

碱性环境中毒砂表面反应机理研究

许涛^{1,2}, 廖美婷², 殷志刚³

(1. 低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室, 福建 上杭 364200; 2. 紫金矿业集团股份有限公司, 福建 上杭 364200; 3. 四川省地质矿产勘查开发局 成都综合岩矿测试中心, 四川 成都 610000)

摘要: 在初始 pH=12.3 的碱性条件下, 毒砂经过不同时间(0.5 h、2 h、4 h、6 h、8 h)处理后, 通过 SEM、XPS 和前线轨道理论对其表面反应机理进行探讨。结果发现, 毒砂表面 Fe 原子活性最强, 最易从表面氧化而出。As 元素与 Fe 迁移较同步, 而 S 元素不同步。随时间增加, 毒砂表面氧化程度增大, Fe 原子析出最多。推测其表面反应过程: 在碱性条件下, 毒砂表面上的 Fe 原子首先被氧化析出为铁离子, 在铁离子和氧气的作用下, As 被氧化成为 As(III), 吸附在结构疏松的氢氧化铁中, S 被氧化为硫酸根, 与钙离子结合形成石膏。最终氧化产物因溶解性和结晶性不同而不同程度地附着在毒砂表面。

关键词: 毒砂; 表面反应; 碱性环境; 前线轨道理论

中图分类号: P578.2⁺92

文献标识码: A

文章编号: 1000-6524(2015)06-0821-06

A study of surface mechanism of arsenopyrite in alkaline solution

XU Tao^{1,2}, LIAO Mei-ting² and YIN Zhi-gang³

(1. State Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Low-Grade Refractory Gold Ores, Shanghang 364200, China; 2. Zijin Mining Group Co., Ltd., Shanghang 364200, China; 3. Chengdu Comprehensive Rock and Ore Testing Center, Chengdu 610000, China)

Abstract: The surface mechanism of arsenopyrite, which was treated in different spans of time (0.5 h, 2 h, 4 h, 6 h and 8 h) in an alkaline environment (initial pH=12.3), was investigated by SEM, XPS and frontier orbital theory calculation. The results showed that Fe atoms were most easily oxidized and shifted onto arsenopyrite surface due to its activity. The dissolution of As atoms almost synchronized with that of Fe atoms, but S atoms were hardly suitable for this phenomenon. The oxidation degree of arsenopyrite surface increased with the treatment time. It is inferred that the reaction mechanism was that Fe atom on the arsenopyrite surface was firstly oxidized to ferric ion in alkaline solution, then As and S atoms were respectively converted into As(III) and sulfate under the presence of ferric ion and oxygen, and As(III) was finally absorbed onto the ferric hydroxide with porous structure. Combined with calcium ion, sulfate completely entered gypsum. As a result, these sediments could adhere to arsenopyrite surface.

Key words: arsenopyrite; surface reaction; alkaline solution; frontier orbital theory

随着复杂难选金矿石开采日益增多, 现有的浮选工艺和浮选药剂已很难适应这类金矿。毒砂作为主要的载金矿物之一(胡文瑄等, 2001; 卢焕章等, 2013), 不能得到充分的回收利用, 而且毒砂中的砷

会造成严重的环境问题(Mikhlin *et al.*, 2006)。随着资源高效利用和环保的新要求, 为了提高金的回收率并了解毒砂中砷的转变迁移情况, 需全面了解毒砂的表面反应情况, 以提高复杂硫化矿的选择

收稿日期: 2015-03-28; 修订日期: 2015-07-19

作者简介: 许涛(1981-), 男, 博士, 主要从事矿物材料和工艺矿物学研究, E-mail: xtgreat@163.com。

性浮选和分离技术,控制砷对环境的污染。

目前,国内外学者从不同角度对毒砂表面反应情况进行了研究。从热力学角度分析,毒砂在酸性和碱性介质中都易被氧化分解,但从动力学角度看,毒砂是一种难于氧化的惰性矿物。采用高温、高压可强化毒砂氧化分解。由于毒砂氧化过程是硫、砷、铁由低价向高价转化的过程,表面会出现一些钝化膜,对毒砂的氧化起到一定的阻隔作用(钟海云等,1998)。从毒砂的 Eh-pH 稳定范围来看,其性质与黄铁矿相似。在黄铁矿-毒砂体系中,表面环境中的含 As 量为 $(0.01 \sim 0.1) \times 10^{-6}$ 。在有氧的水中,毒砂溶解出的 As 含量高达 $1\ 100 \times 10^{-6}$ (Craw *et al.*, 2003)。在自然界中也发现毒砂暴露在空气中,表面超过 60% 的 As 以 As^- 形式存在, As^{3+} 约占 30%, As^{5+} 约占 10%。且毒砂中 Fe 以 +2 价存在,较黄铁矿更易氧化(杨荣生等,2009)。这一结果表明,含毒砂的尾矿的化学稳定性需要考虑其环境条件,否则易造成严重的砷污染。

毒砂表面氧化受不同因素(如温度、pH 值等)的影响,郁云妹等(2000a, 2000b, 2003, 2007)对酸性条件下毒砂的氧化情况和砷的价态进行了系统的研究,发现在酸性条件下毒砂不稳定,氧化程度随铁离子浓度和温度升高而增加,且氧化剂的种类不同,砷的价态和氧化速度不同,在 $FeCl_3$ 介质中砷的释放速率比在 $Fe_2(SO_4)_3$ 中快,且在 $FeCl_3$ 介质中,砷主要以 $As(V)$ 为主,而在 $Fe_2(SO_4)_3$ 中以 $As(III)$ 为主。毒砂氧化释放的砷浓度随 pH 值升高呈 V 字形变化,在 pH=7~8 之间最低,释放的砷主要以 $As(III)$ 为主。此外,微生物也可氧化毒砂,并受体系条件(pH 值、Fe 离子)的影响。在有细菌条件下,毒砂经过酸化、氧化浸出后,表面附着一层无机盐,尽管毒砂表面被附着一层薄膜,但细菌不需要接触毒砂也能提升反应速度,这说明微生物的作用使尾矿中的毒砂不会因表面薄膜而被有效阻隔(Jones *et al.*, 2003)。另外,在不含 Fe 培养基有菌氧化过程中,初始 pH 值越低,As 离子浓度越高,低 pH 值可促进毒砂的微生物氧化作用。在 pH 值保持 4 以下时,含 Fe 有利于毒砂氧化,提高 As 离子浓度。当加入一定碱性物质提高 pH 值,可降低 Fe^{2+} 浓度,抑制毒砂生物氧化作用,降低 As 离子含量(陈炳辉等,2014)。通过毒砂型高砷金精矿和单矿物纯毒砂的氧化对比摇瓶实验发现,金精矿中黄铁矿的存在促进了矿物的脱砷效率,脱砷速度明显高于纯毒砂。经过 10 d

和 15 d 的细菌氧化脱砷,金精矿和毒砂的最终脱砷率分别达到 93.9% 和 64.45% (崔日成等,2008)。

对于毒砂表面氧化过程,李广明等(1992)认为受外力作用解理的毒砂表面,有两种表面,即 $[FeS]$ 和 $[AsS]$,它们的化学组成与毒砂体相和黄铁矿表面不同,会造成表面氧化的不同。通过电化学研究在酸性条件下毒砂氧化情况发现,毒砂表面的氧化分两步,第 1 步产生 As_2S_2 和铁离子,第 2 步在表面产生催化氧化溶解成 H_3AsO_4 和铁离子(Lázaro *et al.*, 1997)。在酸性条件下毒砂表面氧化后,表面的 $Fe(3+)—O$ 和 $As—O$ 增加,而且表面氧化后的毒砂能够吸附更多的 Au(Mikhlin *et al.*, 2006)。

从文献检索情况来看,在酸性条件下,pH 值、Fe 离子(或黄铁矿)、微生物等对毒砂的氧化有较大影响,但是对毒砂在碱性环境下的表面反应情况少见报道。在浮选工艺中,常采用石灰对硫化矿进行抑制,以便进行矿物分离。为了更好地查清毒砂在碱性条件下表面氧化情况,本文在前人研究的基础上,基于前线轨道理论计算,结合表面检测手段(SEM、XPS),从微观层次了解毒砂表面反应机理,探讨在碱性环境下(溶液初始 pH=12.3)处理不同时间(0.5、2、4、6、8 h)后毒砂表面变化情况。

1 实验部分

1.1 实验方法

选用的毒砂来自杭州余杭区教育地质标本厂,纯度在 98% 以上,粒度为 200 目。称取 0.5 g 毒砂置于 50 mL 烧杯中,加入饱和石灰水并搅拌,调节溶液初始 pH=12.3,反应不同时间段(0.5、2、4、6、8 h)后,转移至氮气氛围静置,倒出上层溶液,在氮气氛围下干燥。按照反应时间长短将样品依次编号为 Apy-1、Apy-2、Apy-3、Apy-4、Apy-5。

1.2 样品表征

毒砂的 X 射线光电子能谱(XPS)检测在福州大学测试中心进行,该 XPS 仪器型号 ESCALAB250 Thermofisher Co,用单色化 Al 靶($E = 1\ 486.6\ eV$) (15 kV, 500 μm , 150 W),分析室真空度 2×10^{-8} Pa。扫描电子显微镜(SEM)检测在我单位低品位难处理黄金资源综合利用国家重点实验室的扫描电镜(型号:Quanta 650, FEI 公司)进行,检测条件 20 kV,工作距离 11 mm。

2 结果与讨论

毒砂的能谱检测结果见图 1 所示。未处理前的毒砂含量与理论含量值 (Fe 34.3%、S 19.7%、As 46%) 较接近。随着不同时间段的处理, Fe、S、As 各元素含量出现不同程度的减少。为了更好地说明毒砂表面含量变化, 将各元素进行了比较, 结果见表 1。从表 1 可知, 随着处理时间的增大, S/Fe 值变化较大, 而 As/Fe 值变化较稳定。这一结果表明, 在毒砂表面, As 和 Fe 元素迁移比较同步, 即 As 随 Fe 迁移。但是 S 元素与 Fe 的迁移不同步。这一现象的原因可能是: 在碱性情况下毒砂中 Fe 较活泼, S 较稳定,

造成元素之间氧化程度不同。

从图 2 和表 2 可知, 在处理不同时间段的黄铁矿表面出现了 Fe 2p、S 2p、As 3d、Ca 2p、O 1s 元素。Ca 2p 的出现表明, 在黄铁矿表面附着一层碳酸钙或氢氧化钙或硫酸钙, 特别在处理时间为 8 h 后, 毒砂表面的含钙化合物明显增多。S 2p、Fe 2p、As 3d 峰值的出现表明, 毒砂中的 S、Fe、As 原子由晶格跃迁到表面, 并氧化形成硫酸盐、亚砷酸盐和氢氧化物, 且随着处理时间的增加, 归属于毒砂的 S、Fe、As 原子含量减少, 这说明毒砂表面氧化程度不断增加。

为了进一步探究不同时间段碱性处理后的毒砂各元素含量变化, 将毒砂中各元素含量进行了比较, 结果见图 3 所示。从图中可发现, 随着时间的增加,

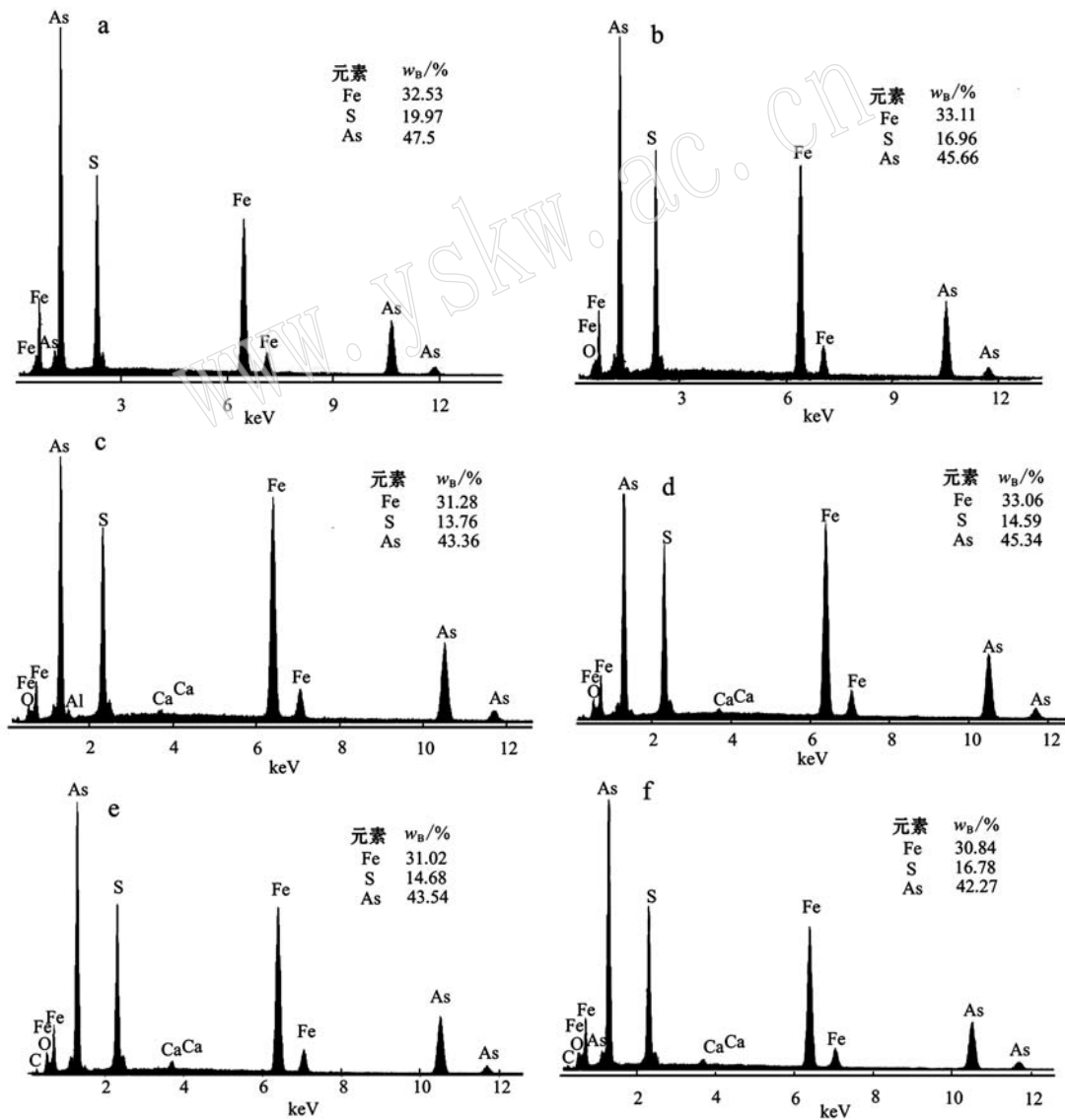


图 1 处理前后毒砂的能谱结果
Fig. 1 EDS of arsenopyrite before and after treatment

表 1 处理前后毒砂中各元素摩尔比

Table 1 Molar ratios of elements for arsenopyrite before and after treatment

名称	S/Fe	As/Fe
未经处理的毒砂	1.07	1.09
Apy-1	0.89	1.03
Apy-2	0.77	1.03
Apy-3	0.77	1.02
Apy-4	0.82	1.05
Apy-5	0.95	1.02

毒砂中 Fe 的含量最少, As 和 S 原子含量的减少相差并不大。这表明毒砂表面铁原子析出最多, 最易氧化。从各元素变化趋势来看, Fe 和 As 原子变化趋势相似, 而 S 原子在反应时间为 2 h 时出现急剧下降。这说明在氧化过程中 As 和 Fe 的走势有一定关联。

为了进一步探究毒砂表面反应机理, 基于密度泛函理论的第一性原理和前线轨道理论计算, 对毒砂表面行为进行了理论计算分析。

图 4 为毒砂中 S、Fe、As 的电子态密度。由于费

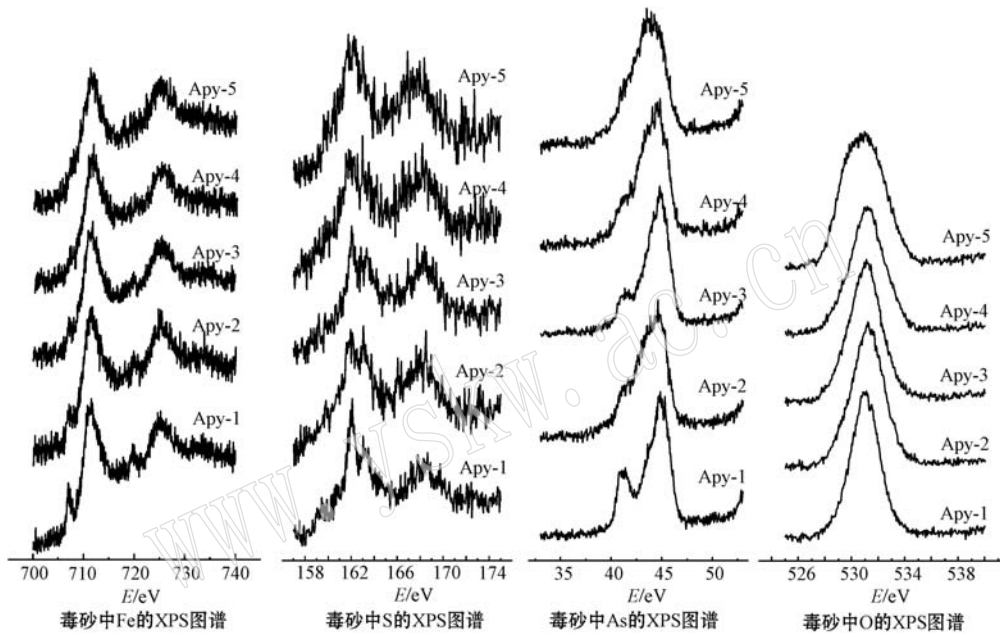


图 2 处理后毒砂表面各元素的 XPS 图谱

Fig. 2 XPS spectra of elements on surfaces of arsenopyrite after treatment

表 2 经不同时间段处理后的毒砂 XPS 数据

Table 2 XPS surface compositions for arsenopyrite treated in different spans of time

元素	Apy-1		Apy-2		Apy-3		Apy-4		Apy-5		归属
	峰值	At/%	峰值	At/%	峰值	At/%	峰值	At/%	峰值	At/%	
Fe 2p	707.1	0.63	707.6	0.58	707.3	0.53	707.6	0.24	708.0	0.25	FeAsS
	711.3	3.12	711.5	2.45	711.2	2.64	711.8	2.5	711.5	1.75	
	720.0	0.63	720.3	0.58	720.0	0.53	720.5	0.24	721.0	0.25	氢氧化铁
	725.0	3.13	725.1	2.46	724.6	2.66	724.7	2.52	724.8	1.76	
S 2p	162.0	2.99	162.0	1.47	162.0	1.61	162.3	1.22	162.0	1.28	FeAsS 硫酸根
	168.8	1.16	168.6	0.84	167.8	0.84	168.6	0.74	167.1	0.86	
As 3d	41.3	2.5	41.6	2.01	41.3	1.65	41.7	1.03	41.2	0.97	毒砂 As ³⁺
	44.7	5.9	44.4	6.17	44.6	6.31	44.6	4.48	44.1	5.04	
O 1s	531.0	44.03	531.3	44.98	531.1	43.41	531.5	39.87	530.1	22.07	氢氧根 硫酸根
	19.58								532.0		
Ca 2p	347.3	6.28	347.3	8.5	347.4	7.13	347.1	5.84	345.8	5.38	碳酸钙或 氢氧化钙 或硫酸钙
	3.19								347.5		
	5.39								349.0		
	3.19								350.7		

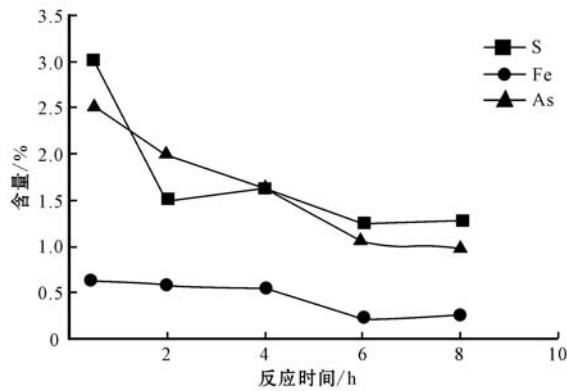


图 3 处理后毒砂中各元素含量变化情况
Fig. 3 Composition change of Fe, As and S on surface of treated arsenopyrite

米能级(能级为零的位置)附近的电子活性最强,通过分析费米能级附近的电子态密度组成可以知道原子的反应活性。从图 4 可知,在费米能级附近贡献最大的是 Fe 原子的 d 轨道,As 的贡献较 S 原子略大。这表明,毒砂中 Fe 原子活性最大,最易发生得失电子,而且 As 原子比 S 原子易氧化或发生得失电子。

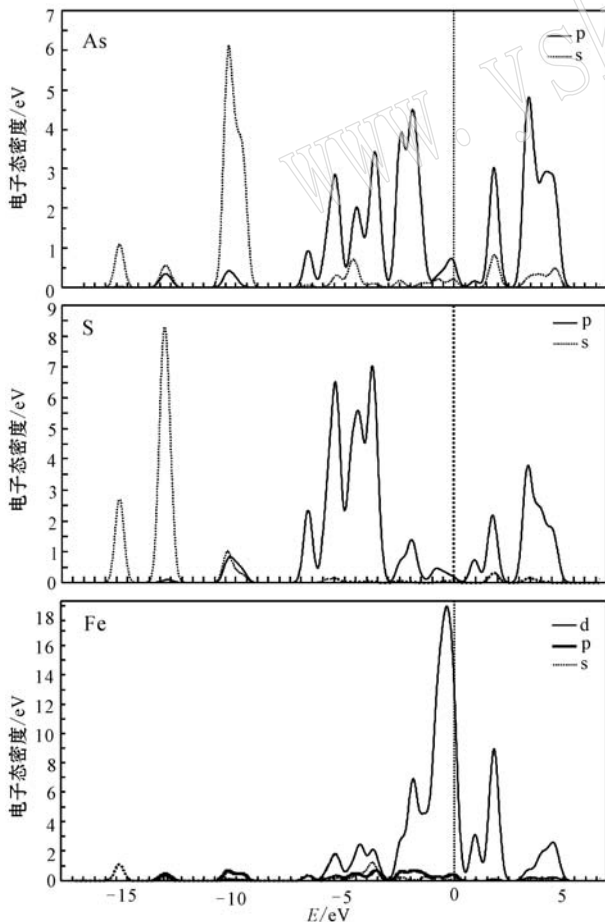


图 4 毒砂中各原子的态密度
Fig. 4 Density of states of Fe, As and S atoms for arsenopyrite

根据前线轨道理论,一个分子的最高占据轨道(HOMO)与另一个分子的最低空轨道(LUMO)能量之差的绝对值(| ΔE |)越小,两者之间的相互作用就越强。HOMO 和 LUMO 决定着分子的电子的得失和转移能力,也就决定了分子的主要化学性质(MartínezMagadán *et al.*, 2012)。表 3 为毒砂的 HOMO、LUMO 及系数。从表中可知,毒砂的 HOMO 轨道中,主要贡献为 Fe 原子(系数为 0.348 3),其次为 As 原子(系数 0.220 7),再次为 S 原子(系数为 0.104 1)。在毒砂的 LUMO 轨道中,主要贡献仍然为 Fe 原子(系数为 0.401 7),但 S 原子贡献略高于 As 原子。根据文献(Chen *et al.*, 2010)报道氧气的 HOMO 值为 -6.822 eV, LUMO 值为 -4.536 eV。比较毒砂与氧气的前线轨道值可发现,发生相互作用的是氧气的 LUMO 和毒砂的 HOMO 轨道(最小(| ΔE |) = 1.653 eV)。从毒砂的 HOMO 轨道系数来看,Fe、As、S 都参与和氧气的作用,Fe 参与的作用最大。这表明毒砂矿在氧化过程中,Fe 原子更易与氧作用,这也可以解释毒砂表面成分变化情况(与能谱和 XPS 结果吻合)。

表 3 毒砂的 HOMO 和 LUMO 值及系数
Table 3 HOMO, LUMO and their coefficients of arsenopyrite

名称	HOMO/eV	LUMO/eV	HOMO 系数	LUMO 系数
毒砂	-6.189	-5.098	+0.348 3 Fe- 0.220 7 As+ 0.104 1 S	-0.401 7 Fe- 0.091 5 As- 0.194 2 S

根据上述分析可推测毒砂表面氧化机理:在碱性条件下,毒砂表面 Fe 原子首先被氧化析出为铁离子,在铁离子和氧气的作用下,As 被氧化成为 As(3+)(亚砷酸根),S 被氧化为硫酸根。由于铁离子在碱性条件下易形成结构疏松的氢氧化铁,对砷酸根有较好的吸附作用。而硫酸根与钙离子结合,形成石膏。这些氧化产物由于其自身的特性,会附着在毒砂表面。

3 结论

碱性条件下毒砂经过不同时间段处理,其表面发生不同程度的氧化。从表面检测手段(SEM 和 XPS)和前线轨道理论分析发现,毒砂表面 Fe 原子活性最强,最易从表面氧化而出。As 和 Fe 元素迁移比较同步,即 As 随 Fe 走。但是 S 元素与 Fe 的迁移不同步。且随着时间的增加,归属于毒砂的 S、Fe、

As 原子含量减少,其中 Fe 的含量减少最多,这说明毒砂氧化程度随时间增加而增大。从各元素变化趋势来看,Fe 和 As 原子变化趋势相似,说明在氧化过程中 As 和 Fe 的走势有一定关联。推测在碱性条件下毒砂表面氧化机理是:毒砂表面 Fe 原子活性最强,首先被氧化析出为铁离子,在铁离子和氧气的作用下,As 被氧化成为 As(3+),S 被氧化为硫酸根。由于铁离子在碱性条件下易形成结构疏松的氢氧化铁,对 As(3+)有较好的吸附作用,导致 As 和 Fe 的走势相似。S 被氧化为硫酸根,与钙离子结合形成石膏。最终由于氧化产物自身的特性,它们会附着在毒砂表面。

References

- Chen Binghui, Wang Zhimei, Yan Li, *et al.* 2014. Effects of pH and ferric ion on bio-oxidation of arsenopyrite by acidithiobacillus ferrooxidans[J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Sunyatseni*, 53(6): 73~77(in Chinese with English abstract).
- Chen Jianhua, Wang Lei, Chen Ye, *et al.* 2010. Density functional theory of effects of vacancy defects on electronic structure and flotation of galena[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 20(9): 1815~1821.
- Craw D, Falconer D and Youngson J H. 2003. Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment, and field observations[J]. *Chemical Geology*, 199(1~2): 71~82.
- Cui Richeng, Yang Hongying, Zhang Guping, *et al.* 2008. Biooxidation of high arsenic gold concentrate with arsenopyrite type[J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering (China)*, 59(12): 3090~3094(in Chinese with English abstract).
- Hu Wenxuan, Zhang Wenlan, Hu Shouxi, *et al.* 2001. Determination of structural gold in Au-bearing arsenopyrite and its formation mechanism [J]. *Acta Geologica Sinica*, 75(3): 410~417(in Chinese with English abstract).
- Jones R A, Koval S F and Nesbitt H W. 2003. Surface alteration of arsenopyrite (FeAsS) by Thiobacillus ferrooxidans[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 955~965.
- Lázaro I, Cruz R, González I, *et al.* 1997. Electrochemical oxidation of arsenopyrite in acidic media[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 50(1~2): 63~75.
- Li Guangming, Zhang Hongen and Usui Shinnosuke. 1992. Surface chemical compositions of arsenopyrite and pyrite particles [J]. *Nonferrous Metals*, 44(2): 25~29(in Chinese).
- Lu Huanzhang, Zhu Xiaoqing, Shan Qiang, *et al.* 2013. Hydrothermal evolution of gold-bearing pyrite and arsenopyrite from different types of gold deposits[J]. *Mineral Deposits*, 32(4): 823~842(in Chinese with English abstract).
- Martínez-Magadán J M, Oviedo-Roa R, García P, *et al.* 2012. DFT study of the interaction between ethanethiol and Fe-containing ionic liquids for desulfuration of natural gasoline[J]. *Fuel Processing Technology*, 97: 24~29.
- Mikhlin Y L, Romanchenko A S and Asanov I P. 2006. Oxidation of arsenopyrite and deposition of gold on the oxidized surfaces: A scanning probe microscopy, tunneling spectroscopy and XPS study [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(19): 4874~4888.
- Yang Rongsheng, Chen Yanjing and Xie Jinglin. 2009. X-ray photoelectron spectroscopic study on arsenian pyrite and arsenopyrite from the Yangshan gold deposit, Gansu province (North China)[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 25(11): 2791~2800(in Chinese with English abstract).
- Yu Yunmei, Zhu Yongxuan and Gao Zhenmin. 2000a. The oxidation and environment effect of arsenopyrite[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 19(4): 423~425(in Chinese).
- Yu Yunmei, Zhu Yongxuan and Gao Zhenmin. 2000b. The oxidation rate of arsenopyrite and release of arsenic in sulfuric acid solution [J]. *Nonferrous Metals*, 52(4): 139~141(in Chinese).
- Yu Yunmei, Zhu Yongxuan and Gao Zhenmin. 2003. Study on the stability of arsenopyrite and As(III) in acid solution with low temperature[J]. *Science in China (Series D)*, 33(5): 450~458(in Chinese).
- Yu Yunmei, Zhu Yongxuan, Gao Zhenmin, *et al.* 2007. Relationship between oxidation of arsenopyrite and pH of the solutions undersurface watercondition[J]. *Acta Mineralogica Sinica*, 27(3/4): 235~240(in Chinese).
- Zhong Haiyun, Min Xiaobo, Chai Liyuan, *et al.* 1998. A review on fundamental theory of oxidation of arsenopyrite in solution[J]. *Gold*, 19(12): 31~34(in Chinese with English abstract).

附中文参考文献

- 陈炳辉, 王智美, 颜丽, 等. 2014. 酸碱度和铁离子对毒砂生物氧化作用的影响研究[J]. *中山大学学报(自然科学版)*, 53(6): 73~77.
- 崔日成, 杨洪英, 张谷平, 等. 2008. 毒砂型高砷金精矿的细菌氧化[J]. *化工学报*, 59(12): 3090~3094.
- 胡文瑄, 张文兰, 胡受奚, 等. 2001. 含金毒砂中晶格金的确定及其形成机理研究[J]. *地质学报*, 75(3): 410~417.
- 李广明, 张洪恩, 白井进之助. 1992. 毒砂和黄铁矿颗粒的表面化学组成[J]. *有色金属*, 44(2): 25~29.
- 卢焕章, 朱笑青, 单强, 等. 2013. 金矿床中金与黄铁矿和毒砂的关系[J]. *矿床地质*, 32(4): 823~842.
- 杨荣生, 陈衍景, 谢景林. 2009. 甘肃阳山金矿床含砷黄铁矿及毒砂的 XPS 研究[J]. *岩石学报*, 25(11): 2791~2800.
- 郁云妹, 朱咏焯, 高振敏. 2000a. 毒砂的氧化作用及其环境效应[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 19(4): 423~425.
- 郁云妹, 朱咏焯, 高振敏. 2000b. 硫酸介质中毒砂氧化作用速率和砷的释放[J]. *有色金属*, 52(4): 139~141.
- 郁云妹, 朱咏焯, 高振敏. 2003. 低温酸性溶液中毒砂和 As(III) 稳定性研究[J]. *中国科学(D 辑)*, 33(5): 450~458.
- 郁云妹, 朱咏焯, 高振敏, 等. 2007. 地表条件下毒砂氧化作用与溶液 pH 的关系[J]. *矿物学报*, 27(3/4): 235~240.
- 钟海云, 闵小波, 柴立元, 等. 1998. 水溶液中毒砂氧化溶解的基础理论评述[J]. *黄金*, 19(12): 31~34.