

焦作矿区土壤对煤矸石中污染组分的吸附解吸试验

郭慧霞¹, 杨建², 王心义³, 郑海亮²

(1. 焦作市环境科学研究所, 河南 焦作 454000; 2. 环境模拟与污染控制国家重点实验室/北京师范大学环境学院, 北京 100875;
3. 河南理工大学, 河南 焦作 454000)

摘要: 以焦作矿区煤矸石和土壤为研究对象, 进行室内模拟淋滤实验, 检测淋出液中 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、总硬度、Cr、Pb、Zn、Mn、Cu、Cd 等污染组分的含量以及 pH、电导率, 分析研究煤矸石在淋滤作用下污染组分的溶出规律以及土壤对污染组分的吸附解吸。结果表明, 焦作矿区煤矸石淋出液呈中性偏弱碱性, SO_4^{2-} 、总硬度、Zn、Mn 等组分已经出现超标, Cr、Pb、Cu、Cd 则未检出; 在淋滤实验前期, 风化煤矸石淋出液中的污染组分含量要高于新鲜煤矸石淋出液中的含量, 土壤对污染组分有很大的吸附能力, 约 50% 的污染组分被吸附; 随着淋滤的进行, 煤矸石中污染组分随水淋出的含量迅速下降并逐渐稳定下来, 此时由于低浓度淋滤液进入土壤, 使土壤中发生了污染组分的解吸, 导致淋滤液中污染组分含量升高; 土壤对污染组分的吸附解析与 pH 值、土壤组成类型、土壤中污染物含量、土壤的吸附容量、煤矸石淋出液中污染物浓度等有关。

关键词: 煤矸石; 淋滤; 污染组分; 土壤; 吸附解吸

中图分类号: X53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1672-2043(2008)01-0194-06

Adsorption-desorption Behaviors of Pollutants from Coal Waste Rock on Soil in Jiaozuo Mine Field

GUO Hui-xia¹, YANG Jian², WANG Xin-yi³, ZHENG Hai-liang²

(1. Jiaozuo Institute of Environmental Science, Jiaozuo 454000, China; 2. State Key Joint Laboratory of Environmental Simulation and Pollution Control, School of Environment, Beijing Normal University, Beijing 100875, China; 3. Institute of Resource and Environment Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454000, China)

Abstract: A series of leaching experiments are conducted to research the leaching mechanism of pollutants from coal waste rock in Jiaozuo mine field and their adsorption-desorption behaviors in soil, and coal waste rock and soil are sampled from several coal mines in Jiaozuo. The concentrations of SO_4^{2-} , Cl^- , Ca, Mg, Cr, Pb, Zn, Mn, Cu, Cd, pH and electrical conductivity in leachate are measured. The experiments show that the pH of leachate is mildly alkali. The concentrations of SO_4^{2-} , Ca, Mg, Zn and Mn exceed the criterions described in environmental quality standard GB5749-85. In earlier stage, the concentrations of pollutants in leachate from weathered coal waste rock are greater than those from un-weathered coal waste rock, and soil exhibits a high adsorption potential to pollutants from leachate, with 50% of pollutants from leachate adsorbed. The concentrations of pollutants in leachate attenuate rapidly in earlier stage, and then tend to be steady throughout the experiments. Since low-concentration leachate infiltrated through the soil which leads to pollutants desorbing from soil, the concentrations of the pollutants in the leachate are increased obviously. Heavy metal adsorption and desorption capacity of soil is related to pH, soil type, pollutant concentration in soil, adsorption capacity of soil, the pollutant concentration in leachate, etc.

Keywords: coal waste rock; leaching; pollutants; soil; adsorption-desorption

煤炭开采和加工中产生的煤矸石, 约占煤炭生产量的 10%, 是我国年排放量和累计堆存量最大的工业

固体废弃物之一。目前全国煤矸石累计堆积已达 30 亿 t, 每年煤矸石外排量 1.5 亿 t, 增加占地 3 hm²。焦作矿区共有 17 座煤矸石堆, 煤矸石堆存量约 2 500 万 t, 占地 64 hm², 主要分布于城区周围。煤矸石中含有大量有害污染组分, 露天堆放过程中, 由于风化淋滤作用而发生一系列理化反应, 释放出污染物质并随淋滤液溶出进入周围环境中, 造成附近区域水环境的

收稿日期: 2007-03-23

基金项目: 河南省科学技术成果(9412006R0597); 河南理工大学博士基金

作者简介: 郭慧霞(1964—), 河南郑县人, 硕士, 高工, 主要研究方向为环境评价与水环境污染防治。

E-mail: yangjian@mail.bnu.edu.cn

污染^[2,3]。淋出液中污染组分进入地下浅层含水层之前,包气带土壤将吸附截留其中的绝大部分,离子吸附和交换是土壤最重要的化学性质之一,是对污染组分具有一定自净能力和环境容量的根本原因^[4]。研究煤矸石中污染组分的溶出和土壤的吸附,可以为控制和治理煤矸石污染地下水问题提供理论基础和技术支持。

1 实验原理与方法

1.1 实验样品

煤矸石样品分别采集焦作矿区演马矿风化矸石、新鲜矸石和焦西矿风化矸石(焦西矿 1999 年已停产,未采集新鲜矸石);土壤样品采自上述两煤矿煤矸石堆周围的耕植层土壤。将样品风干、去除杂质后破碎研磨,过 2 mm 筛(煤矸石)和 0.25 mm 筛(土壤)以备。

1.2 实验装置与原理

实验装置主要由马氏瓶、淋滤柱和淋出液收集器组成。淋滤柱为直径 7.5 cm 的圆柱形硬质 PVC 管,下端用堵头密封,在堵头上均匀打上小孔来保证淋滤液顺利流出,用 0.1 mol·L⁻¹ 稀硝酸浸泡洗净的纱布封住堵头,在纱布上铺一层 5 cm 厚的标准砂,装入 40 cm 厚的煤矸石样(用于研究土壤吸附解吸的土柱则在煤矸石下部充填 15 cm 厚土样),在样品上再铺上一薄层标准砂,保证淋滤水均匀流入,用马氏瓶(恒压瓶)控制流速(图 1)。淋滤过程中,根据研究区年降雨量(600 mm·a⁻¹)用蒸馏水以相同的流速淋滤模拟,实验历时 7 d,模拟 10 年的降雨淋滤,取样 16 次。为了对比研究同类土柱(例如“演马矿新鲜煤矸石+土”)淋出液中污染组分含量的差异,每类土柱都建立两个完全相同的装置进行平行实验,结果发现这两个装置淋出液中污染组分含量基本一致,表明可以用“煤矸石”淋出液和“煤矸石+土”淋出液污染组分含量数据来对比研究土壤的吸附解吸;以下所给淋出液污染组分含量数据均是两平行实验所得数据的平均值。

1.3 检测方法

淋出液中的污染组分主要检测 SO₄²⁻、Cl⁻、总硬度、重金属(Cr、Pb、Zn、Mn、Cu、Cd 等)以及 pH 和电导率。pH 值采用便携式 pH 计法(PHS-3B 精密 PH 计),重金属元素(Pb、Mn、Zn、Cu、Cr 和 Cd)采用火焰原子吸收法(Z-5000 型原子吸收光谱分析仪),SO₄²⁻ 采用铬酸钡分光光度法,Cl⁻ 采用硝酸盐滴定

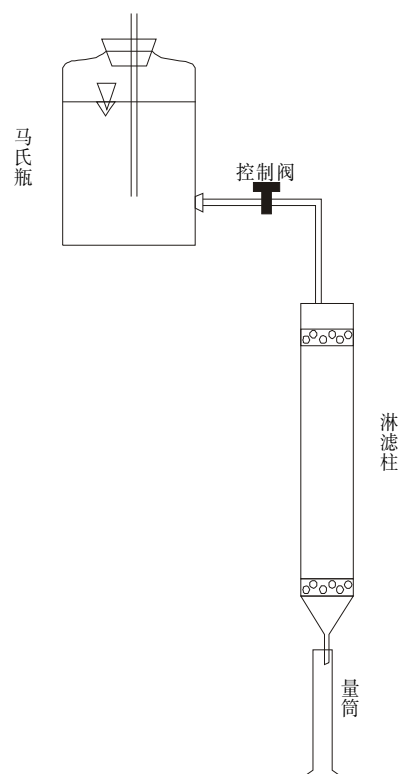


图 1 淋滤实验装置图

Figure 1 Sketch of leaching experimental equipment

法,总硬度采用 EDTA 滴定法,电导率采用电导率仪法。另外,煤矸石和土壤中重金属元素的检测,首先采用 HCl-HNO₃-HF-HClO₃ 全分解法消解,在 50 mL 容量瓶中以蒸馏水定容,用原子吸收光谱分析仪检测。

2 结果与讨论

2.1 煤矸石和土壤中污染组分

2.1.1 煤矸石化学组成

焦作矿区煤矸石主要化学成分中, SiO₂ (50.09%~58.21%)、Al₂O₃ (15.7%~28.11%)、Fe₂O₃ (4.61%~5.49%) 等含量(重量百分比)比较高,烧失量(12.32%~14.35%)变化较大^[5];在焦作矿区煤矸石浸泡液中, SO₄²⁻ (30~71 mg·kg⁻¹)、Cl⁻ (4.0~9.0 mg·kg⁻¹)、NO₃⁻ (5~16 mg·kg⁻¹)、总硬度(40~1 791 mg·kg⁻¹)、pH 值(7.78~8.02),不同煤矿的煤矸石污染组分含量存在一定差异;另外,煤矸石中所检测 6 种重金属元素(Pb、Mn、Zn、Cu、Cr、Cd)(表 1),除 Cd 的检出率为 50%(Cd 的最低检测限为 0.05 mg·kg⁻¹),其他元素的检出率为 100%,其中 Zn 的含量为 123.89~291.11 mg·kg⁻¹, Mn 的含量为 35.83~888 mg·kg⁻¹, Zn 和 Mn 可能是淋出液中主要重金属污染组分。

2.1.2 土壤中重金属含量

表 1 煤矸石中污染组分含量($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 1 Content of minor constituents in coal waste rock

样号	Pb	Mn	Zn	Cu	Cr	Cd
1	42.28	580	134.17	48.75	2.08	<0.05
2	5	35.83	133.06	21.39	8.67	1.67
3	25	721.67	291.11	10.56	5.56	2.2
4	50.83	258.89	197.5	48.89	5.56	<0.05
5	50.83	52.22	123.89	67.22	1.11	<0.05
6	17.41	888	124	65	96	0.09

注:1 号样为朱村矿新鲜煤矸石;2 号样为王封矿风化煤矸石;3 号样为中马矿新鲜煤矸石;4 号样为九里山矿风化煤矸石;5 号样为演马矿新鲜煤矸石;6 号样为焦西矿风化煤矸石。

焦作市为典型棕壤类棕黄土分布区,土壤成土母质多为洪积物,含有大量的碳酸钙,物理性粘粒含量在 20%~30%之间,pH 值在 7.2~8.1 之间,为弱碱性土。研究区地处河南省西北部的太行山区,此区大多为地质成矿带,各种金属矿藏丰富,也使得土壤中 Mn 和 Zn 等微量元素丰富,成为河南省的土壤微量元素高背景值区。本研究对该地区土壤重金属元素含量检测分析,结果发现重金属元素分布规律与煤矸石相似,重金属含量普遍较高(Cd 未检出),其中 Mn 和 Zn 的含量最高,特别是 Mn,背景值达到 422.09~599.03 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (表 2),是 Mn 和 Zn 的含量丰富区域。

2.1.3 煤矸石淋出液中污染组分

煤矸石淋出液中 pH 值从 6.8~7.9 逐渐增大到 8.3~8.5,呈中性偏弱碱性;重金属元素中只有 Zn 和 Mn 有检出,阴离子主要是 SO_4^{2-} (在前期淋出液中超标(GB5749-85)严重)。分析已检出污染组分发现(图 2):①淋出液中 Zn、Mn 和 SO_4^{2-} 含量随时间的变化规律类似,都是前期淋出液中含量较高,随着淋滤的进行而逐渐下降,后趋于稳定;②演马矿“风化煤矸石”淋出液中 Zn 和 Mn 的含量一直高于“新鲜煤矸石”淋出液的含量,Zn 平均高出 $0.052 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,Mn 平均高出 $0.0925 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,风化煤矸石中 SO_4^{2-} 的含量在初期大大高于新鲜矸石中的含量,淋滤进行到 2~3 d 之后两种液体中的含量趋于接近;③对于焦西

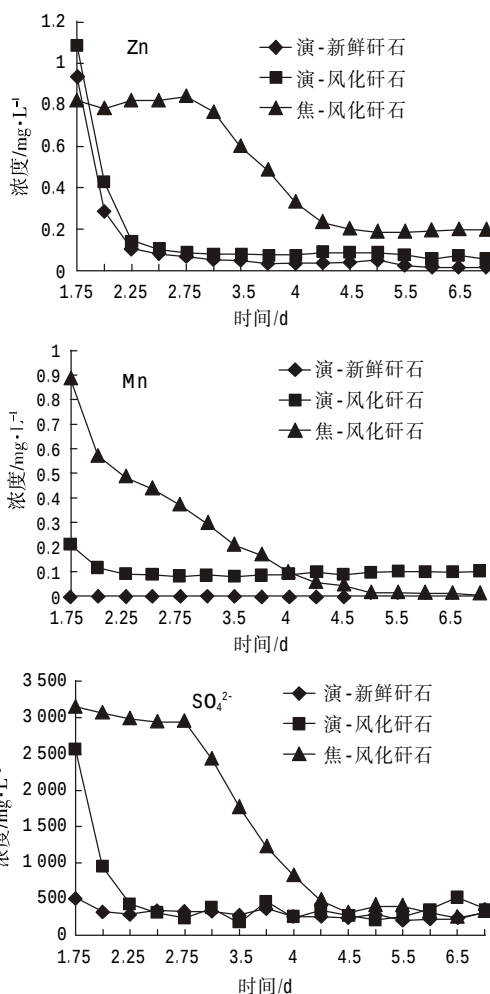


图 2 淋出液中污染组分含量变化规律

Figure 2 Changes of pollutants content in leachate

矿和演马矿“风化煤矸石”淋出液,焦西“风化煤矸石”淋出液中的污染组分含量在淋滤开始的 4~5 d,都远远大于演马“风化煤矸石”淋出液中的含量,前 4 d 中污染组分平均高出 $0.456 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Zn)、 $0.288 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Mn)、 $1728.026 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (SO_4^{2-}),而后 3 d 只高出 $0.124 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Zn)、 $-0.074 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (Mn)、 $16.813 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ (SO_4^{2-}),表明焦西风化煤矸石中含有更多的可溶性污染组分。

表 2 焦作地区土壤重金属元素背景值($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

Table 2 Background values of soil heavy metals in Jiaozuo

深度/m	Pb	Mn	Zn	Cu	Cr	Cd
0~0.2	25.69	428.17	95.91	17.13	34.25	<0.05
0.2~0.4	17.14	574.19	104.55	17.14	25.71	<0.05
0.5~0.8	17.12	458.78	90.76	11.97	30.82	<0.05
0.8~1	16.55	599.03	46.21	6.85	32.26	<0.05
1~1.2	17.23	422.09	93.03	12.06	34.46	<0.05
土壤元素背景值	19.6 ^[6]	579 ^[6]	98.56 ^[6]	19.7 ^[6]	63.8 ^[6]	—

2.2 土壤对污染组分的吸附解吸规律

本试验在煤矸石下层充填土样进行淋滤试验研究,淋出液中 Zn 、 Mn 、 SO_4^{2-} 等污染组分表现出比较明显的吸附解吸规律。

2.2.1 对 Zn 的吸附解吸

前期 (1~2 d) “煤矸石 + 土” 淋出液中 Zn 含量要小于 “煤矸石” 淋出液中的含量,后期 (2~7 d) 的情况则正好相反,但不同类型煤矸石之间也存在一定的差异 (图 3):①演马矿 “新鲜煤矸石 + 土” 淋出液中 Zn 含量低于演马矿 “新鲜煤矸石” 淋出液中 Zn 含量的时间较长 (约 2 d),这种情况在其他两类煤矸石淋出液中只在初次淋出液中出现,而且演马矿 “新鲜煤矸石 + 土” 初次淋出液被吸附的量也最大,达到 $0.37 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;②在后期 (2~7 d),演马矿的两类 “煤矸石 + 土” 淋出液中 Zn 含量只略高于同类 “煤矸石” 淋出液中的 Zn 含量,而焦西矿 “风化煤矸石 + 土”

淋出液中 Zn 含量则比其 “风化煤矸石” 淋出液中的含量平均高 $0.216 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。这主要是由于焦作矿区土壤属 CaCO_3 型土壤,土壤中 CaCO_3 组分是吸附和保持 Zn 的主要载体^[8],使土壤可以吸附大量的 Zn ,后期低浓度淋滤液又冲洗解吸出 Zn ,重新进入淋滤液而导致 Zn 含量升高;“新鲜煤矸石” 淋出液 Zn 含量最低,而土壤的吸附条件相同,导致 “新鲜煤矸石” 淋出液中浓度下降较大,吸附时间更长;焦西 “煤矸石 + 土” 淋滤柱的下层土壤从前期淋滤中吸附了较多的 Zn ,当 “煤矸石” 淋出液中 Zn 含量下降后,在经过土壤层时又解吸出一部分 Zn ,使得土壤对焦西煤矸石淋出液中 Zn 的吸附和解吸都要大于演马煤矸石淋滤柱中的土壤。

2.2.2 对 Mn 的吸附解吸

“煤矸石 + 土” 淋出液中 Mn 含量的变化显得非常没有规律,不过通过比较分析可以发现 (图 4):①

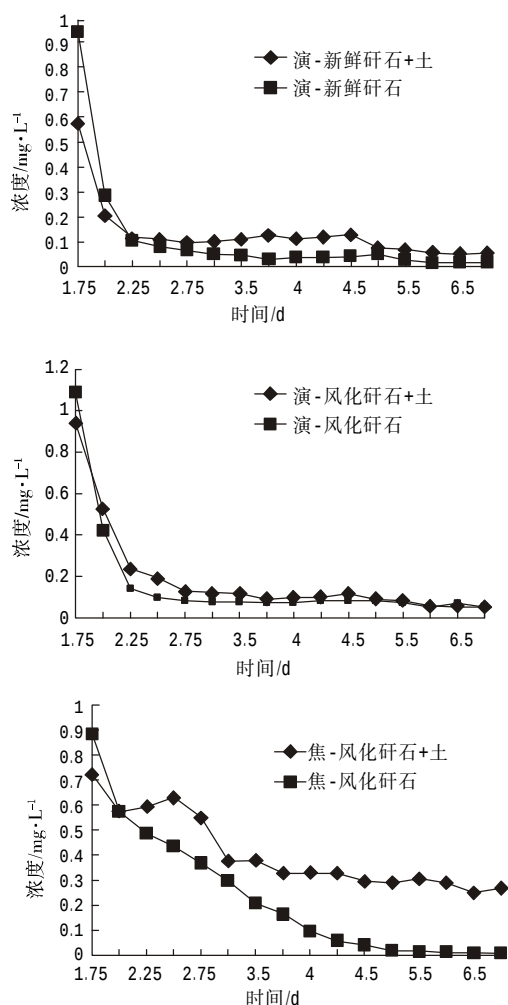


图3 充填土前后淋出液中 Zn 含量变化规律

Figure 3 Changes of Zn content in leachate before and after filling soil

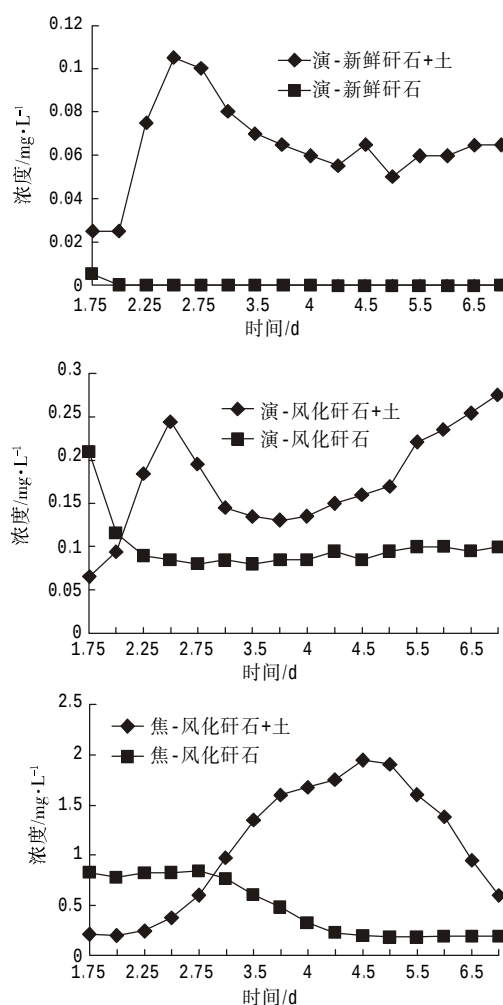


图4 充填土前后淋出液中 Mn 含量变化规律

Figure 4 Changes of Mn content in leachate before and after filling soil

演马“新鲜矸石+土”淋出液中 Mn 含量从开始就高于“新鲜矸石”淋出液中的含量,平均高出 $0.606 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$;②两种“风化煤矸石+土”淋出液中 Mn 含量在前期低于“风化煤矸石”淋出液中的含量,分别低 $0.083 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (演马, 1~2 d) 和 $0.484 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (焦西, 1~3 d), 后期则正好相反, 分别高 $0.098 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (演马, 2~7 d) 和 $1.126 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (焦西, 3~7 d);③3 种淋出液中 Mn 含量都存在先逐渐升高, 达到峰值后再逐渐下降, 下降后的含量高于初次淋出液中的含量。

2.2.3 对 SO_4^{2-} 的吸附解吸

各柱的淋出液中 SO_4^{2-} 存在以下变化规律 (图 5):①演马矿“风化煤矸石+土”和“新鲜煤矸石+土”淋出液中的 SO_4^{2-} 含量在前期一直高于其“煤矸石”淋出液中的含量, 后期则基本接近;②焦西矿“风化煤矸石+土”的初次淋出液中 SO_4^{2-} 含量低于“风化煤矸石”淋出液中的含量, 之后的含量则高于“风

化煤矸石”淋出液中的含量;③演马煤矸石淋出液中 SO_4^{2-} 含量从初次淋出液开始就迅速下降, 约 2~3 d 后逐渐稳定, 而焦西煤矸石淋出液中 SO_4^{2-} 含量则从初次淋出液就比较稳定, 直到淋滤实验进行 3~5 d 后才开始出现下降趋势。造成淋出液中 SO_4^{2-} 含量较高, 且经过土壤层的淋滤液中含量更高的现象是由于本研究区内包气带长期接纳污染组分, 污染物在包气带中富集、积累, 使包气带本身所具有的自净能力下降, 甚至成为孔隙水的次生污染源, 有些地区地下水中的 SO_4^{2-} 从 1996 年的 $397.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 迅速上升到 1998 年的 $734.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 土壤中富集的 SO_4^{2-} 在淋滤作用下随淋滤液溶出。由此可知, 煤矸石淋滤液经过土壤层时, 土壤对 SO_4^{2-} 没有吸附作用, 只能从中解吸出 SO_4^{2-} , 导致淋出液中 SO_4^{2-} 含量升高。

2.3 土壤的吸附解吸机理

土壤对污染组分的吸附解吸依赖于土壤的类型、物理化学性质, 如土壤的矿物特性、有机组成、土壤溶液的组成和 pH, 也与污染组分本身的特性、外加阴阳离子、人工有机和无机络合剂有关^[9]。

焦作地区土壤为 CaCO_3 型土壤, 土壤中 CaCO_3 组分是吸附和保持 Zn 等重金属元素的主要载体, 有利于土壤吸附大量重金属元素。另外, 由于土壤吸附表面的负电荷随着 pH 增加而增加, 导致重金属的吸附能力也呈现相同的变化趋势^[10,11], 本研究中土壤的 pH 逐渐增大, 可以增大对重金属的吸附。

土壤对单项污染组分的吸附存在最大临界值, 焦作地区土壤中 Mn 的背景含量较高, 占据了一部分吸附点位。当外源 Mn 元素进入土壤时, 会占据其他的吸附点位, 使淋出液中 Mn 含量降低。随着淋滤的进行, 低 Mn 含量淋滤液进入后, 其他元素离子与土壤中吸附的 Mn 粒子竞争吸附点位, 使部分 Mn 解吸下来。因此, 后期淋出液中含有土壤中的背景 Mn 离子、新吸附 Mn 离子和淋出液所携带的 Mn 离子, 导致“煤矸石+土”淋出液中的 Mn 含量在后期一直比“煤矸石”淋出液中的含量高。土壤对不同种类重金属元素的吸附也存在差异。本研究在土壤 Mn 含量较高的条件下, 土壤对焦西煤矸石淋出液中 Mn 的吸附仍然大于对 Zn 的吸附, 说明焦作地区土壤在对重金属的吸附能力上表现为 Mn 大于 Zn。

煤矸石淋出液通过土壤层时, 土壤对污染组分的吸附容量一定。例如, 焦作地区未污染土壤吸附率与进入的 SO_4^{2-} 浓度成正相关。当污染的 SO_4^{2-} 浓度增大到某一特定浓度时, 吸附率随 SO_4^{2-} 浓度增大而减小,

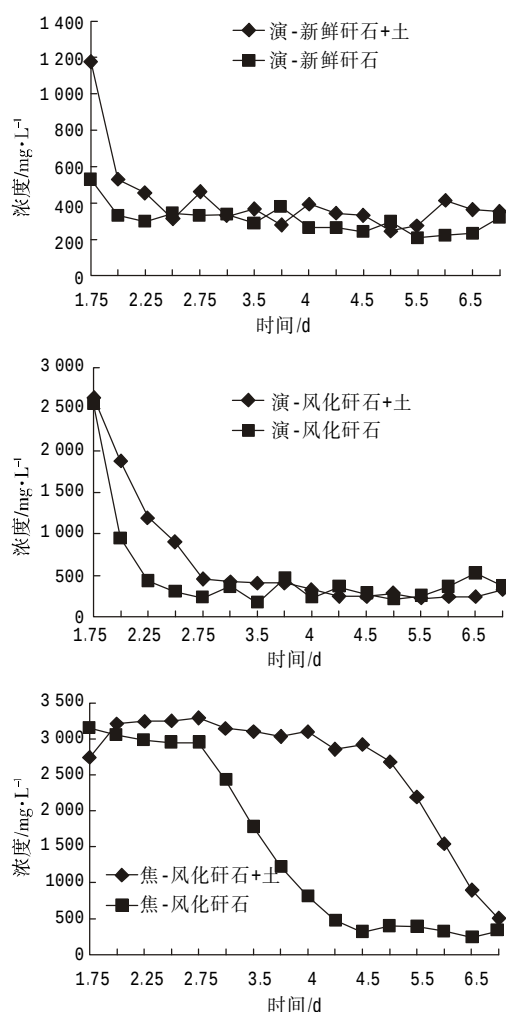


图 5 充填土前后淋出液中 SO_4^{2-} 含量变化规律

Figure 5 Changes of SO_4^{2-} content in leachate before and after filling soil

直至土壤不再从溶液中吸附额外的 SO_4^{2-} ; 当低浓度 SO_4^{2-} 淋滤液经过土壤孔隙时, 解吸率随着土壤中 SO_4^{2-} 浓度增大而增大^[12]。

另外, 从图 3、4 和图 5 中可以发现, 前期淋出液中, 约有 50% 的污染组分被土壤吸附。土壤吸附重金属离子的机理则主要有以下两方面^[13]: ①离子交换作用, 如 $2\text{R}-\text{AH}+\text{M}^{2+}=(\text{R}-\text{A})_2\text{M}+2\text{H}^+$; ②螯合作用, 如 $n\text{R}-\text{A}+\text{mM}^{2+}=\text{M}_m(\text{A}-\text{R})_n$ 。大量研究已经证明, 土壤吸附重金属离子受到土壤溶液中 pH 的强烈影响, 一般来说, pH 升高会提高重金属的吸附量, 反之则下降^[9]。本研究中淋出液的 pH 值从 6.8~7.9 逐渐增大到 8.3~8.5, 随着体系 pH 的升高, 土壤中的粘土矿物、水合氧化物和有机质表面的负电荷增加, 对重金属离子的吸附力加强, 同时重金属离子在氧化物的专性吸附、土壤有机质-金属络合物的稳定性随 pH 升高而增强, 有利于重金属在土壤中的吸附。电导率是反映水溶液中所溶解总无机盐类的浓度指标。本研究中电导率的变化与图 5 中 SO_4^{2-} 的变化趋势类似, 但数据变化更平滑, 说明淋滤 Zn、Mn 离子与土壤中一些金属离子(主要为 Ca、Mg)发生了不等量的交换反应。而且“煤矸石+土”淋出液的电导率要高一些, 结合 pH 值的变化可以推测, 研究区土壤对重金属离子的吸附除了离子交换吸附外, 还使得土壤中的离子组分被解吸进入溶液中。

3 结论

(1) 焦作矿区煤矸石在降水淋滤过程中, 将淋滤出大量的有害污染组分, 主要是 Zn、Mn 和 SO_4^{2-} , 其中 SO_4^{2-} 已经严重超标, 而且不同煤矿煤矸石经风化作用后生成可溶性污染组分差别比较大。

(2) 包气带土壤对煤矸石淋出液中的污染组分有吸附自净能力, 前期淋滤过程中, $662.34 \text{ cm}^3 (\pi \times 7.5^2 \times 40/4)$ 体积的土壤可以吸附约 50% 从 $1\,766.25 \text{ cm}^3 (\pi \times 7.5^2 \times 15/4)$ 体积煤矸石淋出的污染组分, 实际包气带土壤层厚达 50~60 m, 可以很好地保护地下水环境的安全, 但是由于研究区土壤已经受到 SO_4^{2-} 的严重污染, 失去了对 SO_4^{2-} 的净化作用。

(3) 研究区土壤重金属背景值含量丰富, 特别是 Mn 的高含量, 已经在一定程度上使土壤失去了对 Mn 的吸附能力。

(4) 被土壤吸附的污染组分在降水淋滤作用下, 还可以从土壤解吸下来, 随水下渗进入含水层, 对浅层地下水存在潜在的污染威胁。

(5) 焦作地区土壤对污染组分的吸附解析与 pH 值、土壤组成类型、土壤中污染物含量、土壤对污染物的吸附容量、煤矸石淋出液中污染物浓度等有关, pH 值增高和 CaCO_3 型土壤性质有利于土壤对污染组分的吸附, 而土壤中污染组分的高背景值则不利于污染组分的吸附。另外, 淋出液中污染组分的低浓度、土壤已吸收污染组分含量等可以促进污染组分的解吸。

参考文献:

- [1] 董雪玲, 刘大锰. 煤炭开发中的环境污染及防治措施[J]. 煤炭科学技术, 2005, 33(5): 67-71.
- [2] Brake S S, Connors K A. A river runs through it: impact of acid mine drainage on the geochemistry of west little Sugar Creek pre-and post reclamation at the Green Valley coal mine, Indiana, USA [J]. *Environmental Geology*, 2001(40): 1471-1481.
- [3] 余运波, 汤明皋, 钟佐荣, 等. 煤矸石堆放对水环境的影响——以山东省一些煤矸石堆为例[J]. 地学前缘, 2001, 8(1): 163-169.
- [4] 李学垣. 土壤化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2001.
- [5] 郑继东, 邵龙义, 胡 斌, 等. 煤矸石井下充填对矿井水的污染及其吸附控制模拟实验[J]. 水文地质工程地质, 2006, 4: 90-102.
- [6] 李东艳, 方元元, 任玉芬, 等. 煤矸石堆周围土壤重金属污染特征分析——以焦作市中马村矿为例[J]. 煤田地质与勘探, 2004, 32(5): 15-17.
- [7] 孙德祥. 河南土壤中某些微量元素的含量与分布[J]. 地理学报, 1988, 43(1): 79-87.
- [8] 林玉锁, 薛家骅. 锌在石灰性土壤中的吸附动力学初步研究[J]. 环境科学学报, 1989, 9(2): 144-148.
- [9] 张 磊, 宋凤斌. 土壤吸附重金属的影响因素研究现状及展望[J]. 土壤通报, 2005, 36(4): 628-631.
- [10] Gupta P K, Elshout S V D, Abbol I P, et al. Effect of pH on zinc adsorption-precipitation reaction in an alkali soil [J]. *Soil Sci*, 1987, 143(3): 198-204.
- [11] Oyanedel-Craver V A, Smith J A. Effect of quaternary ammonium cation loading and pH on heavy metal sorption to Ca bentonite and two organobentonites [J]. *Journal of Hazardous Materials B*, 2006, 137: 1102-1114.
- [12] 仇荣亮, 吴 箐, 尧文元. 南方土壤硫酸根吸附解吸影响因子研究[J]. 中山大学学报, 2001, 40(4): 88-92.
- [13] 王 兰, 巴 音. 废水处理的新材料新方法[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1991.81-85.