



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111735866 B

(45) 授权公告日 2021.05.14

(21) 申请号 202010650288.2

审查员 陈洋

(22) 申请日 2020.07.08

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111735866 A

(43) 申请公布日 2020.10.02

(73) 专利权人 中国科学院地球化学研究所

地址 550081 贵州省贵阳市观山湖区林城西路99号

(72) 发明人 刘庆友 王帅 冯晓楠 郑凯

(74) 专利代理机构 北京东方盛凡知识产权代理

事务所(普通合伙) 11562

代理人 谢秀娟

(51) Int. Cl.

G01N 27/416 (2006.01)

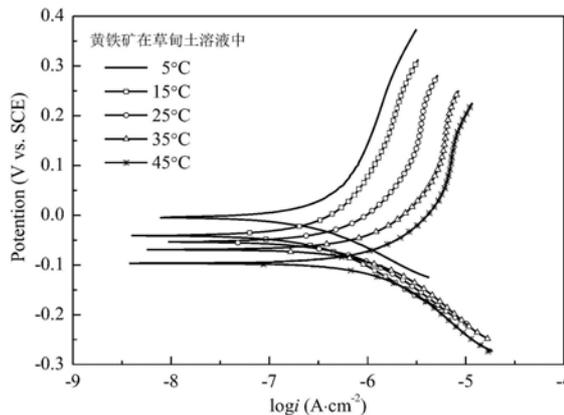
权利要求书1页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

一种快速测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种快速测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,涉及环境保护技术领域。本发明首先将金属硫化物矿物制备成电极,将风干土壤配制成土壤溶液,通过开展不同温度下金属硫化物矿物在土壤溶液下的电化学极化曲线测试,得到金属硫化物矿物在土壤溶液下的电化学极化曲线,然后对得到的曲线采取Tafel外推,得到金属硫化物矿物在土壤溶液下的腐蚀电流密度,根据腐蚀电流密度 i_{corr} 与温度T之间的关系式,计算得到金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能。本发明的测定方法能够实现对金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的快速测定,同时本发明操作简单且实验成本低,为测定矿物在不同土壤中的活化能提供了理论基础。



1. 一种测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 金属硫化物矿物电极的制作

将金属硫化物矿物样品切割成立方体,将铜线与金属硫化物矿物立方体的上表面相连后,使用环氧树脂对矿物立方体进行密封浇注,仅使金属硫化物矿物立方体的底面与外界相通,得到金属硫化物矿物电极;

(2) 土壤溶液的配制

称取风干土壤于烧杯中,加入去除CO₂的超纯水,搅拌,使土粒充分分散,得到土壤溶液;

(3) 测定金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能;

a. 用砂纸对矿物电极表面进行打磨,然后进行酒精脱脂处理、去离子水冲洗后,在空气中干燥;

b. 开展不同温度下金属硫化物矿物在土壤溶液下的电化学极化曲线测试,得到金属硫化物矿物在土壤溶液下的电化学极化曲线;

(4) 对得到的曲线采取Tafel外推,得到金属硫化物矿物在土壤溶液下的腐蚀电流密度,根据腐蚀电流密度*i_{corr}*与温度T之间的关系式,计算得到金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能;

所述腐蚀电流密度*i_{corr}*与温度T之间的关系式如下:

$$\ln \frac{i_{\text{corr},2}}{i_{\text{corr},1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

式中,R为摩尔气体常数:8.314J·mol⁻¹·K⁻¹;T₁、T₂为绝对温度,单位为K;i_{corr,1}和i_{corr,2}分别为温度T₁、T₂下的腐蚀电流密度,单位为μA·cm⁻²;E_a是活化能,单位为J/mol。

2. 根据权利要求1所述的一种测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,其特征在于,步骤(1)中所述金属硫化物矿物立方体具有平整且能够测定面积的底面。

3. 根据权利要求1所述的一种测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,其特征在于,步骤(2)中还包括将风干土壤通过2mm孔径筛的步骤。

4. 根据权利要求1所述的一种测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,其特征在于,步骤(2)中风干土壤与超纯水的质量比为1:2.5。

5. 根据权利要求1所述的一种测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,其特征在于,步骤(3)中所述打磨为逐级打磨。

6. 根据权利要求1所述的一种测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,其特征在于,步骤(3)中以金属硫化物矿物电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。

7. 根据权利要求6所述的一种测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,其特征在于,步骤(3)中电化学测试参数为:扫速10mV/s,电势范围±250mV。

一种快速测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及环境保护技术领域,特别是涉及一种快速测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法。

背景技术

[0002] 土壤是重金属富集和累积的重要场所,当前,土壤污染问题日益受到国家的重视。

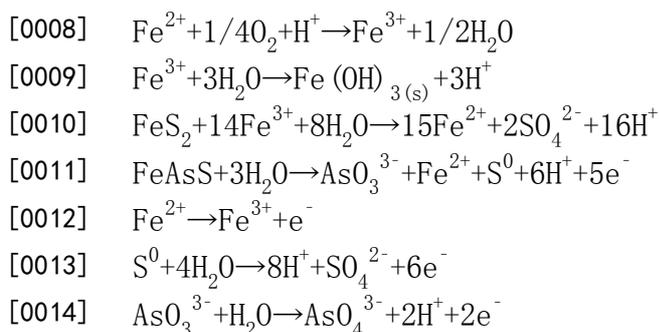
[0003] 草甸土和盐碱土是我国两种常见的土壤。在我国,草甸土的分布较广,面积约有2507.05万公顷,主要位于东北地区、内蒙古及西北地区的平原或盆地。我国盐碱地总面积为9900万公顷,约占陆地面积的10.3%,主要分布在东北、西北和华北地区,且每年以1.5%的速度增长[吕贻忠等.土壤学.中国农业出版社,2008.;王春裕.中国东北盐渍土.北京:科学出版社,2004.]。

[0004] 金属硫化物矿物是常见矿物种类之一,受金属硫化物矿物污染的土壤广泛存在,并随着人类活动呈增加趋势。其来源包括自然和人为因素,自然因素是含有金属硫化物矿物的岩石经过风化、搬运和沉积,流落到土壤中[曾希柏,苏世鸣,吴翠霞,王亚男.农田土壤中砷的来源及调控研究与展望.中国农业科技导报,2014,16(2):85-91.];人为因素主要是采选及运输过程经过细磨的矿物颗粒可能经由矿山排水或大气沉积从矿山、尾矿或废岩场转移到附近的土壤中[Aslibekian O,Moles R.Environmental risk assessment of metals contaminated soils at Silvermines abandoned mine site, Ireland.Enviro. Geochem. Health,2003,25(2):247-266.]。

[0005] 在地球表面水和氧气的作用下,使得金属硫化物矿物氧化而变质,即为风化作用,硫化物矿物的风化是引起环境问题,诸如矿山酸性排水和重金属离子污染等的重要因素之一,且其风化作用造成的影响可以长期存在。金属硫化物矿物的风化会造成重金属富集在植物体内,通过食物链进入动物和人体,对人类的生命健康造成严重威胁[Nieva NE,Bia G,Garcia MG,et al.Synchrotron XAS study on the As transformations during the weathering of sulfide-rich mine wastes.Science of The Total Environment,2019,669:798-811.]。

[0006] 金属硫化物所处的自然环境对其风化作用有着重要的影响。金属硫化物矿物自身的电子结构和化学结构决定了其自然环境下的风化作用,并且在本质上是个电化学腐蚀过程。以常见的金属硫化物黄铁矿和砷黄铁矿为例,他们的风化机制被认为是[Weber PA, Stewart WA,Skinner WM,Weisener CG,Thomas JE,Smart RSC.Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques.Appl.Geochem.2004,19:1953-1974.;Deng S,Gu GH.An electrochemical impedance spectroscopy study of arsenopyrite oxidation in the presence of Sulfolobus thermosulfidoxidans.Electrochim.Acta,2018,287:106-114.]:

[0007]
$$\text{FeS}_2 + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$$



[0015] 同时, 化学反应的活化能是影响化学反应的一个重要因素, 是反映化学动力学的重要参数。确定了硫化物矿物的活化能和硫化物矿物的分布情况, 就可以预测一定时间其风化产生重金属离子和酸根离子的含量, 从而为其环境效应提供定量准确的数据。

[0016] 根据国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 推荐的定义 [Laidler KJ. A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction dynamics. Pure Appl. Chem. 1996, 68: 149-192.], 活化能 E_a 为图上该直(曲)线在温度 T 下的斜率:

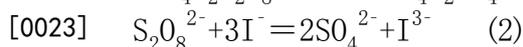
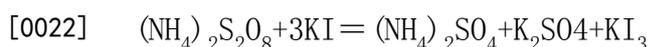
$$[0017] \quad E_a = -R \frac{d \ln k}{d(1/T)} \quad (1)$$

[0018] 其中, k 是温度 T 时的反应速率常数; T 是绝对温度 (K); R 为摩尔气体常数 ($8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。上式也被称为 Arrhenius 公式。

[0019] 在一定的温度范围内, 活化能可以看作是与温度无关的常数。一个化学反应的反应速率 (v) 正比于其速率常数 (k)。如果以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 根据 Arrhenius 公式, 直线的斜率为 $-E_a/R$ 。也就是说, 知道一定温度区间范围内, 两个不同温度的速率常数, 就可计算相应的反应活化能; 反之, 如果知道了反应的活化能, 不同温度下的反应速率常数 (反应速率) 也就知道。

[0020] 现有技术中, 测定活化能的传统方法如下: 以过二硫酸铵和碘化钾反应为例 [赵新华主编. 无机化学实验 (第四版). 北京: 高等教育出版社, 2014. p129-130.]。

[0021] 在水溶液中, 过二硫酸铵和碘化钾发生如下反应:



[0024] 其反应的微分速率方程可表示为

$$[0025] \quad v = k c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^m c_{\text{I}^-}^n$$

[0026] 式中, v 是在此条件下反应的瞬时速率。若 $c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ 、 c_{I^-} 是起始浓度, 则 v 表示初速率 (v_0)。 k 是反应速率常数, m 与 n 之和是反应的总级数。

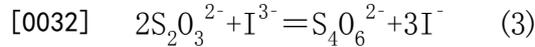
[0027] 实验能测定的速率是在一段时间间隔 (Δt) 内反应的平均速率 \bar{v} 。如果 Δt 在时间内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的改变为 $\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$, 则平均速率

$$[0028] \quad \bar{v} = \frac{-\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{\Delta t}$$

[0029] 近似地用平均速率代替初速率:

$$[0030] \quad v_0 = kc_{S_2O_8^{2-}}^m c_{I^-}^n = \frac{-\Delta c_{S_2O_8^{2-}}}{\Delta t}$$

[0031] 为了能够测出反应在 Δt 时间内 $S_2O_8^{2-}$ 浓度的改变值,需要在混合 $(NH_4)_2S_2O_8$ 和 KI 溶液的同时,加入一定体积已知浓度的 $Na_2S_2O_3$ 溶液和淀粉溶液,这样在反应 (2) 进行的同时还进行下面的反应:



[0033] 反应 (3) 进行得非常快,几乎瞬间完成,反应 (2) 比反应 (3) 慢得多。因此,由反应 (2) 生成的 I_3^- 立即与 $S_2O_3^{2-}$ 反应,生成无色的 $S_4O_6^{2-}$ 和 I^- 。所以在反应的开始阶段看不到碘与淀粉反应而显示的特有蓝色。但是一旦 $Na_2S_2O_3$ 耗尽,反应 (2) 继续生成的 I_3^- 就与淀粉反应而呈现特有的蓝色。

[0034] 由于从反应开始到蓝色出现标志着 $S_2O_3^{2-}$ 全面耗尽,所以从反应开始到出现蓝色这段时间 Δt 里, $S_2O_3^{2-}$ 浓度的改变 $\Delta c_{S_2O_3^{2-}}$ 实际上就是 $Na_2S_2O_3$ 的起始浓度。

[0035] 再从反应 (2) 和 (3) 可以看出, $S_2O_8^{2-}$ 减少的量为 $S_2O_3^{2-}$ 减少量的一半,所以 $S_2O_8^{2-}$ 在 Δt 时间内减少的量可以从下式求得

$$[0036] \quad \Delta c_{S_2O_8^{2-}} = \frac{c_{S_2O_3^{2-}}}{2}$$

[0037] 实验中,通过改变反应物 $S_2O_8^{2-}$ 和 I^- 的初始浓度,测定消耗等量的 $S_2O_8^{2-}$ 物质的量的浓度 $\Delta c_{S_2O_8^{2-}}$ 所需要的不同的时间间隔 (Δt),计算得到反应物不同初始浓度的初速率,进而确定该反应的微分速率方程和反应速率常数。再根据 Arrhenius 指数定律,通过作图法计算出活化能 E_a 。

[0038] 由于现有技术中测定活化能的方法需要通过观测反应液颜色的变化来确定反应进程,导致实际操作过程中人为因素影响较大,因此极易引起反应误差;加之活化能测定过程中的计算步骤过多,操作繁琐,每步实验误差的多次累计会进一步扩大误差,用于活化能测定中时,适用性较差;同时,由于金属硫化物矿物在土壤中风化的特殊性,需要对其进行快速测定,而现有技术中的活化能测定方法通常耗时较长,无法实现快速测定。

[0039] 基于现有技术中测定反应活化能存在的上述问题,提供一种能准确、快速测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法是目前亟待解决的问题。

发明内容

[0040] 本发明的目的是提供一种快速测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,以解决上述现有技术存在的问题,从而实现对金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的准确、快速测定。

[0041] 为实现上述目的,本发明提供了如下方案:

[0042] 本发明提供一种测定金属硫化物矿物在土壤中风化活化能的方法,包括以下步骤:

[0043] (1) 金属硫化物矿物电极的制作

[0044] 将金属硫化物矿物样品切割成立方体,将铜线与金属硫化物矿物立方体的上表面

相连后,使用环氧树脂对矿物立方体进行密封注浇,仅使金属硫化物矿物立方体的底面与外界相通,得到金属硫化物矿物电极;

[0045] (2) 土壤溶液的配制

[0046] 称取风干土壤于烧杯中,加入去除CO₂的超纯水,搅拌,使土粒充分分散,得到土壤溶液;

[0047] (3) 测定金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能;

[0048] a. 用砂纸对矿物电极表面进行打磨,然后进行酒精脱脂处理、去离子水冲洗后,在空气中干燥;

[0049] b. 开展不同温度下金属硫化物矿物在土壤溶液下的电化学极化曲线测试,得到金属硫化物矿物在土壤溶液下的电化学极化曲线;

[0050] (4) 对得到的曲线采取Tafel外推,得到金属硫化物矿物在土壤溶液下的腐蚀电流密度,根据腐蚀电流密度 i_{corr} 与温度T之间的关系式,计算得到金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能。

[0051] 进一步地,步骤(1)中所述金属硫化物矿物立方体具有平整且能够测定面积的底面。

[0052] 进一步地,步骤(2)中还包括将风干土壤通过2mm孔径筛的步骤。

[0053] 进一步地,步骤(2)中风干土壤与超纯水的质量比为1:2.5。

[0054] 进一步地,步骤(3)中所述打磨为逐级打磨。

[0055] 进一步地,步骤(3)中以金属硫化物矿物电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,铂电极为辅助电极。

[0056] 进一步地,步骤(3)中电化学测试参数为:扫速10mV/s,电势范围±250mV。

[0057] 本发明公开了以下技术效果:

[0058] 本发明测定金属硫化物在土壤中风化活化能的方法能够实现对活化能的快速测定。相较于传统测定活化能的方法而言,由于本发明实现了电化学法对金属硫化物在土壤中风化活化能进行测定,克服了现有技术中的测定方法在测定时人为因素所造成的影响,极大地避免了反应误差。

[0059] 本发明的测定方法操作简单并且实验成本低,为测定矿物在不同土壤中的活化能提供了理论基础。

附图说明

[0060] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0061] 图1为金属硫化物矿物电极,其中(a)为黄铁矿电极,(b)为砷黄铁矿电极;

[0062] 图2为黄铁矿在草甸土溶液中的极化曲线;

[0063] 图3为黄铁矿在盐碱土溶液中的极化曲线;

[0064] 图4为砷黄铁矿在草甸土溶液中的极化曲线;

[0065] 图5为砷黄铁矿在盐碱土溶液中的极化曲线。

具体实施方式

[0066] 现详细说明本发明的多种示例性实施方式,该详细说明不应认为是对本发明的限制,而应理解为是对本发明的某些方面、特性和实施方案的更详细的描述。

[0067] 应理解本发明中所述的术语仅仅是为描述特别的实施方式,并非用于限制本发明。另外,对于本发明中的数值范围,应理解为还具体公开了该范围的上限和下限之间的每个中间值。在任何陈述值或陈述范围内的中间值以及任何其他陈述值或在所述范围内的中间值之间的每个较小的范围也包括在本发明内。这些较小范围的上限和下限可独立地包括或排除在范围内。

[0068] 除非另有说明,否则本文使用的所有技术和科学术语具有本发明所述领域的常规技术人员通常理解的含义。虽然本发明仅描述了优选的方法和材料,但是在本发明的实施或测试中也可以使用与本文所述相似或等同的任何方法和材料。本说明书中提到的所有文献通过引用并入,用以公开和描述与本文所述文献相关的方法和/或材料。在与任何并入的文献冲突时,以本说明书的内容为准。

[0069] 在不背离本发明的范围或精神的情况下,可对本发明说明书的具体实施方式做多种改进和变化,这对本领域技术人员而言是显而易见的。由本发明的说明书得到的其他实施方式对技术人员而言是显而易见的。本申请说明书和实施例仅是示例性的。

[0070] 关于本文中所使用的“包含”、“包括”、“具有”、“含有”等等,均为开放性的用语,即意指包含但不限于。

[0071] 本发明中所述的“份”如无特别说明,均按质量份计。

[0072] 本发明实施例所用黄铁矿和砷黄铁矿样品均取自云南省会泽县金川矿区;所用草甸土和盐碱土分别取自云南省会泽和甘肃河西走廊。

[0073] 根据中华人民共和国农业行业系列标准NY/T1121-2006中关于土壤水溶性盐总量及各种阳离子(Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+)和阴离子(CO_3^{2-} 、 HCO_3^- 、 Cl^- 、 SO_4^{2-})的测定标准,用平衡法浸出,采用土水比1:5,测定土壤浸出液中的全盐量以及主要离子的含量。采得草甸土土壤样品的pH值及离子组成列于表1。

[0074] 表1草甸土溶液组成及pH

	NaCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na_2SO_4 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	NaHCO_3 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH
[0075]	0.028	0.190	0.110	7.4

[0076] 采得盐碱土土壤样品的pH值及离子组成列于表2。

[0077] 表2盐碱土溶液组成及pH

	NaCl ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	Na_2SO_4 ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	pH
[0078]	1.810	17.74	8.6

[0079] 本发明电化学测试方法的建立:

[0080] 根据阿伦尼乌斯提出的活化能经验公式[Arrhenius S. On the reaction velocity of the inversion of cane sugar by acids. Zeitschrift fur physikalische Chemie, 1889, 4: 226ff.]:

$$[0081] \quad k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (4)$$

[0082] 其中, k 是温度 T 时的反应速度常数; A 是指前因子, 也称为阿伦尼乌斯常数, 单位与 k 相同; T 是绝对温度(K); R 为摩尔气体常数($8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), E_a 是实验活化能, 单位 J/mol ; e 自然对数的底。对方程(4)取自然对数可得:

$$[0083] \quad \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (5)$$

[0084] 根据电化学原理[曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 2004.], 电化学腐蚀电流密度(i_{corr})的大小, 可以反映反应的腐蚀速率(v), 它们之间相互关系为:

$$[0085] \quad v = \frac{Mi_{\text{corr}}}{nF} \quad (6)$$

[0086] 其中, v 是腐蚀速率($\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$), i_{corr} 为腐蚀电流密度($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), M 元素摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$), n 是电子转移数, F 是法拉第常数($96487\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$)。据此, 有:

$$[0087] \quad \ln \frac{v_2}{v_1} = \ln \frac{k_2}{k_1} = \ln \frac{i_{\text{corr},2}}{i_{\text{corr},1}} \quad (7)$$

[0088] 即:

$$[0089] \quad \ln \frac{i_{\text{corr},2}}{i_{\text{corr},1}} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (8)$$

[0090] 式(8)中 R 为摩尔气体常数($8.314\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), T 是绝对温度(K), i_{corr} 为腐蚀电流密度($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$), E_a 是实验活化能, 单位 J/mol 。

[0091] 根据上述方程, 只需确定了不同温度下的腐蚀电流密度, 就可以计算得到相应的反应活化能数值。对于一个电化学反应来说, 要获得其腐蚀电流密度, 只要测定其极化曲线, 再通过极化曲线做Tafel外推就可以获得。

[0092] 实施例1

[0093] (1) 金属硫化物矿物电极的制作

[0094] 将纯且致密的块状黄铁矿样品切割成合适大小, 以获得一平整且可测面积的表面作为电极的工作面积。本实施例中将黄铁矿样品切割成 $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ 的正方体。将铜线与黄铁矿正方体的上表面相连后, 使用环氧树脂对黄铁矿正方体进行密封浇注, 仅使黄铁矿正方体的底面与外界相通, 得到黄铁矿电极。

[0095] (2) 土壤溶液的配制

[0096] 称取通过2mm孔径筛的风干草甸土土壤试样10.02g于烧杯中。加入去除 CO_2 的超纯水25ml, 用搅拌器搅拌1min, 使土粒充分分散, 得到土壤溶液。

[0097] (3) 测定金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能

[0098] a. 用1200目、3000目和5000目的砂纸对黄铁矿电极表面进行逐级打磨, 以获得新鲜、平整且光滑的工作表面, 然后进行酒精脱脂处理、去离子水冲洗后, 在空气中干燥。

[0099] b. 开展不同温度下(278.15K、288.15K、298.15K、308.15K和318.15K)黄铁矿在草甸土溶液下的电化学极化曲线测试, 电化学测试装置按标准的三电极体系进行, 其中黄铁矿电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 以及铂电极充当辅助电极。电化学工作站

PAR2273 (Princeton Applied Research) 由电脑控制。电化学测试参数设置为:扫速10mV/s,电势范围 $\pm 250\text{mV}$ (vs.0CP)。得到黄铁矿在草甸土溶液下的电化学极化曲线,如图2所示。

[0100] 对得到的曲线采取Tafel外推,得到黄铁矿在草甸土溶液下的腐蚀电流密度如表3。

[0101] 表3黄铁矿在草甸土溶液下的腐蚀电流密度

	温度 $T(\text{K})$	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
[0102]	腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	0.52	0.72	1.17	1.75	2.10

[0103] 根据上述腐蚀电流密度 i_{corr} 与温度 T 之间的关系式 (8), 计算得到黄铁矿在草甸土溶液中风化的活化能, 取其平均值后为 25.49KJ/mol 。

[0104] 实施例2

[0105] (1) 金属硫化物矿物电极的制作

[0106] 将纯且致密的块状黄铁矿样品切割成合适大小, 以获得一平整且可测面积的表面作为电极的工作面积。本实施例中将黄铁矿样品切割成 $0.5\text{cm}\times 0.5\text{cm}\times 0.8\text{cm}$ 的长方体。将铜线与黄铁矿长方体的上表面 ($0.5\text{cm}\times 0.5\text{cm}$) 相连后, 使用环氧树脂对黄铁矿长方体进行密封浇注, 仅使黄铁矿长方体的底面 ($0.5\text{cm}\times 0.5\text{cm}$) 与外界相通, 得到黄铁矿电极。

[0107] (2) 土壤溶液的配制

[0108] 称取通过2mm孔径筛的风干盐碱土土壤试样10.02g于烧杯中。加入去除 CO_2 的超纯水25ml用搅拌机搅拌1min, 使土粒充分分散, 得到土壤溶液。

[0109] (3) 测定金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能

[0110] a. 用1200目、3000目和5000目的砂纸对黄铁矿电极表面进行逐级打磨, 以获得新鲜、平整且光滑的工作表面, 然后进行酒精脱脂处理、去离子水冲洗后, 在空气中干燥。

[0111] b. 开展不同温度下 (278.15K、288.15K、298.15K、308.15K和318.15K) 黄铁矿在盐碱土溶液下的电化学极化曲线测试, 电化学测试装置按标准的三电极体系进行, 其中黄铁矿电极为工作电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 以及铂电极充当辅助电极。电化学工作站 PAR2273 (Princeton Applied Research) 由电脑控制。电化学测试参数设置为: 扫速10mV/s, 电势范围 $\pm 250\text{mV}$ (vs.0CP)。得到黄铁矿在盐碱土溶液下的电化学极化曲线, 如图3所示。

[0112] 对上述曲线采取Tafel外推, 得到黄铁矿在盐碱土溶液下的腐蚀电流密度如表4。

[0113] 表4黄铁矿在盐碱土溶液下的腐蚀电流密度

	温度 $T(\text{K})$	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
[0114]	腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	0.99	1.27	1.51	2.01	2.33

[0115] 根据上述腐蚀电流密度 i_{corr} 与温度 T 之间的关系式 (8), 计算得到黄铁矿在盐碱土溶液中风化的活化能, 取其平均值后为 15.63KJ/mol 。

[0116] 实施例3

[0117] (1) 金属硫化物矿物电极的制作

[0118] 将纯且致密的块状黄铁矿样品切割成合适大小, 以获得一平整且可测面积的表面作为电极的工作面积。本实施例中将黄铁矿样品切割成 $0.5\text{cm}\times 0.5\text{cm}\times 0.5\text{cm}$ 的正方

体。将铜线与砷黄铁矿正方体的上表面相连后,使用环氧树脂对砷黄铁矿正方体进行密封注浇,仅使砷黄铁矿正方体的底面与外界相通,得到砷黄铁矿电极。

[0119] (2) 土壤溶液的配制

[0120] 称取通过2mm孔径筛的风干草甸土土壤试样10.02g于烧杯中。加入去除CO₂的超纯水25ml,用搅拌器搅拌1min,使土粒充分分散,得到土壤溶液。

[0121] (3) 测定金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能

[0122] a. 用1200目、3000目和5000目的砂纸对砷黄铁矿电极表面进行逐级打磨,以获得新鲜、平整且光滑的工作表面,然后进行酒精脱脂处理、去离子水冲洗后,在空气中干燥。

[0123] b. 开展不同温度下(278.15K、288.15K、298.15K、308.15K和318.15K)砷黄铁矿在草甸土溶液下的电化学极化曲线测试,电化学测试装置按标准的三电极体系进行,其中砷黄铁矿电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,以及铂电极充当辅助电极。电化学工作站PAR2273(Princeton Applied Research)由电脑控制。电化学测试参数设置为:扫速10mV/s,电势范围±250mV(vs.0CP)。得到砷黄铁矿在草甸土溶液下的电化学极化曲线,如图4所示。

[0124] 对上述曲线采取Tafel外推,得到砷黄铁矿在草甸土溶液下的腐蚀电流密度如表5。

[0125] 表5砷黄铁矿在草甸土溶液下的腐蚀电流密度

[0126]	温度 $T(K)$	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
	腐蚀电流密度 $i_{corr}(\mu A \cdot cm^{-2})$	1.07	2.07	2.53	3.51	4.02

[0127] 根据上述腐蚀电流密度 i_{corr} 与温度 T 之间的关系式(8),计算得到砷黄铁矿在草甸土溶液中风化的活化能,取其平均值后为23.60KJ/mol。

[0128] 实施例4

[0129] (1) 金属硫化物矿物电极的制作

[0130] 将纯且致密的块状砷黄铁矿样品切割成合适大小,以获得一平整且可测面积的表面作为电极的工作面积。本实施例中将砷黄铁矿样品切割成0.5cm×0.5cm×0.7cm的长方体。将铜线与砷黄铁矿立方体的上表面(0.5cm×0.5cm)相连后,使用环氧树脂对砷黄铁矿长方体进行密封注浇,仅使砷黄铁矿长方体的底面(0.5cm×0.5cm)与外界相通,得到砷黄铁矿电极。

[0131] (2) 土壤溶液的配制

[0132] 称取通过2mm孔径筛的风干盐碱土土壤试样10.02g于烧杯中。加入去除CO₂的超纯水25ml,用搅拌器搅拌1min,使土粒充分分散,得到土壤溶液。

[0133] (3) 测定金属硫化物矿物在土壤中风化的活化能

[0134] a. 用1200目、3000目和5000目的砂纸对砷黄铁矿电极表面进行逐级打磨,以获得新鲜、平整且光滑的工作表面,然后进行酒精脱脂处理、去离子水冲洗后,在空气中干燥。

[0135] b. 开展不同温度下(278.15K、288.15K、298.15K、308.15K和318.15K)砷黄铁矿在盐碱土溶液下的电化学极化曲线测试,电化学测试装置按标准的三电极体系进行,其中砷黄铁矿电极为工作电极,饱和甘汞电极为参比电极,以及铂电极充当辅助电极。电化学工作站PAR2273(Princeton Applied Research)由电脑控制。电化学测试参数设置为:扫速

10mV/s,电势范围 $\pm 250\text{mV}$ (vs.OCP)。得到砷黄铁矿在盐碱土溶液下的电化学极化曲线,如图5所示。

[0136] 对上述曲线采取Tafel外推,得到砷黄铁矿在草甸土溶液下的腐蚀电流密度如表6。

[0137] 表6砷黄铁矿在盐碱土溶液下的腐蚀电流密度

[0138]	温度 $T(\text{K})$	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
	腐蚀电流密度 $i_{\text{corr}}(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$	2.07	3.43	5.87	8.32	9.65

[0139] 根据上述腐蚀电流密度 i_{corr} 与温度 T 之间的关系式(8),计算得到砷黄铁矿在盐碱土溶液中风化的活化能,取其平均值后为27.69KJ/mol。

[0140] 以上所述的实施例仅是对本发明的优选方式进行描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通技术人员对本发明的技术方案做出的各种变形和改进,均应落入本发明权利要求书确定的保护范围内。

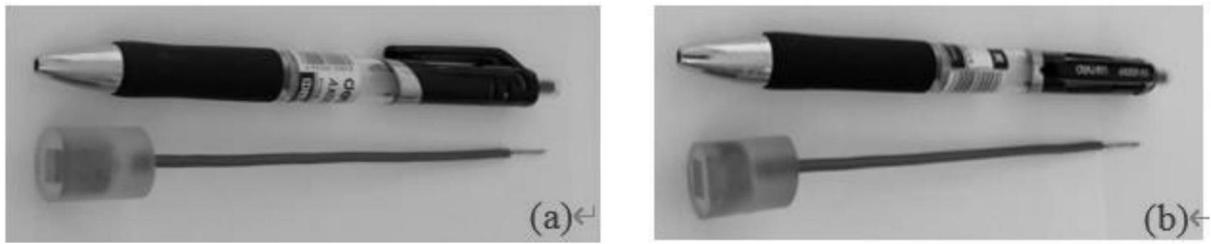


图1

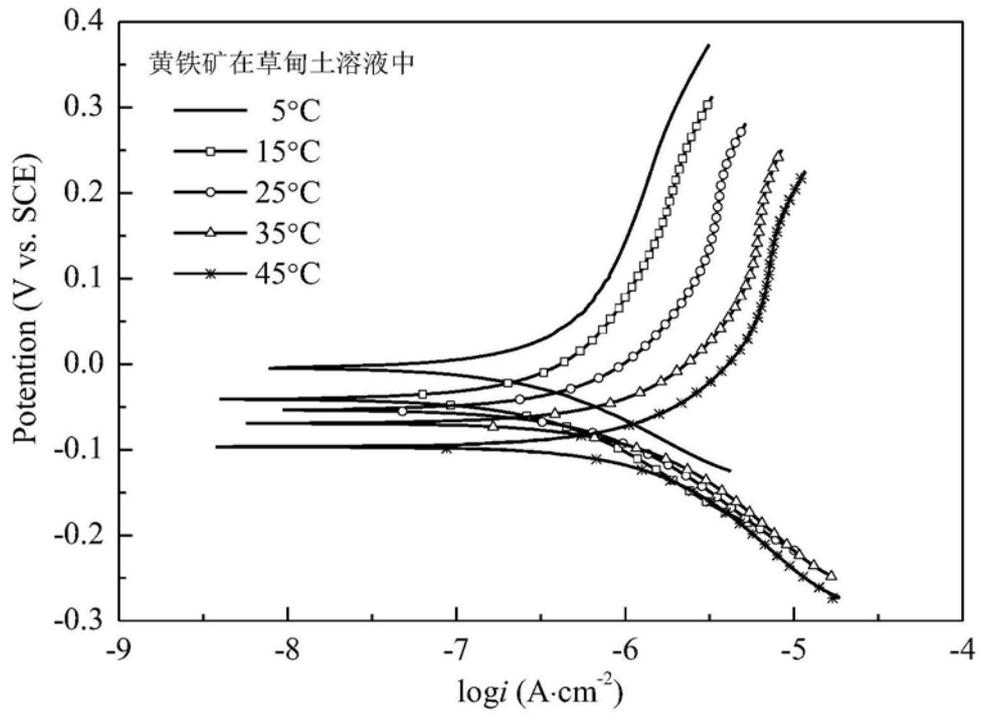


图2

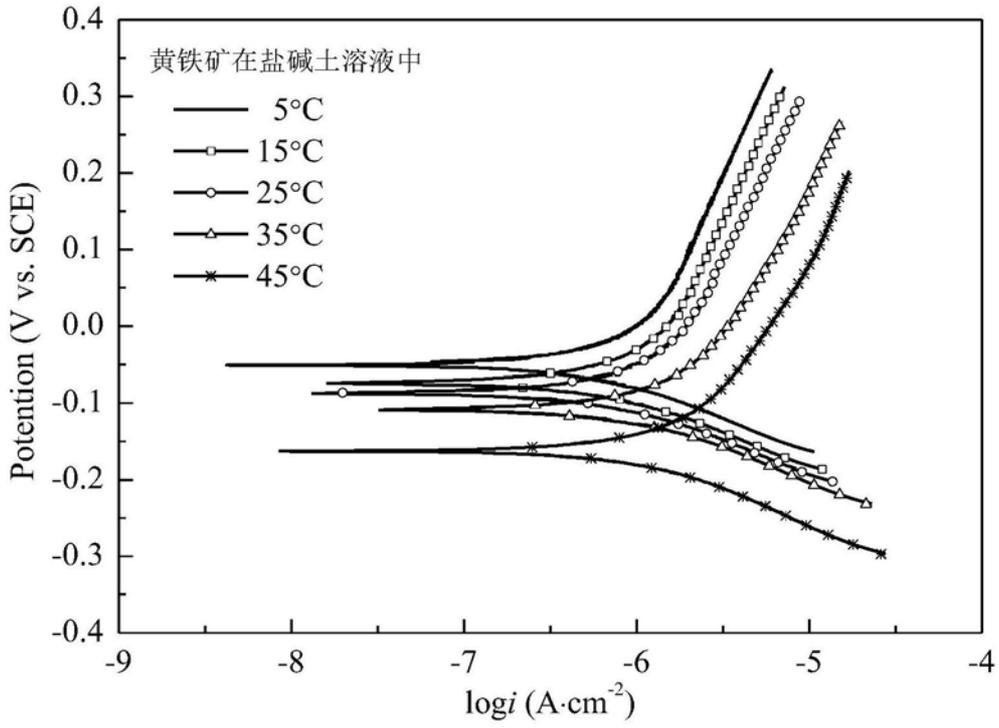


图3

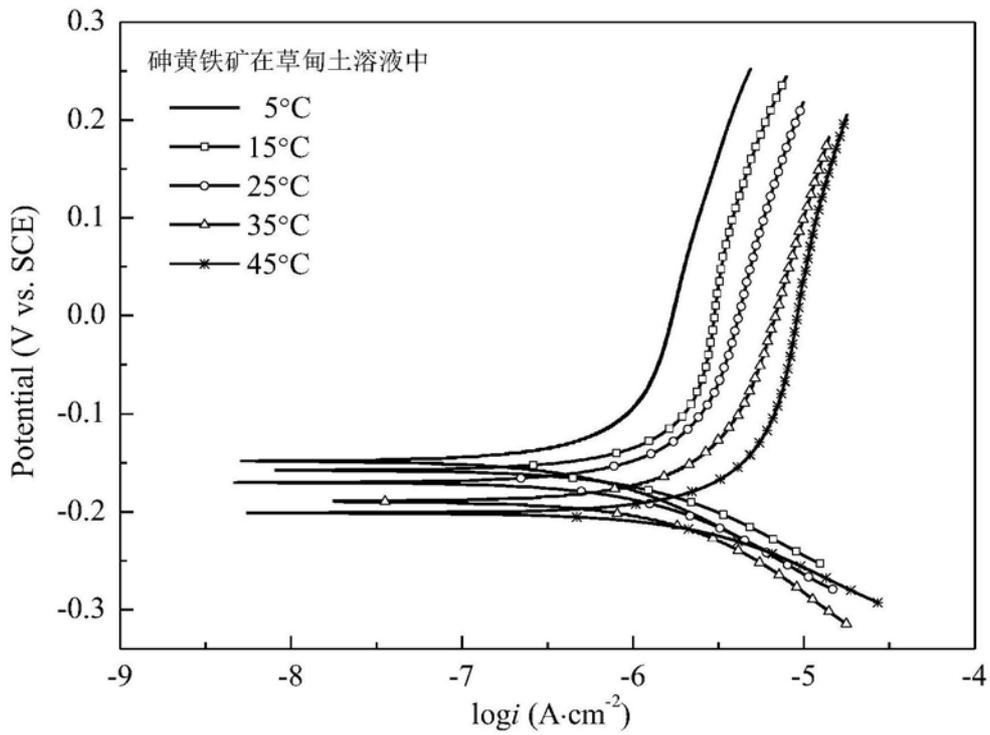


图4

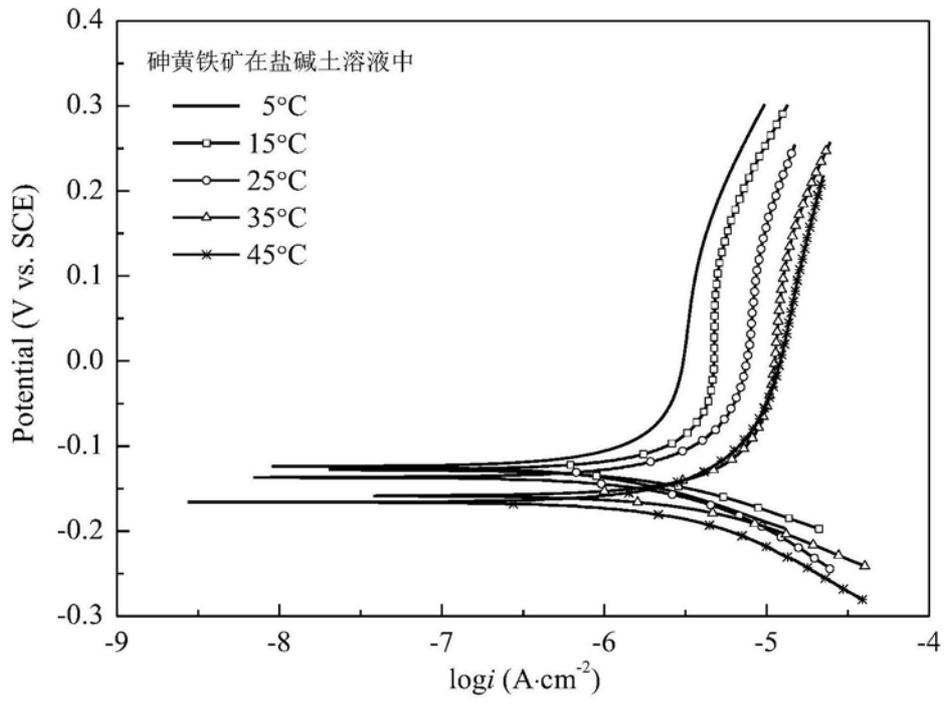


图5