

毒砂的氧化作用及其环境效应

郁云妹, 朱咏煊, 高振敏

(中国科学院 地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002)

关键词: 毒砂氧化; As(III) 和 As(V); 氧化剂;

中图分类号: P578.2⁺92; X13

文献标识码: A

文章编号: 1007-2802(2000)04-0423-03

滇黔桂金三角地区发现的卡林型金矿床中毒砂与黄铁矿密切伴生, 许多金矿床中的毒砂是金的直接载体。各地对卡林型金矿的开采使大量埋藏于在地下深处的硫化物矿石暴露于地表, 有些被用来冶炼提金, 有些则成废矿石, 造成了大量的废矿坑和尾砂坝。硫化物在地表环境下的稳定程度与它们自身的性质有关。毒砂是一种中等稳定的矿物, 只有在强碱性和还原环境中才稳定。研究指出, 在酸性和氧化环境下, 毒砂的氧化速度是黄铁矿的 100 倍^[1]。毒砂一旦被氧化, 就会释放 Fe、As、S 等元素。其中需特别注意的是 As 和它的价态。砷在水溶液中以 As(III) 和 As(V) 为主。砷是一种有毒元素, 其毒性与价态有关。亚砷酸的毒性是砷酸的 60 倍^[2]。世界卫生组织规定饮水中砷的最高含量为 50 $\mu\text{g}/\text{L}$ 。因此, 对毒砂氧化作用的控制因素和由此释放的砷存在形式的研究, 是开采与毒砂有关矿床时不可忽视的问题。

表生水环境的富氧必然引起毒砂分解。毒砂被破坏的速率与表生水体的成分和酸碱度密切相关。在硫化矿床氧化带由于硫化物特别是 FeS_2 的普遍存在和氧化, 产生了以 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 CuSO_4 等为主要成分的淋滤液, 这类水酸度大 ($\text{pH} \approx 2$), Fe^{3+} 浓度可达 $10^{-3} \sim 10^{-5} \text{ mol}/\text{kg}$, 具有很强的氧化能力。所以硫化矿床氧化带往往是一个酸性和氧化的环境, 能使毒砂迅速分解。

本研究试图模拟硫化矿床氧化带中毒砂的氧

化溶解过程和溶解砷的浓度及存在形式。实验用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 FeCl_3 的水溶液作氧化剂观察毒砂的氧化分解和溶解特点。

1 实验方法

实验方法已在文献[3]中作了详细叙述。毒砂样品的电子探针平均值为 As 45.40%、Fe 34.93%、S 19.45%, 杂质元素有 Ca、Mn、Co、Au、Ag、Bi、Sn 等。样品手挑选后在超声波浴中用乙醇清洗数次, 自然晾干, 置于干燥器中备用。用分析纯 FeCl_3 、由 $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ 制备的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 和去离子水配成铁浓度 $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol}/\text{kg}$ 的溶液。控制溶液酸度为 $\text{pH} = 1.8$ 。用带侧臂的气升式连续搅拌反应装置进行毒砂的氧化作用动力学实验。用氮气(N_2)作为搅拌动力, 用 Eh 电极观察反应时溶液氧化还原电位变化。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 $1 \sim 20 \text{ mL}/\text{min}$ 内调节。供气流量在 $0.5 \text{ dm}^3/\text{min}$ 时可使样品颗粒悬浮在溶液中。用 1, 10 邻菲罗啉分光光度法测定流出液的 Fe^{2+} 和总铁(TFe), 用改进后的砷铈钼蓝分光光度法测定流出液的总砷(TAs)浓度及价态。用 XPS 及 SEM 方法分析矿物表面形态和成分、价态等特征。用 Quantachrome 公司 NOVA 1000 型 BET 法比表面及孔径分布分析仪测定样品的比表面积。

收稿日期: 2000-06-30 收到, 08-30 改回

国家自然科学基金项目(49773202)

第一作者简介: 郁云妹(1940—), 女, 研究员, 从事成矿实验研究。

2 实验结果和讨论

我们测定了流出液达稳态浓度后 $2 \sim 3\theta$ (θ 为平均停留时) 时间间隔内砷的浓度及其价态。将分析

数据作浓度—时间曲线(图 1, A)。曲线与混合流反应器的标准曲线形状类似, 本研究通过取 $2 \sim 3\theta$ 时间间隔内砷浓度的平均值计算毒砂的氧化速率。

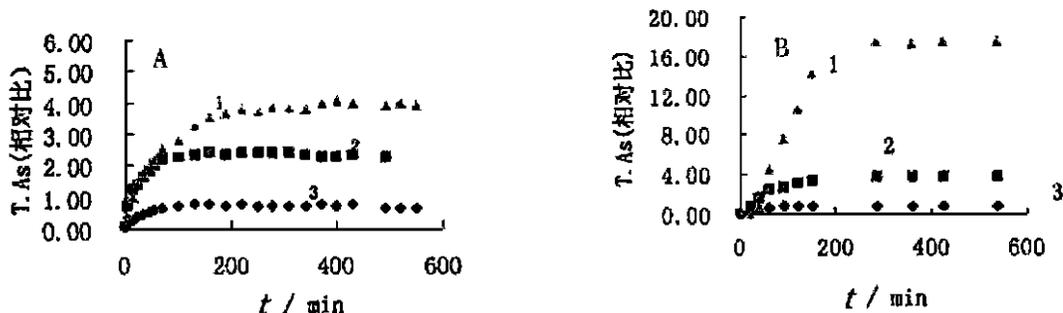


图 1 毒砂氧化作用与氧化剂浓度的关系

A: 35 °C, pH=1.8, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液 + N_2 1. $1 \times 10^{-2} \text{ mol/kg}$ 2. $0.92 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ 3. $1 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$;

B: 35 °C, pH=1.8, FeCl_3 溶液

1. $9.45 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ 2. $0.99 \times 10^{-3} \text{ mol/kg}$ 3. $1.02 \times 10^{-4} \text{ mol/kg}$

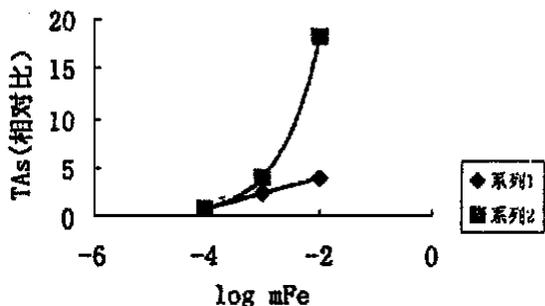


图 2 氧化剂类对毒砂氧化速率的影响

在本实验条件下, 毒砂的氧化作用有以下特点:

(1) 毒砂氧化速率与氧化剂浓度有关(图 1, B)。

其中 A 显示了 35 °C pH=1.8, 毒砂与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液反应的结果, B 示与 FeCl_3 溶液反应的结果。纵坐标为总砷浓度相对比。不难看出, 不论是在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 介质还是 FeCl_3 溶液中, 从毒砂中释放的总砷浓度都随氧化剂浓度的升高而增加。

(2) 毒砂氧化速率与氧化剂种类有关。图 2 显示了在浓度相近的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 介质系列 1 和 FeCl_3 介质系列 2 中毒砂释放砷的速率。显然, 毒砂在 FeCl_3 介质中砷的释放速率比在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 介质中的高得多。

(3) 从毒砂中释放的砷的价态也与氧化剂种类有关(图 3)。由图可见, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 介质中氧化时释放的砷有 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 两种形式, 但以 $\text{As}(\text{III})$ 为主, 可达总溶解砷的 89%。相反, 用 FeCl_3 溶液氧化毒砂时, 虽然释放的砷也有 $\text{As}(\text{III})$ 和 $\text{As}(\text{V})$ 两种形式, 但以 $\text{As}(\text{V})$ 为主。为了了解其原因, 我们做了一个简单的实验, 即在 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 介质中加入不同浓度的 NaCl 。结果发现, 加入 NaCl 后的溶液 $\text{As}(\text{III})/\text{TAs}$ 值很快降低, 且增加 NaCl 浓度, $\text{As}(\text{III})/\text{TAs}$ 值降得更快, 而在未加入 NaCl 的相同溶液中, 即使放置一个月, $\text{As}(\text{III})/\text{TAs}$ 比值仍无明显变化。XPS 的结果发现, 在与 FeCl_3 溶液反应后的毒砂表面最外层砷以 $\text{As}(\text{III})$ 和 As^{3-} 存在, 而与 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液反应后的毒砂表面最外层砷以 $\text{As}(\text{III})$ 存在, 这两种情况有一个共同点, 即毒砂在氧化后首先进入溶液的应该是 $\text{As}(\text{III})$ 。若与简单实验的结果一起考虑, 我们认为毒砂在上述两种氧化剂浓度的作用下释放的砷都以 $\text{As}(\text{III})$ 为主, 而造成两种溶液中截然不同结果的可能原因是 $\text{As}(\text{III})$ 稳定性: $\text{As}(\text{III})$ 在纯 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 介质中的稳定性大于在 FeCl_3 溶液中的稳定性。既然毒砂在比溶解氧还强的氧化剂[$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$

与 $FeCl_3$ 反应时释放的最初砷都是 $As(III)$ 。可以说, 毒砂在地表的氧化(不论是硫化矿床氧化带还是其他环境)首先释放的砷总是 $As(III)$ 。但是我们的研究也发现毒砂的氧化作用最容易在接近 pH 为 2 的溶液中进行, 所以由毒砂氧化而产生 $As(III)$ 的现象主要局限于硫化矿床氧化带。

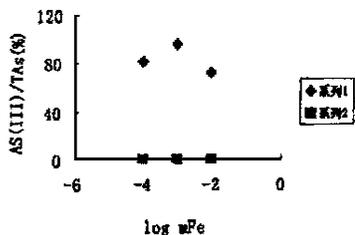


图3 砷的价态与氧化剂种类的关系

3 结 论

(1) 毒砂的氧化作用强度随氧化剂浓度升高而

增加; 含 $FeCl_3$ 的溶液有利于毒砂氧化。

(2) 硫化矿床氧化带是毒砂氧化的有利环境。毒砂氧化释放 $As(III)$ 和 $As(V)$, 以 $As(III)$ 为主。

(3) $Fe_2(SO_4)_3$ 介质有利于 $As(III)$ 稳定, Cl^- 的加入有利于 $As(III)$ 向 $As(V)$ 转换。

参考文献:

- [1] Rimstidt J D, Chernak J A, Gagen P M. Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with $Fe(III)$ in acidic solutions. Environmental geochemistry of sulfide oxidation [J]. American chemical society, 1994, 3—13.
- [2] Xiao T, Boyle D, Guha J, *et al*. Hydrogeochemistry of toxic metals in a Au-As-Hg-Tl mineralized area in southwest Guizhou Province [J]. China Chinese Bulletin, 1999, 44(supplement2): 172—171.
- [3] 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, 4.