

黄铁矿氧化产活性氧及其地球化学效应

黄娥^{1,2}, 蒋燕虹^{1,2}, 李亚欢^{1,2}, 鲜海洋^{1,2}, 梁晓亮^{1,2*}

(1. 中国科学院广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料研究开发重点实验室, 广东 广州 510640;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 黄铁矿是地壳中分布最广泛的硫化物矿物, 其氧化过程产生多种活性氧物种, 对环境物质转化和污染物衰减具有重要作用。本文系统总结了黄铁矿氧化产活性氧的反应机制、影响因素以及地球化学效应。在酸性、缺氧条件下, 表面硫缺陷位 Fe^{3+} 氧化吸附态 H_2O 是产 $\cdot\text{OH}$ 的主要机制; 而在有氧条件下, 黄铁矿表面 Fe(II) 与 O_2 反应生成吸附态 H_2O_2 , 后者通过非均相/均相Fenton反应产生 $\cdot\text{OH}$ 。在光照条件下, 作为半导体矿物的黄铁矿产生光生空穴和电子, 促进活性氧物种的产生。黄铁矿氧化产活性氧具有晶面选择性, 受其结构中的类质同象置换、环境中的共存物质所影响。黄铁矿氧化产活性氧很可能是早期地球氧化驱动力来源之一, 对全球陆-海硫通量增加以及条带状铁矿的形成具有重要影响, 还对环境中的重金属和有机污染物的迁移和归趋具有重要的控制作用。未来相关研究需重点关注以下方面: 均相/非均相反应以及各活性氧物种在氧化反应中的贡献; 置换离子种类及微观局域环境对黄铁矿氧化活性氧反应性的影响; 反应过程中黄铁矿表面微结构的变化。

关键词: 黄铁矿; 氧化反应; 活性氧物种; 晶面效应; 类质同象置换

中图分类号: P59; P574 **文献标志码:** A

第一作者: 黄娥, 女, 2002年生, 硕士研究生, 从事矿物表面物理化学研究。E-mail: huange24@mails.ucas.ac.cn。

The reactive oxygen species produced by the oxidation of pyrite and its geochemical effects

HUANG E^{1,2}, JIANG Yanhong^{1,2}, LI Yahuan^{1,2}, XIAN Haiyang^{1,2}, LIANG Xiaoliang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny / Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Material Research & Development, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou Guangdong 510640, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Pyrite is the most widely distributed sulfide mineral in the earth's crust. Various reactive oxygen species (ROS) produced by the oxidation of pyrite played important roles in the transformation of environmental substances and the attenuation of pollutants. The present study systematically summarizes the reaction mechanisms and influencing factors on the ROS production through the pyrite oxidation, and geochemical effects of the ROS. Under the acidic and anoxic condition, the oxidation of adsorbed H_2O by surface Fe^{3+} at the sulfur defect is the main mechanism to produce $\cdot\text{OH}$. Under the aerobic condition, the surface reaction of Fe(II) with O_2 produced H_2O_2 , which can produce $\cdot\text{OH}$ through the heterogeneous/homogeneous Fenton reaction. Under the light irradiation, as a semiconductor mineral, pyrite produces photogenerated holes and electrons, which further promoted the ROS generation. The activity of the ROS generated by the oxidation of pyrite is affected by the selective faces of pyrite crystal, the isomorphous substitutions in the structure of pyrite and the coexisting substances in the environment. The ROS produced by the oxidation of pyrite could be one of the driving forces for the oxidation event of the early Earth, played important influence on the increase of global land-sea sulfur flux and the formation of banded iron formations, and played greatly controlling effects on the migration and transformation of

pollutants of heavy metals and organic matters in the environment. The following aspects, including the contributions of homogeneous and heterogeneous reactions and various ROS products on the oxidation reaction, the influences of species of substituted metal ions and their microscopic coordination environment on the ROS production through the oxidation of pyrite, and the microstructural variation of the surface of pyrite during the reaction.

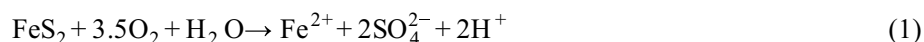
Keywords: Pyrite; oxidation; reactive oxygen species; crystal face effect; isomorphic substitution

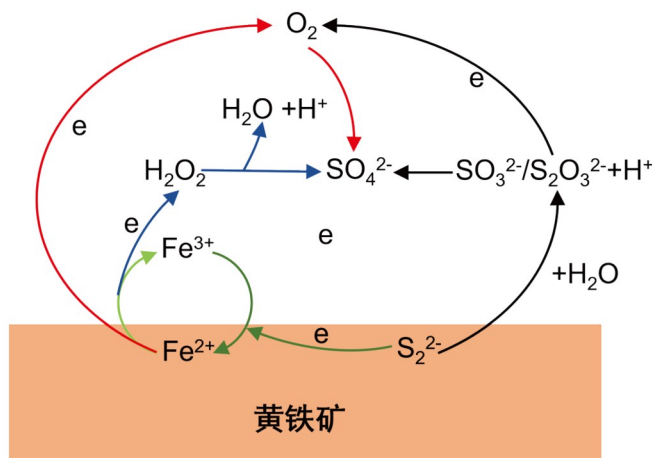
黄铁矿 (pyrite, FeS_2) 是地壳中分布最广泛的硫化物矿物, 形成于多种地质条件, 在多种岩石 (岩浆岩、沉积岩和变质岩) 和矿石 (包括煤层) 都可出现^[1]。由于黄铁矿多形成于还原环境, 结构中的Fe和S均为变价元素, 同时黄铁矿是半导体矿物 (能带隙为0.95 eV)^[2], 当其暴露于地表后会发生氧化反应, 不仅引发酸性矿山废水等严重环境污染^[3,4], 还驱动相关元素 (如, Fe、S、O、C、N等) 的地球化学循环^[5]。此外, 黄铁矿在太阳能电池^[6]、高放废物处置^[7]以及污染物去除^[8]等方面均有重要应用, 其表面氧化反应性无疑是制约黄铁矿上述应用的关键。因此, 研究黄铁矿的氧化反应性, 对治理矿山废水污染、掌握Fe、S等元素循环以及推动黄铁矿在环境修复中的应用均具有重要意义。

黄铁矿氧化还会产生 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物种, 由于它们具有较高的氧化还原电位, 对环境中的元素循环、物质转化和污染物衰减 (如有机污染物和低价重金属) 具有重要作用。值得指出的是, 厌氧条件下黄铁矿-水界面产 H_2O_2 被认为是光合作用进化 (从非产氧光合向产氧光合进化) 的重要驱动力^[9], 对生命起源和演化具有关键作用^[10]。近年来, 国内外学者对黄铁矿的氧化反应及其机制开展了深入研究, 但对黄铁矿氧化产活性氧反应的研究仍不足。为此, 本文从反应机制、影响因素及其地球化学效应等方面总结黄铁矿氧化产活性氧反应性的研究进展, 对未来的研究方向提出展望, 以加强对黄铁矿氧化产活性氧反应的理解, 进一步掌握相关地球化学过程和环境效应。

1 黄铁矿氧化机制

长期以来, 国内外学者采用电化学测试、模拟实验、谱学表征以及量化计算等手段, 从氧化动力学、反应路径及产物等多方面系统研究了黄铁矿的表面非生物氧化机制。结果表明, 氧化反应主要发生在具有高表面能的特定部位, 如颗粒边缘、角落、缺陷和断裂等^[11]。该表面氧化反应可看作电化学反应, 从黄铁矿导带向氧化剂的电子转移控制黄铁矿的氧化溶解过程^[12]。伴随 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环^[13], S经历 SO_3^- 、 S_2O_3^- 、 S_nO_6^- 等系列中间产物, 最终氧化成 SO_4^{2-} , 同时在黄铁矿表面形成 S^0 ^[14]。在表生环境中, O_2 和 Fe^{3+} 是黄铁矿氧化的主要氧化剂 (反应式(1)和(2), 图1)^[15], 其中 O_2 的氧化速率比 Fe^{3+} 低约两个数量级^[16]。在缺氧环境中, 特别是有放射性铀矿区域, H_2O_2 是主要氧化剂 (反应式(3), 图1)^[17]。黄铁矿氧化速率随温度和硫酸根浓度升高而增加。当黄铁矿在空气中发生氧化时, 表面形成 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、铁 (氢) 氧化物和水合氧化铁等^[18]。在含氧溶液中, 黄铁矿表面则形成铁羟基硫酸盐矿物 [如施威特曼石 (schwertmannite)、黄钾铁矾 (jarosite) 等] 以及铁 (氢) 氧化物^[19]。值得指出的是, 铁 (氢) 氧化物含量随pH上升而增加^[18], 抑制了黄铁矿表面与 H_2O 和 O_2 接触^[20], 导致氧化速率与pH (pH值为1~7) 呈负相关关系^[21]。但硫酸盐矿物二次溶解释放酸对黄铁矿进一步氧化具有重要影响^[22]。在酸性土壤中, 当黄铁矿氧化发生在干燥环境时, 水绿矾 (melanterite)、四水白铁矾 (rozenite)、水铁矾 (szomolnokite) 等硫酸铁水合物形成, 随后黄铁矿与土壤水、潮湿空气接触, 上述矿物则氧化为叶绿矾 (copiapite)。黄钾铁矾 (jarosite) 和铁 (氢) 氧化物在酸性矿山废水中也被发现, 通常在黄铁矿氧化后期形成^[23,24]。

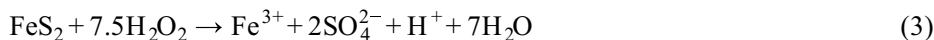
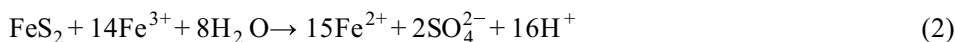




底图据文献[25]修改。

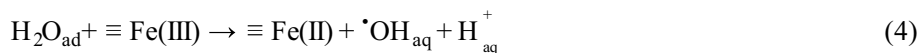
图1 黄铁矿氧化机制图

Fig. 1. A schematic diagram showing the mechanism for the oxidation of pyrite

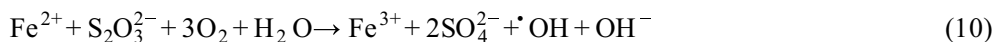


2 黄铁矿氧化产活性氧机制

在酸性、缺氧条件下，表面硫缺陷位上的 Fe^{3+} 氧化吸附态 H_2O 是黄铁矿氧化产 $\cdot\text{OH}$ 的主要机制（反应式(4)，图2）^[9,26]。 $\cdot\text{OH}$ 在黄铁矿表面生成后，既可氧化表面硫缺陷处的S(-II)形成硫酸根（反应式(5)）^[9]，也可相互反应产生吸附态 H_2O_2 （反应式(6)）^[27]。吸附态 H_2O_2 可与表面Fe(II)发生非均相Fenton反应产生 $\cdot\text{OH}$ （反应式(7)），也可解吸至溶液中，与游离态 Fe^{2+} 发生均相Fenton反应产生 $\cdot\text{OH}$ （反应式(8)）^[26]。由于上述反应不需要氧化剂（如溶解氧）参与，故能持续进行。均相和非均相反应均对 $\cdot\text{OH}$ 的形成具有重要贡献，其贡献程度取决于表面Fe(II)位点密度与溶液中Fe(II)浓度的比例。随着反应进行，均相反应产 $\cdot\text{OH}$ 的贡献逐渐增加^[28]。



在酸性、有氧条件下，除了通过表面硫缺陷位 Fe^{3+} 氧化吸附态 H_2O 产生 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 （反应式(4)和(6)）外，还可通过黄铁矿表面Fe(II)与 O_2 反应，生成吸附态 H_2O_2 （反应式(8)，图2）^[29]。 H_2O_2 可通过均相和非均相反应产生 $\cdot\text{OH}$ ^[26]。研究发现， O_2 在黄铁矿表面还原是有氧环境产 $\cdot\text{OH}$ 的主要途径，对产 $\cdot\text{OH}$ 的贡献率为81.9%，表面缺陷 Fe^{3+} 氧化 H_2O （反应式(4)）以及溶解态 Fe^{2+} 、S中间产物（如单质硫、硫代硫酸根等）与 O_2 反应（反应式(10)）的贡献率分别为14.2%~17.2%和3.6%~9.2%^[27]。上述反应过程也是黄铁矿表面Fe也发生转化，如表面 Fe^{2+} 被吸附态 H_2O_2 氧化（反应式(9)），表面 Fe^{3+} 与吸附态 H_2O 反应转化成表面 Fe^{2+} （反应式(4)）。



能力。Zhu等^[25]和Xian^[41]等采用密度泛函理论计算和模拟氧化实验,对比了黄铁矿典型单形晶体表面结构与晶面反应性的差异。黄铁矿{111}与{210}晶面的初始氧化反应速率明显高于{100}晶面;在低湿度条件下{210}晶面的反应速率高于{111}晶面,但在高湿度条件下则表现出相反的反应速率。这些反应性差异是由于不同晶面结构对氧化反应的灵敏程度不同所致,{111}晶面对氧化反应具有最高的结构灵敏度,而相对惰性的{100}晶面反应速率仅是{111}和{210}晶面反应速率的 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ ^[25]。此外,黄铁矿氧化的晶面选择性还与其原子排列方向 and 对称性有关。在酸性溶液中,黄铁矿各晶面的氧化速率为{111}>{110}>{100},这与其原子排列差异有关^[42,43]。其中{111}晶面为—S—S—S—S—或—Fe—Fe—Fe—Fe—,而{110}晶面为—Fe—S—S—Fe—。考虑到S—S键比Fe—S键弱,故{100}晶面更稳定。

在产活性氧物种方面,黄铁矿也表现晶面反应差异选择性。Tan等^[44]发现,黄铁矿氧化产 $\cdot\text{OH}$ 的速率与其晶面{210}的比值成正相关,与{111}的比值成负相关。电子迁移量、传输速率和晶面比值的关系与产 $\cdot\text{OH}$ 速率和晶面比值的关系一致,说明了不同晶面的黄铁矿通过影响电子转移来控制产活性氧的活性。这也导致不同晶面在催化异相Fenton反应上也表现显著差异,即对卡马西平、苯酚和双酚A的氧化速率与{210}比例有很好的相关性。

3.2 黄铁矿结构中的类质同像置换

在自然界,黄铁矿结构中广泛存在类质同像置换,如,Co(II)、Ni(II)、As(II)/As(III)等取代Fe(II),As(-I)、Se(-I)、Te(-I)、Sb(-I)等替换S(-I)。据报道,黄铁矿中的As和Co含量分别高达10.0%^[45]和2.2%^[46]。由于置换离子与Fe(II)或S(-I)在离子半径和电子结构等性质存在差异,使得置换离子在黄铁矿表面的分布存在差异,同时晶格发生畸变,改变黄铁矿在费米能级附近的能带结构,导致半导体性质和导电性发生变化。由于As(-I)与Co(II)、Ni(II)的置换机制不同,它们分别使黄铁矿的半导体类型呈p型和n型。前者依靠空穴传导电子,具有较高的电阻率;而后者以电子导电为主,具有低电阻率和高载流子迁移率^[47]。初步研究发现:这些电化性质差异导致含不同置换离子的黄铁矿表现不同的表面氧化特征,如:砷黄铁矿对氧和 H_2O 的吸附能力增强^[48],而钴和镍减弱了黄铁矿对氧分子的吸附,但加速电子传递^[49]。因此,相比于纯黄铁矿,类质同像置换使黄铁矿表现更高的氧化速率。

类质同像置换也影响表面氧化产活性氧的活性。Liu等发现As替换S改变了Fe/S比,增加了表面S缺陷处的 Fe^{3+} 反应位密度,同时降低了黄铁矿表面的电荷传递电阻,促进了溶解氧(DO)与黄铁矿表面之间的电子传递,从而形成更多的 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 ^[50]。Qiu等^[51]发现,当As(III)替换Fe(II)时,随着As(III)含量增加,黄铁矿结晶度降低,Fe(III)含量增加,有利于黄铁矿氧化。在黄铁矿氧化过程中,As(III)被氧化后释放到溶液中,部分As(III)/As(V)再吸附或共沉淀被黄铁矿重新固定。Lin等^[52]对比了Co、Ni和Mn置换对黄铁矿氧化产 $\cdot\text{OH}$ 活性的影响,这些置换离子不同程度地改变电导率和活性面暴露比例,显著增强产 $\cdot\text{OH}$ 的活性,其中Co的增强作用最为明显(图3)。

3.3 共存物质的影响

表生环境是一个复杂的开放体系,物质组成与物理化学环境具有多变性。环境下的共存物质,如,共存离子、矿物以及物质等影响着黄铁矿氧化及其产活性氧的过程。

自然环境中普遍存在的阴离子,如 Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} 和 $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ 等影响黄铁矿的氧化过程。在酸性、阴离子存在条件下,黄铁矿氧化速率为 $\text{ClO}_4^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-}$ ^[53]。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 与 H_2O_2 在黄铁矿表面的竞争吸附,抑制 H_2O_2 对黄铁矿的氧化作用^[54,55];但在溶液中稳定性较高的 ClO_4^- ,不存在

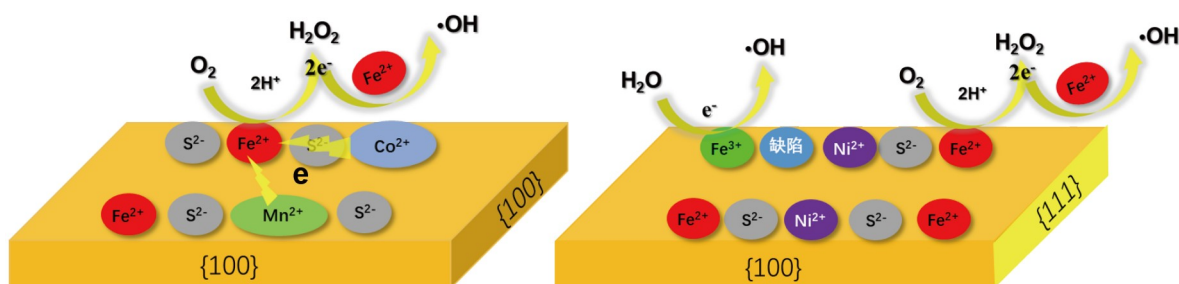


图3 钴、锰和镍类质同像置换对黄铁矿氧化产活性氧的增强机制

Fig. 3. A schematic diagram showing the mechanism for producing the ROS through the isomorphous substitution of Co, Mn, and Ni in the crystal lattice of pyrite

上述效应^[55,56]。 PO_4^{3-} 在黄铁矿表面形成磷酸铁覆盖层,抑制黄铁矿氧化^[57]。相反, CO_3^{2-} 和 HCO_3^- 通过在黄铁矿表面形成络合物,加速 Fe^{3+} 溶出,促进黄铁矿氧化^[58]。但Nicholson等^[59]发现碳酸根也会与 PO_4^{3-} 类似,通过在黄铁矿表面形成钝化层,抑制其氧化,这可能受碳酸根的浓度影响。As也是黄铁矿常见的共存离子之一,As(V)可与黄铁矿发生吸附与氧化反应。在酸性体系中,黄铁矿主要被Fe(III)氧化,As(V)则以吸附为主;在中性及碱性体系中,As(V)为黄铁矿主要氧化剂,氧化速率较酸性体系高^[51]。

与黄铁矿共存的一些矿物,如蒙脱石(montmorillonite)、水钠锰矿(birnessite)、赤铁矿(hematite)、三水铝石(gibbsite)以及碳酸盐矿物等会影响黄铁矿的氧化。在高放射性废物的地质处置场中,黄铁矿常与蒙脱石复合作为还原剂。黄铁矿氧化溶解的 Fe^{2+} 会与蒙脱石层间的 Na^+ 交换,在碱性条件下,形成的NaOH会加速黄铁矿的氧化^[60]。水钠锰矿是常见的锰(氢)氧化物,在酸性缺氧环境中,水钠锰矿中的Mn(IV)氧化黄铁矿形成Mn(III);在有氧条件下,Mn(III)可重新氧化为Mn(IV),进一步加速黄铁矿氧化^[61]。赤铁矿和三水铝石是表土层中的常见矿物,赤铁矿通过捕获黄铁矿与溶液中氧化剂之间的电子转移,抑制黄铁矿氧化;三水铝石具有较强的缓冲能力,提高溶液pH,增加溶解氧,促进黄铁矿的氧化溶解^[62,63]。黄铁矿常与碳酸盐矿物伴生,如方解石(calcite)和白云石(dolomite),它们溶解产生的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀在黄铁矿表面,阻止 O_2 还原黄铁矿^[64]。上述pH和 Fe^{2+} 含量变化也将控制着自由基的生成^[65,66]。

自然环境中还存在一些天然物质,通过改变黄铁矿-水界面作用机制,影响黄铁矿氧化及产自由基反应。黄铁矿氧化产生的 $\cdot\text{OH}$ 能促进干酪根氧化,但方解石使黄铁矿-干酪根络合物溶液从酸性变成中性,产生的铁氢氧化物降低 Fe^{2+} 浓度,限制Fenton反应发生和干酪根氧化^[22]。此外,植物纤维素是土壤中常见的组分,在酸性条件下,吸附在黄铁矿表面的纤维素掩蔽表面 Fe^{2+} ,抑制 O_2 还原黄铁矿产生 $\cdot\text{OH}$ ^[67,68]。但在缺氧条件,纤维素增加了黄铁矿的表面缺陷位,通过氧化 H_2O 产 $\cdot\text{OH}$ (公式(4))。

4 黄铁矿氧化产活性氧的地球化学效应

4.1 对早期地球的影响

第一次“大氧化事件”是使地球从还原到氧化转变的标志^[69]。长期以来,蓝藻细菌产氧光合作用被认为是地球初始氧的主要来源^[70]。然而,光合微生物的基因组学研究结果表明,产氧与不产氧光合细菌均需要有氧呼吸配合物,表明出现蓝藻生物产氧以前就应该存在非生物成因的产氧驱动力^[71]。已有研究认为,早期地球产氧的非生物驱动力主要包括紫外光解和电子附着对 CO_2 分解、大

气光化学反应（如，光解大气中的水蒸气，气溶胶非均相反应，以及水-空气水微滴的界面反应等），以及矿物-水界面产氧^[72]。由于矿物在地球表面的广泛存在，矿物-流体界面作用被认为在早期地球产氧过程中可能扮演着重要角色。已报道能在无氧条件下产活性氧的矿物仅有黄铁矿、锐钛矿和金红石三种^[73]。其中黄铁矿形成于还原环境，根据29.7亿年前中太古代成岩的黄铁矿Fe和S同位素证据推断，中太古代就存在有一定被氧化的近岸、浅海环境，并含有浓度 $\geq 5 \mu\text{M}$ 的硫酸盐，表明黄铁矿会导致氧化环境的存在^[74]。相反，锐钛矿和金红石等氧化物类矿物在早期极端还原环境下难以稳定存在。因此，黄铁矿-水界面产活性氧极有可能是早期地球氧化驱动力来源之一。如，在厌氧条件下，表面硫缺陷位上的 Fe^{3+} 氧化吸附态 H_2O ，即产生 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ （公式(4)、(7)和(8)）。

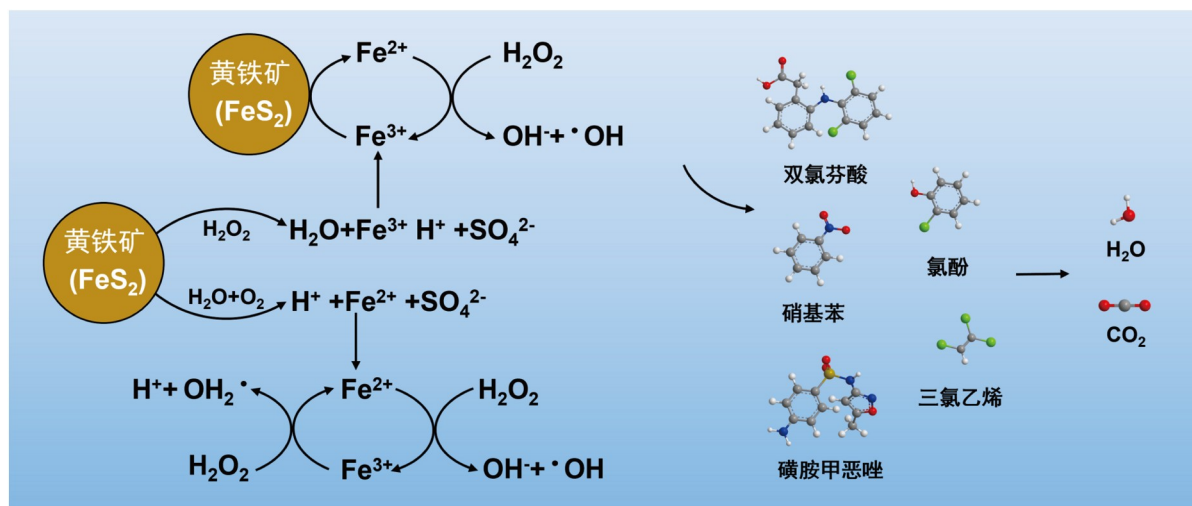
除了氧以外，硫也是生命的基本元素。黄铁矿溶解为地球生物提供充足的硫元素。在地球早期，地球缺氧导致黄铁矿风化受到严重抑制，导致在太古宙的大部分时间里，海洋硫酸盐浓度一直很低。但根据新太古代海相沉积记录，总硫通量和过渡金属溶解一直增加，表明陆地上的黄铁矿氧化发生在大氧化事件之前。Hao等提出，在大气氧含量上升之前，太古宙大陆上的黄铁矿风化受陆地日照控制。紫外光照射引发的 Fe^{2+} 光氧化成 Fe^{3+} ， Fe^{3+} 是黄铁矿的强氧化剂，导致黄铁矿表面硫的氧化和释放。事实上，光照增强了黄铁矿氧化产活性氧的能力，也加速黄铁矿氧化释放硫^[75]。

此外，黄铁矿厌氧氧化产 H_2O_2 被认为对缺氧海洋中的 Fe^{2+} 氧化有重要贡献，是近海底火山喷口、热液流体主导的条带状铁矿形成的重要原因^[76]。

4.2 氧化重金属和有机物

黄铁矿氧化产生的 H_2O_2 、 $\cdot\text{OH}$ 等活性氧物种具有较强的氧化能力，能氧化部分重金属及绝大多数有机物，控制其迁移和归趋。在有氧条件下，黄铁矿表面的 Fe(II) 与 O_2 反应产生的 H_2O_2 和 $\cdot\text{OH}$ ，能快速氧化 As(III) ^[50]。其中， $\cdot\text{OH}$ 是酸性条件下起氧化作用的主要基团，而 H_2O_2 、 Fe(IV) 和 $\cdot\text{O}_2\text{H}$ 对 As(III) 在中性和碱性条件下氧化具有重要贡献^[77]。 As(III) 及其氧化形成的 As(V) 可被黄铁矿表面的铁（氢）氧化物等通过吸附、类质同象置换等机制吸附固定^[78]。由于在碱性条件下生成的铁（氢）氧化物更多，固定效率随pH升高而提高^[50]。环境中的小分子有机酸会促进黄铁矿氧化 As(III) ，但其会与 As(V) 竞争铁（氢）氧化物和黄铁矿的吸附位点，导致 As(V) 释放到溶液中^[79]。在光照下，由黄铁矿内部被激发产生的电子空穴对和 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 反应，以及均相/非均相Fenton反应产生的 $\cdot\text{OH}$ 和 H_2O_2 ，分别在酸性和中性条件下氧化 As(III) ^[35]。当有机质存在时，其与黄铁矿的络合作用以及充当电子穿梭体，提高氧空位密度和电子传递能力，增强黄铁矿对 As(III) 的光氧化能力^[80]。锑（Sb）由于其慢性毒性和潜在的致癌性，其转化和归趋备受关注。黄铁矿通常与辉锑矿共生，Kong等^[81]和Wang等^[82]发现黄铁矿氧化产生的活性氧能有效氧化高毒性的 Sb(III) 。

黄铁矿氧化产生 Fe^{2+} 以及 H^+ ，保持溶液为酸性，被认为在催化Fenton反应降解有机物中具有重要的应用。黄铁矿作为Fenton催化剂成功用于氧化降解三氯乙烯、双氯芬酸、氯酚、硝基苯等难降解有机物^[83-85]（图4）。在黄铁矿催化Fenton反应中，黄铁矿释放 Fe^{2+} 速度较慢，同时催化 H_2O_2 生成的 Fe^{3+} 可通过氧化黄铁矿产生 Fe^{2+} ，进一步催化Fenton反应降解有机物，实现 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 循环；另一方面，在反应过程中，黄铁矿通过释放 H^+ ，维持了不利于形成铁污泥的酸性条件^[8]（图4）。但黄铁矿催化Fenton体系仍存在表面反应性不佳、 Fe^{2+} 溶解缓慢、非均相反应的效率有限以及高pH条件活性低等问题。相关研究提出采用把黄铁矿制成纳米颗粒、超声和光照辅助、加入外源 Fe^{3+} 以及有机螯合剂或生物炭等方法，明显提高了黄铁矿降解有机污染物的效率^[31,86-90]。如，超声辅助能有效去除黄铁矿表面生成的次生矿物，同时增强传质作用^[91,92]。添加有机螯合剂不仅促进黄铁矿表面铁溶出，还避免溶液中Fe发生沉淀，把反应适宜的pH扩展到更宽范围^[89,93]。生物炭和黄铁矿复合有助于



据文献[8]修改。

图4 黄铁矿氧化产活性氧及催化Fenton反应降解有机物机理图

Fig. 4. A schematic diagram showing the mechanism for producing the ROS through the oxidation of pyrite and the mechanism for the degradation of organic matters through the catalytic Fenton reaction of the ROS

有机物吸附与电子输运, 提高了活性氧产生速率和铁循环^[94]。

黄铁矿作为光催化剂降解有机物也受到了广泛关注。Cai等^[95]模拟了太阳光照射条件下, 黄铁矿对水相中蒽(典型多环芳烃)的光化学转化过程。黄铁矿通过光催化与光Fenton作用产生活性氧降解蒽。此外, 由于黄铁矿常与微塑料共存于湖泊和河口沉积物中, Bai等^[96]模拟了光照条件下, 黄铁矿对聚苯乙烯微塑料的光老化过程。黄铁矿生成的活性氧($\cdot\text{O}_2^-$ 、 $\cdot\text{OH}$ 和 $^1\text{O}_2$ 等)加速了聚苯乙烯微塑料光老化和中间产物转化。其中 $\cdot\text{OH}$ 起主要活性物种, 但黄铁矿与聚苯乙烯微塑料之间的静电斥力限制了黄铁矿氧化产活性氧反应。卡马西平是环境中常见的药物污染物, 黄铁矿光催化反应产生的活性氧能有效降解卡马西平^[97]。

5 展望

如前所述, 相关研究深入探讨了黄铁矿氧化产活性氧的反应机制、影响因素以及地球化学效应, 并取得了丰硕成果。笔者认为, 未来相关研究需关注如下几个方面:

1) 黄铁矿氧化产活性氧过程存在均相、非均相等多个界面反应, 产生H₂O₂、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{O}_2^-$ 等多种活性氧物种, 有必要厘清它们在黄铁矿氧化反应中的贡献, 针对性地增强或抑制反应性。通过加入联吡啶等Fe²⁺络合剂, 掩蔽均相反应, 能区分均相与非均相反应的影响。通过加入淬灭剂, 比较氧化速率的变化情况, 可厘清主要的活性氧物种。如, $\cdot\text{OH}$ 的淬灭剂有异丙醇^[98,99]、叔丁醇^[100]、碘化钾等; $\cdot\text{O}_2^-$ 的淬灭剂有超氧化物歧化酶、对苯醌、氯仿^[101]等; h_{ν}^+ 的淬灭剂有EDTA^[102]。

2) 天然黄铁矿中的置换离子种类多样、含量与占位可变, 对黄铁矿氧化产活性氧反应性存在复杂影响。已有研究探究了As替换S的影响, 但黄铁矿中也存在As对Fe的置换, 对黄铁矿氧化产活性氧反应性的制约机制尚未明确。此外, 置换离子含量变化的影响也须深入探讨。通过合成与天然黄铁矿的对比研究, 表征典型置换离子在结构中的微观赋存状态, 分析置换黄铁矿的晶体化学特征、电子结构和物理化学性质, 探究及其与黄铁矿氧化产活性氧种类和速率的关系, 有望系统揭示类质同象置换对黄铁矿氧化产活性氧的制约机制。

3) 在反应过程中, 表面Fe和S与O₂、H₂O、H₂O₂、Fe³⁺反应, 发生氧化和溶解, 表面产生大量

空位。另一方面,反应过程中,随着pH变化、 Fe^{2+} 向 Fe^{3+} 转化,以及重金属溶出,会在表面形成沉淀或次生矿物,不仅能固定重金属,还阻止黄铁矿-水界面反应。这些变化均影响黄铁矿氧化及活性氧产生。沉淀层厚度或次生矿物种类受溶液组成、介质条件(pH、氧化还原电位等)、反应时间、光照等多因素影响,可采用透射电镜、原子力显微镜、X射线吸收精细结构谱等微区技术深入分析次生矿物物相及固定重金属的微观局域环境,通过控制pH和表面清洗,可探究表面微结构变化及其对黄铁矿氧化产活性氧反应性的影响。

致谢:衷心感谢谢先德先生长期以来对本文所有作者的支持、关心和帮助,谢先生胸怀祖国、严谨治学、温厚待人,九十岁高龄依然在科研一线辛勤工作,是我辈学习的楷模。祝愿谢老师身体健康、学术之树常青!感谢审稿人对文章提出的宝贵意见和建议。

参考文献:

- [1] 刘善琪,李永兵,石耀霖. 高温高压下黄铁矿热力学性质的第一性原理研究[J]. 岩石学报, 2018, 34(6): 1813–1818.
- [2] Schieck R, Hartmann A, Fiechter S, et al. Electrical properties of natural and synthetic pyrite (FeS_2) crystals[J]. Journal of Materials Research, 1990, 5(7): 1567–1572.
- [3] Nesbitt H W, Muir I J. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994, 58(21): 4667–4679.
- [4] Singer P C, Stumm W. Acidic mine drainage: The rate-determining step[J]. Science, 1970, 167(3921): 1121–1123.
- [5] Schippers A, Jørgensen B B. Biogeochemistry of pyrite and iron sulfide oxidation in marine sediments[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2002, 66(1): 85–92.
- [6] Douglas A, Carter R, Oakes L, et al. Ultrafine iron pyrite (FeS) nanocrystals improve sodium-sulfur and lithium-sulfur conversion reactions for efficient batteries[J]. ACS Nano, 2015, 9(11): 11156–11165.
- [7] Yang Z W, Kang M L, Ma B, et al. Inhibition of U(VI) reduction by synthetic and natural pyrite[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(18): 10716–10724.
- [8] Song B, Zeng Z T, Almatrafi E, et al. Pyrite-mediated advanced oxidation processes: Applications, mechanisms, and enhancing strategies[J]. Water Research, 2022, 211: 118048.
- [9] Borda M J, Elsetinow A R, Strongin D R, et al. A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(5): 935–939.
- [10] Cohn C A, Borda M J, Schoonen M A. RNA decomposition by pyrite-induced radicals and possible role of lipids during the emergence of life[J]. Earth and Planetary Science Letters, 2004, 225(3/4): 271–278.
- [11] Sun H Y, Chen M, Zou L C, et al. Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential[J]. Hydrometallurgy, 2015, 155: 13–19.
- [12] Chiriță P, Schlegel M L. Pyrite oxidation in air-equilibrated solutions: An electrochemical study[J]. Chemical Geology, 2017, 470: 67–74.
- [13] Eggleston C M, Ehrhardt J J, Stumm W. Surface structural controls on pyrite oxidation kinetics; an XPS-UPS, STM, and modeling study[J]. American Mineralogist, 1996, 81(9/10): 1036–1056.
- [14] Descostes M, Vitorge P, Beaucaire C. Pyrite dissolution in acidic media[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2004, 68(22): 4559–4569.
- [15] Moses C O, Herman J S. Pyrite oxidation at circumneutral pH[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1991, 55(2): 471–482.
- [16] Moses C O, Kirk Nordstrom D, Herman J S, et al. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1987, 51(6): 1561–1571.
- [17] Lefticariu L, Schimmelmann A, Pratt L M, et al. Oxygen isotope partitioning during oxidation of pyrite by H_2O_2 and its dependence on temperature[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2007, 71(21): 5072–5088.
- [18] Todd E C, Sherman D M, Purton J A. Surface oxidation of pyrite under ambient atmospheric and aqueous (pH = 2 to 10) conditions: Electronic structure and mineralogy from X-ray absorption spectroscopy[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 2003, 67(5): 881–893.
- [19] Jin J Q, Miller J D, Dang L X, et al. Effect of surface oxidation on interfacial water structure at a pyrite (100) surface as studied by molecular dynamics simulation[J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 139: 64–76.
- [20] 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.
- [21] Chiriță P, Popa I, Duinea M I, et al. Electrochemical investigation of the mechanism of aqueous oxidation of pyrite by oxygen[J]. Procedia Earth and Planetary Science, 2014, 10: 154–158.
- [22] Liu D Q, Yi M L, Yang S, et al. Performance and mechanism of the pyrite-kerogen complexes oxidation with H_2O_2 at low temperature during shale stimulation: An experimental and modeling study[J]. Applied Geochemistry, 2022, 143: 105382.
- [23] Kirk Nordstrom D. Aqueous pyrite oxidation and the consequent formation of secondary iron minerals[M]//SSSA Special Publications. Madison, WI, USA: Soil Science Society of America, 2015: 37–56.
- [24] Nordstrom D K, Jenne E A, Ball J W. Redox equilibria of iron in acid mine waters[M]//ACS Symposium Series. WASHINGTON, D. C.:

- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1979: 51–79.
- [25] Zhu J X, Xian H Y, Lin X J, et al. Surface structure-dependent pyrite oxidation in relatively dry and moist air: Implications for the reaction mechanism and sulfur evolution[J]. *J. Geol. Chem.*, 2018, 228: 259–274.
- [26] Schoonen M A A, Harrington A D, Laffers R, et al. Role of hydrogen peroxide and hydroxyl radical in pyrite oxidation by molecular oxygen[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2010, 74(17): 4971–4987.
- [27] Zhang P, Yuan S H, Liao P. Mechanisms of hydroxyl radical production from abiotic oxidation of pyrite under acidic conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 172: 444–457.
- [28] Zhang P, Huang W, Ji Z, et al. Mechanisms of hydroxyl radicals production from pyrite oxidation by hydrogen peroxide: Surface versus aqueous reactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 238: 394–410.
- [29] Su M D, Liu H Z, Zhang C Y, et al. H_2O_2 mediated oxidation mechanism of pyrite (0 0 1) surface in the presence of oxygen and water[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 617: 156568.
- [30] 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.
- [31] Zeng L Y, Gong J Y, Dan J F, et al. Novel visible light enhanced pyrite-Fenton system toward ultrarapid oxidation of p-nitrophenol: Catalytic activity, characterization and mechanism[J]. *Chemosphere*, 2019, 228: 232–240.
- [32] Dutta P K, Pehkonen S O, Sharma V K, et al. Photocatalytic oxidation of arsenic(III): Evidence of hydroxyl radicals[J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 39(6): 1827–1834.
- [33] Hong J, Liu L H, Luo Y, et al. Photochemical oxidation and dissolution of arsenopyrite in acidic solutions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2018, 239: 173–185.
- [34] Kocar B D, Inskeep W P. Photochemical oxidation of As(III) in ferrioxalate solutions[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(8): 1581–1588.
- [35] Liu L H, Guo D M, Ning Z P, et al. Solar irradiation induced oxidation and adsorption of arsenite on natural pyrite[J]. *Water Research*, 2021, 203: 117545.
- [36] Liu L H, Guo D M, Qiu G H, et al. Photooxidation of Fe(II) to schwertmannite promotes As(III) oxidation and immobilization on pyrite under acidic conditions[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 317: 115425.
- [37] Hong J, Liu L H, Zhang Z W, et al. Sulfate-accelerated photochemical oxidation of arsenopyrite in acidic systems under oxic conditions: Formation and function of schwertmannite[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 433: 128716.
- [38] MacPherson H A, Stoldt C R. Iron pyrite nanocubes: Size and shape considerations for photovoltaic application[J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 8940–8949.
- [39] Elsetinow A R, Guevremont J M, Strongin D R, et al. Oxidation of {100} and {111} surfaces of pyrite: Effects of preparation method[J]. *American Mineralogist*, 2000, 85(3/4): 623–626.
- [40] Guevremont J M, Elsetinow A R, Strongin D R, et al. Structure sensitivity of pyrite oxidation; comparison of the (100) and (111) planes[J]. *American Mineralogist*, 1998, 83(): 1353–1356.
- [41] Xian H Y, He H P, Zhu J X, et al. Crystal habit-directed gold deposition on pyrite: Surface chemical interpretation of the pyrite morphology indicative of gold enrichment[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2019, 264: 191–204.
- [42] Weisener C G, Weber P A. Preferential oxidation of pyrite as a function of morphology and relict texture[J]. *New Zealand Journal of Geology and Geophysics*, 2010, 53(2/3): 167–176.
- [43] Feng J L, Tian H, Huang Y L, et al. Directional oxidation of pyrite in acid solution[J]. *Minerals*, 2018, 9(1): 7.
- [44] Tan M, Zheng X, Yu W, et al. Facet-dependent productions of reactive oxygen species from pyrite oxidation[J]. *Environ Sci Technol*, 2024, 58(1): 432–439.
- [45] Le Pape P, Blanchard M, Brest J, et al. Arsenic incorporation in pyrite at ambient temperature at both tetrahedral S^{2-} and octahedral Fe^{2+} sites: Evidence from EXAFS-DFT analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(1): 150–158.
- [46] Huston D L, Sie S H, Suter G F, et al. Trace elements in sulfide minerals from eastern Australian volcanic-hosted massive sulfide deposits; Part I, Proton microprobe analyses of pyrite, chalcopyrite, and sphalerite, and Part II, Selenium levels in pyrite; comparison with delta- S_{34} values and implications for the source of sulfur in volcanogenic hydrothermal systems[J]. *Economic Geology*, 1995, 90(5): 1167–1196.
- [47] Lehner S, Savage K, Ciobanu M, 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(10): 2491–2509.
- [48] Fu M S, Li C Y, Chen L X, et al. First-principles study on the effect of arsenic impurity on oxidation of pyrite surfaces[J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2024, 124(1): e27302.
- [49] Li Y Q, Chen J H, Guo J. DFT study of influences of As, Co and Ni impurities on pyrite (100) surface oxidation by O_2 molecule[J]. *Chemical Physics Letters*, 2011, 511(4/5/6): 389–392.
- [50] Liu Y L, Wu S H, Liang Z S, et al. Oxidation reactivity of As(III)-containing pyrites: Differences between structurally-incorporated and adsorbed As(III)[J]. *Chemical Geology*, 2019, 522: 223–239.
- [51] Qiu G H, Gao T Y, Hong J, et al. Mechanisms of arsenic-containing pyrite oxidation by aqueous arsenate under anoxic conditions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 217: 306–319.
- [52] Lin X J, Xia Y L, Wei G L, et al. Distinct effects of transition metal (cobalt, manganese and nickel) ion substitutions on the abiotic oxidation of

- pyrite: In view of hydroxyl radical production[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2022, 321: 170–183.
- [53] Antonijević M M, Dimitrijević M D, Šerbula S M, et al. Influence of inorganic anions on electrochemical behaviour of pyrite[J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(20): 4160–4167.
- [54] Antonijević M M, Dimitrijević M, Janković Z. Leaching of pyrite with hydrogen peroxide in sulphuric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 1997, 46(1/2): 71–83.
- [55] Dimitrijević M, Antonijević M M, Dimitrijević V. Investigation of the kinetics of pyrite oxidation by hydrogen peroxide in hydrochloric acid solutions[J]. *Minerals Engineering*, 1999, 12(2): 165–174.
- [56] Dimitrijević M, Antonijević M M, Janković Z. Kinetics of pyrite dissolution by hydrogen peroxide in perchloric acid[J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 42(3): 377–386.
- [57] Huang X, Evangelou V P. Suppression of pyrite oxidation rate by phosphate addition[M]//ACS Symposium Series. Washington, DC: American Chemical Society, 1993: 562–573.
- [58] Evangelou V P, Seta A K, Holt A. Potential role of bicarbonate during pyrite oxidation[J]. *Environmental Science & Technology*, 1998, 32(14): 2084–2091.
- [59] Nicholson R V, Gillham R W, Reardon E J. Pyrite oxidation in carbonate-buffered solution: 2. rate control by oxide coatings[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1990, 54(2): 395–402.
- [60] Manaka M. Extent of pyrite oxidation by dissolved oxygen in alkaline solutions including purified sodium bentonite[J]. *Applied Geochemistry*, 2023, 148: 105548.
- [61] Chao Y Q, Liu W S, Chen Y M, et al. Structure, variation, and co-occurrence of soil microbial communities in abandoned sites of a rare earth elements mine[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50(21): 11481–11490.
- [62] Tabelin C B, Veerawattanun S, Ito M, et al. Pyrite oxidation in the presence of hematite and alumina: II. effects on the cathodic and anodic half-cell reactions[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 581: 126–135.
- [63] Tabelin C B, Veerawattanun S, Ito M, et al. Pyrite oxidation in the presence of hematite and alumina: I. batch leaching experiments and kinetic modeling calculations[J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 580: 687–698.
- [64] Bidari E, Aghazadeh V. Pyrite oxidation in the presence of calcite and dolomite: Alkaline leaching, chemical modeling and surface characterization[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2018, 28(7): 1433–1443.
- [65] Kaur J, Schoonen M A. Non-linear hydroxyl radical formation rate in dispersions containing mixtures of pyrite and chalcopyrite particles[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 206: 364–378.
- [66] Chen Y, Miller C J, Waite T D. pH dependence of hydroxyl radical, ferryl, and/or ferric peroxo species generation in the heterogeneous Fenton process[J]. *Environmental Science & Technology*, 2022, 56(2): 1278–1288.
- [67] Ma J F, Meng G T, He L P, et al. Research progress of artificial forest in the remediation of heavy metal contaminated soils[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2017, 51: 012003.
- [68] Yang Q, Su Y M, Yan B, et al. Influence of natural cellulose on hydroxyl radical generation by abiotic oxidation of pyrite under acidic conditions[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 907: 168143.
- [69] Lyons T W, Reinhard C T, Planavsky N J. The rise of oxygen in Earth's early ocean and atmosphere[J]. *Nature*, 2014, 506(7488): 307–315.
- [70] BLANKENSHIP R E. How Cyanobacteria went green [J]. *Science*, 2017, 355(6332): 1372–3.
- [71] Soo R M, Hemp J, Parks D H, et al. On the origins of oxygenic photosynthesis and aerobic respiration in Cyanobacteria[J]. *Science*, 2017, 355(6332): 1436–1440.
- [72] He H P, Wu X, Zhu J X, et al. A mineral-based origin of Earth's initial hydrogen peroxide and molecular oxygen[J]. *Proceedings of the National Academy of Science*, 2023, 120(13): e2221984120.
- [73] Xu J, Sahai N T, Eggleston C M, et al. Reactive oxygen species at the oxide/water interface: Formation mechanisms and implications for prebiotic chemistry and the origin of life[J]. *Earth and Planetary Science Letters*, 2013, 363: 156–167.
- [74] Eickmann B, Hofmann A, Wille M, et al. Isotopic evidence for oxygenated Mesoarchaeon shallow oceans[J]. *Nature Geoscience*, 2018, 11: 133–138.
- [75] Hao J H, Liu W, Goff J L, et al. Anoxic photochemical weathering of pyrite on Archean continents[J]. *Science Advances*, 2022, 8(26): eabn2226.
- [76] Guo H, Li Y, Li Y Z, et al. Generation of reactive oxygen species on pyrite surfaces: A likely oxidation mechanism for near-vent, hydrothermal fluid-dominated BIFs[J]. *Chemical Geology*, 2020, 551: 119766.
- [77] Li T S, Guo Z H. Mechanisms of arsenic oxidation in the presence of pyrite: An experimental and theoretical study[J]. *Science of the Total Environment*, 2024, 921: 171072.
- [78] Zhou S, Gan M, Wang X X, et al. ROS formation driven by pyrite-mediated arsenopyrite oxidation and its potential role on arsenic transformation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 443: 130151.
- [79] Zhang P, Yuan S H. Production of hydroxyl radicals from abiotic oxidation of pyrite by oxygen under circumneutral conditions in the presence of low-molecular-weight organic acids[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2017, 218: 153–166.
- [80] Wang S T, Wen J Y, Mu L, et al. Highly active complexes of pyrite and organic matter regulate arsenic fate[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 458: 131967.
- [81] Kong L H, Hu X Y, He M C. Mechanisms of Sb(III) oxidation by pyrite-induced hydroxyl radicals and hydrogen peroxide[J]. *Environmental*

- Science & Technology, 2015, 49(6): 3499–3505.
- [82] Wang W T, Zhang C J, Shan J, et al. Comparison of the reaction kinetics and mechanisms of Sb(III) oxidation by reactive oxygen species from pristine and surface-oxidized pyrite[J]. Chemical Geology, 2020, 552: 119790.
- [83] Che H, Bae S, Lee W. Degradation of trichloroethylene by Fenton reaction in pyrite suspension[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 185(2/3): 1355–1361.
- [84] Zhang Y L, Zhang K, Dai C M, et al. An enhanced Fenton reaction catalyzed by natural heterogeneous pyrite for nitrobenzene degradation in an aqueous solution[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 244: 438–445.
- [85] Bae S, Kim D, Lee W. Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation[J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2013, 134: 93–102.
- [86] Gil-Lozano C, Losa-Adams E, F-Dávila A, et al. Pyrite nanoparticles as a Fenton-like reagent for *in situ* remediation of organic pollutants[J]. Beilstein Journal of Nanotechnology, 2014, 5: 855–864.
- [87] Diao Z H, Lin Z Y, Chen X Z, et al. Ultrasound-assisted heterogeneous activation of peroxymonosulphate by natural pyrite for 2, 4-dichlorophenol degradation in water: Synergistic effects, pathway and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 389: 123771.
- [88] Wu D L, Chen Y F, Zhang Y L, et al. Ferric iron enhanced chloramphenicol oxidation in pyrite (FeS_2) induced Fenton-like reactions[J]. Separation and Purification Technology, 2015, 154: 60–67.
- [89] Wu D L, Chen Y F, Zhang Z Y, et al. Enhanced oxidation of chloramphenicol by GLDA-driven pyrite induced heterogeneous Fenton-like reactions at alkaline condition[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 294: 49–57.
- [90] Zhu X X, Li J F, Xie B, et al. Accelerating effects of biochar for pyrite-catalyzed Fenton-like oxidation of herbicide 2, 4-D[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 391: 123605.
- [91] Zhang N, Xian G, Li X M, et al. Iron based catalysts used in water treatment assisted by ultrasound: A mini review[J]. Frontiers in Chemistry, 2018, 6: 12.
- [92] Guo J, Zhu L, Sun N, et al. Degradation of nitrobenzene by sodium persulfate activated with zero-valent zinc in the presence of low frequency ultrasound[J]. Journal of the Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, 2017, 78: 137–143.
- [93] Bai Y, Wu D D, Wang W, et al. Dramatically enhanced degradation of recalcitrant organic contaminants in $\text{MgO}_2/\text{Fe(III)}$ Fenton-like system by organic chelating agents[J]. Environmental Research, 2021, 192: 110242.
- [94] Luo K, Pang Y, Wang D B, et al. A critical review on the application of biochar in environmental pollution remediation: Role of persistent free radicals (PFRs)[J]. Journal of Environmental Sciences, 2021, 108: 201–216.
- [95] Cai Z Q, Yang F Q, Song Y Y, et al. Semiconducting mineral induced photochemical conversion of PAHs in aquatic environment: Mechanism study and fate prediction[J]. Science of the Total Environment, 2023, 860: 160382.
- [96] Bai X, Ma W S, Zhang Q, et al. Photon-induced redox chemistry on pyrite promotes photoaging of polystyrene microplastics[J]. Science of the Total Environment, 2022, 829: 154441.
- [97] Guo Q, Zhu W J, Yang D L, et al. A green solar photo-Fenton process for the degradation of carbamazepine using natural pyrite and organic acid with *in situ* generated H_2O_2 [J]. Science of the Total Environment, 2021, 784: 147187.
- [98] BUXTON G V, GREENSTOCK C L, PHILLIPS HELMAN W, et al. Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons [J]. J Phys Chem Ref Data; (United States), 1988, 17:2: 513–886.
- [99] 陈建新, 卫培垚, 张艺伟, 等. $\text{LaFe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ 光助-芬顿催化性能和催化机理[J]. 南昌大学学报(理科版), 2022, 46(4): 428–437.
- [100] Anipsitakis G P, Dionysiou D D. Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants[J]. Environmental Science & Technology, 2004, 38(13): 3705–3712.
- [101] Huang W Y, Brigante M, Wu F, et al. Assessment of the Fe(III) –EDDS complex in Fenton-like processes: From the radical formation to the degradation of bisphenol A[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(4): 1952–1959.
- [102] Shah B R, Patel U D. Mechanistic aspects of photocatalytic degradation of Lindane by TiO_2 in the presence of Oxalic acid and EDTA as hole-scavengers[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2021, 9(4): 105458.