

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

郁云妹 朱咏焯 高振敏

(中国科学院 地球化学研究所, 贵阳 550002)

摘要: 毒砂是一种含有有毒元素的矿物, 在氧化和酸性的介质中很容易被氧化和分解, 对环境造成污染。研究毒砂氧化作用的速率和影响因素, 有利于环境保护。本文介绍了用混合流反应器研究毒砂氧化作用的方法。指出用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作氧化剂氧化毒砂所释放的砷以 $\text{As}(\text{III})$ 为主。

关键词: 毒砂; 有毒元素; 实验方法; $\text{As}(\text{III})$

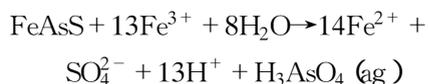
中图分类号: P599.X142

文献标识码: A

文章编号: 1000-4734(2000)04-0390-07

作者简介: 郁云妹, 女, 1940年生, 研究员, 1965年毕业于北京大学地质系地球化学专业, 从事水热实验。

毒砂是最重要的原生砷矿物, 在伟晶岩、高、中、低温热液矿床中均有分布, 近十几年在我国西南滇黔桂金三角地区的卡林型金矿床中也普遍可见。许多金矿床中毒砂还是 Au 的直接载体。毒砂是一种中等稳定的矿物, 只有在强碱性和还原的环境中稳定。硫化矿床氧化带和它的废弃矿坑或选冶的尾砂中, 由于大量黄铁矿的氧化所产生的酸性排水将导致这个地区毒砂不稳定。毒砂不但是工业上生产砷的主要原料来源, 而且又是在开采卡林型金矿中被破坏的矿物。这些人为和自然的因素导致毒砂中的砷进入水环境并危害人类健康。砷对人类健康的影响程度取决于它的存在形式。自然水环境中溶解的砷主要以 $\text{As}(\text{V})$ 砷酸盐和 $\text{As}(\text{III})$ 亚砷酸盐存在, 其中 $\text{As}(\text{III})$ 的毒性是 $\text{As}(\text{V})$ 的 60 倍, 因而研究毒砂氧化时砷的存在形式和 $\text{As}(\text{III})$ 与 $\text{As}(\text{V})$ 相互转化的地球化学过程对环保是十分重要的。许多研究者对水环境中, 特别是矿化区砷的地球化学行为进行了调查, 发现矿化区有高砷异常^[1~3], 而对 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 的分布规律还没有做详细的调查。毒砂的氧化作用动力学实验, 不但可以测定毒砂的氧化速率, 而且可直接获得所释放的砷的存在形式及开展有关地质条件下砷存在形式转换机制的研究。这些资料对制订环保措施是很有用的。然而这方面的研究甚少, 已有的一些研究^[4,5]仅限于测定毒砂的氧化速率和对反应产物的鉴定, 或者仅测定溶液中总砷浓度。毒砂的氧化作用通常都用反应式:



描述。如果从上式理解, 那么毒砂氧化直接释放的是 $\text{As}(\text{V})$ 。而实际上大量调查显示, 一些地区的 $\text{As}(\text{III})$ 浓度相当高。当然 $\text{As}(\text{V})$ 的还原可能产生 $\text{As}(\text{III})$, 但是否也存在着另一种可能, 即毒砂氧化时释放的是 $\text{As}(\text{III})$, 以后在有利的环境中进一步氧化成 $\text{As}(\text{V})$, 如果不存在使 $\text{As}(\text{III})$ 进一步氧化的有利条件, $\text{As}(\text{III})$ 就可能稳定地存在。鉴于上述思考, 本研究用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作氧化剂, 用流动混合流反应器作反应容器, 在酸性条件下进行毒砂的氧化作用动力学实验。试图模拟硫化矿床氧化带及类似地区中毒砂的溶解过程。

1 实验方法

1.1 样品准备

实验所用样品取自某地石英脉型毒砂。电子探针分析其成分为 As (45.40%)、 Fe (34.93%)、 S (19.45%) (点测定平均值)。杂质元素有 Au 、 Ag 、 Bi 、 Sn 、 Ca 、 Cu 、 Mn 等。矿石样品经过人工粉碎后取 60~80 目粒级进行镜下挑选, 然后用以下步骤处理: 乙醇浸泡 10 min → 用超声波清洗 3 次共 1 min, 以便移去粘在矿物颗粒上的细小粉粒 → 蒸馏水冲洗 3 次 → 乙醇冲洗 2 次后自然烘干, 最后贮藏在干燥器内备用。每次实验用样约 0.5g, 在美国 Quantachrome 公司 1998 年生产的 NOVA 1000 型 BET 法比表面及孔径分布分析仪上测定反应前矿物的比

表面积。为了模拟硫化矿床氧化带中毒砂的氧化作用,选用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 + N_2 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 + O_2 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 + 空气作氧化剂。试剂 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 由 FeSO_4 经 H_2O_2 氧化制备。铁的浓度范围在 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol kg}^{-1}$ 之间。初始溶液酸度控制在 $\text{pH}=1.8$ (加入一定量的硫酸控制)。在溶液中加入气体是为了了解氧气对毒砂氧化的影响,同时也起到了搅拌反应溶液的作用。所有溶液都用去离子水制备。

1.2 实验设备

通常研究地球化学中的水-岩反应动力学的装置有三种基本类型,即间歇反应器、活塞流反应器和混合流反应器。相比之下,混合流反应器是测定反应速率最佳装置。因为在这种反应器内的反应溶液一旦达到稳态后溶液组成是均一的,此时流出液中某成分的浓度可直接用来计算反应速率,因而大大简化了实验过程和数据处理。本研究使用的混合流反应器是自行设计的,它是一个带侧臂的气升式连续搅拌反应器,如图1所示。反应器用 GG-17 硬质玻璃制作,主管内径 5cm,长径比为 8,侧臂内径 2cm,反应器有效容积 800ml。当向反应器内通入气体对溶液进行搅拌时,由于气泡的提升作用,部分液体从主管经侧臂形成环流把矿物颗粒托起呈沸腾状,使矿物颗粒能够和溶液保持良好接触,同时减轻了矿物颗粒间因碰撞磨擦而产生的破碎。连续搅拌反应器为达到进入的初始液和流出的反应液速度相同,可使用一台双道蠕动泵或两台单道蠕动泵。由于很难找到一对相互匹配的泵管,因此使用了一台蠕动泵抽吸反应后溶液,用一个恒液位瓶供给初始液。只要将恒液位瓶的高度调节适当,其供液速度会按反应器内液面高度自动调整,因而在系统启动几分钟后进出液速度即可保持一致。为了鉴定该反应器是否符合混合流反应器特点,用 0.5 mol kg^{-1} 的碳酸氢钠 (NaHCO_3) 作示踪剂,以 10 g min^{-1} 的流量输入,测流出液浓度-时间曲线,其结果如图2所示。用此反应器完成的毒砂氧化作用实验也显示同样的曲线形状(图3),均与标准混合流反应器的类似。反应器内温度由恒温水浴提供,用 ZMXT-2000 型数显温控仪控制水浴温度,反应期间温度误差保持在 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。实验在常压下进行。溶液流速可在 $1 \sim 20 \text{ ml min}^{-1}$ 内调节。供气流量在 0.5 L min^{-1} 时实验矿物颗粒可悬浮在溶液中。用 Eh 电极观察反应进行时溶液氧化还原电位的变化。

1.3 实验过程

首先将某种浓度和酸度的溶液注入到反应容器

800 ml 刻度处,然后把它置于恒温水浴中并升温到预定的温度,最后通入所需气体,在 Eh 值稳定后加入一定量的样品,并开始记录时间和 Eh 值。当实验进行到 Eh 值重新稳定后取溶液 50 ml 待分析,同时停止反应,取出固相并用蒸馏水冲洗到 pH 中性,自然烘干后贮存在干燥器内。

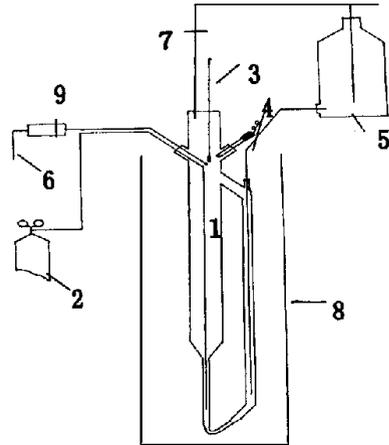


图1 混合流反应器装置简图

Fig. 1. Mixed flow reactor apparatus scheme.

1. 反应器 2. 气瓶 3. 温度计 4. Eh 电极 5. 输入液
6. 排出液 7. 出气孔 8. 恒温水浴 9. 蠕动泵

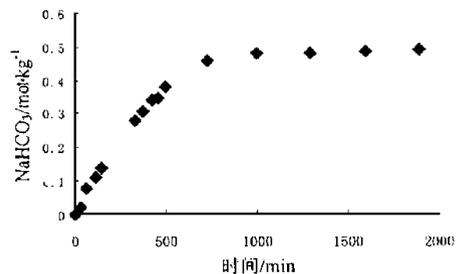


图2 混合流反应器的浓度-时间曲线

Fig. 2. The NaHCO_3 concentration-time curve for the mixed flow reactor.

1.4 分析方法

溶液部分主要分析 Fe 和 As 及它们的价态。用 1,10-邻菲罗啉分光光度法测定 Fe^{2+} 和总铁 (TFe)^[6]。用改进后的砷锑钼蓝分光光度法测定反应溶液中总砷 (TAs) 浓度及价态。其方法简述如下:配制含 2% 钼酸铵、0.05% 酒石酸和 18.1% 硫酸的混合溶液,测试前用 100 ml 该溶液和 5g 抗坏血酸配成显色剂,取待测溶液两份各 2~5 ml 于 25 ml 容量瓶中加水到约 20 ml,其中一份加显色剂 2.5

ml,加水到刻度,置于室温下 1h 后用 1cm 液池在分光光度计 850nm 波长处测定其吸光值,求得 $A_s(V)$ 的浓度。另一份首先用高锰酸钾溶液氧化,数分钟后加硫酸亚铁铵溶液除去过量的氧化剂,然后再按测 $A_s(V)$ 的操作进行,求得溶液中总砷浓度。该法测定灵敏度为 $0.05\mu\text{g/g} \pm$ 。反应后固相作 SEM 和 XPS 测试,了解反应前后毒砂形貌和表面成分的变化。

1.5 数据处理

由于实验是在混合流反应器内进行,毒砂氧化作用的速率可直接用式:

$$r = (C_x - C_0)V/A$$

计算。其中 r 为反应速率 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$), C_x 为流出液稳态浓度, C_0 为输入液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$), V 为质量流速 ($\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$), A 为反应样品的表面积 ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)。毒砂氧化时释放的主要元素有 Fe(II)、As 和 S。鉴于反应用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 作氧化剂,毒砂氧化时释放的 Fe(II) 和 S 与初始液中 Fe(III) 氧化毒砂时被还原的 Fe(II) 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 中的 S 很难被确切地区分,而溶液中的砷主要来自于毒砂氧化时释放的砷,试剂中可能带有的砷可作为 C_0 值扣除。从溶液中砷的浓度随时间变化的曲线形状与混合流反应器的曲线形状相似判断,溶液中砷的浓度是均匀的,可以用溶液中砷的稳态浓度来计算毒砂的氧化速率。另外从所示的图中可发现,当氧化反应达到稳态浓度 (θ 为平均停留时间)后,总砷浓度随时间增长而稍有波动(原因不详),故本研究中的流出液稳态浓度均取 2~30 时间范围内浓度的平均值。样品的比表面积:如果按照毒砂的粒度 60~80 目 ($0.17 \sim 0.25 \text{ mm}$) 计算^[7],其比表面积为 $0.0104 \sim 0.0147 \text{ m}^2/\text{g}$,而由中国科学院广州地球化学研究

所用美国 Quantachrome 公司 1998 年生产的 NOVA 1000 型 BET 法比表面及孔径分布分析仪测定的比表面积为 $0.032 \text{ m}^2/\text{g}$ 。毒砂表面的 SEM 形态分析显示了较多的裂痕和解理,推测这是造成两者差别的原因。本文中砷氧化速率计算中的 A 采用 BET 法定值。

2 实验结果和讨论

从毒砂在 35、25、15℃, $\text{pH}=1.8$, 氧化剂浓度在 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol/kg Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 条件下氧化而释放的砷的结果,可以归纳出如下特点。

2.1 氧化剂浓度对释放的总砷量的影响

毒砂与不同浓度氧化剂作用时,如果流出液的流速相同,流出液中砷的稳态浓度可直接反映氧化剂浓度对释放的总砷量的关系。然而毒砂在与高浓度氧化剂作用时释放的砷总量较高,有可能使溶解砷产生沉淀而使流出液的砷浓度不稳定。为此,在实验中采用提高或降低流出液流速的方法,一方面使反应溶液中的砷呈溶解状态,同时也使砷的分析保持在分析方法的最佳浓度范围内。但是在讨论氧化剂浓度对释放的总砷量的关系时,必须考虑流速对总砷量的影响,本文采用单位时间内流出液中砷的稳态浓度作为总砷量(流出液稳态浓度测定值 \times 流速)。图 3 中纵坐标 $TAs(\mu\text{g/g})$ 表示了单位时间内流出液中砷的稳态浓度总量。从这些图中可得出从毒砂中释放的总砷浓度随氧化剂浓度升高而增加的结论。如果根据硫化矿床氧化带中 Fe^{3+} 浓度可达 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ mol/kg}$ 和本实验中获得毒砂氧化速率,计算 35、25、15℃ 时 24h 内释放的总砷(表 1),推测进入环境中砷的量是相当高的。

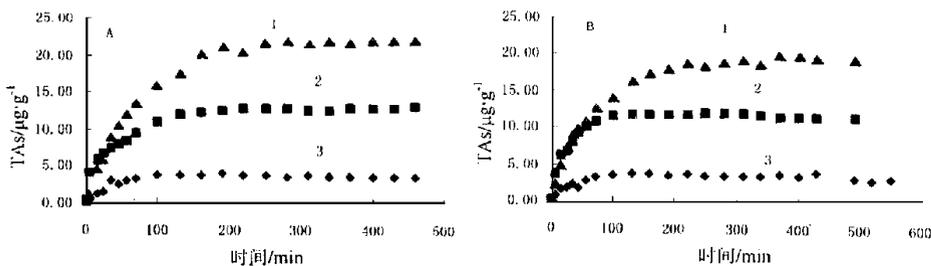


图 3 毒砂氧化时释放的总砷与氧化剂浓度的关系

Fig. 3. The relationship between total arsenic released from oxidized arsenopyrite and oxidant concentration.

A 35℃, $\text{pH}=1.8$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 + N_2 , 1. $1.04 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 2. $0.98 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ 3. $1.00 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$

B 35℃, $\text{pH}=1.8$, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 + O_2 , 1. $0.88 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 2. $0.94 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ 3. $0.99 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$

表 1 24h 内从毒砂中释放的砷总量

Table 1. The total amount of arsenic released from arsenopyrite within 24 hours

T / °C	Fe / (mol·kg ⁻¹)	r / (mol·s ⁻¹ ·m ⁻²)	总量 / (μg·d ⁻¹ ·m ⁻²)
35	1.03 × 10 ⁻²	26.165 0 × 10 ⁻⁸	1 695 492
	3.86 × 10 ⁻³	17.263 3 × 10 ⁻⁸	1 118 661.84
	9.2 × 10 ⁻⁴	8.019 0 × 10 ⁻⁸	519 631.2
	1.00 × 10 ⁻⁴	4.694 5 × 10 ⁻⁸	304 203.6
25	9.21 × 10 ⁻³	19.442 × 10 ⁻⁸	1 259 841.6
	5.12 × 10 ⁻³	13.643 × 10 ⁻⁸	884 066.4
	7.29 × 10 ⁻⁴	5.943 2 × 10 ⁻⁸	385 119.36
	9.5 × 10 ⁻⁵	3.843 5 × 10 ⁻⁸	249 058.8
15	9.55 × 10 ⁻³	11.406 4 × 10 ⁻⁸	739 134.72
	4.29 × 10 ⁻³	9.066 × 10 ⁻⁸	587 476.8
	7.96 × 10 ⁻⁴	6.537 2 × 10 ⁻⁸	423 610.56
	9.02 × 10 ⁻⁵	2.034 3 × 10 ⁻⁸	131 822.64

Xiao 等^[2]对贵州西南的灰家堡背斜 Au-As-Hg-Tl 成矿带地区有毒金属的水文地球化学进行的调查表明,在离矿区 3km 范围内砷浓度较高,烂木场地区矿山水中的砷竟高达 14 903.71 μg/L。因此无论从实验结果计算还是从野外调查资料分析,都表明从含砷矿物中释放的砷在一定范围的水体中保持高的浓度,如此高浓度的砷已远远超过了国家规定的饮水中砷标准 (50 μg/L)。

2.2 气体的氧化作用

本项研究用 Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + N₂、Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + O₂ 和 Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + 空气三种类型的氧化剂与毒砂反应,目的是了解氧气对毒砂的氧化是否有效。图 4 显示了 10⁻³ mol/kg Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + O₂ 和 10⁻³ mol/kg Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + N₂ 在 35°C 时与毒砂反应释放的砷, N₂ 的纯度为 99.99%, O₂ 为纯氧。为了清楚起见,图中没有加入 Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + 空气的实验结果。从该图中可知,当用氧气作搅拌动力时,从毒砂中释放的砷的稳态浓度比用氮气的高(图中浓度指相对浓度)。Nesbitt 等^[8]在

用 xps 方法研究毒砂表面的氧化作用时指出,毒砂表面在与空气接触的蒸馏水中反应 8h 后遭受了广泛的氧化作用, Fe(III) 的含氧氢氧化物是 Fe 的主要种类。As(V) 和 As(III) 的数量与 As⁻ 相接近。可测得一定浓度的 SO₄²⁻。这些结果说明溶解氧能独立地氧化毒砂,但在与其他氧化剂共同使用时的氧化过程还需要更进一步的研究。

2.3 毒砂氧化时释放的砷的价态

毒砂在 Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + N₂ 氧化剂作用下释放的溶解砷以 As(V) 和 As(III) 为主,如图 5。

表 2 列出了不同浓度、温度溶液的 As(III) / TAs 值。可以发现:① 相同浓度下, As(III) / TAs 的比值有随温度升高而增加的趋势,暗示季节变化将影响水体中总砷和 As(III) 的浓度,即水体中 TAs 和 As(III) 的浓度夏季高于冬季,这一现象与野外实际观察相符^[9]。② 在温度一定时, As(III) / TAs 值有随氧化剂浓度升高而降低,在较低温度时更明显。③ 温度对毒砂氧化时的 As(III) / TAs 值的影响比氧化剂浓度的影响明显。

另外,如果在 Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + N₂ 的溶液中加入一定量的 NaCl 与毒砂反应, As(III) / TAs 的比值将降低。这一现象在另一实验中也发现:以 10⁻² mol/kg Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + N₂ 为初始溶液的反应溶液与毒砂分离后分成两份,其中一份中加入不同浓度的 NaCl,另一份中不加 NaCl,分别放在室温和空气中氧化,发现加 NaCl 的那份溶液中 As(III) / TAs 值降低,且随 NaCl 浓度升高, As(III) / TAs 值降得越快。以上结果说明,毒砂在纯的 Fe₂(SO₄)₃ 介质中氧化, As(III) 的稳定性相当大,而如果反应溶液中有一定的 Cl⁻ 参与,将有利于 As(III) 向 As(V) 的氧化,其原因可能是由于 Cl⁻ 与 Fe(III) 结合成 FeCl₂⁺, FeCl₂⁺ 的氧化能力大于 Fe₂(SO₄)₃ 所致^[10]。

表 2 砷的存在形式与氧化剂浓度和温度之间的关系

Table 2. The relationship between arsenic species and temperature and oxidant concentration

T / °C	浓度 / (mol / kg)	As(III) / TAs / %	T / °C	浓度 / (mol / kg)	As(III) / TAs / %	T / °C	浓度 / (mol / kg)	As(III) / TAs / %
35	1.03 × 10 ⁻²	74.35	25	9.21 × 10 ⁻³	53.25	15	9.55 × 10 ⁻³	24.94
35	3.86 × 10 ⁻³	76.82	25	5.12 × 10 ⁻³	51.76	15	4.29 × 10 ⁻³	52.92
35	9.2 × 10 ⁻⁴	89.00	25	7.29 × 10 ⁻⁴	79.45	15	7.96 × 10 ⁻⁴	63.23
35	1 × 10 ⁻⁴	81.85	25	9.5 × 10 ⁻⁵	68.42	15	9.02 × 10 ⁻⁵	63.85

2.4 氧化后毒砂的 xps 分析

等^[8]对毒砂在空气和空气饱和的水蒸汽中氧化后表面的 xps 和 Auger 分析表明,没有被氧化的毒砂, As、Fe 和 S 的价态分别以 As⁻、Fe²⁺ 和 S²⁻ 为主。

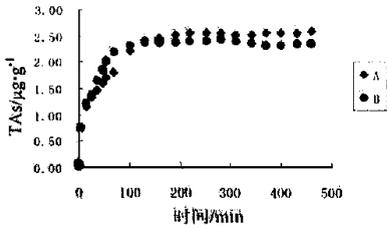


图 4 毒砂的氧化作用与氧化剂种类的关系

Fig. 4. The relationship between arsenopyrite oxidation and oxidant species.
35°C, pH=1.8, Fe₂(SO₄)₃ 溶液

A. 9.4×10^{-4} mol kg (O₂) B. 9.2×10^{-4} mol kg (N₂)

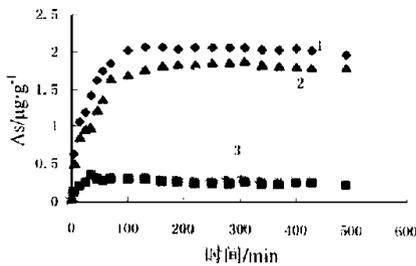


图 5 毒砂氧化溶液中砷种类分配

Fig. 5. The distribution of arsenic species in the oxidation solution of arsenopyrite.

35°C, pH=1.8, 0.98×10^{-3} mol kg Fe₂(SO₄)₃ 溶液 + N₂
1. 总砷 2. As(III) 3. As(V)

在空气或空气 + 蒸馏水中氧化 8h 后,毒砂表面 As(V) 和 As(III) 浓度与 As⁻ 一样多,Fe(III) 的氧化物是 Fe 的主要种类,在多种 S 的种类中可测得 SO₄²⁻ 的存在。本研究用 Fe₂(SO₄)₃ 溶液作氧化剂,其氧化强度远远大于蒸馏水中的氧,这可从反应后毒砂表面 Fe、As 和 S 的 xps 分析中加以说明。表 3 显示了反应前后毒砂表面 xps 分析的数据。反应后毒砂指的是毒砂在与 10^{-4} mol kg Fe₂(SO₄)₃ 溶液反应 6h 后的结果,可大致归纳如下:① 虽然氧化剂浓度为 10^{-4} mol kg (硫化矿床氧化带中 Fe³⁺ 浓度为 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ mol kg),但毒砂的氧化作用已达到 > 108nm 深度。② 毒砂中的 As 最易被氧化,在 108nm 时,从 As⁻ 氧化到 As⁰ + As⁺ + As³⁺,而 Fe 和 S 的氧化不及 As。Fe 以 Fe²⁺ 为主,S 从 S²⁻ 氧化到 S⁻。③ 在 48nm 处,Fe²⁺ 和 S⁻ 的出现有可能结合成 FeS₂。④ 本研究中用的毒砂在与 Fe₂(SO₄)₃ 反应前,最外表面层 (0.0nm) 上已出现 As⁵⁺ 和 As⁰,而在反应后的最外表面层 (0.0nm) 上,砷以 As³⁺ 存在,由此推测,毒砂在与 Fe₂(SO₄)₃ 溶液反应时,As⁵⁺ 离子首先进入溶液,而在反应过程中砷仅被氧化到 As³⁺ 就进入到溶液,在溶液中 As³⁺ 向 As⁵⁺ 的氧化进行得较慢,其结果是溶液中砷以 As³⁺ 为主。

2.5 对环境的影响

从上述研究可以发现,不论是从反应后毒砂表面的 xps 分析结果,还是从溶液中 As(III) TAs 的比

表 3 反应前后毒砂表面的 xps 分析

Table 3. The xps analyses of arsenopyrite surface after and before reaction

样品	刻蚀深度 /nm	元素	原子比 (S=1)	价态	样品	刻蚀深度 /nm	元素	原子比 (S=1)	价态
反 应 前	0.0	C			反 应 后	0.0	C		
		O	15.6	-2			O	6.9	-2
		S	1	+6.0			S	1	-1,+6
		Fe	1.43	+3			Fe	0.78	+3
毒 砂	48.0	As	1.87	+5.10	毒 砂	48.0	As	0.98	+3
		C					C		
		O	4.02	-2			O	3.0	-2
		S	1	-1			S	1	-1
毒 砂	108.0	Fe	2.97	+2	毒 砂	108.0	Fe	1.82	+2,+3
		As	1.3	0,+3			As	1.11	0,+3
		C					C		
		O	2.89	-2			O	2.68	-2
毒 砂	108.0	S	1	0	毒 砂	108.0	S	1	-2,-1
		Fe	2.88	+3			Fe	1.57	+2
		As	1.46	+3			As	0.75	+3

值及 As(III) 的稳定性分析,酸性条件下用 Fe₂(SO₄)₃ 作氧化剂氧化毒砂时,释放的溶解砷中,As(III) 和 As(V) 并存,且 As(III) 浓度大于 As(V),As(III) 能在较长时间内稳定。这是非常重要的现

象。虽然大量地质调查显示水环境中的砷以 As(V) 为主,但并不意味没有 As(III) 存在。导致 As(III) 向 As(V) 转换的因素很多,如藻类、细菌氧化、H₂O₂ 等 [9,11] 的氧化作用和 Fe、Mn 氢氧化物的吸

附作用都可能将 As (III) 氧化成 As (V) 或固定在固相中, 所以水环境中的砷以 As (V) 为主也在预料之中。然而对于硫化矿床氧化带或某些废矿坑、尾砂坝等地区, 由于大量黄铁矿存在, 黄铁矿氧化产生的酸性排水可形成与本研究的介质环境类似, 即矿坑水的 $\text{pH} \approx 2$, 含有以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 成分为主的淋滤溶液, 这样的环境必将加速与黄铁矿伴生的其他硫化矿物, 尤其是毒砂的氧化分解, 这些地区地表水中很可能存在 As (III)。如果这些地区缺少能氧化 As (III) 的氧化剂, 或者水系不发育等, 就可能因 As (III) 产生的速率大于 As (III) 氧化到 As (V) 的速率, 或者无法通过稀释降低 As (III) 浓度, 将导致这些地区的 As (III) 越来越富集, 最终威胁人类健康。

3 结 论

(1) 用本文设计的混合流反应器作毒砂氧化作

用动力学的研究是可行的。

(2) 在酸性 ($\text{pH} = 1.8$), $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol/kg}$ $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中, 毒砂的氧化作用很容易发生, 从毒砂中释放的总砷浓度随氧化剂浓度升高而增加。在硫化矿床氧化带的一定范围内砷的浓度超过了国家规定的标准。

(3) 毒砂氧化时释放的砷以 As (V) 和 As (III) 的含水氧化物种类存在, As (V) 主要来自早已氧化的未反应毒砂的最外层, As (III) 是在反应期间产生。在溶液中 As^{3+} 向 As^{5+} 的氧化进行得较慢, 所以溶液中以 As (III) 为主。As (III) 的稳定性随温度升高或氧化剂浓度降低而增加。溶液中 Cl^- 的存在有利于 As (III) 向 As (V) 转换。

(4) 砷从毒砂中释放的速率大于铁。

参 考 文 献

- [1] Percival J B, Dumaresq C G, Kwong Y T J, Hendry K B and Michel F A. Arsenic in surface waters Colbat, Ontario [J]. *Geological Survey Paper, Canada*, 1996, 1996c: 137~146.
- [2] Xiao T, Boyle D, Guha J, Hong Y and Zheng B. Hydrogeochemistry of toxic metals in a Au-As-Hg-Tl mineralized area in southwest Guizhou Province, China [J]. *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44 (supplement 2): 172~171.
- [3] Bottomley D J. Origins of some arseniferous groundwater in Nova Scotia and New Brunswick [J]. *Canada Journal of Hydrology*, 1984, 69: 223~257.
- [4] Ehrlich H L. Bacterial oxidation of arsenopyrite and enargite [J]. *Economic Geology*, 1964, 59: 1306~1312.
- [5] Rimstidt J D, Chermak J A and Gagen P M. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite and arsenopyrite with Fe (III) in acidic solutions [J]. *Environmental Geochemistry of Sulfide Oxidation. American Chemical Society*, 1994. 3~13.
- [6] Marczenko Z. *Spectrophotometric Determination of Elements* [Z]. Translation Editor (English), Cameron and Ramsay, 1976.
- [7] Parks G A. Mineral-water interface geochemistry [J]. *Reviews in Mineralogy*, 1990, 23: 133~175.
- [8] Nesbitt H W, Muir I J and Pratt A R. Oxidation of arsenopyrite by air and air-saturated distilled water and implications for mechanism of oxidation [J]. *GCA*, 1995, 59 (9): 1773~1786.
- [9] Cullen W R and Reimer K J. Arsenic speciation in the environment [J]. *Chem. Rev.*, 1989, 89: 713~764.
- [10] Hirato T, Kinoshita M, Awakura Y and Majima H. The leaching of chalcopyrite with ferric chloride [J]. *Metallurgical Transactions*, 1986, 17B: 19.
- [11] Pettine M, Campanella L and Millero F J. Arsenic oxidation by H_2O_2 in aqueous solutions [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1999, 63 (18): 2727~2735.

A KINETIC STUDY OF OXIDATION OF ARSENOPYRITE IN ACIDIC SOLUTIONS

—— 1. EXPERIMENTAL METHOD AND SOME RESULTS

Yu Yunmei Zhu Yongxuan Gao Zhenmin

(Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002)

Abstract : Arsenopyrite is one of the minerals containing toxic elements , which is easily oxidized and decomposed in oxidative and acidic conditions. It is closely related with environmental contamination. Research on the oxidation rate and factors controlling the oxidation of arsenopyrite is helpful for environmental protection. This paper introduces a method of studying the oxidation of arsenopyrite with a mixed flow reactor , and points out that As (III) is a major species of arsenic released from oxidation of arsenopyrite with $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ as oxidant.

Key words : arsenopyrite ; toxic ; experimental method ; As (III)