

文章编号: 1000-6524(2001)04-0387-08

硫化物矿物的表面反应及其在矿山环境研究中的应用

卢龙, 王汝成, 薛纪越, 陈骏, 陆建军

(南京大学地球科学系内生成矿作用国家重点实验室, 江苏南京 210093)

摘要: 硫化物矿物的表面反应机理决定了以硫化物矿物为主的尾矿的重金属释放、吸附、解吸机制, 其反应动力学与矿山环境污染程度存在内在联系。本文系统介绍了硫化物矿物的表面反应研究现状, 包括反应机理、表面结构、表面位、反应产物、反应速率等, 并指出了有待进一步研究的几个问题。

关键词: 表面反应; 应用; 硫化物矿物; 矿山环境

中图分类号: P578.2; X751

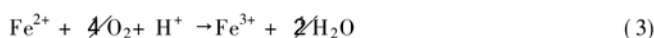
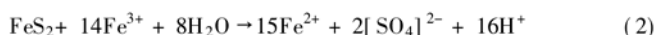
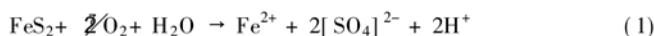
文献标识码: A

尾矿堆中硫化物矿物的风化, 使尾矿堆中溶液的重金属含量明显升高, 并产生明显酸化, 导致实质性的环境污染^[1]。硫化物矿物的风化受表面反应控制, 在尾矿所处的自然条件下, 表面反应主要包括表面氧化、表面溶解和表面吸附等。研究硫化物矿物的表面反应不仅可以了解重金属的释放、吸附与解吸机制, 而且可以预测由硫化物矿物风化而引起的环境污染程度并制定相应的治理措施。

1 硫化物矿物表面反应的机理

1.1 表面氧化机理

黄铁矿是自然界最常见的硫化物矿物, 它的表面氧化引起了广泛的关注, 目前普遍认为黄铁矿的氧化过程主要包括如下3个反应^[2-8]:



在硫化物矿物的氧化过程中, 介质 pH 值的差异可导致其反应和反应机理的不同。

(1) 硫化物矿物在 O₂、水蒸气或大气中的氧化, 其介质条件相当于中性。反应机理是黄铁矿、磁黄铁矿、黄铜矿等中 Fe²⁺、毒砂中 As⁻ 等离子从晶格内扩散到晶体表面与氧发生反应, 而 S²⁻、S₂²⁻ 等离子保持原位上, Fe²⁺、As⁻ 离子比 S²⁻、S₂²⁻ 等离子优先氧化^[11, 9-19], 硫氧化的滞后性表明硫的氧化反应是速控步(rate determining step)。Fe 的扩散导致黄铜矿表面氧化层之下的 CuS 亚层形成, 这将阻碍黄铜矿的进一步氧化^[20]。Schaufuss 等认为表面 S 位优先氧化形成 [SO₄]²⁻, O₂、H₂O 等的竞位吸附使 [SO₄]²⁻ 离开

收稿日期: 2001-05-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(49673187); 教育部骨干教师资助计划基金资助项目

作者简介: 卢龙(1964-), 男, 博士生, 从事环境矿物学研究。

原位, O_2 则吸附于表面 Fe 位上, 然后 Fe 与 O_2 之间发生氧化还原反应, 形成 $FeOOH$ ^[21]。氧化产物硫酸盐中的氧主要来自 H_2O ^[22, 23], 这表明硫化物中的 S 与 H_2O 存在着直接作用, 水与硫化物之间的反应只有在 O_2 存在时才能进行^[9, 10, 14, 24]。

(2) 在低 pH 值溶液中, Fe^{3+} 的溶解性较强, 成为主要氧化剂^[3-5], 顺磁性的氧与逆磁性的黄铁矿直接反应的可能性较小^[4]。Moses, Luther, Holmes 等认为溶解氧 (DO) 可与黄铁矿反应, 但十分缓慢^[3, 25, 26]。黄铁矿与溶液中氧化剂之间的电荷传递显示: 黄铁矿的氧化机理为阴-阳极电化学机理, 即阴、阳极反应发生在黄铁矿不同的表面位上^[6, 26], 阳极发生黄铁矿的氧化反应, 阴极反应为 Fe^{3+} 和 DO 等氧化剂的还原反应^[26], 表面反应是该氧化反应的速控步^[5]。

(3) 在近中性(弱酸性)条件下, 由于 Fe^{3+} 的溶解性降低, 溶解氧的氧化作用更为重要^[5]。Goldhaber 认为 pH > 4 时, Fe^{3+} 的溶解性急剧下降^[27]。在此条件下, Fe^{3+} 的氧化仍然起重要作用, 但缺乏溶解氧 (DO) 时, Fe^{3+} 与黄铁矿的反应不能维持^[3, 4]。在反应过程中, Fe^{2+} 被优先吸附在黄铁矿表面, 吸附的 Fe^{2+} 与 DO 之间发生电荷传递, Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} (反应 3), Fe^{3+} 从黄铁矿中迅速获得电荷还原成 Fe^{2+} (反应 2), 正是吸附 Fe 在黄铁矿表面的氧化还原循环构成了黄铁矿的基本氧化机理, Fe^{2+} 的氧化是速控步^[3]。

笔者认为硫化物矿物在上述 3 种条件下的氧化反应构成了一个自然风化过程中的化学氧化序列, 即初始反应阶段 → 近中性介质条件下的反应阶段 → 酸性介质条件下的反应阶段。硫化物矿物与 O_2 或 DO 之间的反应为初始反应阶段, 溶液(孔隙水)中几乎不含反应产物(Fe^{3+} , H^+ 等), 介质呈中性, 反应速率慢。 H^+ 浓度高/低对硫化物矿物的氧化有两方面的影响: 一方面, 阻碍/促进硫化物矿物的氧化(见反应 1、2); 另一方面, 通过改变 Fe^{3+} 的溶解性, 从而促进/阻碍硫化物矿物的氧化。但前者对反应过程的影响较弱^[6, 26]。因此, 随着氧化的进行, 酸逐渐积累, 介质条件逐渐向弱酸性过渡, Fe^{3+} 、DO 对硫化物矿物的氧化均起了重要的作用, 溶液中 Fe^{3+} 的浓度靠 DO 的氧化作用得以维持。当介质呈酸性时, Fe^{3+} 的溶解性迅速增强, Fe^{3+} 对硫化物矿物的氧化起主要作用。在这 3 个不同阶段, Fe^{3+} 所起的作用不同, 由此而导致氧化机理的不同, 在宏观上主要表现为反应速率的明显差别。

(4) 黄铁矿在碱性溶液中的氧化^[28]主要是由黄铁矿中 S-Fe 之间的电荷传递构成的, 形成表面 $Fe(OH)_3$ 层及其下的富硫层。氧化反应在 FeS_2 和 H_2O 之间进行, O_2 没有参与反应。由于资料有限, 并且碱性条件在硫化物天然风化环境中较少存在, 对此条件下的表面反应, 本文不作详细讨论。

1.2 对金属离子的表面吸附机理

许多研究表明, 硫化物矿物对金属离子具有良好的吸附性, 其表面吸附常数与 pH 值、离子强度、吸附质起始浓度、温度等有关, 吸附机理可用离子交换表面络合模型解释^[29-35]。其中四方硫铁矿对金属的吸附尤为明显^[29, 36], Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等离子在四方硫铁矿上的表面吸附常数相对大小依次是 $Mg^{2+} \approx Ca^{2+} \approx Mn^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$ ^[29]。在黄铁矿上的吸附类似于在氧化物矿物上的吸附, 对于 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子可观察到它们的吸附边^[35], Co^{2+} 、 Cd^{2+} 等离子在黄铁矿上的表面吸附常数相对大小依次是: $Co^{2+} > Cd^{2+} > Mn^{2+} > Ni^{2+} > Ca^{2+} > Zn^{2+}$ ^[30]。

1.3 表面溶解机理

Pratt 等对磁黄铁矿进行了酸溶解实验研究^[37]。为降低空气对反应的影响, 整个实验过程处于氮气或氩气中。磁黄铁矿的溶解是通过 Fe 扩散到表面后, 发生 Fe 与酸之间的溶解反应以及与残留 O_2 间的氧化反应, 分别形成 H_2S 和 $FeO(OH)$ 等。Fe 扩散导致了与氧化反应相同的表层分层, 即 $FeO(OH)$ 层 → 富 S 层 → 未反应磁黄铁矿。Thomas 等研究发现磁黄铁矿的溶解分 4 个阶段^[38, 39], 即最外层 $Fe_2(SO_4)_3$ 和 $FeO(OH)/Fe(OH)_3$ 的溶解、富硫层的氧化(无 H_2S 释放)、单硫化物 (MS) 的溶解(释放 H_2S) 和表面重新氧化成多硫化物和含氧态硫。这 4 个阶段的反应速率不同。Kamet 等研究表明, 在黄铁矿的初始反应阶段, 首先发生表面溶解, 然后才发生与 DO 的氧化反应, 且溶解速率一般比氧化速率快, 只有当溶解产物明显增加时, 氧化反应才变得明显^[40]。

2 硫化物矿物表面结构、表面位

一些研究表明: 矿物表面的反应性不仅与矿物表面特征——表面组成、表面结构和微形貌密切相关^[18, 41-46], 而且受矿物表面位的数量、类型的制约^[33, 47]。事实上, 表面结构与表面位之间有密切的对应关系, 表面位的数量和类型对反应的制约作用实质上是表面特征对反应性影响的表现。例如, 表面结构弛豫、重构与否, 将产生不同的表面位^[18, 45-47]; 位错、缺陷、台阶的膝折等结构位具有反应优先性^[41, 46], 是因为这些表面包含的悬空键数目相对较多, 活性较强^[46]。

黄铁矿表面结构很大程度上取决于 S—S 键在晶体断开时是否保持完好^[18]。一些研究者认为黄铁矿是沿 S—Fe 键断开的, 没有明显的结构弛豫, 最高占据态和最低未占据态(价带的顶部)被确定在表面 Fe 位, 即表面活性位主要为表面 Fe 位, Fe 优先与表面吸附物发生反应^[18, 46, 49]。但另一些研究者认为黄铁矿裂开时, 以 S—S 键优先断开, 表面结构产生明显的弛豫或重构, 表面 S²⁻ 为表面活性位, 黄铁矿的氧化开始于 S²⁻ 表面^[21, 45, 48, 50]。Eggleston 等认为黄铁矿表面以化学吸附方式吸附了 O₂、H₂O 时, 硫的 2p 组态出现在价带顶部^[46]。吴大清、吴宏海也认为硫化物矿物在大气或水中主要形成 >SOH 和 >SH 两种表面位^[34, 51]。

3 反应产物

硫化物矿物表面氧化产物主要是氧化物、氢氧化物、硫酸盐和硫酸等。Mose 等研究认为硫代硫酸盐是硫酸盐产物中的关键性中间产物^[4]。矿物化学组成上的差异可导致氧化产物的不同, 黄铁矿、磁黄铁矿氧化形成 FeO(OH)、Fe 的硫酸盐、硫酸等最终产物及多硫化物、单质硫、多代硫酸盐、硫代硫酸盐等中间产物^[9, 11-13, 16, 17, 19, 21, 52]。毒砂表面的最终产物中还有砷酸盐、亚砷酸盐^[10, 53]。黄铜矿表面形成了 CuO、Cu(OH)₂、铜蓝和单质硫等^[15, 54]。

硫化物矿物对溶液中金属离子吸附产物比较复杂, 需依赖于高分辨表面分析手段来确定。研究表明, Hg 在磁黄铁矿表面形成了一种以上 Hg 的配位形态^[30], Cu²⁺、Cd²⁺ 与四方硫铁矿的反应在表面分别形成铜蓝或辉铜矿、硫镉矿, 这些新矿物是通过沉淀和置换反应形成的^[32]; Au 吸附在硫化物矿物表面后, 被硫化物还原并沉积在矿物表面, 形成自然金^[55, 56]; 磁黄铁矿的表面溶解主要形成 FeO(OH)、Fe²⁺、Fe³⁺、H₂S 等^[37]。

4 反应速率

目前研究较多的是酸性和近中性条件下的黄铁矿被 Fe³⁺ 和 DO 等氧化剂氧化的速率。黄铁矿氧化反应是远离平衡的, 其反应速率的计算无须考虑逆反应^[3, 8]。Wieksma, Williamson, Mckibben, Rimstidt, Holmes 等用大致相同的方法, 即以反应动力学数据为基础, 经过线性回归分析, 得出了反应速率是 [Fe³⁺]、[DO]、pH 值、比表面积等变量的函数的结论, 但他们的速率定律表达式存在明显差异^[5-8, 26]。这一事实表明, 黄铁矿的反应动力学有待完善。

黄铁矿与溶液中金属阳离子反应的速率应考虑逆反应的影响, 其速率定律为^[30]:

$$r = -K_1[M^{2+}][\equiv H] + K_{-1}[\equiv - M^+][H^+]$$

式中 r 为溶液中吸附质浓度降低的速率; $[\equiv H]$ 、 $[\equiv - M^+]$ 分别为质子化表面位浓度和络合表面浓度, $[M^{2+}]$ 、 $[H^+]$ 分别为溶液中离子浓度, 单位均为 mol·L⁻¹; K_1 与 K_{-1} 为二级正逆反应速率常数, 单位为 L·mol⁻¹·min⁻¹。

Kamet 等研究了黄铁矿初始反应阶段的反应动力学, 认为黄铁矿与 DO 的表面反应可分为几个亚阶段, 得出了各亚阶段的反应速率经验表达式^[40]。但其反应介质呈弱酸性, 且在封闭体系中(DO 逐渐减少), 与天然条件下黄铁矿氧化的初始阶段存在一定的差异。

5 有待进一步研究的几个问题

5.1 初始氧化阶段的反应速率

在自然风化过程中,硫化物矿物最初处于 pH 值呈中性的非封闭体系中。在这种条件下,硫化物矿物的初始反应阶段是否也分为几个亚阶段?各亚阶段的反应机理和反应动力学机制是什么?一般而言,这阶段的氧化速率相对较小,但对硫化物矿物整个氧化过程中总的氧化速率有重要影响,控制了初始 pH 值和初始的 $[Fe^{3+}]$,这两者制约了硫化物矿物的氧化进程。

5.2 表面溶解反应

Pratt^[37]的溶解实验表明,磁黄铁矿的溶解产生 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} ,消耗了 H^+ 。很显然,溶解过程中形成的 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 以及被消耗的 H^+ 都会对硫化物的氧化反应产生影响;另一方面,溶解过程也会造成重金属的浸出,其浸出速率是重金属释放定量研究的重要基础。因此,表面溶解反应的研究不仅有助于了解硫化物的风化过程,而且对矿山环境研究有重要意义。就研究现状而言,除磁黄铁矿的溶解实验外,其他硫化物的溶解研究尚未见报导,像黄铁矿等常见硫化物的溶解机理、溶解速率等方面的研究有待深入。

5.3 硫化物矿物的自然风化过程

硫化物矿物的自然风化过程受诸多因素的影响,是生物氧化与溶解、化学氧化与溶解及其与溶液中金属阳离子相互反应等多种作用的综合,目前研究的各种限制条件下的反应机理,从一些侧面反映了硫化物的自然风化过程,但它与实际还有一定的差距。因此有必要探讨硫化物矿物在自然风化过程中的反应机理。对硫化物自然风化过程的研究不仅要考虑多种作用的综合,而且还要考虑各种作用之间的相互影响,特别是反应速率的研究,要合理给出各种作用的贡献,建立一个速率模式,困难较大。目前可以根据硫化物风化产物——天然风化表面来探讨反应机理。

5.4 生物氧化作用

表生风化过程中,生物的参与起了重要的作用。在加拿大 Nanisivik 矿的尾矿中,黄铁矿的氧化有 1/3 来自微生物的贡献^[57]。因此在研究黄铁矿的氧化过程时,有必要研究生物氧化机理及其对化学风化的影响。此外,硫化物矿物的生物风化作用以及反应过程中的一些细节性问题有待进一步研究。这些细节性问题包括:硫代硫酸盐等中间产物的性质及其如何氧化成最终产物?水分子中的氧与硫化物中硫的作用机理;反应(1)表明 S 优先于 Fe 氧化,而对硫化物初始氧化阶段的反应机理表明 Fe 优先氧化,产生这种矛盾的原因何在?反应溶液中氯化物的存在对反应有明显影响^[11, 22, 29],其作用机理是什么?黄铁矿等对硫化物矿物的晶体在裂开时,对硫键是否优先断开以及硫化物矿物的反应动力学模式是什么?

6 硫化物矿物表面反应在矿山环境研究中的意义

6.1 在矿山环境污染程度评价中的应用

郁云妹(2000)用混合流反应器对毒砂进行的氧化动力学研究表明,毒砂氧化所释放的砷以 As(III)为主^[58],即毒砂的氧化可形成酸和 As(III)等重金属的污染。尾矿中因硫化物矿物的风化而产生重金属和酸的释放,导致土壤、水和生态系统的重金属污染,酸的存在增强了重金属元素的活性,使污染范围扩大。由此而形成的环境污染程度与重金属的迁移模式密切相关,因此,尾矿重金属迁移模式的建立是矿山环境研究的重要内容之一。

重金属的迁移模式取决于硫化物矿物的表面反应(表面氧化、表面吸附、表面溶解)机理和反应动力学模式及孔隙水运动动力学模式。前已述及,介质的 pH 值、Eh 值、 $[DO]$ 、 $[Fe^{3+}]$ 、 $[Fe^{2+}]$ 等的变化都会引起硫化物矿物表面反应的动力学变化^[3, 5, 6, 8, 35, 59, 60],对表面吸附而言, pH 值等的变化甚至可以引起吸附—解吸的转化^[59];在风化过程中,这些参数的变化存在一定的相互制约关系。因此,可以根据对硫化物矿物的表面反应研究,建立其反应动力学模式。硫化物矿物的表面反应机理决定了重金属的释放、吸附与解

吸机制,其反应动力学模式则是重金属质量迁移研究的基础。

6.2 在矿山环境治理中的应用

鲁安怀曾指出:环境矿物材料在土壤、水系、大气污染治理中有着广泛的应用,利用无机界天然矿物治理环境污染体现了天然自净化的特色^[61]。硫化物矿物的表面反应研究在矿山环境治理中的应用主要体现在3方面:

(1) 利用介质条件对表面反应的影响,控制硫化物矿物的氧化进程,降低硫化物矿物反应速率和重金属的释放量。在天然风化过程中,硫化物矿物的氧化分为3个阶段,氧化进程主要受溶液中 Fe^{3+} 浓度的控制,而pH值又控制了 Fe^{3+} 浓度。所以可通过控制介质的pH值,降低 Fe^{3+} 的溶解性,使 O_2 成为主要的氧化剂,来限制硫化物矿物的氧化进程。同时,pH值与反应动力学之间有密切的关系,Moses和Mckibben研究发现,黄铁矿氧化速率随pH值的增加而降低^[3, 7]。Holmstrom和Benventi的研究显示,pH值缓冲相(碳酸盐矿物、绿泥石、白云母等)的存在不仅能降低硫化物矿物的反应速率,而且能减少尾矿中酸和重金属的释放^[62, 63]。因此在尾矿堆放过程中适量地加入方解石、绿泥石等矿物可以降低污染的程度。

(2) 对于重金属而言,硫化物是杰出的净化剂^[35],利用其吸附性能可处理尾矿排出的富含重金属的流体。卢晓英、郭敏、贾建业、陈洁等用硫化物处理废水中重金属的实验表明,pH值对硫化物矿物吸附性能有明显的影 响,且不同的重金属离子对pH值变化的响应存在差异^[64-67],因此对不同的重金属离子,可通过调节pH值达到最佳吸附效果。对于尾矿中排出的流体的净化,应在充分研究硫化物矿物的吸附机理的基础上,设置一系列的净化池,以不同的净化条件,对不同的重金属离子进行分类处理。

(3) 硫化物可作为核废料存放系统的工程屏障材料(engineered barrier material),阻止核素迁移。许多放射性核素的迁移能力随地下水氧化势的降低而降低^[68],黄铁矿等硫化物矿物的存在,将消耗地下水中 DO 等氧化剂,从而使存放位置保持在还原条件下^[40]。

参考文献:

- [1] Pratt A R, Muir I J, Nesbitt H W. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1994, 58: 827~ 841.
- [2] Garrels R M, Thomson M E. Oxidation of pyrite by iron sulfate solution[J]. *Amer. J. Sci.*, 1960, 258- A: 57~ 67.
- [3] Moses C O, Herman J S. Pyrite oxidation at circumneutral pH[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1991, 55: 471~ 482.
- [4] Moses C O, Nordstrom D K, Herman J S, *et al.* Aqueous pyrite oxidation by dissolved oxygen and by ferric iron[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1987, 51: 1561~ 1571.
- [5] Wiersma C L, Rimstidt J D. Rate of pyrite and marcasite with ferric iron at pH 2[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1984, 48: 85~ 92.
- [6] Williamson M A, Rimstidt J D. The kinetics and electrochemical rate-determining step of aqueous pyrite oxidation[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1994, 58: 471~ 482.
- [7] Mckibben M A, Barnes H L. Oxidation of pyrite in temperature acidic solution: Rate laws and surface textures[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1986, 50: 1509~ 1520.
- [8] Rimstidt J D, Newcomb W D. Measurement and analysis of rate data: The rate of reaction of ferric iron with pyrite[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1993, 57: 1919~ 1934.
- [9] Nesbitt H W, Muir I J. X-ray photoelectron spectroscopic studies of a pristine pyrite surface reacted with water vapour and air[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1994, 58: 4667~ 4679.
- [10] Nesbitt H W, Muir I J, Nesbitt H W. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated, distilled water, and implications for mechanism of oxidation[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1995, 59: 1773~ 1786.
- [11] Buckley A N, Woods R. X-ray photoelectron spectroscopy of oxidized pyrrhotite surface I: Exposure to air[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1984, 22/23: 280~ 287.
- [12] Pratt A R, Nesbitt H W, Muir I J. Generation of acids from mine waste: Oxidation leaching of pyrrhotite in dilute H_2SO_4

- solutions at pH 3.0[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1994, 58: 5 147~ 5 159.
- [13] Mycroft J R, Nesbitt H W, Pratt A R. X-ray photoelectron auger electron spectroscopy of air-oxidized pyrrhotite: Distribution of oxidized species with depth[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1995, 59: 721~ 733.
- [14] Knipe S W, Mycroft J R, Pratt A R, *et al.* X-ray photoelectron spectroscopic study of water adsorption on iron sulphide minerals[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1995, 59: 1 079~ 1 090.
- [15] Yin Q, Kelsall G H, Vaughan D J, *et al.* Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite (CuFeS₂) [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1995, 59: 1 091~ 1 100.
- [16] Karthe S, Szargan R, Suoninen E. Oxidation of pyrite surface: A photoelectron spectroscopic study[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1993, 72: 157~ 170.
- [17] Jones C F, LeCount S, Smart St C. Compositional and structure alteration of pyrrhotite surfaces in solution: XPS and XRD studies[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1992, 55: 65~ 85.
- [18] Rosso K M, Becker U, Hochella M F Jr. Atomically resolved electronic structure of pyrite {100} surfaces: An experimental and theoretical investigation with implications for reactivity[J]. *Amer. Miner.* 1999, 84: 1 535~ 1 548.
- [19] Buckley A N, Woods R. The surface oxidation of pyrite[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 1987, 27: 437~ 452.
- [20] Pratesi G, Cipriani C. Selective depth analyses of the alteration products of bornite, chalcopyrite and pyrite performed by XPS, AES, RBS[J]. *Eur. J. Mineral.*, 2000, 12: 397~ 409.
- [21] Schaufuss A G, Nesbitt H W, Kartio I, *et al.* Incipient oxidation of fractured pyrite surfaces in air[J]. *J. Of Electron Spectroscopy*. 1998, 96(1): 69~ 82.
- [22] Taylor B E, Wheeler M C. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: Experimental oxidation of pyrite[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1984, 48: 2 669~ 2 678.
- [23] Reedy B J, Beattie J K, Lowson K T. A vibrational spectroscopic ¹⁸O tracer study of pyrite oxidation[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1991, 55: 1 609~ 1 614.
- [24] Rosso K M, Becker U, Hochella M F Jr. The interaction of pyrite {100} surface with O₂ and H₂O: Fundamental oxidation mechanisms[J]. *Amer. Miner.* 1999, 84: 1 549~ 1 561.
- [25] Luther G W. Pyrite oxidation and reduction: molecular orbital theory consideration[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1987, 51: 3 193~ 3 199.
26. Holmes P A, Crundwell F K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study[J]. *Geochim. Coschim. Acta*. 2000, 64(2): 263~ 274.
- [27] Goldhaber M B. Experimental study of metastable sulfur oxyanion formation during pyrite oxidation at pH 6~ 9 and 30 °C [J]. *Amer. J. Sci.*, 1983, 283: 193~ 217.
- [28] Ahlberg E, Forssberg K S E, Wang X. The surface oxidation of in alkaline solution[J]. *Journal of Applied electrochemistry*, 1990, 20: 1 033~ 1 039.
- [29] Moses J W, Apakaki T. Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite(FeS)[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1993, 57: 3 635~ 3 640.
- [30] Kornicker W A, Moses J W. Interaction of divalent cations with the surface of pyrite[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1991, 55: 2 159~ 2 171.
- [31] Hyland M M, Jean G E, Bancroft G M. XPS and AES studies of Hg (II) sorption and desorption reactions on sulphide minerals[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1990, 54: 1 957~ 1 967.
- [32] Parkman R H, Charnock J M, Bryan N D, *et al.* Reaction of copper and cadmium ions in solution with goethite, lepidocrocite, mackinawite, and pyrite[J]. *Amer. Miner.*, 1999, 84: 407~ 419.
- [33] 吴大清, 彭金莲, 陈国玺. 硫化物吸附金属离子的实验研究[J]. *地球化学*, 1996, 25(2): 181~ 189.
- [34] 吴大清, 刁桂仪, 魏俊峰, 等. 矿物表面基团与表面作用[J]. *高校地质学报*, 2000, 6(2): 225~ 232.
- [35] Jean G E, Bancroft G M. Heavy metal adsorption by sulfide mineral [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1986, 50: 1455~ 1463.
- [36] Ditoro D M, Mahony J D, Berry W J. A model of the oxidation of iron and cadmium sulfide in sediments [J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 1996, 15: 2 168~ 2 186.

- [37] Pratt A R, Nesbitt H W. Pyrrhotite leaching in acid mixtures of HCl and H₂SO₄[J]. *Amer. J. Science*, 1997, 297: 807~828.
- [38] Thomas J E, Jones C F, Skinner W M, *et al.* The role of surface sulfur species in the inhibition of pyrrhotite dissolution in acid condition[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1998, 62: 1555~1565.
- [39] Thomas J E, Skinner W M, Smart R St C. A mechanism to explain sudden changes in rates and products for pyrrhotite dissolution in acid solution[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 2001, 65: 1~12.
- [40] Kamet G, Ohmoto H. The kinetics of reaction between pyrite and O₂-bearing water revealed from in situ monitoring of DO, Eh, pH in a closed system[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 2000, 64: 2585~2601.
- [41] Maurice P A, Hochella M F Jr, Parks G A. Evolution of hematite surface microtopography upon dissolution by simple organic acids[J]. *Clays and clay Minerals*, 1995, 43(1): 29~38.
- [42] Eggleston C M, Ehrhardt J J, Stumm W. Surface structure controls on pyrite oxidation kinetics: An XPS-UPS, STM, and modeling study[J]. *Amer. Miner.*, 1996, 81: 1036~1056.
- [43] Eggleston C M, Hochella M F Jr. Scanning tunneling microscopy of sulfide surfaces[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1990, 54: 1511~1517.
- [44] Hochella M F Jr. Atomic structure, microtopography, composition and reactivity of mineral surface[J]. *Review in Mineralogy.*, 1990, 23, 87~132.
- [45] Nesbitt H W, Bancroft G M, Pratt A R, *et al.* Sulfur and iron surface states on fractured pyrite surfaces[J]. *Amer. Miner.*, 1998, 83: 1067~1076.
- [46] Eggleston C M, Hochella M F Jr. Scanning tunneling microscopy of pyrite {100}: Surface structure and step reconstruction[J]. *Amer. Miner.*, 1992, 77: 221~224.
- [47] Koretsky C M, Sverjenski D A, Sahai N. A model of surface site types on oxide and silicate minerals based on crystal chemistry: implications for site types and densities, multi-site adsorption, surface infrared spectroscopy and dissolution kinetics[J]. *Amer. J. Sci.*, 1998, 298: 349~438.
- [48] Schaufuss A G, Nesbitt H W, Kartio I, *et al.* Reactivity of surface chemical states on fractured pyrite[J]. *Surface Science*, 1998, 411: 321~328.
- [49] Elsetinow A R, Guevremont J M, Strongin D R, *et al.* Oxidation of {100} and {111} surfaces of pyrite: Effects of preparation method[J]. *Amer. Miner.*, 2000, 85: 623~626.
- [50] Bronold M, Tomm Y, Jaegermann W. Surface states on cubic d-band semiconductor pyrite (FeS₂) [J]. *Surf. Sci. Letter*, 1994, 314: 931~936.
- [51] 吴宏海, 吴大清. 微量元素与矿物表面反应研究进展[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 1998, 17(3): 191~196.
- [52] Mycroft J R, Bancroft G M, McIntyre N S, *et al.* Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surface by X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1990, 292: 139~152.
- [53] Richardson S, Vaughan D J. Arsenopyrite: aspectroscopic investigation of altered surface[J]. *Mineral. Mag.*, 1989, 53: 223~229.
- [54] England K P R, Charnock J M, Partrick R A D, *et al.* Surface oxidation studies of chalcopyrite and pyrite by glancing-angle X-ray absorption spectroscopy (REFLEXAFS)[J]. *Mineralogical Magazine*, 1999, 63: 559~566.
- [55] Jean G E, Bancroft G M. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration of gold by adsorption / reduction[J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1985, 49: 979~987.
- [56] Hyland M M, Bancroft G M. A XPS study of gold deposition at low temperature on sulphide minerals: Reducing agents [J]. *Geochim. Coschim. Acta*, 1989, 53: 367~372.
- [57] Elberling B, Schippers A, Sand W. Bacterial and chemical oxidation of pyritic mine tailing at low temperatures[J]. *J. of Contaminant Hydrology*. 2000, 41: 225~238.
- [58] 郁云妹, 朱咏焯, 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[J]. *矿物学报*, 2000, 20(4): 390~395.
- [59] 吴大清, 彭金莲, 陈国玺. 硫化物吸附金属离子的实验研究 II. 温度与介质条件的影响[J]. *地球化学*, 1996, 25

- (3): 242~ 250.
- [60] Morin G, Ostergren J D, Juillot F, *et al.* XAFS determination of the chemical form of lead in smelter- contaminated soils and mine tailing: Importance of adsorption processes[J]. *American Mineralogist*, 1999, 84: 420~ 434.
- [61] 鲁安怀. 环境矿物材料在土壤-水体-大气污染治理中的应用[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(4): 292~ 299.
- [62] Holmstrom H, Ljungberg J, Ohlander B. Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste: Evidence from humidity cells tests[J]. *Environmental Geology*, 1999, 37(4): 267~ 280.
- [63] Benvenuti M, Mascaro I, Corsini F. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Boccheggiano (Southern Tuscany, Italy)[J]. *Environmental Geology*, 1997, 30(3/4): 238~ 243.
- [64] 卢晓英, 鲁安怀, 陈洁, 等. 单斜和斜方磁黄铁矿处理含 Cr(IV) 废水过程中 pH 值变化规律. *高校地质学报*, 2000, 6(2): 271~ 277.
- [65] 郭敏, 鲁安怀, 卢晓英. 天然铁的硫化物处理含 Hg(II) 废水的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(4): 309~ 315.
- [66] 贾建业, 潘兆槽, 谢先德, 等. 用硫化物矿物处理电镀厂废水的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(4): 316~ 322.
- [67] 陈洁, 鲁安怀, 姚志健. 天然铁的硫化物处理含 Pb(II) 废水的实验研究[J]. *岩石矿物学杂志*, 1999, 18(4): 323~ 328.
- [68] Langmuir D. *Aqueous environmental geochemistry*[M]. New York: Prentice-Hall, PTR, 1996.

The Surface Reaction of Sulfide Minerals and Its Application to the Study of Mine Environment

LU long, WANG Ru_cheng, XUE Ji_yue, CHEN Jun and LU Jian_jun

(Department of Earth Sciences, State Key Laboratory for Endogenic Deposits Research, Nanjing University, Nanjing, 210093, China)

Abstract: The surface reactions of sulfide minerals include surface oxidation, surface dissolution and surface adsorption. The release, adsorption and desorption of heavy metal elements from tailing are determined by the mechanism of the surface reactions of sulfide minerals. The contamination degree resulting from tailing is related to the surface reaction rate of sulfide minerals. Therefore, the studies of sulfide surface reactions are very important in the environmental evaluation and remediation of mines. This paper elaborates the research status of such sulfide surface reactions as reaction mechanism, surface structures, surface sites, reaction products and reaction rate, and deals with the progress of its application to mine environment. Some problems to be solved in the future study are also pointed out.

Key words: surface reaction; application; sulfide mineral; mine environment