

采场环境中硫化矿石氧化自热的影响因素

阳富强, 吴超, 李孜军, 陈松

中南大学资源与安全工程学院; 国家金属矿安全科学技术研究中心, 长沙 410083

摘要 堆积在采场环境中的硫化矿石容易发生氧化自热, 从而造成环境污染、导致矿石结块, 甚至引发矿山内因火灾事故。系统阐述了硫化矿物的晶体结构、痕量元素的含量、环境温度、铁离子、氧气浓度、空气湿度、矿石含水率、矿样的粒度分布、环境的 pH 值、微生物等主要因素对采场中硫化矿石氧化自热的影响。结果表明, 硫化矿石在低温环境中的反应模式非常复杂, 其氧化自热受诸多因素共同影响; 较高的环境温度和氧气浓度有利于矿石氧化, 矿样粒度越小越容易自热, 铁离子与细菌对硫化矿石的氧化具有催化作用, 水对矿石的氧化自热具有催化和阻化两重作用, 而晶体结构、痕量元素含量的影响均表现出不确定性。

关键词 硫化矿石; 氧化自热; 采场

中图分类号 TD75

文献标识码 A

文章编号 1000-7857(2010)21-0106-06

Factors Affecting Oxidation and Self-heating of Sulfide Ores in Stope

YANG Fuqiang, WU Chao, LI Zijun, CHEN Song

School of Resources and Safety Engineering, Central South University; National Research Center of Safety Science and Technology for Metal Mines, Changsha 410083, China

Abstract The oxidation and self-heating of sulfide ores deposited in stope is a cause of environmental pollution, caking problems of ores, and spontaneous combustion fire in metal mines. The main factors affecting the oxidation and spontaneous heating of sulfide ores are discussed in this paper, including the crystal structure, trace metal content, environmental temperature, oxygen concentration, moisture, particle size, environmental pH value, ferric iron, bacteria, among others. It is shown that the reaction modes of sulfide ores at ambient temperature are complex; the oxidation and self-heating are influenced by many factors; an increase in temperature and oxygen concentration has an increasing effect on the oxidation and self-heating; the reactivity increases as the particle size decreases; both ferric iron and bacteria act as catalysts in the oxidation; water has effects on both the oxidation and self-heating; whereas neither crystal structure nor trace metal content has a consistent effect on the oxidation rate.

Keywords sulfide ores; oxidation and self-heating; stope

爆破下来的硫化矿石堆积在采场环境中时, 将发生氧化反应而产生大量酸及有毒有害重金属离子, 给矿区周围环境造成严重污染^[1-3]。氧化过程中还可能使破碎后的小块矿石粘结成块, 给放矿、装卸、运输等生产环节带来影响^[4]。氧化时还将释放出大量热, 在一定条件下热量不断聚集, 一旦矿石温度上升到其着火点便可能引发自燃火灾^[5-7]; 这不仅会恶化并

下的作业环境, 影响采矿作业的正常进行, 造成矿物资源的巨大浪费, 而且还可能造成重大的人员伤亡事故。

硫化矿石在低温环境下的氧化自热过程相当复杂, 受诸多因素共同影响, 主要包括矿石自身的物理化学性质及环境条件。然而, 已有文献成果大都是针对其中的某一个因素进行深入研究的, 甚少见到有文献就采场环境中硫化矿石低温氧

收稿日期: 2010-08-12; 修回日期: 2010-10-10

基金项目: “十一五”国家科技支撑计划项目(2006BAK04B03-02); 国家自然科学基金项目(51074181/E041002); 教育部博士生学术新人奖专项; 《科技导报》博士生创新研究资助计划项目(kjdb200902-7); 中南大学研究生学位论文创新基金项目(1960-71131100023); 中南大学贵重仪器设备开放中心基金项目(ZKJ2009008)

作者简介: 阳富强, 博士研究生, 研究方向为矿山安全与环保, 电子信箱: ouyangfq@163.com; 吴超(通信作者, 中国科协所属全国学会个人会员登记号: E520001585M), 教授, 研究方向为矿山安全与环保, 电子信箱: wuchao@mail.csu.edu.cn

化自热的影响因素进行系统、全面地分析。基于国内外已取得的研究成果,本文综述硫化矿物氧化自热过程中起重要作用的各种影响因素,诸如硫化矿物的晶体结构、痕量元素、矿物的粒度分布、含水量、环境温度、微生物、铁离子等,为金属矿山内因火灾的防治和环境的综合治理提供理论依据。

1 硫化矿物的低温氧化模式

硫化矿物往往是多种金属硫化矿物的集合体,爆破后堆积在井下采场时受空气中氧、水的作用而发生氧化自热,整个反应机制相当复杂,至今仍未完全理解。目前关于硫化矿物低温氧化机制的解释主要有4种观点^[8],即物理吸附氧机制、化学热力学机制、电化学机制、微生物作用机制。物理吸附氧机制认为硫化矿物破碎后暴露在空气中,氧气分子被吸

附到矿石表面,该过程会释放出微量的热,可以用单位时间内矿样的吸氧量衡量其氧化自热性大小;化学热力学机制认为硫化矿物在采场中的氧化与其在地表的自然氧化具有相同的化学反应模式;电化学机制将硫化矿物的氧化视为一种电化学过程,矿物晶格间的不完整性或某些缺陷的存在使得矿物在潮湿环境中产生原电池效应而发生氧化还原反应;微生物作用机制则认为在一些断层破碎的氧化矿带内含有大量可氧化硫化矿物的微生物,一旦崩落便与氧气大大接触而创造了适合这些菌种生存的环境,该作用机制类似生物冶金理论。

硫化矿物在氧化自热过程中,经历许多反应阶段,生成的中间产物又可以参与其他反应。表1^[9-10]列出典型硫化矿物在干燥、潮湿环境下的部分氧化反应方程式。

表1 部分硫化矿物的氧化反应模式
Table 1 Oxidation reaction modes of some sulfides

矿物分子式	干燥环境下反应	潮湿环境下反应
FeS ₂	FeS ₂ +3O ₂ =FeSO ₄ +SO ₂	2FeS ₂ +7O ₂ +2H ₂ O=2FeSO ₄ +2H ₂ SO ₄
	FeS ₂ +2O ₂ =FeSO ₄ +S, FeS ₂ +2O ₂ =FeSO ₄ +S	4FeS ₂ +15O ₂ +14H ₂ O=4Fe(OH) ₃ +8H ₂ SO ₄
	12FeS ₂ +10O ₂ =5FeSO ₄ +Fe ₇ S ₈ +11S	4FeS ₂ +15O ₂ +8H ₂ O=2Fe ₂ O ₃ +8H ₂ SO ₄
FeS	4FeS+7O ₂ =2Fe ₂ O ₃ +4SO ₂	FeS+H ₂ O+2O ₂ =FeSO ₄ ·H ₂ O
	FeS+2O ₂ =FeSO ₄	FeS+7H ₂ O+2O ₂ =FeSO ₄ ·7H ₂ O
Fe ₇ S ₈	4Fe ₇ S ₈ +53O ₂ =14Fe ₂ O ₃ +32SO ₂	2Fe ₇ S ₈ +31O ₂ +2H ₂ O=14FeSO ₄ +2H ₂ SO ₄
	Fe ₇ S ₈ +15O ₂ =7FeSO ₄ +SO ₂	
Cu ₂ S	4Cu ₂ S+O ₂ =4CuS+2Cu ₂ O, Cu ₂ S+2O ₂ =CuSO ₄ +Cu	2Cu ₂ S+5O ₂ +2H ₂ O=2CuSO ₄ +2Cu(OH) ₂

2 氧化自热的影响因素

2.1 晶体结构

硫化矿物的种类有很多,但绝大部分为铁的硫化物,金属矿山发生的内因火灾和环境污染都与硫铁矿石有很大关联^[10-11]。发生自燃的硫化矿物通常为胶状黄铁矿、中细粒黄铁矿、磁黄铁矿。

磁黄铁矿作为典型的硫化矿物,具有非化学计量结构,其晶体结构中存在铁亏损,表现出较低的晶体对称性。磁黄

铁矿的晶体有两种同质多象变体,即单斜晶系与六方晶系。Belzile^[12]认为单斜晶系的磁黄铁矿,其活性比六方晶系小;而Vanyukov等^[13]认为单斜晶系与六方晶系相比具有更高的S/Fe比率,所以具备更大的反应速率。Janzen等^[14]揭示出磁黄铁矿的晶体类型对其氧化速率并未产生一致影响,图1给出磁黄铁矿两种晶体结构含量与其氧化速率的关系。

与其他硫化矿物相比,磁黄铁矿在大气环境中更容易受到侵蚀,在硫化矿物氧化自热过程中起着相当重要的影响。

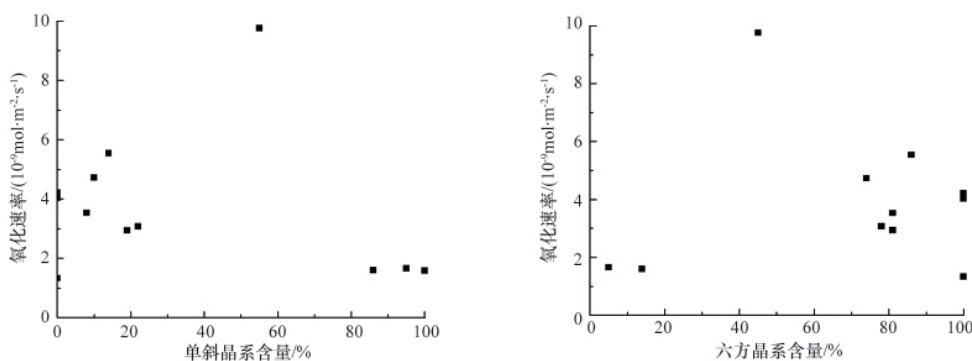


图1 晶体结构对磁黄铁矿氧化速率的影响(基于铁的释放率,pH=2.75,25°C)
Fig. 1 Influence of crystal structure on pyrrhotite oxidation rate by oxygen (based on iron release, pH=2.75, 25°C)

硫化矿物氧化过程中还将生成大量 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等氧化产物, 它们可以参与硫化矿物的氧化还原反应, 同时释放出大量热^[32]。随着铁离子初始浓度的增加, 磁黄铁矿的氧化速率随之增大。在温度为 $25^{\circ}C$, $pH=2.75$, Fe^{3+} 初始浓度为 $2 \times 10^{-4} mol/L$ 的环境下, 磁黄铁矿氧化率与铁离子的反应级数在 $0.45 \sim 0.66$ 之间^[4]。

2.5 环境温度

硫化矿石低温氧化反应中会产生部分热量, 在一定外界条件下若生成的热量不断聚集将使矿堆温度逐渐上升, 温度升高又加速了矿石的进一步氧化。Rosenblum 等^[33]进行了硫化矿岩的自热实验, 结果表明硫单质的生成率随环境温度的升高而增大; 在 $10^{\circ}C$ 时, 甚少发现硫单质生成, 而在环境温度高于 $30^{\circ}C$ 时, 硫单质迅速产生 (图 4)。

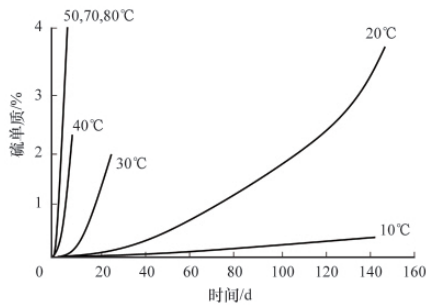


图 4 温度对硫化矿岩自热中硫单质生成率的影响

Fig. 4 Effect of temperature on rate of sulphur formation

2.6 环境的 pH 值和矿样粒度

在地下水丰富的井下环境, 硫化矿石在氧化过程中会产生酸性溶液, 其 pH 值对矿石的氧化速度有重要影响。显然, 较小的 pH 值可以防止铁离子的沉淀; 维持硫杆菌及嗜酸细菌的氧化活动也需要特定的酸性条件。李济吾^[34]从发生自燃的硫化矿山采集了 6 种矿样并将它们加工成硫化矿石电极, 应用电化学方法, 测定了硫化矿石电极在 $pH=7$ 的蒸馏水、 $pH=2.06$ 的稀硫酸溶液中的氧化速度, 结果表明矿样在低 pH 值环境中的氧化速度更大 (图 5)。表 2 给出了国内某一发火硫铁矿在不同位置处所测得的 pH 值, 可知源于自燃矿区的废水, 其 pH 值极低。

硫化矿山发生自燃火灾的位置通常出现在粉矿较多的堆积区。矿样粒度越小, 其比表面积越大, 空气与矿粒能够更加充分地接触, 从而加快其氧化进程。图 6 给出了同一种硫化矿样在不同粒度下的 SEM 照片 (单位: 目), 可知粒度越大, 空气与矿石接触的面积越小。不同粒度的矿样, 其氧化反应的起始自热温度变化如图 7^[26] 所示, 粒度越小, 起始自热温度越低。

2.7 微生物的作用

调查发现, 断层破碎的氧化带往往是硫铁矿发生自燃的部位; 该位置质地疏松、地下水丰富, 且经历过预氧化, 使得这些矿带含有大量菌种^[8]。硫化矿床崩落后, 与氧的接触面积增大, 这些微生物可能恢复活性, 在矿石的低温氧化阶段起重要作用。

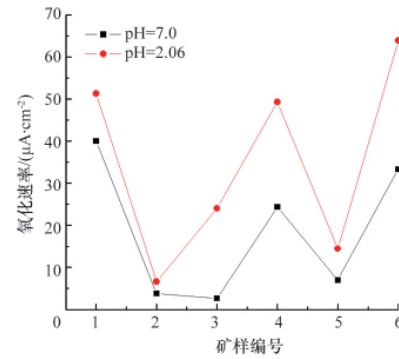


图 5 矿样在不同 pH 值条件下的氧化速度

Fig. 5 Oxidation rate of ore sample at different pH values

表 2 某发火硫铁矿井下不同位置的 pH 值

Table 2 The pH value at different locations in an iron sulfide mine

测量地点	pH 值	测量地点	pH 值
2/4 号 890-900 上山口	3	2 号 860 层面 2 进路口	2.2
2 号 890-900 通风井口	3	2/4 号 850-900 上山下部	3
2/4 号 890 层面口	3	5 号 850 层面	2.7
2 号 890 层面 3 进路口	2.2~2.8	2 号低铜 850 层面口	4.5
2 号 890 层面 2 进路口	4	850 车场	3
2/4 号 880 层面口	2.5	850-890 溜井口	3
2/4 号 870 层面口	2	850 中段测水量处	3
2/4 号 860 层面口	2.7	地表竖井集水池	5.5

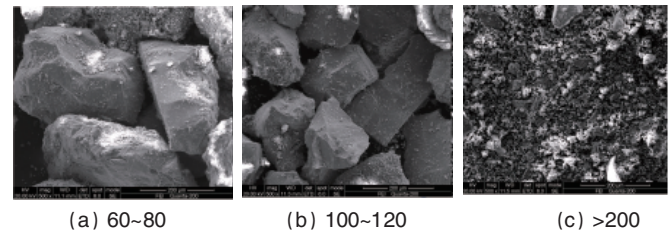


图 6 不同粒度下矿样的 SEM

Fig. 6 SEM photographs of ore samples with different particle size distribution

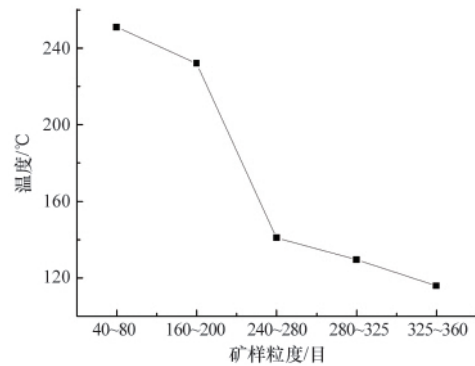


图 7 矿样不同粒度下的起始自热温度

Fig. 7 Initial self-heating temperature of ore samples with different particle sizes

Thiobacillus ferrooxidans 是矿山中常见的微生物之一,其对硫化矿物具有很强的氧化能力。*T. ferrooxidans* 生存的环境温度在 40℃以下,最佳 pH 值为 2.0~2.5^[35],主要通过氧化还原反应获取能量。文献[36]模拟了磁黄铁矿在有/无该种细菌存在条

件下反应体系中全铁和硫酸盐含量随时间的变化关系(图 8)。在无菌条件下,体系中主要为 Fe^{2+} ;而在有菌条件下, Fe^{2+} 被细菌氧化成 Fe^{3+} ,最终得到的主要产物有 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等。

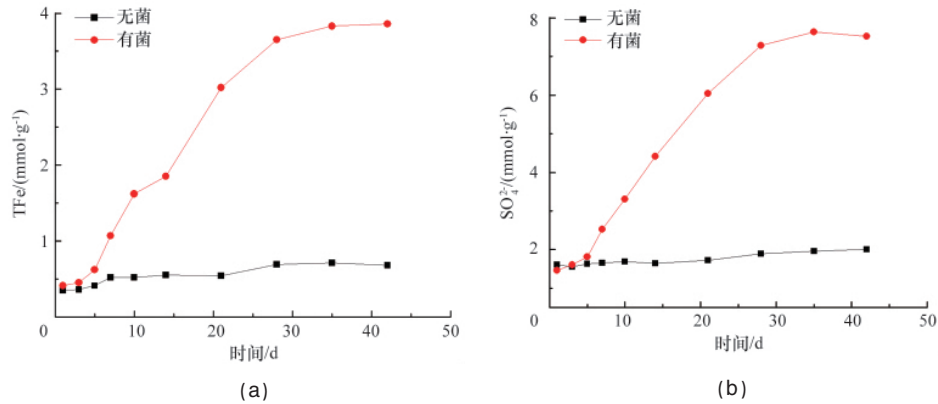


图 8 磁黄铁矿在有(无)细菌条件下全铁(a)和硫酸盐(b)的变化规律

Fig. 8 Total iron and sulfate ions of pyrrhotite with or without bacteria

2.8 原电池效应

井下矿岩含水水中存在 O_2 、 H^+ 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 等多种组分^[37];当电化性质不同的两种或多种硫化矿物相接触时,可以产生原电池效应,发生氧化还原反应,把反应物潜在化学能转化成了电能、热能^[38]。刘友庆等^[39]综述了硫化矿原电池反应原理、电化学研究方法及其在矿山污染方面的影响。Nowak 等^[40]在充满饱和氧气,pH 值为 2 的酸性溶液中进行实验,总结出不同矿物组合时产生原电池效应的强弱顺序,依次为 galena-pyrite>chalcocite-pyrite>chalcocite-chalcopyrite>galena-chalcopyrite>chalcopyrite-pyrite。

2.9 其他影响因素

矿山选用的采矿方法也可能影响到矿石堆的氧化自热^[41]。如用崩落法回采时,大量矿石长时间遗留在采场,在一定条件下发生氧化聚热并升温,热量可能传递到邻近采场;采用支柱充填法时,一些含硫量高的废石及发生冒顶的矿石常用作充填料,若充填料不密实,空气容易渗透到采空区内,利于矿石氧化。采场存在其他热源,如废弃的木材发生自燃、水泥充填时的水化热等。井下通风一方面为矿石氧化提供氧气,若风量过大则可能带走矿石氧化过程中所释放的热量^[42]。

3 结论

1) 硫化矿石在采场环境中的氧化自热是一个极其复杂的物理化学过程;受矿石自身的物理结构、化学组成、环境条件等诸多因素的共同影响,包括硫化矿物的晶体结构、痕量元素的含量、环境温度、铁离子、氧气浓度、大气湿度与矿石含水率、矿样的粒度分布、环境的 pH 值、微生物等。

2) 较高的环境温度及氧气浓度有利于矿石氧化,矿样粒度越小越容易发生自热,铁离子与细菌对硫铁矿的氧化具有催化作用,矿样的含水率保持在某一范围内时才对矿样的氧化自热起催化作用,而晶体结构、痕量元素的影响表现出不

确定性。

3) 现有研究大都是就某一因素对硫化矿石氧化自热的影响进行深入分析,或者是针对某单一矿物进行测试;由于采场环境及矿石成分的复杂性,应侧重多因素耦合下硫化矿石氧化自热的模拟;鉴于某些文献所得结论存在较大差异,还需加大晶体结构、痕量元素对硫化矿石氧化自热影响的研究。

参考文献 (References)

- [1] Murphy R, Strongin D R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides [J]. *Surface Science Reports*, 2009, 64: 1-45.
- [2] Raichur A M, Wang X H, Parekh B K. Quantifying pyrite surface oxidation kinetics by contact angle measurements [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 167: 245-251.
- [3] Belzile N, Maki S, Chen Y W, et al. Inhibition of pyrite oxidation by surface treatment [J]. *The Science of the Total Environment*, 1997, 196: 177-186.
- [4] 中南大学资源与安全工程学院, 铜陵有色冬瓜山铜矿. 硫化矿石结块和硫铁矿自燃控制关键技术研究[R]. 长沙: 中南大学资源与安全工程学院, 2008.
School of Resources and Safety Engineering, Central South University, Dongguashan Copper Co, Ltd. Key technology study on controlling spontaneous combustion of sulfur iron concentrate and the caking [R]. Changsha: School of Resources and Safety Engineering, Central South University, 2008.
- [5] 阳富强, 吴超, 吴国珉, 等. 硫化矿石堆自燃预测预报技术 [J]. 中国安全科学学报, 2007, 17(5): 89-95.
Yang Fuqiang, Wu Chao, Wu Guomin, et al. *China Safety Science Journal*, 2007, 17(5): 89-95.
- [6] Wu Chao, Li Zijun, Yang Fuqiang, et al. Risk forecast of spontaneous combustion of sulfide ore dump in a stope and controlling approaches of the fire [C]//Proceedings of the 21st World Mining Congress. Krakow: Polish Academy of Science, 2008: 565-579.
- [7] Wu Chao, Li Zijun, Zhou Bo. Coincidence on relevant substances of sulfide ores in the oxidation process at ambient temperature and a new method for predicting fire [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China: English Edition*, 2004, 14(1): 33-37.

- [8] 李孜军. 硫化矿石自燃机理及其预防关键技术研究 [D]. 长沙: 中南大学资源与安全工程学院, 2007.
Li Zijun. Key technique research on spontaneous combustion mechanism and prevention of sulfide ores [D]. Changsha: School of Resources and Safety Engineering, Central South University, 2007.
- [9] Wu Chao, Meng Tingrang. Experimental investigation on chemical thermodynamic behavior of sulfide ores during spontaneous combustion [J]. *West-China Exploration Engineering*, 1995, 7(5): 57-65.
- [10] 吴超, 孟廷让. 高硫矿井内因火灾防治理论与技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1995.
Wu Chao, Meng Tingrang. Theory and technology of the spontaneous combustion control of sulfide ores in mines [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995.
- [11] 岳梅, 赵峰华, 朱银凤, 等. 硫化物矿物氧化反应动力学实验研究[J]. 地球科学进展, 2004, 19(1): 47-54.
Yue Mei, Zhao Fenghua, Zhu Yinfeng, et al. *Advance in Earth Sciences*, 2004, 19(1): 47-54
- [12] Belzile N, Chen Y W, Cai M F, Li Y. A review on pyrrhotite oxidation [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2004, 84: 65-76.
- [13] Wang X. Exploring conditions leading to self-heating of pyrrhotite-rich materials[D]. Montreal, Quebec: McGill University, 2007.
- [14] Janzen M P, Nicholson R V, Scharer J M. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64 (9): 1511-1522.
- [15] Gunsinger M R, Ptacek C J, Blowes D W, et al. Evaluation of long-term sulfide oxidation processes within pyrrhotite-rich tailings, Lynn Lake, Manitoba[J]. *Contaminant Hydrology*, 2006, 83: 469-471.
- [16] Steger H F. Oxidation of sulphide minerals VI. Ferrous and ferric iron in the water soluble oxidation products of iron sulphide minerals[J]. *Talanta*, 1979, 26: 455-460.
- [17] 李鸿业, 陈希廉, 刘立民, 等. 硫化矿床矿岩自燃的地质调查[J]. 化工矿山技术, 1979(4): 1-7.
Li Hongye, Chen Xilian, Liu Limin, et al. *Chemical Mine Technology*, 1979(4): 1-7.
- [18] 邓时升. 浅谈硫化矿石自燃与含碳量的关系[J]. 化工矿山技术, 1980(6): 6, 27.
Deng Shisheng. *Chemical Mine Technology*, 1980(6): 6, 27.
- [19] Abraitis P K, Patrick R A D, Vaughan D J. Variations in the compositional, textural and electrical properties of natural pyrite: A review[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2004, 74(1-4): 41-59.
- [20] Lehner S W, Savage K S, Ayers J C. Vapor growth and characterization of pyrite (FeS₂) doped with Co, Ni, and As: Variations in semiconducting properties[J]. *J Cryst Growth*, 2006, 286(2): 306-317.
- [21] Stephen Lehner, Kaye Savage, Madalina Ciobanu, et al. The effect of As, Co, and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: An electrochemical study of synthetic pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2007, 71: 2491-2509.
- [22] Stephen Lehner, Kaye Savage. The effect of As, Co, and Ni impurities on pyrite oxidation kinetics: Batch and flow-through reactor experiments with synthetic pyrite [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, 72: 1788-1800.
- [23] Kwong Y T J. Prediction and prevention of acid rock drainage from a geological and mineralogical perspective MEND Project 1.32.1[R]. Ottawa, Ontario: Natural Resources Canada, 1993.
- [24] 吴超, 孟廷让, 王坪龙, 等. 水对硫化矿石氧化速度的影响研究[J]. 西部探矿工程, 1994, 6(2): 59-62.
Wu Chao, Meng Tingrang, Wang Pinglong, et al. *West-China Exploration Engineering*. 1995, 7(5): 57-65.
- [25] Ninteman D J. Spontaneous oxidation and combustion of sulfide ores in underground mines[R]. Information Circular 8775, Washington DC: Department of the Interior, Bureau of Mines, 1978.
- [26] 王慧欣. 硫化亚铁自燃特性的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学化学化工学院, 2006.
Wang Huixin. A study of pyrophoric nature of ferrous sulfide[D]. Qingdao: College of Chemistry and Chemical Engineering, Ocean University of China, 2006.
- [27] Steger H F. Oxidation of sulfide minerals VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite [J]. *Chemical Geology*, 1982, 35: 281-295.
- [28] Good B H. The oxidation of sulphide minerals in the Sullivan mine[J]. *CIM Bulletin*, 1977, 70(782): 83-88.
- [29] 万鑫, 赵彬林, 李萍. 氧气浓度对铁的硫化物自燃性的影响 [J]. 腐蚀与防护, 2005, 26(12): 512-514.
Wan Xin, Zhao Shanlin, Li Ping, et al. *Corrosion & Protection*, 2005, 26 (12): 512-514.
- [30] McKibbin M A, Barnes H L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: Rates laws and surface texture[J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1509-1520.
- [31] Williamson M, Rimstidt J D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 5443-5454.
- [32] 冯春花, 李均淑. 铁离子在硫化矿氧化自燃过程中的作用[J]. 长沙矿山研究院季刊, 1992, 12(增刊): 167-170.
Feng Chunhua, Li Junshu. *Quarterly Journal of Changsha Mining Institute*, 1992, 12(Suppl): 167-170.
- [33] Rosenblum F, Spira P. Evaluation of hazard from self-heating of sulphide rock[J]. *CIM Bulletin*, 1995, 88(989): 44-49.
- [34] 李济吾. 溶液 pH 值对硫化矿石氧化速度的影响研究[J]. 南方冶金学院学报, 1993, 14(2): 95-101.
Li Jiwu. *Journal of Southern Institute of Metallurgy*, 1993, 14(2): 95-101.
- [35] 兰叶青, 周钢, 刘正华. 不同条件下黄铁矿氧化行为的研究 [J]. 南京农业大学学报, 2000, 23(1): 81-84.
Lan Yeqing, Zhou Gang, Liu Zhenghua. *Journal of Nanjing Agriculture University*, 2000, 23(1): 81-84.
- [36] 蔡美芳, 党志. 实验室条件下磁黄铁矿的氧化机理[J]. 华南理工大学学报: 自然科学版, 2005, 33(11): 10-14.
Cai Meifang, Dang Zhi. *Journal of South China University of Technology: Natural Science Edition*, 2005, 33(11): 10-14.
- [37] 宋学义, 文彦. 硫化矿岩自燃机理的研究[J]. 湖南冶金, 1989(4): 1-7.
Song Xueyi, Wen Yan. *Hunan Metallurgy*, 1989(4): 1-7.
- [38] 仇勇海, 陈白珍. 金属硫化矿体自燃的电化学机制[J]. 中国有色金属学报, 1995, 5(4): 1-4.
Qiu Yonghai, Chen Baizhen. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 1995, 5(4): 1-4.
- [39] 刘庆友, 李和平, 周丽. 硫化矿原电池效应研究现状 [J]. 矿物岩石地球化学通报, 2007, 26(3): 284-289.
Liu Qingyou, Li Heping, Zhou Li. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2007, 26(3): 284-289.
- [40] Nowak P, Krauss E, Pomianowski A. The electrochemical characteristics of the galvanic corrosion of sulphide minerals in short circuited model galvanic cells[J]. *Hydrometallurgy*, 1984, 12: 95-110.
- [41] 杨培章. 国内外硫化矿床内因火灾的防治 [J]. 世界采矿快报, 1990: 57-61.
Yang Peizhang. *World Mining*, 1990: 57-61.
- [42] Wu Chao. Fault tree analysis of spontaneous combustion of sulfide ores and its risk assessment[J]. *Journal of Central South University of Technology: English Edition*, 1995, 2(2): 77-80.

(责任编辑 陈广仁)