

常见硫化物的氧化作用及其环境效应*

李红阳^{1,2}, 牛树银²

(1. 中国科学院地球化学研究所矿床地球化学开放室, 贵州 贵阳 550002)

(2. 石家庄经济学院资源与环境工程系, 河北 石家庄 050031)

摘要: 自然或人为采矿活动暴露的硫化物矿物的氧化作用, 常产生一定范围的次生地球化学异常和严重的环境污染。在黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等硫化物矿物氧化过程中, S、Pb、Cd、As 等有害元素将被有效释放而进入水体, 并通过大气—水—土壤—植物—动物等途径危害人类。

关键词: 硫化物矿物; 氧化作用; 环境效应; 铅锌矿床

中图分类号: X131 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007-1903 (2001) 02-0006-06

1 引言

硫化物矿物表生氧化作用, 主要是硫化物“导体”与其水介质之间的“电化学反应”或“电解腐蚀作用”。因此, 大多数金属硫化物矿物在近地表氧化带中不稳定, 在溶有氧、二氧化碳、硫酸、硫酸铁和硫酸铜的地下水的作与影响下, 硫化物转变为硫酸盐。其中易溶的硫酸盐进入水体而流失, 难溶的硫酸盐则保留在原地。硫酸盐又可进一步氧化或与其它无机酸反应生成氧化物、氢氧化物、碳酸盐及少量的砷酸盐等。虽然, 硫化物矿物的氧化作用可使许多矿床近地表部分产生次生富集而大大提高其工业价值, 但是, 自然或人为采矿活动暴露的硫化物矿物的氧化作用, 常常形成一定范围的表生地球化学异常, 产生严重的环境污染问题^[1~3]。例如, 在黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、毒砂等硫化物矿物氧化过程中, S、Cd、Pb、As 等有害元素将被有效活化释放而进入水体, 并通过水—土壤—植物—动物等途径而危害人类。

2 黄铁矿的氧化作用及其环境效应

黄铁矿(FeS_2)为硫化物矿床最常见的金属矿物或工业矿物之一, 在张家口—京西地区金、银、铅锌多金属硫化物矿床中也极为普遍。黄铁矿又是分布最广的含硫矿物, 其中硫为有害元素^[2~3]。在铅锌多金属硫化物矿石中, 黄铁矿属于相对较难氧化分解的硫化物矿物^[1,6]。但是, 黄铁矿的氧化不仅对水质、土质和人类健康具有重要影响, 而且, 对方铅矿、毒砂的氧化和闪锌矿中有毒元素镉的活化起着重要制约作用。

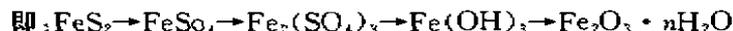
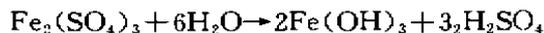
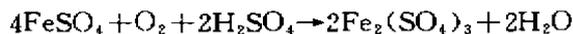
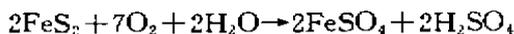
黄铁矿的氧化作用主要表现为 S_2^{2-} 氧化为 SO_4^{2-} , 产生硫酸亚铁(FeSO_4)和硫酸^[6]。其

收稿日期: 2001-04-03

注: 本文为中国科学院王宽城博士后教育基金和国土资源部自由探索项目(编号: B11-4)联合资助。

中硫酸亚铁将进一步氧化为高价铁的硫酸盐 $[\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ 。在中性或弱酸性溶液中，高价铁的硫酸盐将发生水解作用最终转变为氢氧化铁 $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ 。氢氧化铁凝聚为分布最广泛的水赤铁矿、针铁矿、褐铁矿等各种表生铁矿物。在干旱地区，硫酸浓度相对增大，往往产生黄钾铁矾、叶绿矾、针绿矾、水绿矾、纤纳铁矾等多种硫酸盐类矿物。

黄铁矿的氧化作用反应式可概括为：



矿山排水中的酸主要由黄铁矿等硫化物的氧化作用所致，是造成环境（水、大气、土壤）酸污染的重要因素之一^[2-3]。在张家口—京西地区铅锌多金属硫化物矿床分布区，已知蔡家营3号矿带有用组份硫平均为5.56%，最高达25.21%。而且，蔡家营、小营盘、东坪、火石沟、彭家沟等矿区的水质和土质酸化明显，赤城—宣化（—怀来）—化稍营（—西合营）—阳原（—蔚县）一带的大量温泉也主要为矿化度较高的 SO_4 型。

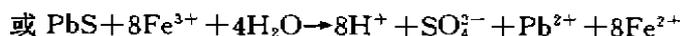
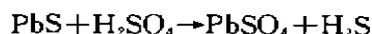
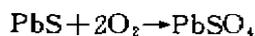
水体受酸污染后，即可改变pH值或酸化，亦可增加无机盐成分和水的硬度，破坏水体的自然缓冲作用，抑制微生物的生长和水体的自净功能，并进一步导致土壤的酸化污染。水质酸化使水的口感发生变化，长期饮用可导致消化道疾病，并对淡水生物和植物均有不良影响。

黄铁矿氧化作用所产生的极酸性溶液，又可以促使铅锌多金属矿床中方铅矿、闪锌矿、毒砂等硫化物进一步氧化^[1]，导致Pb、Cd、As、S等有害元素更多地被释放而污染环境（大气、水、土壤），危害人类健康。

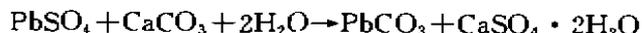
3 方铅矿的氧化作用及其环境效应

方铅矿（ PbS ）也是硫化物矿床最常见的金属矿物或工业矿物之一，在张家口—京西地区铅锌多金属硫化物矿床中也极为常见^[5]。方铅矿又是分布最广的含硫铅矿物，其中铅是“五毒”元素之一^[2-3,7-11]。无论自然风化或采矿选冶活动，都将促使方铅矿氧化，使部分铅溶解而随水迁移，在一定条件下将危害环境。然而，在铅锌矿石中，方铅矿属于相对较难氧化分解的硫化物，近地表氧化带中硫酸锌因溶解难度很大而首先进入溶液并远距离迁移，硫酸铅则因其溶解度相对很小而多残留原地。

方铅矿的氧化作用主要反应式：



可见，方铅矿氧化时首先形成不易溶解于水的硫酸铅（铅矾）。后者在与碳酸盐类相遇时，铅可以白铅矿形式再沉淀，其化学反应式为：



方铅矿的氧化最终产物主要为白铅矿（ PbCO_3 ）、铅铁矿（ $\text{PbFe}_6(\text{OH})_{12}[\text{SO}_4]_4$ ）等，只有在罕见的强氧化环境下以 PbO_2 和 Pb_2O_3 形式存在。

环境中铅的污染来源主要为铅锌矿山和冶炼厂的废水及汽油的防爆剂等^[2-3,7-11]。例

如, 张家口—京西地区铅锌多金属硫化物矿床分布区土壤中的铅平均值为 121.1×10^{-6} , 是世界上土壤铅平均值 10 倍。其中, 蔡家营铅锌多金属矿区附近的土壤铅含量可达 2700×10^{-6} , 彭家沟铅锌银多金属矿区土壤铅含量最高达 1600×10^{-6} , 火石沟银多金属矿区水系沉积物中铅含量最高为 160×10^{-6} 。

土壤中水溶性铅的浓度随氧化还原电位和 pH 值的增大而降低, 水稻对铅的吸收亦有此特点。而当 pH 值降低时, 被固定的铅可释放出来。在天然水体中由于铅化合物溶解度很小而浓度很低。

铅的污染对人类健康有着重要的危害, 经呼吸道从空气及食物中摄取过剩的铅可引起腹绞痛、贫血、神经疾病等急性铅中毒。

4 闪锌矿的氧化作用及其环境效应

闪锌矿 (ZnS) 也是硫化物矿床最常见的金属矿物或工业矿物之一, 在张家口—京西地区金、银、铅锌多金属硫化物矿床中也较为常见^[5]。闪锌矿又是分布最广的含镉硫化物矿物, 其中镉也是“五毒 (汞、镉、铅、铬、砷)”元素之一, 而且其毒性仅次于汞^[2~3, 12~15]。镉与锌为同族元素, 是典型的亲铜元素, 两者有着共同的地球化学行为, 但镉比锌具有更强的亲硫性。通常镉以类质同象置换其它离子而存在于各种含镉矿物 (锌和锡、铅、铜等的硫化物) 之中。其中闪锌矿是含镉的主要矿物, 含镉量可高达 1.786%^[22], 一般在 0.1~0.5%。含镉闪锌矿在与自然水的长期作用下将遭受破坏, 部分镉和硫及其它元素被释放进入水体, 再通过水—土壤—植物—动物等途径危害人类。而 (含镉) 闪锌矿又是铅锌多金属硫化物矿床中的主要矿物, 采矿事业的发展将加速这个进程。在另一方面, 闪锌矿亦是铅锌多金属硫化物矿床常见硫化物矿物中氧化速度较快的硫化物矿物^[1]。而且, 以河北蔡家营为代表的张家口—京西地区铅锌多金属矿床中闪锌矿的平均含镉量相对较高 (表 1)^[6]。因此, 了解镉由固态的含镉闪锌矿通过氧化溶解进入水体中的能力和在水体中的存在形式及其与地球化学环境的关系, 查明水体中镉来源的机理、存在状态、影响因素以及被固定或沉淀 (溶解镉转化为不溶解镉) 的条件, 即可采取措施来降低水体中有害镉的浓度, 缓解镉对人类的危害。

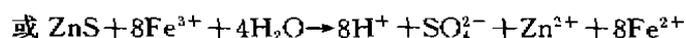
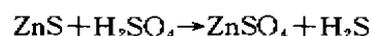
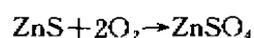
表 1 张家口—京西地区及其它地区铅锌银矿床中闪锌矿的平均含镉量 ($\times 10^{-4}$)

| 矿床 | 河北蔡家营铅锌银矿床 | 河北三道沟铅锌银矿床 | 贵州牛角塘富镉*铅锌矿床 | 湖南桃林铅锌银矿床 | 江西银山铅锌银矿床 |
|-----------|------------|------------|--------------|-----------|-----------|
| 闪锌矿的平均含镉量 | 2147.5 | 3245.7 | 17860.0 | 1659 | 1000 |

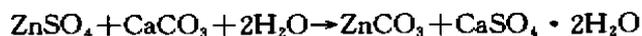
资料来源 * 刘铁庚等 (2000), 其余为黄典豪等 (1992)

在地表氧化不强的环境下, 含镉的主要矿物闪锌矿由于其氧化还原电位极低 ($E_h^0 = -0.76V$) 即可被迅速氧化溶解, 硫酸锌 ($ZnSO_4$) 由于溶解度特大首先进入溶液并可远距离迁移。

闪锌矿的氧化作用主要反应式:



硫酸锌可被水溶液完全带走。但与碳酸盐类相遇时，锌以菱锌矿形式再沉淀，其化学反应式为：



闪锌矿的氧化最终产物主要为菱锌矿 (ZnCO_3)、铁菱锌矿 $[(\text{Zn}, \text{Fe})\text{CO}_3]$ 、异极矿 $[\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot \text{H}_2\text{O}]$ 及水锌矿 $[\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2]$ 等。

镉则由于更为亲硫形成硫化镉 (CdS) 而沉淀 ($\text{Cd}^{2+} + \text{S} + 2\text{e}^- = \text{CdS}$, $E_h^\circ = 0.31\text{V}$)。在强氧化条件下，镉在水溶液中形成 CdO 、 CdCO_3 和 CdSO_4 等^[2~3]。

镉对人类的危害主要是溶解镉。这部分镉在水中的溶解度相当大，能被高度活化和分散。然而在地表和地下水的较深部位溶解的镉又能通过化学反应和物理过程降低溶解度而被固定在沉积物或矿床中。

闪锌矿氧化溶解释放出的镉进入土壤中的存在形式，主要为水溶性镉、吸附镉和难溶性镉。其中水溶性镉为离子态和配合态，易迁移转化和被植物吸收，危害性较大。胶体吸附态和难溶配合态的镉，则不易移动且难以被植物所吸收，危害性相对较小。但是，在一定条件下，两者可相互转化。镉进入土壤中主要为 CdS 、 CdCO_3 、 CdSO_4 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 等无机镉化合物。其中 CdSO_4 、 CdCl_2 、 $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 溶解度较高。特别是在酸性条件下，其溶解度和迁移能力均较强，且易被植物吸收。但在碱性条件下，随其活性降低而沉淀析出。 CdCO_3 和 CdS 由于其溶解度较小而成为镉在土壤中的主要沉淀形式。

闪锌矿氧化溶解释放镉进入水体，其迁移与沉淀受水体中底泥、悬浮物、pH 值及阴离子等因素的影响。水体中底泥与悬浮物对水体的镉有很强的吸附能力。在 pH 值 > 7 时，随 pH 值的增大镉被吸附的量也明显增加。 Cd^{2+} 在 pH 值 < 8 时为简单离子，而在 pH 值为 8 时可生成 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 。天然水环境中的 Cl^- 、 OH^- 和 SO_4^{2-} ，可与镉离子 (Cd^{2+}) 配合形成 CaCl^+ 、 $\text{Cd}(\text{OH})^+$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})_3^-$ 、 $\text{Cd}(\text{OH})\text{Cl}$ 、 CdSO_4 等配离子。闪锌矿氧化溶解而释放进入水体中的镉，通常很快被水中的微粒吸附或产生化学沉淀，但是，镉向底泥的转化以及底泥的迁移将污染环境。

环境中的镉（水、空气、土壤）主要来源于铅、锌、铜多金属矿山^[12~15]、制镉工业及燃煤烟尘。例如，冀西北铅锌多金属硫化物矿床铅锌矿石平均含镉为 273.5×10^{-6} ，是地壳丰度的 1367 倍。已知蔡家营、相广、三道沟、火石沟、彭家沟等铅锌多金属矿区土壤和水系沉积物中均有明显的镉异常。

镉是一种毒性很强的稀有分散元素，可以从饮用水、食品、空气、职业性接触等多种途径进入人体，形成不同程度的急慢性镉中毒症^[12~15]。如肺癌、肾脏疾病、高血压、动脉硬化，以及发生于日本神道川的由于采矿而引起的镉污染所造成的“骨痛病”，使科学界认识到镉对环境污染的严重性^[12~15]。如 Prusty 等 (1994) 提出，在因开采贱金属而被污染的河水中，镉是活性最大的和最可能被植物吸收的元素之一。高镉的土壤影响水稻等农作物的生长和质量，在大米食物链中镉具有独特的迁移行为。国外把含镉 $1\text{mg}/\text{kg}$ 的糙米称之为“镉米”而禁止食用。

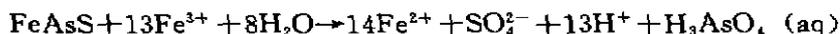
此外，由于 Cd/Zn 比例往往反应了闪锌矿氧化环境的条件，定量地研究 Cd 与 Zn 的关系，亦可用镉作为指示剂来寻找铅锌多金属硫化矿床。

5 毒砂的氧化作用及其环境效应

毒砂 (FeAsS) 是重要的含硫砷矿物, 为工业上生产砷的主要原料来源, 亦是开采硫化矿床中被破坏的矿物。砷亦是“五毒”元素之一^[2~3, 7~15]。而且, 毒砂在张家口—京西地区金、银、铅锌多金属硫化物矿床中较为常见, 往往是 Au 的直接载体。毒砂只有在强碱性和还原环境中稳定, 表生水环境的富氧必然引起毒砂分解。在铅锌多金属硫化物矿床近地表氧化带的酸性和氧化环境下, 毒砂的氧化速度比黄铁矿大很多, 可与闪锌矿的氧化速度相类比^[1]。毒砂一旦被氧化, 就会释放 Fe、As、S 等元素。在硫化矿床氧化带及矿坑与尾矿砂中, 由于大量黄铁矿的氧化所产生的酸性水将导致毒砂的不稳定, 促使毒砂中的砷进入水环境而危害人类健康。

毒砂被破坏的速率与表生水体的成分和酸碱度密切相关^[1]。在硫化矿床氧化带由于硫化物特别是 FeS₂ 的普遍存在和氧化, 产生了以 Fe₂(SO₄)₃ 为主要成分的淋滤液。这类水酸度大 (pH≈2), Fe³⁺ 浓度可达 10⁻³~10⁻⁵ mol/kg, 具有很强的氧化能力, 能使毒砂迅速分解。

毒砂的氧化作用主要反应式:



从上式分析, 毒砂氧化直接释放的是 As⁵⁺。但是, 在许多地区 As³⁺ 浓度相当高。一种可能是 As⁵⁺ 的还原而产生 As³⁺, 另一种可能则毒砂氧化时释放的是 As³⁺, 在后来有利的环境中进一步氧化成 As⁵⁺, 如果不存在使进一步氧化的有利条件, As³⁺ 就可稳定地存在。

毒砂的氧化作用强度随氧化剂浓度的升高而增加, 含 FeCl₃ 的溶液有利于毒砂的氧化^[1]。在铅锌多金属硫化物矿床氧化带的有利环境下, 毒砂氧化释放 As³⁺ 和 As⁵⁺, 其中以 As³⁺ 为主。Fe₂(SO₄)₃ 介质有利于 As³⁺ 稳定, Cl⁻ 加入有利于 As³⁺ 向 As⁵⁺ 转换。

砷在水溶液中以比较稳定的 As³⁺ 亚砷酸盐和 As⁵⁺ 砷酸盐为主。其中, 在氧化条件下以砷酸盐为主, 存在形式主要为 H₃AsO₄、H₂AsO₄⁻、HAsO₄²⁻, 均是 As⁵⁺; 在还原条件下以亚砷酸盐为主, 存在形式主要为 H₃AsO₃、H₂AsO₃⁻、HAsO₃²⁻, 均是 As³⁺。三价砷与硫有很强的亲和力, 常被金属硫化物所吸附或与其共同沉淀。砷酸盐可被氢氧化铁、粘土矿物或其它的含铁化合物吸附而沉淀。

砷主要来源于富砷矿物区和制砷工业及工业三废。例如, 在冀西北铅锌矿石中砷平均含量达 1254.5×10⁻⁶, 为地壳丰度的 697 倍。而且, 在已知蔡家营、相广、三道沟、火石沟、彭家沟等铅锌多金属矿区和小营盘、东坪、金家庄等金矿区, 砷的次生地球化学异常显著, 反映了富砷矿物区砷对环境的污染。

砷是一种有毒元素, 其毒性与价态有关。其中, 亚砷酸盐 (As³⁺) 的毒性是砷酸盐 (As⁵⁺) 的数十倍。砷能从饮用水、食品、空气、职业性接触等多种途径进入人体, 形成不同程度的急慢性砷中毒症。如皮肤病变和神经系统、消化系统及心血管疾病等。世界卫生组织规定饮水中砷的最高含量为 50μg/L, 长期饮用砷过量的水将产生急慢性砷中毒症。

最后, 本文是在广大地质、环境工作者潜心研究所获大量资料基础上完成的。对铅锌多金属硫化物矿床中常见硫化物矿物的氧化作用及其环境效应进行综合分析, 仅是一种尝试, 欢迎环境地球化学同仁批评和指导。

参考文献:

- [1] J. D. Rimstidt, et al., 1994, Rates of reaction of galena, sphalerite, chalcopyrite, and arsenopyrite with F (■) in acidic solutions, *Environmental geochemistry of sulfide oxidation*, American chemical society, 3~13.
- [2] 杨忠芳, 朱立, 陈岳龙. 现代环境地球化学 [M]. 地质出版社, 1999: 154~313.
- [3] 戎秋涛, 翁焕新, 环境地球化学 [M], 地质出版社, 1990: 77~217.
- [4] 李红阳, 闫升好等. 试论冀西北金银多金属矿产富集区地幔热柱及其成矿制约 [J]. 地球学报, 1996, 17 (4)
- [5] 黄典豪, 丁孝石, 吴澄宇等. 蔡家营铅-锌-银矿床 [M]. 地质出版社, 1992.
- [6] C. O. Moses and J. S. Herman, 1991, Pyrite oxidation at circum neutral pH. *G. C. A.* 55: 471~482.
- [7] B. G. Prusty, et al., 1994, Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India, 1. Contamination of stream sediments, *Chemical Geology*, 112 (2): 275~292.
- [8] C. Watson, I. D. Pulford, et al., 1999, Heavy metal toxicity responses of two willow varieties grown hydroponically, *Environmental Geochemistry and Health*, 21 (4): 359~364.
- [9] K. C. Sahu, et al., 1994, Metal contamination due to mining and milling activities at the Zawar zinc mine, Rajasthan, India, 2. Dispersion in floodplain soils of stream, *Chemical Geology*, 112 (2): 293~307.
- [10] Olga Aslibekian, et al., 1999, Metal concentrations in surface water in the vicinity of the silvermines abandoned mine site, *Environmental Geochemistry and Health*, 21 (4): 347~352.
- [11] W. Salomons, 1995, Environmental impact of metals derived from mining activities: processes, prediction, prevention. *J. Geochem. Explora.* 52: 5~23.
- [12] U. Hoins, et al., 1993, Ligand effect on the adsorption of heavy metals, The sulfate-cadmium-goethite case, *Water, Air, & Soil Pollution*, 68 (1~2): 241~256.
- [13] R. G. Garrett, et al., 1998, A prediction model for estimating the cadmium content of durum wheat from soil chemistry, *Journal of Geochemical Exploration*, 64 (1~3): 101~110.
- [14] G. Nordberg, 1996, Human cadmium exposure in the general environment and related health risks, in: *Proceedings of sources of cadmium in the environment*, Organization for economic co-operation and development, Paris, 95~104.
- [15] 刘铁庚, 叶霖, 都匀牛角塘大型独立镉矿床的地质地球化学特征 [J]. 矿物学报, 2000, 20 (3): 279~285.

Oxidation of Common Sulfide Minerals and Its Environmental Effects

LI Hong-yang^{1,2}, NIU Shu-yin²

(1. Institute of Geochemistry, Gui zhou Chinese Academy of Sciences, Gui zhou Guiyang, 550002)

(2. Shijiazhuang University of Economics, Hebei Shijiazhuang 050031)

Abstract; The oxidation of common sulfide minerals exposed naturally, or more often by mining activities, often is responsible for the secondary geochemical anomalies and produces serious environmental problems. During the oxidation of sulfide minerals such as pyrite, galena, sphalerite, and arsenopyrite, the harmful elements such as S, Pb, Cd, and As could be effectively released into the environment (air-water-soils-plants-animal) and risk human healthy.

Key words; sulfide mineral; oxidation; environmental effect; Pb-Zn deposit