

黄铁矿氧化速率的实验研究*

卢 龙^{①**} 王汝成^② 薛纪越^② 陈繁荣^① 陈 骏^②

(① 中国科学院广州地球化学研究所, 广州 510640; ② 南京大学地球科学系, 南京 210093)

摘要 在充分考虑前人研究所存在问题的基础上, 作者采用混合流反应装置, 对黄铁矿的氧化动力学进行了系统的研究. 在温度 25~44℃, pH 值 1.2~2.7 和氧化剂 Fe(III)浓度([Fe(III)]_i)10⁻⁵~5×10⁻³ mol·kg⁻¹ 的范围内, 黄铁矿的氧化速率 $R_{\text{Fe(II)}}$ 为 3.22×10⁻⁹~5.51×10⁻⁷ mol·m⁻²·s⁻¹. 在实验范围内, 随温度的升高或 pH 值的降低或 [Fe(III)]_i 的升高, 黄铁矿的氧化速率增大, 通过对氧化速率与温度、pH、[Fe(III)]_i 之间对应关系的回归分析, 得到黄铁矿被 Fe(III)氧化的速率公式为

$$R_{\text{Fe}^{2+}} = 10^{4.65} e^{-64.54 \times 10^3 / 8.31T} \frac{[\text{Fe(III)}]_i^{0.60}}{[\text{H}^+]^{0.45}},$$

氧化反应的活化能为 64.54 kJ·mol⁻¹, 该值表明黄铁矿的

氧化是表面反应控制的, 而不是扩散控制的. 该公式在尾矿环境效应的定量研究中有重要的应用价值, 利用该公式对安徽铜陵鸡冠山硫铁矿的尾矿因黄铁矿氧化而释放的污染物质的数量作了初步的估算. 估算结果显示, 在尾矿风化过程中, 从黄铁矿晶体迁移到风化产物、土壤和水等其他物相中的污染物质数量是很大的, 其中迁移到酸性尾矿水中的比例很可能是较高的, 因此, 该尾矿堆所引起的环境问题是值得重视的.

关键词 氧化速率 黄铁矿 环境污染 尾矿

黄铁矿是常见的硫化物矿物, 在尾矿中尤为丰富的. 当黄铁矿被暴露到大气环境中时将发生氧化, 而导致大量的酸和毒性物质(砷和重金属)释放到天然水中. 在美国每天花费约 100 万美元用于治理矿山排出的酸性废水^[1], 而加拿大矿业协会已投资 20 多亿美元用于矿山废物的处置、管理和治理^[2]. 黄铁矿被

认为是矿山废物所产生酸和重金属的主要贡献者^[3], 因此, 黄铁矿的氧化动力学研究对尾矿环境效应研究具有重要的意义.

在核废料地下存放系统中, 黄铁矿出现在围岩和包裹废物罐的膨润土层中, 充当该系统的工程屏障材料, 消耗地下水中的溶解氧等氧化剂, 防止放射

2004-01-17 收稿, 2004-10-08 收修稿

* 国家杰出青年基金(40025209)、中国科学院百人计划项目(2000[254])和教育部骨干教师基金

** E-mail: lulong@gig.ac.cn

性核素的氧化, 从而减缓放射性核素的释放¹⁾。因此, 黄铁矿的反应速率对地下存放系统的安全性评价是十分重要的。受核素裂变反应和地热增温率的影响, 地下存放系统具有较高的温度常可达 70℃ 以上²⁾, 相对于 pH 值和氧化剂浓度等参数, 温度对该系统中黄铁矿的氧化速率有更明显的影响。

前人的有关研究绝大部分是在室温下进行的³⁾^[4~10], 并且没有研究者报道过反应速率对温度依赖关系, 显然, 这些反应速率公式不能应用到核废料存放系统黄铁矿的氧化和尾矿所释放的污染物质的定量研究。

基于上述认识, 本研究利用混合流反应器对不同温度下黄铁矿的氧化动力学进行了系统的研究, 本文将报道这些实验数据和速率表达式。这个速率表达式显示了速率对温度的依赖关系, 能用于计算更广泛条件下黄铁矿的氧化速率。

1 样品与方法

1.1 样品

样品采自安徽铜陵鸡冠山硫铁矿的废石堆, 选取 1~2 mm 粒径的黄铁矿晶体用于此次实验。被选出的晶体在 1N 的 HCl 中浸泡 15 min 后, 在去离子水中进行超声波清洗, 晾干后用玛瑙钵将其碾磨成粉末, 筛选 150~250 μm 粒级的样品用于黄铁矿的氧化动力学实验。对这些粉末样品的预处理方法与 Mckibben, Rimstidt 和 Janzen 等的方法相似^[7,8,11], 即用去离子水对粉末样清洗多次, 然后, 浸泡于丙酮中进行超声波清洗, 然后, 在 1N 的 HCl 中浸泡 5 min, 之后, 用去离子水清洗样品多次, 并再用丙酮清洗几次, 晾干并真空保存。

由 26 个电子探针分析点的平均值得到黄铁矿的化学成分为(wt%, 质量百分数): S (52.73), Fe (46.3), As (0.08), Cu (0.03), Pb (0.05), Co (0.08), Bi (0.17), Zn, Ni 等其他重金属元素含量普遍低于检测限^[12]。

本次实验选用不同浓度 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作氧化剂。

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 是由 FeSO_4 经 H_2O_2 氧化而成, 然后被配成实验所需浓度, 用 H_2SO_4 调节溶液 pH 值。实验使用的试剂均为分析纯, 溶液的制备用二次去离子水。实验前向 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液充入 Ar 约 2 h, 除去溶液中的溶解氧。

1.2 实验装置

对于矿物的反应动力学研究, 用间歇式反应装置和活塞流反应装置, 所得结果需经统计分析才能求得反应速率, 而使用混合流反应装置可以直接计算反应速率, 从而避免了统计误差。因此, 相比而言, 混合流反应装置对矿物反应速率研究最为有利^[13,14]。

本研究使用中科院地球化学研究所矿床开放实验室设计的混合流反应器, 它是一个带侧臂的气升式连续搅拌装置, 郁云妹等对该装置的组成和工作原理作了详细的叙述^[13]。实验过程中溶液的流速由蠕动泵控制在 $5.0\sim 6.0 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, 在这种流速条件下, 溶液在这个反应器中的停留时间(θ)为 2.0~2.5 h。为了使氧化反应保持在没有氧气参与的状态下, 反应始终在 Ar 气氛中进行, 进气量为 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。在该流量的气流作用下, 反应溶液被充分搅拌, 黄铁矿颗粒处于悬浮状态。

1.3 实验与测试方法

本次实验主要是研究氧化剂浓度、pH 和温度等三个变量对黄铁矿反应速率的影响, 没有考虑溶解氧(DO)和 Fe^{2+} 浓度的效果。Mckibben 研究显示, Fe^{2+} 浓度对黄铁矿的氧化速率没有明显影响^[7]。在尾矿堆放一定时间后, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 成为主要的氧化剂; 同样, 在地下处置库中, 由于盛装核废料的钢罐等铁质材料的氧化, Fe(III) 是该系统中重要的氧化剂。Moses 研究表明, 在黄铁矿氧化过程中, 由溶解氧的氧化产生的氧化产物的积累量仅是 Fe^{3+} 产生的 1/15^[15]。因此, 此次研究没有考虑溶解氧对黄铁矿氧化速率的影响。为了防止在实验过程中出现 Fe(III) 的水解, 进液的 pH 均被控制在 3.0 以下。

1) Power Reactor and Nuclear Fuel Development Corporation. Research and development on geological disposal of high-level radioactive waste, First Progress Report. 1992, PNC TN 1410, 93~053

2) 罗兴章. 中国高放废物处置库北山预选场的地球化学特征. 南京大学博士论文, 2002

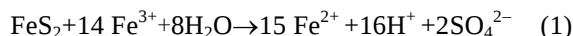
3) Smith E E, Shumate K S. Report by the Ohio State Research Foundation for the Federal Water Pollution Control Administration. Program No. FWPCA, Grant No. 14010, FPS, 1970

将制备好的一定酸度和一定氧化剂浓度的溶液注入到反应器中,直至液位上升到 750 mL 刻度处,然后将其置于预定温度的恒温水浴中,通入氩气到反应器中,在 Eh 值稳定后加入约 1 g 黄铁矿,开始记录时间和 Eh 值. 当反应进行到 Eh 值重新稳定后,说明反应达到稳定态. 一般而言,当反应进行到溶液在反应器内的平均停留时间(θ)时,反应即可达到稳定态,郁云妹的实验结果证实这一点^[13]. 而 Lengke 的研究显示, Eh 、 pH 及 S 和 As 的浓度并不是同时到达稳定态,但当反应进行到约 4.5 h (相当于 4θ), 这些变量都达到稳定态,此后,随反应的进行,硫和砷的浓度基本不变^[16]. 此次研究的实验时间跨度为 15~20 h (相当于 $6\sim 8\theta$), 以实验结束时的浓度作稳定态浓度计算反应速率.

溶液中 Fe^{2+} 和全铁(TFe)的分析方法为邻菲罗啉分光光度法^[17], 分析误差为 5%. 固体样品的比表面积是在美国麦克公司 2000 年生产的 ASAP 2010 M+C 型比表面和孔径分布分析仪上,使用 N_2 吸附法测定,所测得的比表面为 $0.05\pm 0.005\text{ m}^2/\text{g}$, 反应前后样品的比表面积无明显变化.

1.4 速率的计算和数据处理

前人研究表明,黄铁矿与 Fe^{3+} 之间氧化还原反应的理想配比如下:



对于混合流反应器而言,反应速率可直接用下列公式计算^[8,13,14,18]:

$$R_j = (C_{jx} - C_{j0}) v / A \quad (2)$$

式中, R_j 溶液中组分 j 的反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), C_{jx} 和 C_{j0} 分别为组分 j 的稳定态浓度和输入浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), v 为流速 ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), A 为样品的表面积 (m^2).

像前人的许多研究一样,为获得氧化速率公式^[7~11,13],本文也选用双对数图对实验数据进行统计分析.

2 结果与讨论

2.1 反应进程变量

在黄铁矿的氧化速率的计算中,反应进程变量

(Reaction Progress Variable, 下文简称为RPV)通常从如下三个变量中选择: $[SO_4]^{2-}$ 和 $Fe(II)$ 的释放量、 $Fe(III)$ 的消耗量. 由于硫在氧化过程中可形成多种中间过渡性产物,如单质硫、硫代硫酸盐和亚硫酸盐等,因此,基础在硫酸盐释放量上计算的硫化物氧化速率常常偏小^[11,16]. 故而,本次研究没有选择 $[SO_4]^{2-}$ 作RPV. Moses 在近中性的介质条件下选取 $Fe(III)$ 的消耗量作RPV,他认为在反应过程中 Fe^{2+} 优先于 Fe^{3+} 被吸附在黄铁矿表面上,测定溶液中 $Fe(II)$ 浓度变化,不能正确反映黄铁矿氧化过程中 $Fe(II)$ 的释放量,由此得到的反应速率低于真实反应速率^[15]. 作者在部分实验中比较了以 $Fe(II)$ 的释放量和 $Fe(III)$ 消耗量作为RPV所计算的两种反应速率,它们之间并没有明显的差异,表明本次实验中 Fe^{2+} 的吸附不明显,这可能是因为在我们的实验介质中的酸度远高于 Moses 的,在我们的实验条件下不利于黄铁矿吸附 Fe^{2+} . Mckibben 研究显示,在大气环境中,短时间内(1~4 天) Fe^{2+} 不会被氧化成 Fe^{3+} ^[17]. 因此,在酸性条件下,选择 $Fe(II)$ 释放量或 $Fe(III)$ 的消耗量作为RPV,应该对结果不会产生明显影响. 事实上,对于酸性条件下的动力学研究,前人选择 $Fe(II)$ 的释放量^[7,11] 或 $Fe(III)$ 消耗量^[8,9] 作为RPV均获得了较理想的结果. 然而,考虑到反应过程中 $Fe(III)$ 的消耗量常常是 $Fe(III)$ 的起始浓度的十分之一,在少数实验中甚至可以小至 $Fe(III)$ 起始浓度的 5%,显然,这种消耗量容易被分析误差掩盖;而 $Fe(II)$ 的起始浓度几乎为零,其释放量很容易通过分析反映出来. 因此,本次研究选取 $Fe(II)$ 释放量作RPV.

2.2 $[Fe(III)]_i$, pH 值的影响

为了研究氧化剂浓度对黄铁矿速率的影响,实验设定了三种 $Fe_2(SO_4)_3$ 起始浓度(下文简称为 $[Fe(III)]_i$), 即 10^{-5} , 10^{-4} , $10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和三种温度 (25°C , 36°C , 44°C), 而保持 $pH = 2$, 实验的结果列于表 1 中. 通过 $\lg R_{Fe(II)}$ 对 $\lg [Fe(III)]_i$ 作图产生速率 $R_{Fe(II)}$ 随 $[Fe(III)]_i$ 变化而变化的关系(见图 1(a)~(c)), 在这个 $\lg R_{Fe(II)} - \lg [Fe(III)]_i$ 图中,上述三种温度下的平均斜率为 0.60 ± 0.04 (表 2), 这表明 $R_{Fe(II)}$ 与 $[Fe(III)]_i^{0.60\pm 0.04}$ 成正比.

表 1 黄铁矿的氧化速率

No.	$[\text{Fe}^{3+}]_0$	pH	T/°C	$R\text{Fe}^{2+}$	No.	$[\text{Fe}^{3+}]_0$	pH	T/°C	$R\text{Fe}^{2+}$
MF1	9.50×10^{-4}	2.0	36	1.90×10^{-7}	MF17	5.10×10^{-3}	1.4	44	2.13×10^{-7}
MF2	9.50×10^{-4}	2.0	44	2.94×10^{-7}	MF18	4.05×10^{-3}	2.14	36	2.70×10^{-7}
MF3	9.47×10^{-5}	2.0	36	4.98×10^{-8}	MF19	3.75×10^{-3}	2.2	44	4.06×10^{-7}
MF4	2.04×10^{-4}	2.0	36	1.16×10^{-7}	MF20	1.19×10^{-4}	2.67	36	5.52×10^{-8}
MF5	1.10×10^{-4}	2.0	44	8.32×10^{-8}	MF21	1.10×10^{-4}	2.66	25	1.13×10^{-8}
MF6	1.08×10^{-5}	2.0	36	8.22×10^{-9}	MF22	1.02×10^{-4}	2.74	44	7.46×10^{-8}
MF7	6.75×10^{-5}	2.0	25	7.83×10^{-9}	MF23	9.30×10^{-5}	1.42	36	1.20×10^{-8}
MF8	9.90×10^{-4}	2.0	35	1.92×10^{-7}	MF24	1.04×10^{-4}	1.43	44	2.23×10^{-8}
MF9	9.52×10^{-4}	2.0	25	7.34×10^{-8}	MF25	1.06×10^{-3}	2.51	25	4.02×10^{-8}
MF10	2.04×10^{-5}	2.0	25	3.22×10^{-9}	MF26	1.03×10^{-3}	1.49	36	5.58×10^{-8}
MF11	1.04×10^{-3}	2.0	44	3.88×10^{-7}	MF27	9.97×10^{-4}	2.63	36	1.73×10^{-7}
MF12	1.23×10^{-4}	2.0	25	1.98×10^{-8}	MF28	1.00×10^{-3}	1.41	36	3.31×10^{-8}
MF13	3.82×10^{-3}	2.12	44	5.51×10^{-7}	MF29	9.68×10^{-4}	2.63	44	2.49×10^{-7}
MF14	4.22×10^{-3}	2.13	36	3.81×10^{-7}	MF30	1.54×10^{-3}	1.73	44	1.36×10^{-7}
MF15	4.93×10^{-3}	2.1	36	7.61×10^{-8}	MF31	4.22×10^{-3}	1.76	25	2.23×10^{-8}
MF16	5.05×10^{-3}	1.39	36	1.15×10^{-7}					

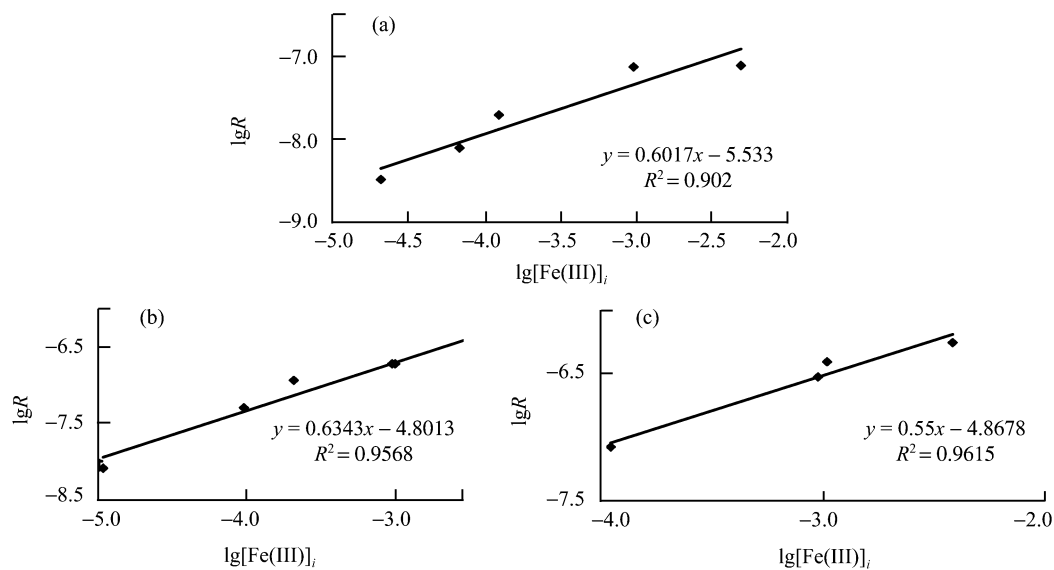


图 1 $[\text{Fe(III)}]_i$ 对黄铁矿氧化速率的影响 (pH=2)
(a) 温度为 25°C; (b) 温度为 36°C; (c) 温度为 44°C

表 2 黄铁矿氧化反应的级数和速率常数

速率-氧化剂浓度的对数图			速率对数-pH 图	
T/°C	$n \pm 1\sigma$	$k \pm 1\sigma$	$n \pm 1\sigma$	$k \pm 1\sigma$
25	0.60 ± 0.11	$10 \times e^{-5.53 \pm 0.43}$	0.43 ± 0.07	$10 \times e^{-6.68 \pm 0.15}$
36	0.63 ± 0.07	$10 \times e^{-4.80 \pm 0.24}$	0.52 ± 0.05	$10 \times e^{-6.19 \pm 0.10}$
44	0.55 ± 0.08	$10 \times e^{-4.87 \pm 0.24}$	0.41 ± 0.04	$10 \times e^{-6.19 \pm 0.10}$
平均值	0.60 ± 0.04		0.45 ± 0.03	

在上述两个变量的基础上, 再增加 pH 值变量 (pH=1.3, 2.0, 2.7), 实验结果见表 1. 然后通过 $\lg R_{\text{Fe(II)}} - n\lg[\text{Fe(III)}]_i$ 之差与 pH 的双对数图, 得到了 $R_{\text{Fe(II)}}$ 对 pH 值的依赖关系(见图 2(a), (b), (c)), 从这个图中可求得三种温度下的平均斜率为 0.45 ± 0.04 (表 2). 即黄铁矿氧化反应的速率公式:

$$R_{\text{Fe(II)}} = k \frac{[\text{Fe(III)}]_i^{0.60 \pm 0.04}}{[\text{H}^+]^{0.45 \pm 0.04}}, \quad (3)$$

速率表达式中的反应级数为分数表明反应剂的吸附或反应产物的解吸是速率限制步骤^[9].

2.3 温度的影响

黄铁矿氧化反应速率与温度间关系的实验是在 25°C, 36°C, 44°C 三种温度下进行的, 从表 2 中可以看出, 黄铁矿氧化速率随温度增加而增加; Janzen 研究表明温度每增加 10°C, 磁黄铁矿被 Fe^{3+} 氧化的速率增加值 1.3~1.7 倍^[11]. 作者认为这两者之间不应该存在这种线型关系, 而是一种指数关系. 温度在氧化速率上的效果可用 Arrhenius 方程表示^[19]:

$$k = Ae^{-E_a / RT}, \quad (4)$$

式中 k 是速率常数, T 是温度 (K), R 是气体常数

($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), A 是指前因子, 是与温度无关的常数, 其单位与 k 相同, E_a 是活化能($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

通过速率常数 k 的对数对 $1000/T(\text{K})$ 作图(图 3), 求得黄铁矿的活化能为 $64.54 \pm 8.07 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与磁黄铁矿被 Fe^{3+} 和溶解氧 (DO) 氧化的活化能 ($47.5 \sim 63 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[11] 以及黑辰砂被 DO 氧化的活化能 ($77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[20] 大致相当, 都大于 20 kJ/mol , 表明这些氧化反应的反应机理是受表面反应控制的. 非晶态的 As_2S_3 的氧化是受扩散控制的, 其氧化的活化能为 $16.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[16].

2.4 速率常数和速率公式

我们注意到在前人研究所得的黄铁矿的速率表达式中, 没有反映出速率对温度的依赖关系, 这种速率公式在实际中的应用价值很有限. 有的研究者甚至认为其获得的某一温度下速率常数能应用在一定的温度范围内, 这显然忽视了一个事实: 速率常数是随温度而改变的, 某一特定数值的速率常数与特定的温度相对应, 对于速率常数为某一特定数值的速率公式, 只能应用于某一特定温度下. 要使速率公式适用于一定的温度范围内, 该表达式应该反映出速率对温度变量的依赖关系. 作者应用阿氏等式求出了速率常数与温度之间的依赖关系, 即利用 $\lg k$ 对

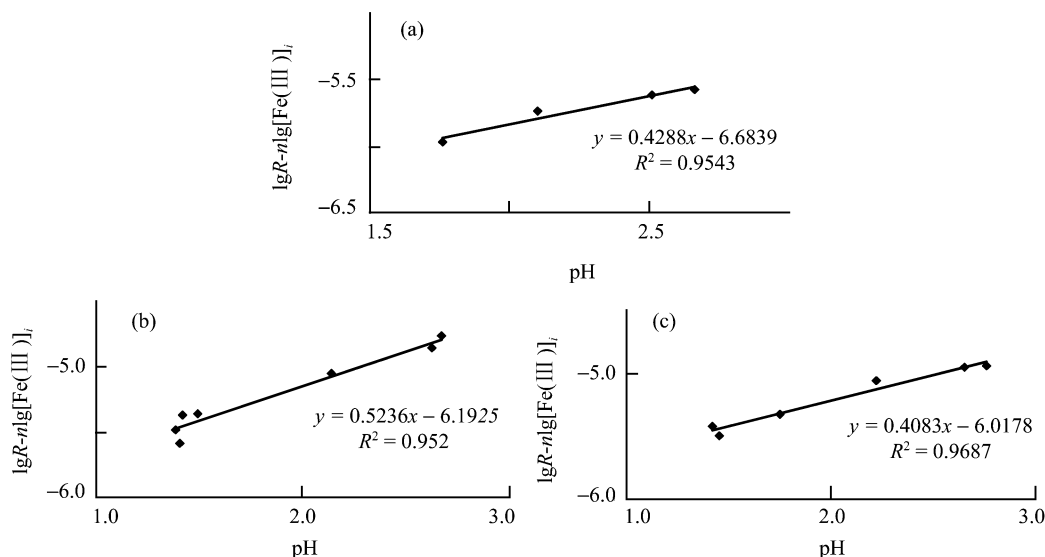


图 2 pH 值对黄铁矿氧化速率的影响
(a) 温度为 25°C; (b) 温度为 36°C; (c) 温度为 44°C

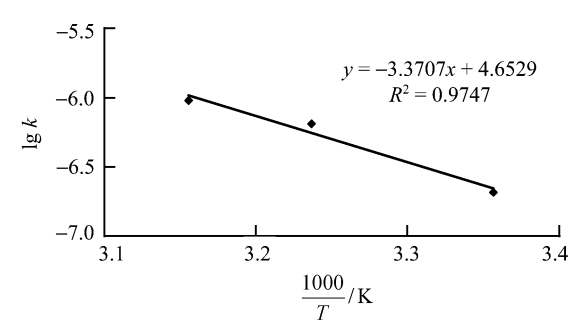


图 3 温度对黄铁矿氧化速率的影响

1000/T(K)作图所产生的斜率和截距可分别求出活化能(Ea)和指前因子(A), 其中活化能前面已经求出(Ea = 65.54±8.07 kJ · mol⁻¹), 指前因子 A 为 10^{4.65±1.37}. 然后, 将速率常数与温度之间的关系式代入(3)式即所产生了反映速率-温度关系的速率公式:

$$R_{\text{Fe(II)}} = 10^{4.65} e^{-64.54 \times 10^3 / 8.31T} \frac{[\text{Fe(III)}]_i^{0.60}}{[\text{H}^+]^{0.45}}$$

这个公式不受特定温度的限制, 能应用于计算黄铁矿在不同温度下的氧化速率.

2.5 环境效应

以安徽铜陵鸡冠山硫铁矿的废石堆为例, 利用本次研究所得的黄铁矿氧化速率公式和一些简化的参数值初步估算这个废石堆每年仅因黄铁矿氧化溶解向环境释放污染物质的数量. 初步估算废石堆的体积约 5×10⁵ m³, 含黄铁矿约 1.25×10⁸ kg. 废石堆中黄铁矿粒径大多数在 1~5 mm 的范围之内, 平均粒度约 2.5 mm; 形状以五角十二面体为主, 其次为立方体和菱形十二面体; 按理论计算该形状和粒度的颗粒的平均比表面积约为 4.8×10⁻⁴ m²/g^[21]. McGregor 研究显示, 加拿大Copper Cliff尾矿孔隙水中氧的扩散深度已达到 1 m, 铁(TFe)的扩散深度为 10 m^[22]. 考虑到铜陵的气候更为湿热、废石堆的孔隙度一般大

于尾矿以及 Fe³⁺ 的扩散深度应大于氧而小于 TFe(因为孔隙水的渗透可将 Fe²⁺ 带到尾矿更深部位的还原带)等因素, 我们初步估计在这个废石堆中三价铁的扩散深度(氧化带深度)为 5 m, 此时, 氧化带的体积约为废石堆总体积的 10%, 即处于氧化带中黄铁矿总量约为 1.25×10⁷ kg. 我们以该地区年平均气温为 15℃, 并以矿山排水中三价铁的一般浓度 10⁻³ mol/kg 为氧化剂的起始浓度和通常的酸度 pH=3 作计算前提, 利用本次实验所得的速率公式可求得 R_{Fe(II)} = 3.11×10⁻⁸ (mol · m⁻² · s⁻¹), 根据反应式 (1) 可推导出黄铁矿的氧化速率 R_{Py} = 2.07×10⁻⁸ (mol · m⁻² · s⁻¹). 由此可计算: 每年黄铁矿被氧化的量 M_c 为:

$$\begin{aligned} M_c &= R_{Py} \times \text{表面积} \times \text{时间} \\ &= (2.07 \times 10^{-9}) \times (4.8 \times 10^{-4} \times 1.25 \times 10^{10}) \times (365 \times 24 \times 3600) \\ &= 3.92 \times 10^5 \text{ mol} = 3.92 \times 10^5 \times 119.96 = 4.70 \times 10^7 \text{ g} \end{aligned}$$

这些被氧化溶解的黄铁矿所释放的氢离子和毒性物质的数量见表 3.

表 3 可以看出, 鸡冠山废石堆每年仅因黄铁矿氧化溶解而迁移到次生矿物相、土壤和水等其它物相中的污染物质的数量是相当惊人的. 这些污染物质的迁移性还受其溶解度和介质酸碱度控制, 这个估算量仅仅是可能释放到生态环境中污染物质数量的上限值, 能迁移到水中的真实数量可能大大低于表中的估算量. 考虑到在尾矿风化过程中酸的释放量也相当高, 故而, 污染物质的迁移能力应该较强, 迁移到水溶液中的数量也可能较高, 因此, 该尾矿堆中黄铁矿氧化所引起的环境污染是值得重视的.

需要指出的是, 在污染物质释放量的估算中, 所采用的参数多为经验值或是根据前人资料的推测值, 这种简化的估算显然会导致较大的误差, 在实际应用时需要这些参数(介质 pH 值、氧化剂浓度、氧化深度、黄铁矿比表面积等)的实测值; 同时还应考虑孔隙

表 3 鸡冠山废岩堆中因黄铁矿氧化所释放到其他物相中的污染物质的数量

	Cu	Pb	As	Co	Bi	H ⁺
Py 中含量/%	0.03	0.05	0.08	0.08	0.17	
释放量	1.41×10 ⁶ g	2.35×10 ⁶ g	3.76×10 ⁶ g	3.76×10 ⁶ g	7.99×10 ⁶ g	6.27×10 ⁶ mol

度、污染物质溶解度、尾矿孔隙水的迁移速率、pH 缓冲相(如碳酸盐矿物)的存在等许多因素. 在此仅仅是提供了一种思路: 用硫化物的氧化动力学数据评价尾矿风化对水质量的影响.

3 结论

(1) 本文采用中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室设计的混合流反应装置, 在充分考虑可能产生实验误差的诸多因素的基础上, 在一定的 Fe^{3+} 起始浓度、pH 值和温度的变化范围内, 对黄铁矿的氧化动力学进行了系统研究, 获得了一系列的反应速率 $R_{\text{Fe(II)}}$, 这些速率值在 $3.22 \times 10^{-9} \sim 5.51 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 范围内;

(2) 通过常用的反应动力学数据分析方法--双对数图对本次研究所获得的反应速率进行回归分析, 推导出反映温度对氧化速率影响的速率公式, 并求得反应的活化能为 $64.54 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 该活化能值表明黄铁矿的氧化是表面反应控制的, 而不是扩散控制的.

(3) 利用本次研究获得的速率公式, 对安徽铜陵鸡冠山硫铁矿的尾矿因黄铁矿氧化而释放的污染物质的数量作了初步的估算. 估算结果显示, 该尾矿堆中黄铁矿氧化所引起的环境污染是值得重视的.

致谢 中国科学院地球化学研究所矿床开放实验室为本研究提供了使用他们设计的混合流反应装置的机会, 其中许多相关研究人员, 尤其是朱咏煊和郁云妹研究员, 提供了大量的理论上和技术上的帮助, 在此深表感谢.

参 考 文 献

- 1 Evangeloe V P. Pyrite Oxidation and Its Control. Boca Raton: CRC Press, 1995, 293
- 2 Holling P, Hendry M J, Nicholson R V, et al. Quantification of oxygen consumption and sulphate release rates for waste rock piles using kinetic cells: Cluff lake uranium mine, Northern Saskatchewan, Canada. *Applied Geochemistry*, 2001, 16 (3): 1215~1230[DOI]
- 3 Nesbitt H W, Muir I J. X-ray photoelectron spectroscopic studies of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air. *Geochim. Coschim Acta*, 1994, 58 (24): 4667~4679[DOI]
- 4 Garrels R M, Thompson M E. Oxidation of pyrite by iron sulfate solution. *Amer J Sci*, 1960, 258-A: 57~67
- 5 Mathews C T, Robins R G. The oxidation of ferrous sulfide by ferric sulfate. *Australian Chem Eng*, 1972, 13(1): 21~25
- 6 Lowson R T. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Chem. Rev*, 1982, 82(2): 461~497[DOI]
- 7 Mckibben M A, Barnes H L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solution: Rate laws and surface textures. *Geochim Coschim Acta*, 1986, 50 (6): 1509~1520[DOI]
- 8 Rimstidt J D, Newcomb W D. Measurement and analysis of rate data: The rate of reaction of ferric iron with pyrite. *Geochim Coschim Acta*, 1993, 57: 1919~1934[DOI]
- 9 Williamson M A, Rimstidt J D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation. *Geochim Coschim Acta*, 1994, 58 (3): 471~482
- 10 Holmes P R, Crundwell F K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochim Coschim Acta*, 2000, 64 (2): 263~274[DOI]
- 11 Janzen M P, Nicholson R V, Scharer J M. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution. *Geochim Coschim Acta*, 2000, 64 (6): 1511~1522[DOI]
- 12 卢 龙, 王汝成, 薛纪越, 等. 黄铁矿风化过程中元素的活性及对环境的影响. *地质论评*, 2001, 47 (1): 95~101
- 13 郁云妹, 朱咏煊, 高振敏. 酸性溶液中毒砂氧化作用动力学实验 1. 实验方法及部分结果. *矿物学报*, 2000, 20 (4): 390~395
- 14 张 生, 李统锦, 王联魁. 地球化学动力学反应器原理和速率方程测定. *地质地球化学*, 1997, (1): 53~59
- 15 Moses C O, Herman J S. Pyrite oxidation at circumneutral pH. *Geochim. Coschim Acta*, 1991, 55 (3): 471~482
- 16 Lengke M F, Tempel R N. Kinetic rates of amorphous As_2S_3 oxidation at 25 to 45°C and initial pH of 7.3 to 9.4. *Geochim Coschim Acta*, 2001, 65 (14): 2241~225[DOI]
- 17 Marczenko Z. Spectrophotometric Determination of Elements. New York: John Wiley and Sons, 1976
- 18 Ganor J, Mogollon J L, Lasaga A C. Kinetics of gibbsite dissolution under low ionic strength conditions. *Geochim Coschim Acta*, 1999, 63 (11/12): 1635~1651[DOI]
- 19 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 等. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1990. 750~754
- 20 Barnett M O, Turner R R, Singer P C. Oxidative dissolution of metacinnabar ($\beta\text{-HgS}$) by dissolved oxygen. *Appl Geochem*, 2001, 16 (7): 1499~1512[DOI]
- 21 Parks G A. Surface energy and adsorption at mineral / water interface: An introduction, In: Hochella and White. eds. *Mineral-water Interface Geochemistry. Reviews in Mineralogy*, 1990, 23: 133~175
- 22 McGregor R G, Blowes D W, Jambor J L. The Solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailing area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 33: 247~271[DOI]