2	CY3	CY4	CY5	CY6	CY7
TOC/%	21.00	9.95	16.14	26.75	37.66	28.69	15.83
pH	6.52	7.40	7.28	7.02	7.70	7.68	6.12
Eh	223	226	227	226	227	237	224

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 不同堆积时间下粉煤灰中重金属元素含量规律

#### 2.1.1 重金属含量

图 2 表示不同堆积时间下粉煤灰重金属元素含量变化图,CY1 到 CY7 堆积时间依次增加.从图 2 可以看出,CY2 采样点各元素的含量均小于相邻采样点的含量,可能是 CY2 采样点本身出现异常,或者是在倾倒粉煤灰堆积时出现时序偏差.从总体上上看,元素 Ni、Cu、Zn 的含量呈上升趋势;元素 As 和 Cd 根据堆积时间增加含量呈增加趋势,在堆积时间久的采样点 As 和 Cd 元素的含量开始出现降低的趋势,但整体呈增加趋势;Pb 元素含量随堆积时间的变化不断增大,在 CY6 采样点处含量降低之后又迅速增大,整体呈增加趋势;Cr 含量随堆积时间增加而降低,后期趋于稳定.

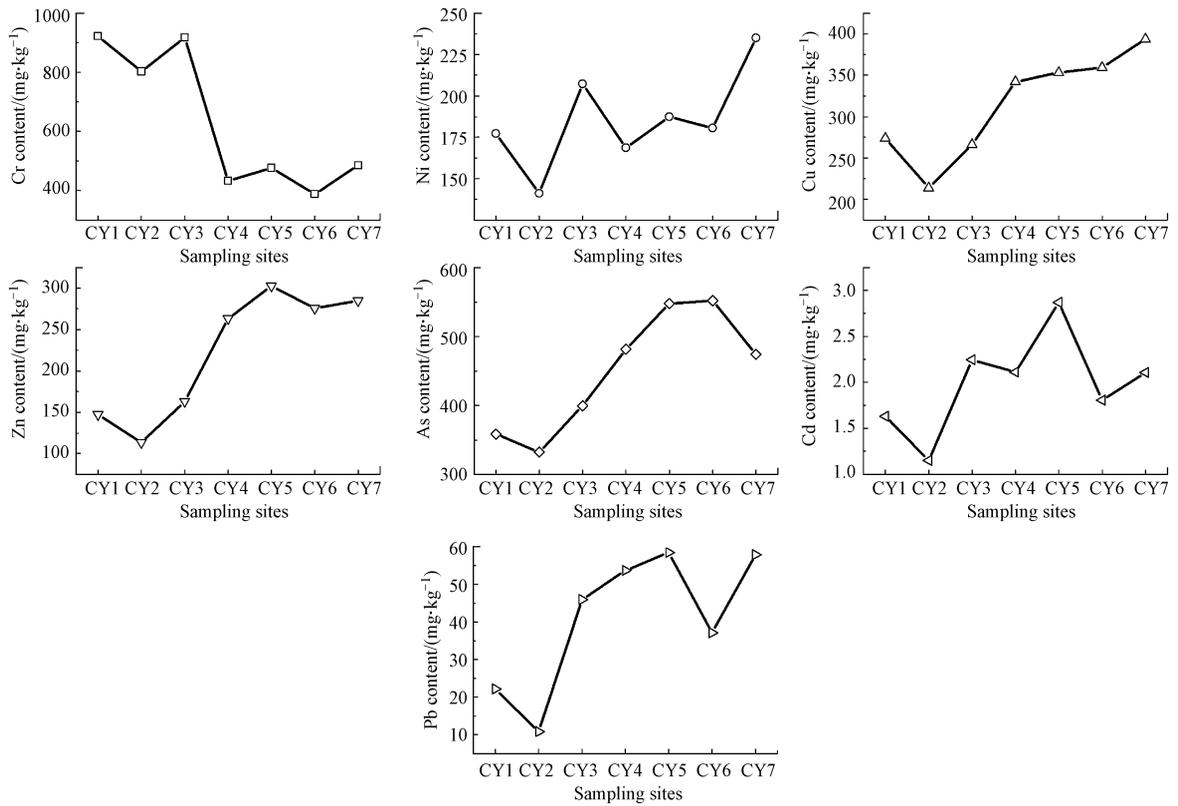


图2 各采样点粉煤灰重金属含量变化图

Fig.2 Variation of heavy metal contents of fly ash at the sampling sites

### 2.1.2 相关性分析

将所有采样点重金属含量与 TOC、pH、Eh 进行 Pearson 相关系数分析,如表 2 所示,发现重金属与 pH、Eh 的相关性不明显. TOC 与 As 呈现显著正相关,同时与 Zn、Cd、Cu、Pb 有较大的正相关性. 重金属 Pb 与 Cu、Zn、Cd 呈显著正相关, Pb 与 As、Ni 也有正相关关系,而 Pb 与 Cr 呈负相关关系. 重金属 Cr 与 Cu、Zn、As 呈显著负相关,也与其他重金属存在负相关关系.

表 2 相关性分析

Table 2 Correlation analysis

	pH	Eh	TOC	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
pH	1									
Eh	0.483	1								
TOC	0.134	0.372	1							
Cr	0.024	-0.478	-0.606	1						
Ni	-0.535	-0.126	0.016	-0.160	1					
Cu	-0.418	0.253	0.577	-0.840*	0.619	1				
Zn	-0.170	0.336	0.724	-0.907**	0.470	0.957**	1			
As	0.062	0.577	0.812*	-0.885**	0.334	0.863*	0.951**	1		
Cd	0.005	-0.001	0.705	-0.401	0.545	0.606	0.707	0.681	1	
Pb	-0.226	0.007	0.533	-0.604	0.692	0.808*	0.835*	0.732	0.886**	1

注: \*\* 显著性水平  $P < 0.01$ ; \* 显著性水平  $P < 0.05$ . \*\* Significance level  $P < 0.01$ ; \* Significance level  $P < 0.05$ .

### 2.1.3 重金属元素存在形态

重金属元素形态指的是元素的结合形态,也是重金属元素的存在形式<sup>[20]</sup>. 重金属元素的存在形态决定了其析出的难易程度<sup>[21-23]</sup>. 在同样条件下,可溶态(酸提取态和可还原态)即无机态形式在淋溶时重金属易溶出<sup>[24]</sup>.

通过 BCR 连续提取法对重金属进行分析,结果如图 3 所示. Cr、Ni、Cu、Zn、As、Cd、Pb 元素主要以残

渣态形式存在,占比全部在 74%以上.Cr、Ni、Cu 和 Zn 存在明显的酸提取态和可还原态,随堆积时间的增长 Cr、Ni、Cu 和 Zn 的可溶态占比整体上呈现减少趋势.其中,在堆积时间短的采样点处 Cr 存在可溶态,最大含量百分比达到 14.93%.Cd 元素可溶态随堆积时间的增长大致呈增多趋势.Pb 在粉煤灰中可还原态相对其他元素所占比例较多,堆积时间早期和晚期可还原态含量高,中期可还原态含量低.As 元素赋存的残渣态占比均在 96%以上,随着粉煤灰堆积时间增大,残渣态含量百分比稍有降低.

从图 3 各重金属元素存在形态含量百分比分析得出,Cr、Ni、Cu 和 Zn 在粉煤灰中占有一定比例的可溶态,且可溶态随堆积时间增加所占比例减少,说明堆积时间较短的粉煤灰中 Cr、Ni、Cu 和 Zn 的活性较强,即 Cr、Ni、Cu 和 Zn 可以通过风化、淋溶等方式较容易迁移到环境中.Cd 的可溶态随堆积时间的增大而增大,说明堆积时间久的粉煤灰越容易迁移.As 元素主要以残渣态形式存在,AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 与无定形 Fe、Al 等的氢氧化物产生共沉淀,性质不活泼,在酸性条件下不易迁移.

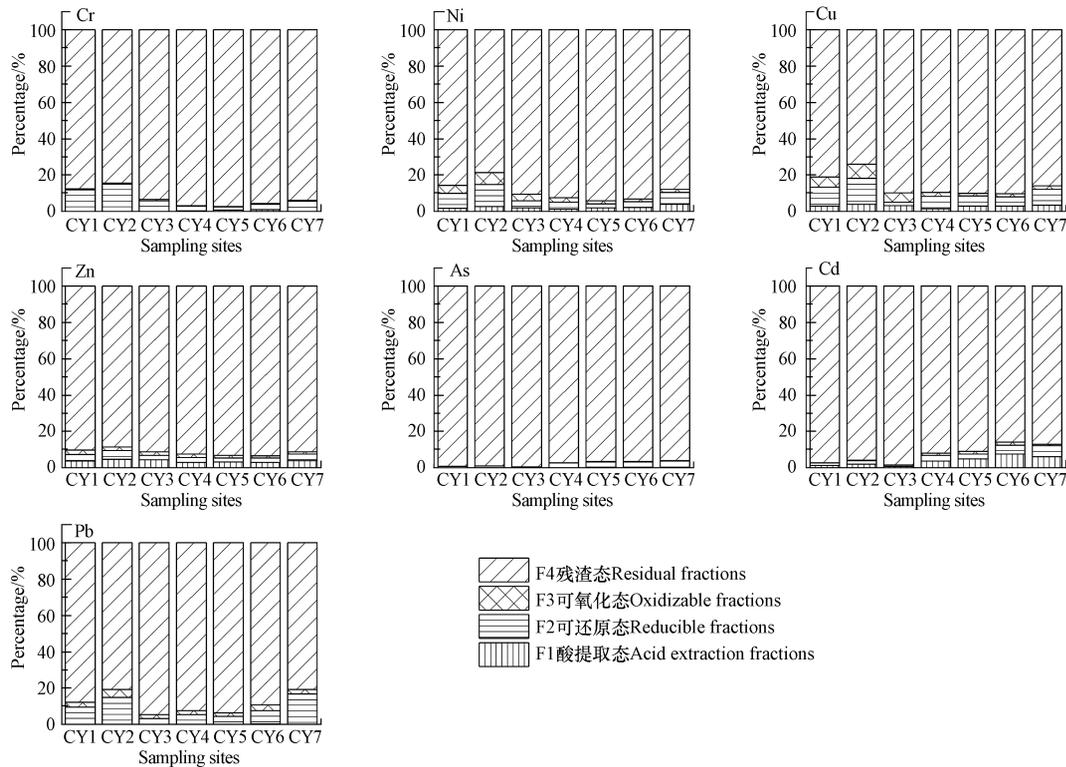


图 3 不同堆积时间粉煤灰中重金属元素的存在形态分布

Fig.3 Distribution of various fractions of heavy metals in fly ash from different stacking times

## 2.2 粉煤灰淋溶规律

### 2.2.1 不同堆积时间下粉煤灰淋溶规律

图 4 为不同堆积时间采样点处粉煤灰溶出液的 pH 和 Eh 的变化,各不同堆积时间的粉煤灰淋出液 pH 和 Eh 值变化趋势分别相似.pH 的变化趋势可分为 3 个时期,pH 下降期、pH 回升期、pH 稳定期.在整个淋溶过程中,堆积时间最短的 CY1 采样点均明显比其他采样点的 pH 低.Eh 值的变化趋势可分为 4 个时期:Eh 快速上升期、Eh 下降期、Eh 回升期以及 Eh 稳定期.第 5 天的时候,各采样点的 Eh 值达到最大值,CY5 采样点 Eh 最高达 226,CY4 采样点 Eh 最高达 225,之后各采样点的粉煤灰溶出液 Eh 开始有所下降,在第 18 天时,溶出液的 Eh 值下降到最低,此时 CY4 采样点的 Eh 值为 189,比在第 5 天时 Eh 值下降了 31.在第 18 天后,各不同堆积时间下的粉煤灰溶出液 Eh 开始回升并持续稳定增高.

上述结果表明,前 3 天,pH 值下降,可能是因为粉煤灰存在一些还原性矿物(如磁铁矿)作用强度增强,使得 H<sup>+</sup> 浓度升高,溶出液 pH 值下降.正是反应析出许多金属阳离子,使得 Eh 值升高.第 3—48 天期间,粉煤灰中起主导作用可能为高岭石等硅酸盐矿物,消耗 H<sup>+</sup>,使得 pH 值回升,由于硅酸盐性质相对稳定,会部分抑制重金属的溶出,Eh 值一直在氧化环境下变化.

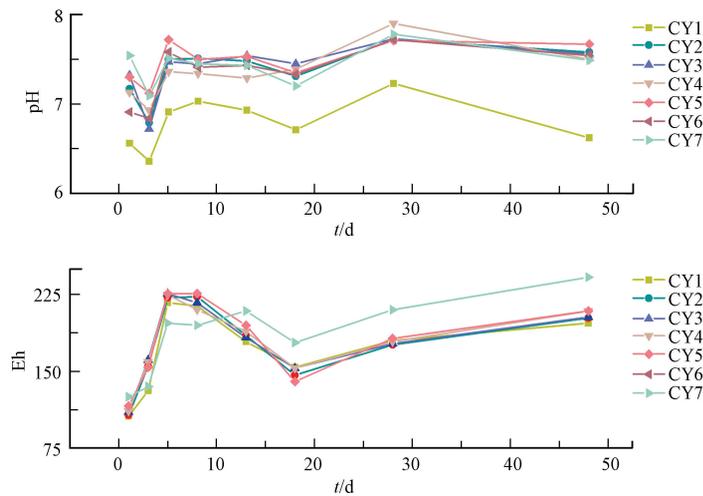


图4 不同堆积时间的各采样点粉煤灰溶出液 pH、Eh  
 Fig.4 The pH and Eh of leaching liquid at each sampling site at different stacking times

从图5可见,淋溶时间对重金属溶出的影响,在第1—8天淋溶时期内,粉煤灰释放到溶出液中所有重金属元素的浓度大致表现出降低的趋势,在第8天时大部分元素溶出浓度降到最低。在第18天时,元素Cr、Ni、Cu的溶出浓度出现一个高峰期。第28天时,Zn、Cd、Pb等3种重金属元素溶出浓度出现一个高峰期,随后溶出浓度出现下降趋势。元素As在第8天后溶出浓度趋于稳定。

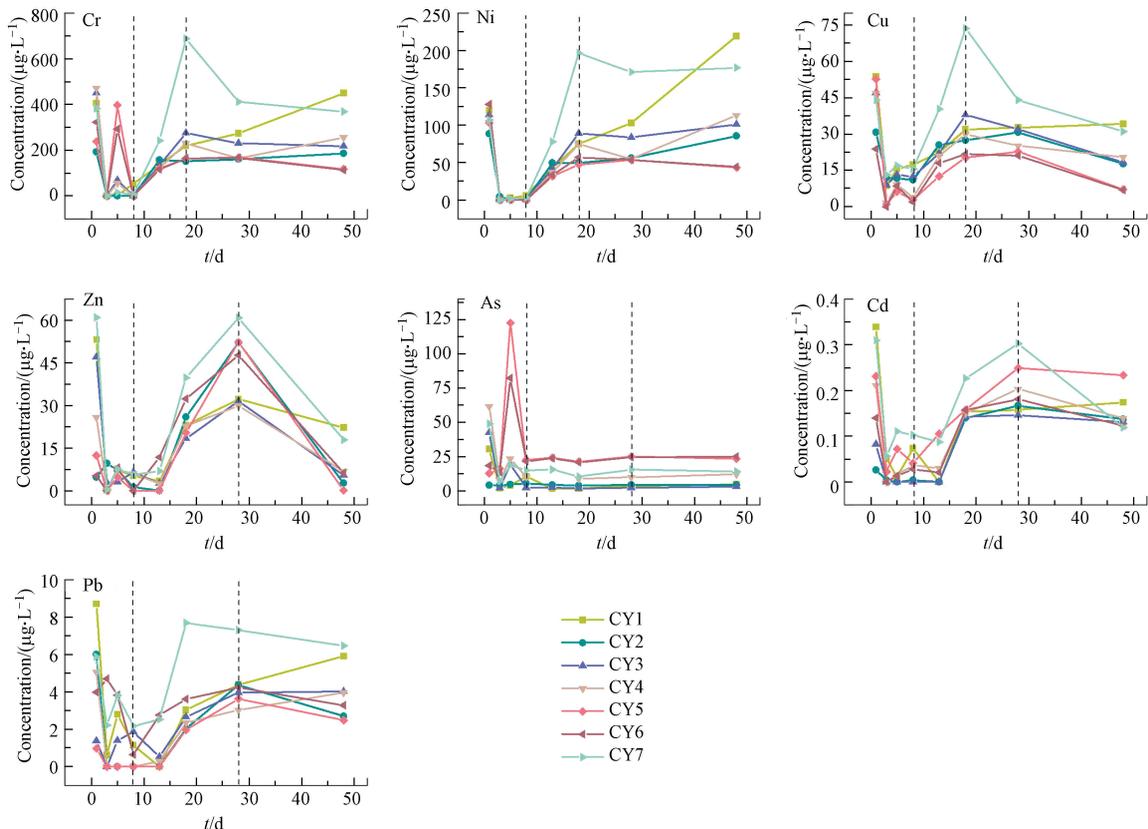


图5 不同堆积时间下煤粉灰各重金属元素的溶出浓度  
 Fig.5 The dissolution concentration of heavy metals in fly ash at different stacking time

由上述分析得出,淋溶前期 pH 值呈中性或略碱性,粉煤灰中含有  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$  和  $\text{MgO}$  等具有一定的酸碱中和能力。在第1—8天内,所有重金属元素出现降低的趋势,可能是粉煤灰中可溶出部分的元素析出,使得溶出液含有重金属元素;另一方面黏土矿物易吸附金属离子,溶出元素通过孔隙

向粉煤灰中扩散,使得溶出浓度降低.第18天时元素 Zn、Cd、Pb 溶出浓度的高峰和第28天时元素 Cr、Ni、Cu 溶出浓度的高峰可能是粉煤灰在酸溶液长期浸泡下,其中的矿物晶格溶解释放出重金属元素,使得元素 Zn、Cd、Pb、Cr、Ni、Cu 的溶出浓度升高.元素 As 溶出浓度在第8天后随实验进行溶液中 pH 趋于稳定,As 重金属元素在粉煤灰表面形成氢氧化物、氧化物或络合物重新吸附到粉煤灰表面,导致溶液中 As 元素浓度趋于稳定.

### 2.2.2 不同粒度下粉煤灰淋溶规律

图6与图4对照,不同粒度下的粉煤灰溶出液中的 pH 和 Eh 与不同堆积时间下的总体趋势一致.由图6可知,3种粒度的粉煤灰溶出液第1—18天 pH 变化大,第3天细粒度 pH 值最低 6.79.第3天之后3种粒度的粉煤灰 pH 值均在 7.00 以上.第18天粗粒度粉煤灰溶出液 pH 值超越其他两种粒度,第28天时达到最大值 7.80.3种粒度的粉煤灰溶出液 pH 值最终趋于碱性.3种粒度在第1天时溶出液 Eh 值最低,细粒度溶出液 Eh 值为 107,第5天时粗粒度粉煤灰溶出液 Eh 最高 224,第18天后增速放缓.

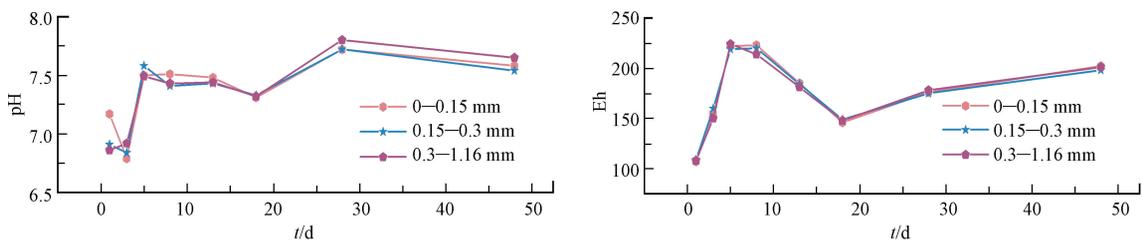


图6 不同粒度粉煤灰溶出液的 pH、Eh

Fig.6 pH and Eh of dissolution from different particle fly ash

由图7可以看出,Cr 和 Ni 元素的溶出浓度规律相似,在细粒度下初始溶出值较大,在第1—8天期间,3种粒度的均出现过溶出浓度都有接近或低于检出限的情况,第8天之后,3种粒度溶出浓度回升,溶出浓度粒度顺序大致为细粒度>中粒度和粗粒度.

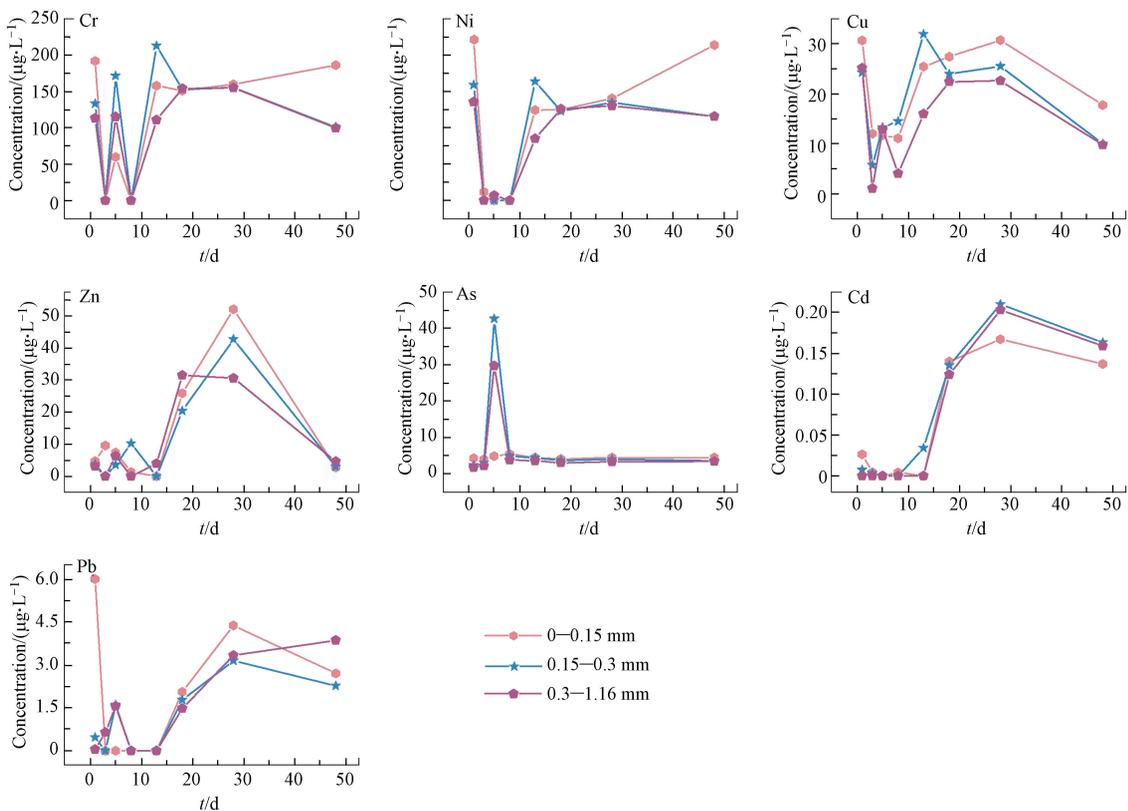


图7 不同粒度粉煤灰各重金属元素的溶出浓度

Fig.7 The dissolution concentration of heavy metals from different particle fly ash

Cu 初始溶出浓度较高,3 种粒度在第 1—8 天浓度有下降趋势,第 8 天时 3 种粒度浓度开始回升,最高浓度  $30.70 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  出现在第 28 天细粒度条件下,之后逐渐下降,后期溶出浓度细粒度>中粒度>粗粒度.Cd 前期溶出浓度低,粗粒度在第 1—13 天溶出浓度一直未检出,第 13 天后 3 种粒度溶出浓度快速增大,第 28 天三者同时达到溶出浓度最大值,随淋溶时间的增加,3 种粒度溶出浓度有下降趋势,溶出浓度一直保持中粒度>粗粒度>细粒度.Zn 元素的 3 种粒度溶出液初始浓度相近,在第 28 天三者同时到达最大浓度且细粒度>中粒度>粗粒度,经过第 48 天的淋溶实验,3 种粒度溶出浓度与初始浓度相仿.Pb 细粒度初始值达到浓度最高  $6.00 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,第 13 天后 3 种粒度溶出浓度开始增加并趋于稳定.As 在第 5 天达到溶出值最大后开始浓度降低,并随浸泡时间增加,溶出值变化不大.

通过对实验数据的分析可以看出,在静态淋溶实验,不同粒度的粉煤灰 Zn、Pb 和 As 元素随浸泡时间的变化溶出浓度相差不大,说明该粉煤灰粒度大小对这 3 种重金属元素的淋溶实验影响不大.在第 28—48 天淋溶时期,大致呈现出 Cr 和 Ni 元素溶出浓度细粒度>中粒度和粗粒度,Cu 不同粒度下的溶出浓度顺序为:细粒度>中粒度>粗粒度,Cd 元素的粒度溶出浓度顺序为:中粒度>粗粒度>细粒度.静态淋溶的 pH 值最终趋于 7.7 附近,大多数重金属元素最终溶出趋势是下降或稳定,是因为在碱性条件下重金属元素活性降低<sup>[25]</sup>.在模拟实验中,溶解下来的重金属元素在向溶液中扩散的时候,其中一部分会被基质吸附,还有可能一些重金属元素因为溶出液酸度原因形成沉淀、被铁的胶体和残余骨架中的有机质吸附<sup>[26]</sup>,且粉煤灰本身就有吸附性,造成在实验过程有些重金属元素接近或低于检出限.当溶解下来的重金属元素向溶液中扩散时,各种化学活动限制了重金属元素的活动,因此随淋溶时间的变化是一条曲线.

### 3 结论 ( Conclusion )

通过对红枫湖水源地附近堆积场的详细研究,得出如下结论:

(1) 在不同堆积时间上,除重金属元素 Cr 外,其他重金属元素 ( Ni、Cu、Zn、As、Cd 和 Pb ) 的含量随粉煤灰堆积时间的增长呈上升趋势.所有重金属元素残渣态占 74% 以上;随着堆积时间增长,元素 Cr、Ni、Cu、Zn 的可溶态占比表现出降低趋势,元素 Cd 呈现出相反的趋势.

(2) 在粉煤灰淋溶实验中淋溶时间和粒度对重金属元素的释放有着明显的时间规律性.淋溶初期重金属元素的溶出主要是粉煤灰中可溶部分的释放;在淋溶中后期,除 As 外,其他元素的溶出是由晶格溶解释放的.在粉煤灰细粒度下元素 Cr、Ni 和 Cu 更易向环境中迁移;中粒度下元素 Cd 易向环境释放.

#### 参考文献 ( References )

- [ 1 ] 高瑞,程芳琴.冶金工业固体废物钢渣的综合利用[J].再生资源与循环经济,2010,3(11):38-41.  
GAO R, CHENG F Q. The comprehensive utilization of steel slag from metallurgical industry[J]. Recycling Research, 2010, 3(11): 38-41 (in Chinese).
- [ 2 ] 黄根,王宾,徐宏祥,等.粉煤灰综合利用与提质技术研究进展[J].矿产保护与利用,2019,39(4):32-37.  
HUANG G, WANG B, XU H X, et al. Research progress on comprehensive utilization and upgrading technologies of fly ash [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(4): 32-37 (in Chinese).
- [ 3 ] 中华人民共和国生态环境部.2018 年全国大、中城市固体废物污染环境防治年报[R].北京,2018.  
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. 2018 annual report on environmental pollution prevention and control of solid wastes in large and medium cities of China[R]. Beijing, 2018 (in Chinese).
- [ 4 ] 王建新,李晶,赵仕宝,等.中国粉煤灰的资源化利用研究进展与前景[J].硅酸盐通报,2018,37(12):3833-3841.  
WANG J X, LI J, ZHAO S B, et al. Research progress and prospect of resource utilization of fly ash in China[J]. Bulletin of the Chinese Ceramic Society, 2018, 37(12): 3833-3841 (in Chinese).
- [ 5 ] MEDINA A, GAMERO P, QUEROL X, et al. Fly ash from a Mexican mineral coal I: Mineralogical and chemical characterization[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010, 181(1-3): 82-90.
- [ 6 ] 郑顺安,陈春,郑向群,等.模拟降雨条件下 22 种典型土壤镉的淋溶特征及影响因子分析[J].环境化学,2013,32(5):867-873.  
ZHENG X A, CHEN C, ZHENG X Q, et al. Leaching characteristics and affecting factors of cadmium in 22 typical soils under simulated rainfall conditions[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(5): 867-873 (in Chinese).

- [ 7 ] 林海, 于明利, 董颖博, 等. 不同粒度锡采矿废石重金属淋溶规律及影响机制[J]. 中国环境科学, 2014, 34(3): 664-671.  
LIN H, YU M L, DONG Y B, et al. The heavy metal leaching rules and influence mechanism of different particle size of tin mining waste rock[J]. China Environmental Science, 2014, 34 (3): 664-671 (in Chinese).
- [ 8 ] LIU Y Y, LIU Z Y, ZNANG Z Z, et al. Rapid evaluation of leaching potential of heavy metals from municipal solid waste incineration fly ash[J]. Journal of Environmental Management, 2019, 238: 144-152.
- [ 9 ] 秦燕, 徐晓春, 谢巧勤, 等. 铜矿采矿废石重金属环境污染的淋溶实验研究——以安徽铜陵凤凰山矿田药园山铜矿床为例[J]. 地球学报, 2008, 29(2): 247-252.  
QIN Y, XU X C, XIE Q Q, et al. Leaching experiments of environmental pollution caused by heavy metals of waste rocks in the copper mine: A case study of the Yaoyuanshan ore deposit in the fenghuangshan copper ore field, Tongling, Anhui, China[J]. Acta Geoscientia Sinica, 2008, 29(2): 247-252 (in Chinese).
- [ 10 ] TIWARI M K, BAJPAI S, DEWANGAN U K, et al. Assessment of heavy metal concentrations in surface water sources in an industrial region of central India[J]. Karbala International Journal of Modern Science, 2015, 1(1): 9-14.
- [ 11 ] KORKACH S V, VALUEVA O A, DOUBNIAKOVA V V, et al. Pyrimidine nucleosides containing 5-substituent: Synthesis and antiviral activity[J]. Antiviral Research, 2007, 74(3SI): A73.
- [ 12 ] LI H X, JI H B. Chemical speciation, vertical profile and human health risk assessment of heavy metals in soils from coal-mine brownfield, Beijing, China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 183: 22-32.
- [ 13 ] QURESHI A, MAURICE C, ÖHLANDER B. Effects of the co-disposal of lignite fly ash and coal mine waste rocks on AMD and leachate quality[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2019, 26(4): 4104-4115.
- [ 14 ] 金祖雪, 王敬富, 陈权, 等. 贵阳市清镇塘关灰场对红枫湖水质的影响[J]. 环境工程, 2019, 37(6): 96-101.  
JIN Z X, WANG J F, CHEN Q, et al. Influence of Tangguan ash yard in Qingzhen town in Guiyang on the water quality of Hongfeng lake [J]. Environmental Engineering, 2019, 37(6): 96-101 (in Chinese).
- [ 15 ] 龚勋. 典型西部粉煤灰中重金属元素淋滤特性研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2010.  
GONG X. Leaching characteristics of heavy metal in the coal ash from West China[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010 (in Chinese).
- [ 16 ] 中华人民共和国生态环境部. 土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 水提取-电感耦合等离子体质谱法 (HJ803—2016) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.  
Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. Soil and sediment-Determination of aqua regia extracts of 12 metal elements-Inductively coupled plasma mass spectrometry (HJ803—2016) [S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2016 (in Chinese).
- [ 17 ] WU J, HUANG Y, BIAN X, et al. Biosensing of BCR/ABL fusion gene using an intensity-interrogation surface plasmon resonance imaging system[J]. Optics Communications, 2016, 377: 24-32.
- [ 18 ] 朱兆洲, 李军, 王志如. 贵阳酸雨中溶解态重金属质量浓度及形态分析[J]. 环境科学, 2015, 36(6): 1952-1958.  
ZHU Z Z, LI J, WANG Z R. Concentrations and speciation of dissolved heavy metal in rainwater in Guiyang, China[J]. Environmental Science, 2015, 36(6): 1952-1958 (in Chinese).
- [ 19 ] 王红宇, 李金娟, 孙哲, 等. 贵州典型酸雨城市降尘中有毒重金属时空分布及来源分析[J]. 地球与环境, 2014, 42(6): 750-756.  
WANG H Y, LI J J, SUN Z, et al. Analysis of the temporal and spatial variations and sources of toxic heavy metals in atmospheric dustfall in typical acid-rain cities, Guizhou Province[J]. Earth and Environment, 2014, 42(6): 750-756 (in Chinese).
- [ 20 ] ZHANG H, OUYANG S. Release characteristics of heavy metals from coal gangue under simulation leaching conditions[J]. Energy Exploration & Exploitation, 2014, 32(2): 413-422.
- [ 21 ] 张本仁, 赵伦山. 地球化学[M]. 北京: 地质出版社, 1988.  
ZHANG B R, ZHAO L S. Geochemistry[M]. Beijing: Geological Publishing House, 1988 (in Chinese).
- [ 22 ] FERNÁNDEZ-ONDOÑO E, BACCHETTA G, LALLENA A M, et al. Use of BCR sequential extraction procedures for soils and plant metal transfer predictions in contaminated mine tailings in Sardinia[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 172: 133-141.
- [ 23 ] SWAINE D J. Trace-elements in coal and their dispersal during combustion[J]. Fuel Processing Technology, 1994, 39(1-3): 121-137.
- [ 24 ] 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 Y JI H B. 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 (in Chinese).
- [ 25 ] 李侠. 煤矸石对环境的影响及再利用研究[D]. 西安: 长安大学, 2005.  
LI X. Study on the impact of coal gangue on the environment and reuse [D]. Xi'an: Chang'an University, 2005 (in Chinese).
- [ 26 ] 党志, 刘从强, 李忠. 煤矸石中微量元素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(自然科学版), 2001, 29(12): 1-5.  
DANG Z, LIU C Q, LI Z. Experimental simulation of chemical activity of heavy metals in coal gangue[J]. Journal of South China University of Technology (Natural Science Edition), 2001, 29(12): 1-5 (in Chinese).