

黄铁矿表面溶解——不容忽视的研究领域

卢龙¹, 薛纪越², 陈繁荣¹, 赵炼忠³

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东广州 510640; 2. 南京大学地球科学系, 江苏南京 210093;
3. 江西地质矿产勘查开发局赣西地质调查大队, 江西南昌 330201)

摘要: 矿物表面反应存在于结晶、溶解、成岩成矿、蚀变和风化等一系列地质过程中, 在环境科学和材料科学也有着重要的应用, 因此, 表面矿物学已成为国际地学研究的热点。本文概括了近年来黄铁矿等硫化物表面反应的研究进展, 指出了黄铁矿的表面溶解研究存在的问题, 并重点阐述了黄铁矿表面溶解研究在诸多方面的重要意义, 包括: 黄铁矿表面溶解研究的理论意义、黄铁矿的表面溶解对矿山环境评价的意义、尾矿堆中绝大多数黄铁矿处于酸性还原环境、黄铁矿表面溶解控制着海洋中硫的循环。本文还报道了笔者通过实验所获得的黄铁矿溶解反应动力学的初步研究结果。

关键词: 研究意义; 初步实验结果; 表面溶解; 黄铁矿

中图分类号: P578. 2⁺ 92; O647. 11

文献标识码: A

文章编号: 1000- 6524 (2005) 06- 0666- 05

Dissolution of pyrite: an important study subject

LU Long¹, XUE Ji_yue², CHEN Fan_rong¹ and ZHAO Lian_zhong¹

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China; 2. Department of Earth Science, Nanjing University, Nanjing 210093, China; 3. Western Jiangxi Geological Surveying and Research Party, JBGED, Nanchang 330201, China)

Abstract: Being important in such geological processes as crystallization, dissolution, alteration, mineralization and weathering and applied widely to environmental science and material science, the surface reaction of minerals has recently become a geological focus in the world. Based on analyzing the research advances in surface reaction of sulfide minerals, this paper points out that there are problems which have not yet been solved in the study of pyrite dissolution. However, pyrite dissolution is of great significance in many fields such as (1) the theoretical importance (e. g., how is S_2^{2-} transformed into S^{2-} ? How are the charges balanced when S_2^{2-} is transformed into S^{2-} ?), (2) the significance in evaluating mining environment, (3) the phenomenon that most of pyrite in tailing is under the reductive acidic condition, and (4) the control of the dissolution of pyrite over the cycle of sulfur in the ocean. Furthermore, the primary kinetic results from the experiment of pyrite dissolution are also reported in this paper.

Key words: research significance; primary experiment result; dissolution; pyrite

1 表面矿物学: 矿物学的研究热点

在自然界, 从晶体的生长、矿化的发生、污染物质从矿物中释放乃至岩石圈与水圈(或大气圈)之间物质的交换等, 均受矿物表面的控制, 矿物的表面反应存在于结晶、溶解、蚀变、成岩成矿和风化等一系列地质过程中。一些天然矿物具有良好的吸附特性, 因此, 矿物表面反应在材料科学、环境科学中

也有着重要的应用。矿物表面反应性的研究已有一个多世纪的历史, 在早期, 因无法直接研究矿物表面成分和结构, 研究矿物表面反应性的最为有效的方法是测量矿物表面静电荷的变化及与矿物表面接触的流体的成分随时间的变化(Hoche-la, 1995)。近年来, 由于表面分析技术的发展, 使从原子尺度上了解或直接观察表面过程成为可能, 同时, 近年来环境科学和材料科学发展的需要为表面矿物学的研究注入了生机(吴大清等, 2000, 2001), 使其成为国际地学研究的热点。

收稿日期: 2005-06-17; 修订日期: 2005-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(40172016); 中科院百人计划基金资助项目(2000[254])

作者简介: 卢龙(1964-), 男, 汉, 博士, 副教授, 目前主要从事环境地球化学研究, 电话: 020-85290143, E-mail: lulong@gig.ac.cn。

2 黄铁矿、磁黄铁矿表面反应的研究进展

到目前为止,有关黄铁矿的非氧化溶解(简称溶解)研究的报道相当少,Thomas等(2000)曾研究了黄铁矿在50℃和pH=1条件下的溶解,其速率是 $0.2 \sim 2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$,但没有报道其溶解机理和溶解速度与pH值之间的对应关系。上述速率明显小于相同条件下磁黄铁矿的溶解速率($2.0 \times 10^{-5} \sim 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)。Thomas等(2001)在比较磁黄铁矿和黄铁矿的溶解机理时,曾注意到黄铁矿的溶解不同于磁黄铁矿,黄铁矿中单硫的产生(由对硫转变而来)需要施加足够的阴极势(Cathodic potential),但没有具体报道黄铁矿的溶解机理。在前期工作(卢龙等,2001)的基础上,卢龙(2002)初步观察了黄铁矿在约15%浓度的盐酸中的溶解,其过程中有 H_2S 的释放,这意味着黄铁矿在强酸性条件下的溶解过程中其结构中的对硫已经转变为单硫。

由于黄铁矿与磁黄铁矿表面反应之间以及它们的表面溶解与表面氧化之间存在一些共性,同时,因为有关黄铁矿表面溶解反应的研究报道极少,因而,在此主要概括近年来在磁黄铁矿表面反应(包括氧化和溶解)以及黄铁矿表面氧化等领域研究进展,为黄铁矿表面溶解研究提供借鉴。

2.1 表面氧化

黄铁矿、磁黄铁矿与 O_2 或水蒸气之间的初始氧化在反应机理上很相似。黄铁矿或磁黄铁矿中的 Fe^{2+} 首先从晶格内扩散到晶体表面与氧发生反应,生成 FeOOH ;然后 H_2O 或 O_2 穿过 FeOOH 层与 S_2^{2-} 或 S^{2-} 反应形成 SO_4^{2-} 等,硫的氧化滞后表明硫的氧化反应是反应速控步(rate determining step),氧化的结果导致矿物的表面分层,即富氧缺硫层→富硫贫铁层→黄铁矿或磁黄铁矿层(Buckley and Woods, 1984; Karthe *et al.*, 1993; Nesbitt and Muir, 1994, 1995; Pratt *et al.*, 1994; Knipe *et al.*, 1995; Mycroft *et al.*, 1995)。氧化产物硫酸盐中的氧主要来自于 H_2O 而不是 O_2 (Taylor *et al.*, 1984; Reedy *et al.*, 1991)。在 Fe^{3+} 和溶解氧共存时, Fe^{3+} 为主要的氧化剂(Moses *et al.*, 1987)。 Fe^{3+} 与黄铁矿之间的反应机理为阴-阳极电化学反应,阳极发生黄铁矿的氧化反应,阴极发生 Fe^{3+} 的还原反应(Holmes and Crundwell, 2000; Williamson and Rimstidt, 1994)。

在早期,黄铁矿氧化动力学的研究似乎比其氧化机理的研究得到了更多的关注。许多研究者利用各种反应装置,通过各种研究手段和方法,并模拟自然界可能存在的条件进行黄铁矿的氧化动力学研究,获得了许多合理的结果(Thompson, 1960; Smith and Shumate, 1970; Mathews, 1972; Garrels and Mckibben and Barnes, 1986; Mckibben and Barnes, 1986; Rimstidt and Newcomb, 1993; Kamet and Ohmoto, 2000)。Janzen等(2000)对磁黄铁矿的氧化动力学的研究显示,磁黄铁矿的氧化速率与前人研究获得的黄铁矿的氧化速

率在同一数量级上,且它们的反应活化能以及反应速率对 Fe^{3+} 浓度的依赖关系也相近。

上述研究成果表明黄铁矿与磁黄铁矿的表面氧化机理、氧化动力学等有相似之处。

2.2 表面溶解

Nicol(1979)甚至认为阴极势对磁黄铁矿的溶解也是必要的,但许多研究显示,在酸性溶液中磁黄铁矿的溶解是比较容易发生的(Pratt and Nesbitt, 1997; Janzen *et al.*, 2000; Thomas *et al.*, 1998, 2000, 2001)。磁黄铁矿在 HCl 和 H_2SO_4 混合溶液中的溶解实验显示,磁黄铁矿的溶解表面也存在与氧化表面相同的成分分层,即富氧缺硫层(FeOOH 成分层)→富硫贫铁层(对硫、多硫硫化物成分层)→磁黄铁矿层,这表明溶解过程也存在铁向表面的扩散迁移。磁黄铁矿在酸混合溶液溶解的过程中, SO_4^{2-} 的释放仅发生在刚开始的几分钟,然后,硫主要是以 H_2S 或单质硫的形式释放出来,而溶液中的 SO_4^{2-} 浓度保持不变(Pratt and Nesbitt, 1997),这表明 SO_4^{2-} 是制磁黄铁矿粉末样时产生的氧化产物,而 H_2S 或单质硫才是溶解产物。Thomas的研究发现,在磁黄铁矿的溶解过程中存在4个阶段:a. FeOOH 和 SO_4^{2-} 的快速溶解;b. 铁的扩散和 S_n^{2-} 的还原;c. 在非氧化或还原条件下 S^{2-} 的溶解(释放 H_2S);d. 表面硫重新氧化成 S_n^{2-} 、 S^0 和 SO_4^{2-} 。但这种阶段性明显依赖于实验的温度,在低于40℃时不出现这种阶段性变化的现象(Thomas *et al.*, 1998)。溶解过程中铁向表面的扩散迁移导致了对硫、多硫硫化物的形成和表面电荷的积累($\text{Fe}_{1-x}\text{S} \rightarrow a\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}_{1-(x-a)}\text{S} + 2ae^{-}$),当表面电荷积累到临界值时,可使对硫、多硫硫化物重新还原成单硫硫化物,从而诱发非氧化性溶解(阶段3)(Thomas *et al.*, 2001)。

磁黄铁矿的反应动力学研究显示,由于样品准备方法的不同,磁黄铁矿溶解速率(50℃,pH=1条件下)可在 $2.0 \times 10^{-5} \sim 10^{-8}$ 范围内变化,溶解的活化能是 $207 \pm 3 \text{ kJ/mol}$,溶解速率与pH值的0.6次方成正比,这些结果表明磁黄铁矿溶解的速控步是表面反应(Thomas *et al.*, 2000)。Janzen等(2000)的实验显示磁黄铁矿的溶解速率(25℃,pH=1条件下)在 10^{-10} 这一数量级上。

从上述研究结果可以看出,黄铁矿和磁黄铁矿表面氧化、磁黄铁矿表面溶解等方面的研究已经取得了许多重要进展,为研究黄铁矿表面溶解提供了重要的启示。

3 黄铁矿表面溶解:不容忽视的研究领域

黄铁矿是自然界非常普遍的一种矿物,在尾矿中尤其丰富。在大气环境中,黄铁矿的风化释放出大量的污染物质,可能对生态环境造成污染,因此,黄铁矿的表面反应一直备受关注。在表生条件下,黄铁矿的风化主要由两种表面反应构成:一是与 O_2 等氧化剂之间的氧化反应,另一是与酸之间溶解反应。相对而言,在大气环境中黄铁矿的表面氧化占明显的

优势,同时,在实验室条件下,要在避免氧化的前提下研究黄铁矿的表面溶解是有很大的技术难度的,也许正因为如此,黄铁矿的表面溶解一直没有受到应有的重视。然而,由于如下几方面的原因,黄铁矿表面溶解的研究是不容忽视的。

3.1 黄铁矿的表面溶解研究有重要的理论意义

由于黄铁矿氧化反应是释放酸的,而它的溶解反应则是消耗酸的。在氧化环境中,这两种反应是同时存在的,且势必相互影响和制约。从反应产物来看,这两种反应似乎存在着相互促进的关系。一些研究者认为,在黄铁矿的断面上存在单硫,黄铁矿的氧化首先开始于这些表面单硫位(Nesbitt *et al.*, 1998; Schaufuss *et al.*, 1998)。黄铁矿的溶解是否也是从这些表面单硫位开始?果真如此, H^+ 是否会与氧分子(或水分子)在此位上竞争吸附?酸根离子如何与表面铁位发生作用以及这种作用是否会影响氧与表面铁位之间的氧化还原?黄铁矿表面溶解的研究有助于了解氧化与溶解之间的相互制约关系,有助于了解黄铁矿在表生氧化条件下的风化行为(包括氧化和溶解)。

由于晶体结构中对硫(S_2^{2-})的存在,黄铁矿明显比磁黄铁矿更稳定、更难于溶解,并且,在溶解过程中,对硫必须获得电子转变成单硫,这意味着黄铁矿的溶解机理可能明显不同于磁黄铁矿,在磁黄铁矿表面溶解研究中获得的一些认识不能简单地应用于黄铁矿。黄铁矿表面溶解研究中还存在着许多问题,主要包括:

(1) Nicol (1979)曾认为铁硫化物矿物的溶解需要阴极势;而 Thomas 等(2001)的研究显示,在没有施加阴极势的条件下,磁黄铁矿的溶解是可以发生的,但黄铁矿的溶解需要阴极势。卢龙(2002)的实验证实了在酸性较强时黄铁矿溶解是不需要其他外界条件的。黄铁矿中对硫的存在使其结构比磁黄铁矿更紧密、更稳定,这是否意味着黄铁矿的溶解在低温弱酸性条件下很难发生或反应非常缓慢?

(2) 黄铁矿溶解过程中出现 H_2S 的释放,意味着黄铁矿的溶解也应该存在阶段性,因为必须先经历 $S_2^{2-} \rightarrow S^{2-}$ 的还原才有可能发生 S^{2-} 的溶解产生 H_2S 。然而,在黄铁矿的溶解过程中存在几个阶段?每个阶段的反应如何进行?

(3) 晶体中的铁向表面的扩散在铁硫化物的表面反应中似乎是一种普遍现象。磁黄铁矿的溶解过程中,须经历铁的扩散和 $S_n^{2-} \rightarrow S^{2-}$, 然后才能出现 $S^{2-} + H^+ \rightarrow H_2S$, S_n^{2-} 还原成 S^{2-} 所需电荷由铁扩散所产生的积累于表面的电荷来补偿(详见上文)。黄铁矿溶解过程中,要生成 H_2S 也应该经历铁的扩散(铁的扩散造成 $S_2^{2-} \rightarrow S_n^{2-}$)和 $S_n^{2-} \rightarrow S^{2-}$ 。但黄铁矿与磁黄铁矿的最大差别是其结构中存在 S_2^{2-} 而不是 S^{2-} , $S_2^{2-} \rightarrow H_2S$ 需要电荷补偿,铁扩散所提供的电荷可以满足 $S_n^{2-} \rightarrow S_2^{2-}$ 的需求,但不能使 $S_n^{2-} \rightarrow S^{2-}$, S^{2-} 的形成所需电荷来自何处?是否同时存在 $S_n^{2-} \rightarrow S^0$ 或其他反应的可能性(Pratt and Nesbitt 认为磁黄铁矿溶解有单质的释放,见参考文献)? $S_n^{2-} \rightarrow S^0$ 等氧化反应所释放的电荷正好补偿 $S_n^{2-} \rightarrow S^{2-}$ 的反应所需

电荷。

(4) Thomas 等(2000)在报道了磁黄铁矿溶解的反应活化能速率及其对 pH 值的依赖关系的同时,也报道了黄铁矿溶解的速率,但没有报道速率与 pH 值或温度的对应关系,此外尚未见黄铁矿溶解动力学资料。显然,黄铁矿溶解的反应动力学研究有待深入。

上述问题的解决可以填补硫化物矿物表面反应研究中的一些空白,如:在溶解过程中对硫如何转变成单硫,从而以 H_2S 的形式释放出来?对硫转变成单硫所需电荷由何种方式补偿?等等,因此,黄铁矿表面溶解研究具有重要的理论意义。

3.2 尾矿堆中绝大多数黄铁矿处于酸性还原环境

在尾矿堆中氧化带的深度常不超过 1 m,在此深度之下为还原环境(Blowes and Jambor, 1990; Megregor *et al.*, 1998),也就是说,在尾矿堆中绝大部分尾矿处于还原环境中。另一方面,氧化带中硫化物氧化所产生的酸下渗到还原带中,致使整个尾矿堆中的孔隙水常呈酸性。富含硫化物的尾矿堆中,孔隙水呈较强的酸性是一种普遍现象,如:韩国 Imcheon 金银矿尾矿堆和新墨西哥 Pecos 矿废石堆排水的 pH 分别是 2.2 和 3.0~5.0(Berger *et al.*, 2000; Jung, 2001)。因此,尾矿堆中绝大部分黄铁矿处于酸性(有时甚至是强酸性)的还原环境中。如此之多的黄铁矿处在尾矿的酸性还原环境中,没有理由不关注黄铁矿的表面溶解反应。

3.3 黄铁矿的表面溶解对矿山环境研究有重要的意义

一方面,黄铁矿的溶解能消耗尾矿堆中部分 H^+ ,使其酸性得到减弱。在 50 °C, pH=1 条件下,黄铁矿的溶解速率是 $0.2 \sim 2 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Thomas *et al.*, 2000),白云石的溶解速率是 $0.68 \sim 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Gautelier *et al.*, 1999),在室温 pH=2 的条件下金云母溶解速率是 $2.3 \sim 3.5 \times 10^{-12} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ (Rufe *et al.*, 1998)。Janzen 等(2000)的研究表明,温度每增加 10 °C 磁黄铁矿氧化速率增加 1.3~2.2 倍,根据这种温度-速率关系推断,黄铁矿的溶解速率应该明显大于金云母。可见黄铁矿溶解对尾矿中酸的中和能力虽然小于白云石等碳酸盐,但大于金云母等硅酸盐矿物,因此黄铁矿溶解时消耗 H^+ 的能力是不容忽视的。另一方面,黄铁矿的溶解释放出砷和重金属等毒性物质。尾矿堆中大部分黄铁矿处于还原带中,与酸性废水发生溶解反应,尾矿酸性排水中所含的毒性物质相当部分可能来自黄铁矿的溶解。因此,黄铁矿表面溶解在矿山环境研究中有重要的作用。

3.4 黄铁矿表面溶解控制着海洋中硫的循环

在海洋(或湖泊)沉积物中,尤其是深海沉积物中,由于处于缺氧的还原环境,分布着大量由海水中沉淀出来的黄铁矿,黄铁矿常常是海洋中主要的硫化物矿物。在这种深海还原环境中,黄铁矿与沉积物中的孔隙水之间的界面反应主要是溶解(可能有微生物和有机酸的参与)而不是氧化-还原。这种溶解使赋存于沉积物中的硫重新释放到海水中,因此,海洋内部硫的循环主要是由黄铁矿的表面溶解控制。

4 黄铁矿溶解反应动力学的初步研究

笔者使用混合流反应器对黄铁矿溶解的反应动力学进行了研究,获得了一些不同温度($t = 24, 33, 42\text{ }^\circ\text{C}$)和酸性($\text{pH} = 0.5 \sim 2.0$)条件下的反应速率值(见表 1),这些速率为 $1.13 \times 10^{-10} \sim 3.45 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 。即使考虑温度和 pH 值对溶解速率可能产生的差异,本次研究所获得的速率值也应该明显低于 Thomas 等(2000)所获得的速率值。在实验设定的 pH 值和温度范围内($\text{pH} = 0.5 \sim 2.0, t = 24 \sim 42\text{ }^\circ\text{C}$),温度升高或 pH 值降低,溶解速率并没有显示出有规律的增大,甚至出现一些溶解速率反而降低的现象(图 1),表明反应速率对温度 pH 值的依赖关系不明显;如 $33\text{ }^\circ\text{C}$ 的速率变化曲线上 $\text{pH} = 0.5$ 时的速率低于 $\text{pH} = 2.0$ 时的速率。并且在温度和 pH 值几乎重叠的点上,速率值的重复性也很差;如 $33\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{pH} = 0.5$ 附近的两个反应速率和 $\text{pH} = 1.0$ 附近的两个反应速率明显不同,以及在 $42\text{ }^\circ\text{C}$ 时 $\text{pH} = 0.5$ 附近的两速率值也不相等。

表 1 黄铁矿的溶解速率

Table 1 Dissolution rate of pyrite

样号	$t / ^\circ\text{C}$	pH	ΔC	R_{TFe}
1	33	1.9	6.643E_04	1.995E_10
3	42	1.14	9.365E_04	2.241E_10
4	42	0.6	1.058E_03	2.571E_10
5	42	1.5	1.008E_03	2.387E_10
6	33	1.05	6.034E_04	1.436E_10
7	33	0.47	5.103E_04	1.248E_10
7_1	33	0.46	6.213E_04	1.544E_10
8	33	1.49	4.799E_04	1.128E_10
9	33	1.04	1.051E_03	2.476E_10
10	42	0.51	1.502E_03	3.454E_10
11	24	1.49	5.336E_04	1.154E_10

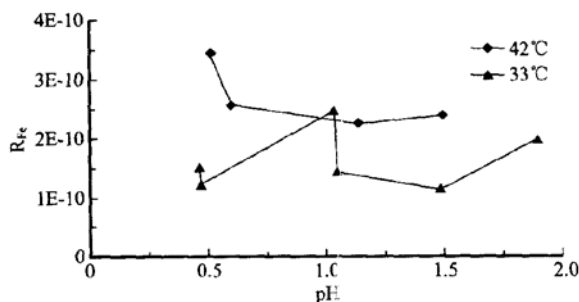


图 1 pH 值对黄铁矿溶解速率的影响

Fig. 1 Effect of pH value on dissolution rate of pyrite

对于上述不合理现象,初步认为最可能的原因是:实验过程中除氧不完全。实验时通过不断地向反应器中充入 N_2 来

驱除溶液中的氧, N_2 的纯度将直接影响除氧的质量。由于溶解氧对铁的释放速率的贡献明显大于 pH 值的贡献, N_2 中少量氧的残余将对 pH 值与铁释放速率间对应关系产生较大干扰(实验过程中未使用高纯度 N_2)。在温度和 pH 值几乎重叠的点上,速率值的重复性也很差的现象支持了这种推测。此种解释是否符合事实,有待进一步研究。

Reference

Berger A C, Bethke C M and Krumhansl J L. 2000. A process model of natural attenuation in drainage from a historic mining district[J]. *Appl. Geochem.*, 15: 655~ 666.

Blowes D W and Jambor J L. 1990. The pre-water geochemistry and the mineralogy of the vadose zone of sulfide tailings, Waite Amulet, Quebec, Canada[J]. *Appl. Geochem.*, 5(3): 327~ 346.

Buckley A N and Woods R. 1984. X-ray photoelectron spectroscopy of oxidized pyrrhotite surface I: Exposure to air[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 22/23: 280~ 287.

Garrels R M and Thompson M E. 1960. Oxidation of pyrite by iron sulfate solution[J]. *Amer. J. Sci.*, 258A: 57~ 67.

Gautelier M, Oelkers E S and Scchott J. 1999. An experimental study of dolomite dissolution rates as a function of pH from - 0.5 to 5 and temperature from 50 to $80\text{ }^\circ\text{C}$ [J]. *Chem. Geol.*, 157(1/2): 13~ 26.

Hochella M F Jr. 1995. Mineral surface: their characterization and their chemical, physical and reactive nature[A]. Vaughan D G and Patrick A D. *Mineral Surface, Reviews in Mineralogy*[C]. The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 17~ 18.

Holmes P A and Crundwell F K. 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(2): 263~ 274.

Janzen M P, Nicholson R V and Scharer J M. 2000. Pyrrhotite reaction kinetics: Reaction rates for oxidation by oxygen, ferric iron, and for nonoxidative dissolution [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 64(6): 1511~ 1522.

Jung M C. 2001. Heavy metal contamination of soils and waters in and around the Imcheon Au/Ag mine, Korea[J]. *Appl. Geochem.*, 16: 1369~ 1375.

Kamet G and Ohmoto H. 2000. The kinetics of reaction between pyrite and O_2 -bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh, pH in a closed system[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 64: 2585~ 2601.

Karthe S, Szargan R and Suoninen E. 1993. Oxidation of pyrite surface: A photoelectron spectroscopic study[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 72: 157~ 170.

Knipe S W, Mycroft J R, Pratt A R, et al. 1995. X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals. *Geochim. Coschim. Acta*, 59: 1079~ 1090.

Lu Long. 2002. The study on surface reaction of pyrite (Ph. D. Thesis) [D]. Nanjing University (in Chinese with English abstract).

Lu Long, Wang Rucheng, Xue Jiyue, et al. 2001. The surface reaction

- of sulfide minerals and its application to the study of mine environment [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 387~ 394 (in Chinese with English abstract).
- Mathews C T and Robins R G. 1972. The oxidation of ferrous sulfide by ferric sulfate[J]. *Australian Chem. Eng.*, 13(1): 21~ 25.
- Mcgregor R G, Blowes D W and Jambor J L. 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailing area, Sudbury, Ontario, Canada[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33: 247~ 271.
- McKibben M A and Barnes H L. 1986. Oxidation of pyrite in temperature acidic solution: Rate laws and surface textures [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 50: 1 509~ 1 520.
- Moses C O, Nordstrom D K, Herman J S, *et al.* 1987. Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 51: 1 561~ 1 571.
- Mycroft J R, Nesbitt H W and Pratt A R. 1995. X-ray photoelectron auger electron spectroscopy of air-oxidized pyrrhotite: Distribution of oxidated species with depth[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 59: 721 ~ 733.
- Nesbitt H W, Muir I J and Nesbitt H W. 1995. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation. *Geochim. Coschim. Acta*, 59: 1 773~ 1 786.
- Nesbitt H W and Muir I J. 1994. X-ray photoelectron spectroscopic studies of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 58: 4 667~ 4 679.
- Nicol M J and Scott P D. 1979. The kinetics and mechanism of the non-oxidative dissolution of some iron sulfide species in aqueous solution [J]. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*, 5: 298~ 305.
- Nesbitt H W, Bancroft G M, Pratt A R, *et al.* 1998. Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces [J]. *Amer. Miner.*, 83 (8): 1 067~ 1 076
- Pratt A R, Muir I J and Nesbitt H W. 1994. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 58: 827~ 841.
- Pratt A R and Nesbitt H W. 1997. Pyrrhotite leaching in acid mixtures of HCl and H₂SO₄ [J]. *Amer. J. Science*. 297: 807~ 828.
- Reedy B J, Beattie J K and Lawson R T. 1991. A vibrational spectroscopic ¹⁸O tracer study of pyrite oxidation [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 55: 1 609~ 1 614.
- Rimstidt J D and Newcomb W D. 1993. Measurement and analysis of rate data: The rate of reaction of ferric iron with pyrite [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 57: 1 919~ 1 934.
- Rufe E and Hochella Jr M F. 1998. Quantitative assessment of reactive surface area of phlogopite during acid dissolution [J]. *Science*, 285 (5429): 874~ 878.
- Schaufuss A G, Nesbitt H W, Kartio, *et al.* 1998. Reactivity of surface chemical states of fractured pyrite [J]. *Surface Science*, 411: 321~ 328.
- Smith E E and Shumate K S. 1970. Report by the Ohio State Research Foundation for the Federal Water Pollution Control Administration [Z]. Program No. FWPCA, Grant No. 14010, FPS.
- Taylor B E and Wheeler M C. 1984. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 48: 2 669~ 2 678.
- Thomas J E, Jones C F, Skinner W M, *et al.* 1998. The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid condition [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 62: 1 555~ 1 565.
- Thomas J E, Skinner W M and Smart R St C. 2001. A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 65: 1~ 12.
- Thomas J E, Smart R St C and Skinner W M. 2000. Kinetic factors for oxidative and non-oxidative dissolution of iron sulfides [J]. *Minerals Engineering*, 13(10/11): 1 149~ 1 159.
- Williamson M A and Rimstidt J D. 1994. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 58: 471~ 482.
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Peng Jinlian, *et al.* 2001. The kinetics of interface reaction of environmental minerals [J]. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 20(4): 395~ 398, 404 (in Chinese with English abstract).
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Wei Junfeng, *et al.* 2000. Surface function groups and surface reaction of minerals [J]. 6(2): 225~ 232 (in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 卢龙. 2002. 黄铁矿表面反应研究(博士论文)[D]. 南京大学.
- 卢龙, 王汝成, 薛纪越, 等. 2001. 硫化物矿物的表面反应及其在矿山环境研究中的应用 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 387~ 394.
- 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲, 等. 2001. 环境矿物界面反应动力学 [J]. *岩石矿物学杂志*, 20(4): 395~ 398, 404.
- 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 2000. 矿物表面基团与表面作用 [J]. *高校地质学报*, 6(2): 225~ 232.