工业水处理

李海伟、宋红娜、李利娟、等. 不同配比和粒度下黄铁矿和石灰石静态浸泡试验[J]. 净水技术、2023、42(12):110-118.

LI H W, SONG H N, LI L J, et al. Static soaking test of pyrite and limestone at different proportions and particle sizes [J]. Water Purification Technology, 2023, 42(12):110-118.

不同配比和粒度下黄铁矿和石灰石静态浸泡试验

李海伟1,宋红娜2,*,李利娟1,廖佳佳3,武成周1,夏大平3,4,5

(1.河南省资源环境调查三院,河南郑州 450000;2.河南理工大学工商管理学院,河南焦作 454003;3.河南理工大学资源环境学院,河南焦作 454003;4.煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心,河南焦作 454000;5.河南理工大学矿业研究院,河南焦作 454003)

摘 要 为进一步探究巩义矿区黄铁矿致酸的特征和规律,研究该地区中和法处理酸矿水的最佳方案,以 3 种粒径的黄铁矿分别与不同比例的石灰石进行混合浸泡试验,分析浸泡液的 pH、TDS、Con 与阴阳离子浓度变化,并分析反应前后岩样的矿物组成与孔参变化。结果表明:(1)巩义矿区黄铁矿浸泡后可生成大量 SO₂- ,浸泡液中其值超过地下水Ⅲ类水标准;(2)黄铁矿比例越高,浸泡液 pH 越低,析出阴阳离子浓度越高,比表面积及孔隙度变化越大,且随浸泡时间延长,浸泡液酸性逐渐下降,说明石灰石中和作用在缓慢发挥,加入 25%~50%石灰石即可以中和酸性水。

关键词 黄铁矿 石灰石 静态浸泡试验 溶出规律 酸性矿井水

中图分类号: X703 文献标识码: A 文章编号: 1009-0177(2023)12-0110-09

DOI: 10. 15890/j. cnki. jsjs. 2023. 12. 014

Static Soaking Test of Pyrite and Limestone at Different Proportions and Particle Sizes

LI Haiwei¹, SONG Hongna^{2,*}, LI Lijuan¹, LIAO Jiajia³, WU Chengzhou¹, XIA Daping^{3,4,5}

- (1. Henan Province Third Institute of Resources and Environment Investigation, Zhengzhou 450000, China;
- 2. School of Business Administration, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;
- 3. School of Resources & Environment, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China;
- 4. Collaborative Innovation Center of Coal Work Safety and Clean High Efficiency Utilization, Jiaozuo 454000, China;
- 5. Mining Research Institute, Henan Polytechnic University, Jiaozuo 454003, China)

Abstract In order to make further investigation for the characteristics and patterns of acidogenicity of pyrite in the Gongyi mining area, and to study the best solution for the treatment of acid mine water by neutralisation method in the area, a mixed leaching experiment was conducted with three grain sizes of pyrite and different proportions of limestone respectively, and the changes in pH, TDS, Con and anion concentration of the leaching solution were analyzed, as well as the changes in mineral composition and pore reference of the rock samples before and after the reaction. Results showed that: (1) Large amounts of SO₄²⁻ could be generated from the leaching of pyrite in the Gongyi mine, and its value in the leaching solution exceeded the class III groundwater standard. (2) The higher the proportion of pyrite, the lower the pH of the soaking solution, the higher the concentration of precipitated anions and cations, and the greater the changes in specific surface area and porosity; and the acidity of the soaking solution gradually decreased

[[]收稿日期] 2023-02-20

[[]基金项目] 国家自然科学基金资助项目(42172199);教育部博士点基金(200804600001);河南省优秀青年科学基金资助项目(202300410168);河南理工大学博士基金(SKB2022-12)

[[]作者简介] 李海伟(1982—),男,高级工程师,主要从事矿井水害治理、地下水污染与防治、水工环调查、矿山环境修复与治理等相关工作,E-mail:desyzrzykczx@163.com。

[[]通信作者] 宋红娜(1978—),女,博士,讲师,E-mail:songhn@hpu.edu.cn。

with the extension of the soaking time, indicating that the neutralizing effect of limestone was slowly exerted, and the addition of $25\% \sim 50\%$ limestone could neutralize acidic water.

Keywords pyrite limestone static soaking test dissolution rule acidic mine water

黄铁矿地层储量巨大,分布极广[1],其氧化溶解 有利于维持地球循环的稳定,也易致使酸性矿山废 水的形成,引起地球环境的污染[2]。研究[3]发现, 黄铁矿氧化主要分为两步:(1)黄铁矿矿物晶格中 的 Fe²⁺溶出而被氧化为 Fe³⁺,此过程中矿物表面逐 渐被氧化中间产物覆盖,阻隔氧化进程;(2)随着反 应的进行,表层覆盖物被进一步氧化为可溶性 SO²⁻。黄铁矿氧化速度易受到多种因素影响,试验 证明,强酸性条件下(pH值=1)黄铁矿氧化率大于 强碱性条件(pH值=11),在中性条件下的氧化率最 慢^[4]。较黑暗条件,光照可促进黄铁矿释放 Fe²⁺和 提升将 Fe2+氧化成 Fe3+的速度,并产生大量羟基自 由基(·OH),加剧氧化反应[5-7]。将黄铁矿与玉米 秸秆生物炭混合以探究生物炭对黄铁矿的氧化抑制 效果,发现生物炭与黄铁矿表面可能以 Fe-O-C 键结 合形成覆盖膜,阻挡黄铁矿表面与空气和 H₂O 接 触,从而抑制了黄铁矿的化学氧化[8]。试验结果表 明,矿井水中氧化还原电位(Eh)、环境温度^[9]、腐植 酸[10]、无机酸根离子[11-12]、微生物活性等均可影响 氧化进程。

在煤层采掘过程中,原有稳定的地下水流场、地温场以及水化学场被扰动破坏,使得煤田区更易形成酸性矿井水(pH值<5.5)^[13]。酸性矿井水一旦排入地表,轻则导致矿区地表水体水质的恶化,重则影响矿区建筑物的安全使用,破坏该地区的生态环境和高质量发展。矿井水成分复杂,但是酸性矿井水已知各项物化性质差异并不大,具有低 pH、高Fe³⁺、SO₄²⁻或其他重金属离子等特征。现实操作中处理酸性矿井水,利用酸碱中和的原理,多使用石灰石法。李国卿等^[14]在高铁浓度含酸矿井水中分别加入熟石灰、NaOH、MgO和 Na₂CO₃,对比结果发现,相同的中和结果下,熟石灰、NaOH和 MgO 的投加量相近,而 Na₂CO₃ 投加量则较高。

巩义矿区开采煤层为一,煤,其煤层中含硫质量分数为1.04%~8.14%,属于高硫煤,因此,开采巩义矿区煤炭会伴生酸性矿井水。为了探究巩义矿区黄铁矿不同含量、粒径因素下对水化学特征的改变,探讨中和法处理巩义矿区酸性水的比例,本次研

究以该地区的黄铁矿和石灰石为例,在已知的酸性矿井水形成机理和影响因素基础上,开展黄铁矿含量、粒径改变等因素组合的室内试验模拟研究,厘定控制性影响因素及其影响程度和阈值,模拟煤矿区在自然环境平水期中岩石与水长期共存的状态,以期发现最经济的前提下利用石灰石中和酸性水的配比,能为防治酸性矿井水提供科学依据,满足偏僻矿区用水需求。

1 试验材料和方法

1.1 浸泡试验设计

巩义矿区开采煤层顶板为石灰岩,其中富含黄铁矿,选用该煤层黄铁矿和石灰石作为介质进行试验。岩石粒径大小影响着水中污染物的迁移释放,选取 5~10、10~40、>40 目 3 种不同粒径的黄铁矿。同时,为了研究不同黄铁矿含量参与反应时液相 pH的变化,在室温条件下,以石灰石为介质,设置黄铁矿质量分数依次为 25%、50%、75%、100%,分别记为 25% 黄铁矿、50% 黄铁矿、75% 黄铁矿、100% 黄铁矿。

初步设定不同黄铁矿含量、岩样粒径等因素作 为黄铁矿氧化的潜在主控因素,将不同的岩样进行 组合浸泡,模拟自然条件下煤层的状态,进而探讨不 同因素作用下的黄铁矿氧化对于水化学特征及岩石 理化性质的影响。

1.2 试验方法

使用蒸馏水将 5 200 mL 的烧杯浸泡 24 h, 自然晾干后使用去离子水润洗 3~4 遍。利用分析天平称量研磨好的黄铁矿和石灰石岩样, 根据配比将500 g 岩样分别加到各烧杯中, 加入 5 000 mL 的蒸馏水淹没桶内的岩石样品, 搅拌后盖玻璃盖子密封静置。

研究^[15]表明,多数离子在浸泡初期就已经析出,因初期离子析出浓度较高,设置取样时间较密集,每日定点取 100 mL 浸泡液进行测量,一周后每2 d 取一次待测液,待离子浓度趋于稳定后结束试验。取液前1 h 搅拌浸泡液,使浸泡液中溶解物质均匀分布,取液后往烧杯中加入相同体积的蒸馏水。所取溶液使用真空泵 0.45 μm 的滤膜过滤,待测液

时使用。

1.3 试验测定方法

岩样采集回来后一部分用 DF-4 电磁式矿石粉碎机粉碎,使用 D8 ADVANCE X 射线衍射仪对反应前后的岩样进行组分分析,采用 QuanTX 型能量色散 X 射线荧光光谱仪进行化学成分分析,用 DHP-350 型恒温箱进行室内模拟。每日取样之后使用PHB-3 型笔式 pH 计和便携式总溶解固体(TDS)计测量浸出液的 pH、TDS 和电导率(Con)值。

2 结果和讨论

2.1 岩样变化

2.1.1 矿物组分前后的变化

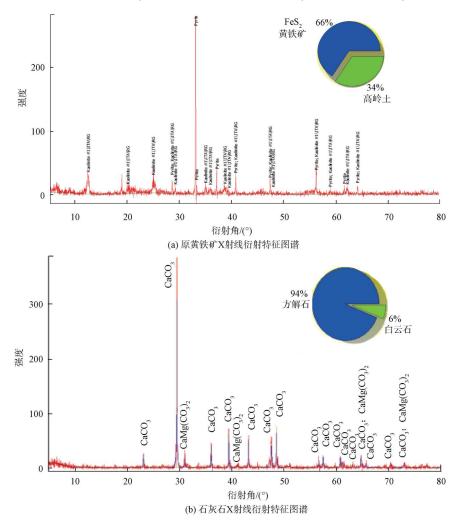
通过 X 射线衍射特征图谱(图 1)可知, 巩义矿区黄铁矿的矿物组成为黄铁矿和高岭土, 分析各样品的矿物特征图谱, 可知原始黄铁矿中 FeS₂ 含量为66%、高岭土含量为34%, 黄铁矿占比高于高岭土。而所使用石灰岩中含方解石和白云石, 其中方解石

含量高,为94%。选择黄铁矿含量为100%与25%两组样本,取部分反应后所余岩样进行测量。对比未参与反应的黄铁矿,100%黄铁矿试验组中测定出FeS₂比例明显减少,而高岭石组分含量上升,25%黄铁矿试验组中的黄铁矿比例变成17%,减少量达到8%。可以看出,25%黄铁矿溶出率比100%黄铁矿减少很多。

2.1.2 矿物浸出前后比表面积及孔参变化

待试验结束,取粒径为 5~10 目、含量分别为 25%与 100%的两组黄铁矿样本,测量其反应前后的最可几孔径、比表面积与中值孔径,分析反应前后的变化(图 2)。

对比黄铁矿含量为 25%和 100%的试验组,反应前两组岩样比表面积与孔参值接近,且 100%黄铁矿各项数值均小于 25%黄铁矿。待浸泡结束,25%黄铁矿试验组样本的最可几孔径由 3.960 nm 增至5.074 nm,增幅为 28.13%;比表面积由 1.590 g/m²



WATER PURIFICATION TECHNOLOGY

水 技 术

净

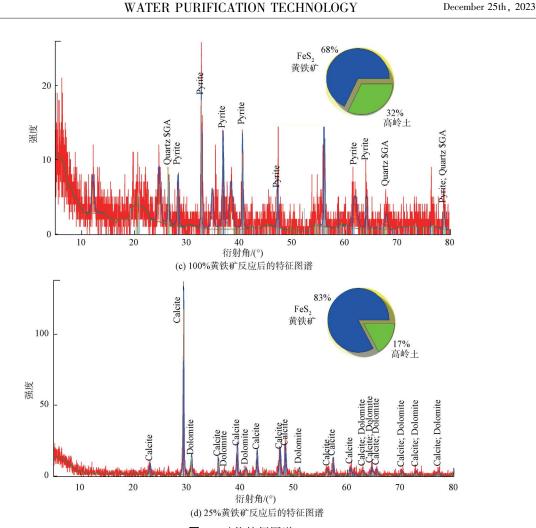


图 1 矿物特征图谱

Mapping of Mineral Characterization

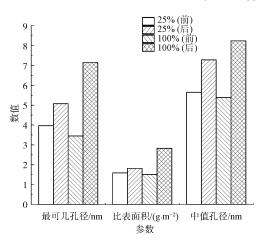


图 2 矿物浸泡前后比表面积及孔参变化

Fig. 2 Changes of Specific Surface Area and Pore Reference of Minerals before and after Soaking

增至 1.820 g/m², 增幅为 14.47%; 中值孔径由 5.650 nm 增至 7.280 nm,增幅为 28.85%。100%黄 铁矿试验组样本的最可几孔径由 3.449 nm 增至

7.145 nm,增幅为107.16%;比表面积由1.508 g/m² 增至 2.830 g/m²,增幅为 87.67%;中值孔径由 5.390 nm 增至 8.240 nm,增幅为 52.88%。数据表 明,100%黄铁矿试验组中各项指标增幅均大于25% 黄铁矿试验组。

分析可知,岩样经长时间浸泡,水可通过其自身 天然裂隙进入岩样内部,发生溶蚀反应,岩样裂隙逐 渐变大,同时有部分离子溶于水中,故检测到各项数 值均增加。而黄铁矿含量为25%的试验组加入了 石灰岩,溶液的酸性变低,降低了对岩石的溶蚀作 用,因此,最可几孔径、比表面积与中值孔径比100% 含量试验组低。

2.2 黄铁矿占比及粒径对浸出液 pH 的影响

以3种粒径的岩样为例,测量不同质量分数的 黄铁矿样品浸出液试验开始和结束时的 pH(表 1), 并绘制 pH 随天数变化曲线(图 3)。

由图 3 可知,样品中黄铁矿百分含量越大,浸出

3.63

Tab. 1 pH Values under Different Percentage Content and Particle Size						
黄铁矿质量分数	第 1 d pH 值			第 17 d pH 值		
	5~10 目	10~40 目	大于 40 目	5~10 目	10~40 目	大于 40 目
25%	6. 19	6. 07	5. 95	7. 65	7. 63	7. 63
50%	6. 54	6. 44	6. 20	7. 45	7. 57	7. 20
75%	2. 49	5. 35	5. 60	7. 11	7. 36	6. 26

2.46

2.58

2.91

表 1 黄铁矿不同百分含量及粒径下的 pH 值

2.41

2.29

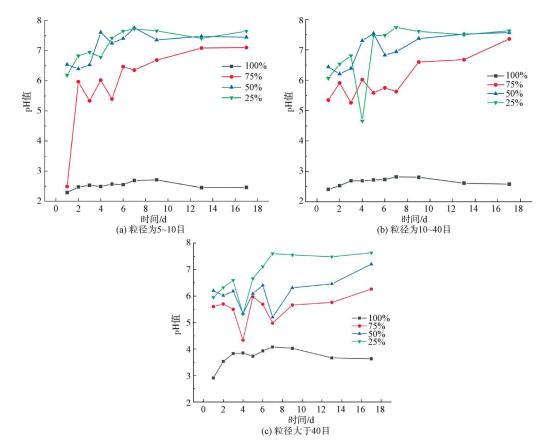


图 3 不同百分含量及粒径的黄铁矿的 pH 变化

Fig. 3 pH Values Variation of Pyrite with Different Percentages and Particle Sizes

液酸性越强,其 pH 越低。相同粒径且黄铁矿含量一致的样品,浸出液的 pH 随着时间的推移逐渐变大。当黄铁矿质量分数在 75%~100%时,水样的 pH 降幅更大,跨度为中性~弱酸;当黄铁矿质量分数在 50%~75%时,pH 变化相对平缓。总体表现为 pH 随黄铁矿含量的减少而增加,与黄铁矿含量呈现负相关性。因质量分数为 50%~75%的样品中加入了石灰石,推断石灰石在浸泡过程中会产生碱性水,中和了已产生的酸性水,使浸出液的 pH 提高。从图 4 也可分析得,相同的黄铁矿含量的条件下,粒径越小,淋出液 pH 越大。根据《地表水环境质量标

准》(GB 3838—2002) 中Ⅲ类标准,经处理的矿井水 pH 值应符合 6.0~9.0 才可进行排放。由图 3 可知,加入 25%石灰石的各项试验组的处理结果均大于 6.0,符合排放标准。

在上述试验中,水溶液中黄铁矿直接氧化产酸, 而石灰石遇酸可发生酸碱反应,如式(1)~式(2)。

$$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$$
 (1)

$$CaCO_3 + 2H^+ = Ca^{2+} + CO_2 + H_2O$$
 (2)

2.3 矿物浸泡前后浸泡液阴阳离子变化情况

检测反应过程中浸泡液 Ca2+、Mg2+和 SO4- 的变

100%

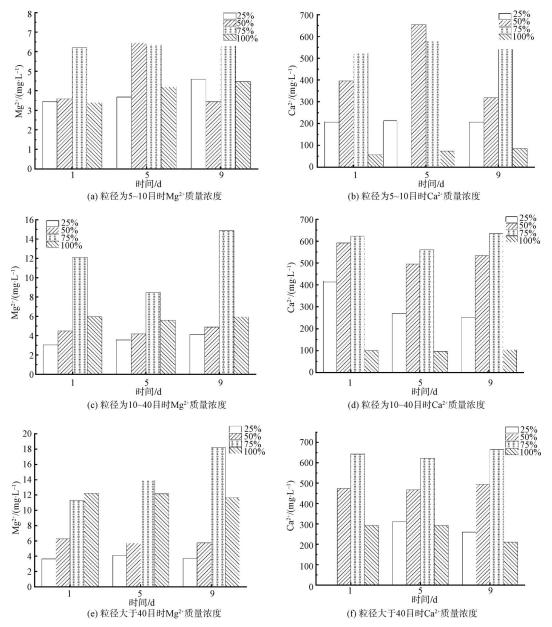


图 4 阳离子变化

Fig. 4 Changes of Cations

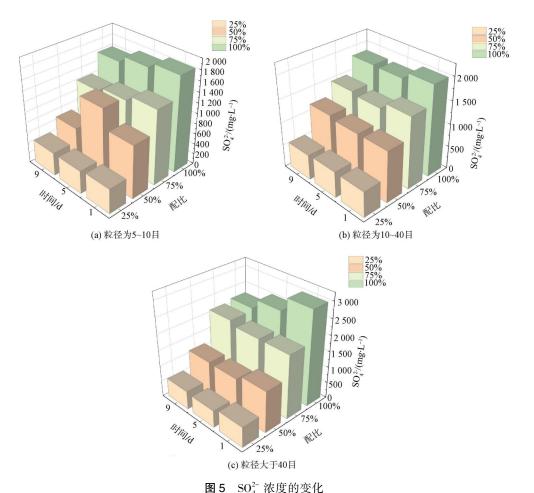
化,并绘制图 4 和图 5。

由图 4 可知,相同条件下,黄铁矿粒径越大,浸出液中 Mg²⁺与 Ca²⁺浓度越低。而浸泡岩样均为黄铁矿的试验组,因含部分高岭土,反应期间可溶出少量 Ca²⁺、Mg²⁺,且在试验过程中变化波动较平缓。与石灰石混合浸泡的样本中,5~10 目的黄铁矿因粒径较其他两种粒径较大,初始溶出的阳离子较少,其中除占比为 50%的样本,其余试验组中离子浓度无明显变化。黄铁矿粒径小于 40 目时,除 75%试验组中 Mg²⁺随时间变化逐渐增加,余下样本中阳离子无明

显变化。

综合图 4 所有数据可知,不同粒径的黄铁矿条件下,占比为 75%时样本中检测到两种离子浓度均为最高,25%黄铁矿浸出液中 Mg^{2+} 浓度最低,100%黄铁矿浸出液 Ca^{2+} 最低,整体 Ca^{2+} 溶出度要小于 Mg^{2+} 。

分析图 5 可知,各试验组浸泡液中溶出 SO_4^2 初始质量浓度均大于 400 mg/L,根据《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)中 \mathbb{II} 类标准(\leq 250 mg/L),不符合排放标准。对比相同黄铁矿含量试



4

Fig. 5 Variation of SO₄²⁻ Concentration

验组,随着粒径的减小,检测到溶出离子浓度逐渐增加,当粒径小于 40 目时,浸出液中 SO²⁻浓度均较大且变化速率更显著。当黄铁矿粒径相同,除 5~10 目中 50%试验组中 SO²⁻浓度发生先增后减的变化和粒径小于 40 目中 75%黄铁矿试验组中 SO²⁻浓度逐渐增加,其余组中离子浓度均缓慢减少。

试验所用黄铁矿不纯,含部分高岭土,浸泡时可溶出少许 Ca²⁺、Mg²⁺;添加石灰石混合浸泡,可与已生成的酸水反应生成 CaSO₄ 沉淀。综合表 1 和图 4 可知,75%黄铁矿与石灰石混合,部分酸性水被石灰石中和,浸出液的酸性相对降低,但溶出的离子偏高。而相同质量的黄铁矿与石灰石混合,检测到各项离子浓度处于中间值。

随着黄铁矿粒径的减小,其表面孔隙增多,比表面积增大。研究^[16]表明,岩样粒径越小,易受高度风化,与溶液接触的机会越大,溶出的离子浓度就越高,因此,各试验组中出现 SO²⁻ 随着粒径减小而增

多的现象。而对比图 4 和图 5,5~10 目的 50%试验组中, Ca^{2+} 和 SO_4^{2-} 均出现先增加后减少的变化,推测是因在反应中期,二者浓度过高,结合生成了 $CaSO_4$ 沉淀,使溶液中浓度降低。

2.4 矿物浸泡前后浸出液 TDS 和 Con 变化

以粒径为 5~10 目的黄铁矿试验组为例,测定不同质量分数条件下浸出液的 TDS 与 Con 值,记录其在整个试验中的变化,结果如图 6 所示,分析黄铁矿含量对 TDS 和 Con 值的影响。同时以 50% 黄铁矿试验组为例,测定不同黄铁矿粒径条件下浸出液的 TDS 与 Con 值,记录其在整个试验中的变化,结果如图 7 所示,分析粒径对 TDS、Con 值的影响。

由图 6 可知,随着石灰石占比的增加,浸出液中TDS 和 Con 值越小。纯黄铁矿浸泡初期测得 TDS 最大值为 2 210 mg/L, Con 最大值为 4 290 μS/cm。75%黄铁矿与 100%黄铁矿检测到反应的第 9 d 同步出现了短幅的上升,后于第 13 d 缓慢下降。反应

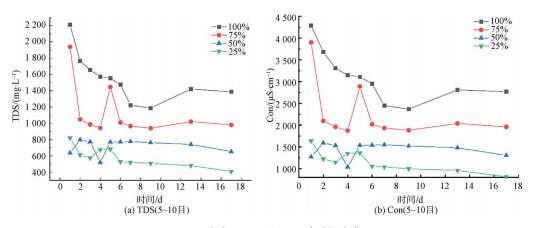


图 6 试验组 TDS 和 Con 随时间变化

Fig. 6 Variation of TDS and Con with Days in Test Group

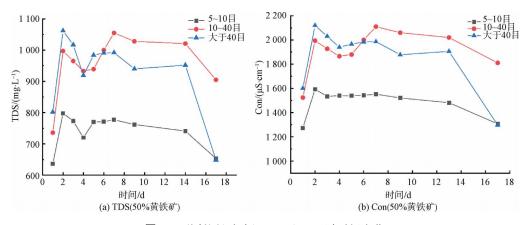


图 7 不同粒径试验组 TDS 和 Con 随时间变化

Fig. 7 Variation of TDS and Con with Time for Different Particle Size Test Groups

过程中,TDS与Con变化幅度相近,可绘制相似的变化曲线,整体变化为先上升后下降直到稳定的趋势。

由图 7 可得,在不同粒径的黄铁矿浸泡试验周期中,检测到 TDS 随着试验的天数增加,均出现前期快速增长,第 3 d 开始下落,后缓慢下降的趋势。试验初期,粒径越大,淋出液的 TDS 值越小,而试验的第 6 d 之后,粒径为 10~40 目的试验组的 TDS 值比粒径为 5~10 目的试验组大,但总体都逐渐减小。

TDS 值越高,表示水中溶解物越多;而 Con 值变化可大概反映岩矿中离子的综合浸出速率,这与试验中浸出液的以上主要离子的浓度变化趋势相对应。综合图 4~图 7可知,黄铁矿与石灰石混合可生成沉淀,促使浸出液中 TDS 值减少,Con 值偏低;而岩样粒径越大,可发生水岩交互作用比表面积减少,使可溶性离子被置换出来的几率变小,因此,浸出液中 TDS 值与 Con 值整体低于低粒径样本。

黄铁矿浸泡于水中会发生明显的溶蚀作用,使

得黄铁矿酸化速度越来越快,溶出的离子越来越多, TDS 和 Con 值增大,酸化也会造成黄铁矿比表面积和孔隙参数明显变化。而石灰石和黄铁矿是同时添加,石灰石中和作用较强,已添加的石灰石能够明显阻碍黄铁矿的继续溶出和酸化,因而添加石灰石组的样品 pH 恢复中性或者弱酸性,TDS 值也减少较多,比表面积和孔隙参数变化也不那么突出,添加25%占比的石灰石已经具有较好的中和效果。

3 结论

静态浸泡试验模拟地下水流动基本停滞、水循环交替较缓慢时黄铁矿浸润于水中理化性质的变化规律。静水位较高时,浸泡时间越久、粒度越小、黄铁矿占比越高,酸化效果越明显,且黄铁矿的孔隙结构及比表面积变化也更大,使得酸化速率增大;石灰石含量在25%时中和效果已经较好,考虑经济成本可以优化更合适的石灰石比例。但是经石灰石处理后溶液中TDS增加,可能会使后续处理成本上升。

并在工程实践中应注意避免黄铁矿的破碎,减少离子溶出。

综上,加入适量石灰石,不仅可以有效降低黄铁矿氧化导致的酸矿水的酸度,而且可减少水溶液中 SO²⁻ 浓度,降低其 TDS 与 Con。而在工程中处理酸性水,不仅要考虑处理结果,也需要衡量经济效益的双重平衡,利用矿山自有的石灰石处理自身的酸性矿井水,就地取材,因地制宜,可有效降低处理工作量和费用。

参考文献

- [1] 蒋文瑞, 涂志红, 周姝, 等. 黄铁矿表面氧化机理及动力学影响因素研究进展[J]. 金属矿山, 2021(3): 88-102.

 JIANG W R, TU Z H, ZHOU S, et al. A brief overview on the mechanism and kinetic influencing factors of the pyrite surface oxidation[J]. Metal Mine, 2021(3): 88-102.
- NORDSTROM D K, BLOWES D W, PTACEK C J. Hydrogeochemistry and microbiology of mine drainage; An update
 Applied Geochemistry, 2015, 57; 3-16. DOI: 10.1016/j. apgeochem. 2015. 02. 008.
- [3] 王楠, 易筱筠, 党志, 等. 酸性条件下黄铁矿氧化机制的研究[J]. 环境科学, 2012, 33(11): 3916-3921.

 WANG N, YI X Y, DANG Z, et al. Investigation on mechanism of pyrite oxidation in acidic solutions [J]. Environmental Science, 2012, 33(11): 3916-3921.
- [4] LI Y B, PENG Y, WEI Z L, et al. Crystal face-dependent pyrite oxidation: An electrochemical study [J]. Applied Surface Science, 2023, 619: 156687. DOI: 10.1016/j. apsusc. 2023. 156687.
- [5] 李春花. 光对黄铁矿化学氧化影响作用机理研究[D]. 桂林: 桂林理工大学, 2021.

 LI C H. Study on the mechanism of the effect of light on the chemical oxidation of pyrite[D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2021.
- [6] LIUR X, DAI YS, FENG YC, et al. Hydroxyl radical production by abiotic oxidation of pyrite under estuarine conditions: The effects of aging, seawater anions and illumination [J]. Journal of Environmental Sciences, 2024, 135: 715-727. DOI: 10.1016/j.jes. 2023.02.016.
- [7] 向婉丽. 光对黄铁矿微生物氧化作用的影响——基于实验的 认识[D]. 南京:南京大学, 2018.
 - XIANG W L. Significant influences of light on the microbial oxidation of pyrite: Insights based on the laboratory study [D] .

- Nanjing: Nanjing University, 2018.
- [8] 李彦盼, 李赵芮, 鄢顺意, 等. 玉米秸秆生物炭抑制黄铁矿氧化效果[J]. 广东化工, 2021, 48(10): 21-24, 44.
 LI Y P, LI Z R, YAN S Y, et al. Inhibition effect of corn stover biochar on pyrite oxidation[J]. Guangdong Chemical Industry, 2021, 48(10): 21-24, 44.
- [9] 王子才. 黄铁矿作用下矿井水酸化的实验模拟研究[D]. 焦作:河南理工大学, 2021.
 WANG Z C. Experimental simulation of mine water acidification under the action of pyrite [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2021.
- [10] ZHANG D R, CHEN H R, XIA J L, et al. Humic acid promotes arsenopyrite bio-oxidation and arsenic immobilization [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 384: 121359. DOI: 10.1016/j. jhazmat. 2019. 121359.
- [11] LEHMANN M N, STICHNOTH M, WALTON D, et al. The effect of chloride ions on the ambient electrochemistry of pyrite oxidation in acid media [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2000, 147(9): 3263-3271.
- [12] NICOL M, ZHANG S C, TJANDRAWAN V. The electrochemistry of pyrite in chloride solutions [J]. Hydrometallurgy, 2018, 178: 116 – 123. DOI: 10.1016/j. hydromet. 2018. 04. 013.
- [13] SHUI Q N, LIAO J J, WANG Q, et al. Experimental simulation study of mine water acidification under the action of pyrite [J]. Geofluids, 2022; 3222825. DOI: https://doi. org/10.1155/ 2022/3222825.
- [14] 李国卿,周海燕,戴向荣,等. 不同铁浓度的含酸矿井水的中和沉淀试验[J]. 化工管理,2021(14):75-76,177.
 LI G Q, ZHOU H Y, DAI X R, et al. Study on the neutralization precipitation of acid mine drainage with different iron concentrations [J]. Chemical Engineering Management, 2021(14):75-76,177.
- [15] 王向东, 孙鑫, 刘青山, 等. 矿产品中污染物溶解释放研究进展[J]. 岩矿测试, 2013, 32(1): 15-21.
 WANG X D, SUN X, LIU Q S, et al. Recent research and development on dissolution and release of contaminants in mineral products[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(1): 15-21.
- [16] 狄军贞,鲍斯航,杨逾,等. 粒径对煤矸石污染物溶解释放规律影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2020, 48(4): 178-184. DI J Z, BAO S H, YANG Y, et al. Study on effects of particle size on dissolution and release law of pollutants in gangue [J]. Coal Science and Technology, 2020, 48(4): 178-184.