

常见金属硫化物电化学反应环境效应 及其影响因素分析

郑凯^{1,2}, 王璐颖^{1,2}, 金国恒^{1,2}, 李和平¹, 刘庆友^{1,*}

(1. 中国科学院地球化学研究所, 地球内部物质高温高压科学院重点实验室, 贵阳 550081;

2. 中国科学院大学, 北京 100039)

摘要:金属硫化物矿物作为重要的金属矿产资源之一,在自然界广泛分布并易氧化(电化学反应)引起重金属离子和酸性矿山废水污染的环境效应。本文以黄铁矿和黄铜矿为例全面分析了金属硫化物矿物环境效应产生机制,以及影响金属硫化物矿物电化学反应的各种因素,指出了当前研究存在的不足。这对金属硫化物矿区环境污染的源头控制与修复具有重要的指导意义。

关键词:金属硫化物;电化学反应;环境效应;影响因素

中图分类号:X142 文献标识码:A 文章编号:1672-9250(2015)06-0714-07 doi:10.14050/j.cnki.1672-9250.2015.06.016

金属硫化物矿物作为常见的矿物种类,在自然界广泛分布。由于其组成中含有可变价态的元素硫,金属硫化物矿物在地表氧化环境中很容易被氧化,产生严重的环境污染问题^[1-2]。其中尤为突出的是重金属离子和酸性排水^[3]。当重金属离子和酸性排水进入地表和地下水系统,更会引起一系列的环境问题,诸如水污染、大气污染和土壤污染,导致水生和陆地生物中毒,甚至威胁人类自身的健康^[4],更为严重的是在矿山废弃百年甚至更长的时间内其污染都可能仍然存在^[5]。

1 常见金属硫化物矿物环境效应

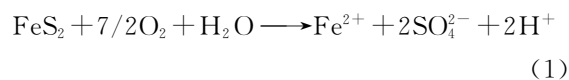
由于自然界已知的金属硫化物矿物多达两百多种,这里仅以最为常见的两种金属硫化物矿物——黄铁矿和黄铜矿为例加以讨论。

1.1 黄铁矿电化学反应环境效应

黄铁矿为硫化物矿床最常见的金属矿物之一,是地壳分布最广的含硫矿物。国际上最为著名的黄铁矿带当属伊比利亚黄铁矿带(Iberian pyrite belt)^[6],该矿带从西班牙的塞维利亚省的阿斯纳科利亚尔到葡萄牙的洛萨,全长 250 km。在我国,黄

铁矿主要分布有张家口-京西地区、广东英德和云浮、安徽马鞍山、甘肃白银厂。黄铁矿在空气和水的作用下极容易发生氧化作用(电化作用过程),持续的氧化(电化作用)会导致矿山/矿区排水酸化,产生酸性废水;同时,黄铁矿的氧化对伴生的方铅矿、毒砂的氧化和闪锌矿中有毒元素镉的活化也起着重要制约作用,引起严重的矿山/矿区重金属污染。以伊比利亚黄铁矿带为例,Sarmiento等^[7]通过对该矿区一条被酸性废水污染的小河的毒性和潜在危害作了评估,结果指出酸性废水中富含的高浓度Cu、As和Zn对河水以及水生环境,乃至河底沉积物都是一个重要的潜在风险,引发河底沉积物蕴藏巨大数量的污染体,导致河水长久持续的酸性和重金属污染。

值得指出的是,黄铁矿的氧化是一个复杂的过程,它包括化学、生物学和电化学反应过程,因此,不可能用一个有效的反应来代表所有状况下的黄铁矿氧化动力学反应^[8]。公认的无菌条件下黄铁矿引起酸性废水作用机制如下^[9-10]:

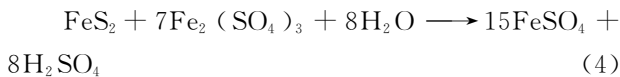
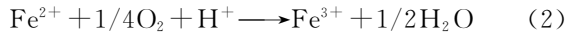


收稿日期:2015-03-24;改回日期:2015-05-22

基金项目:国家高技术研究发展计划(2010AA09Z207);中国科学院地球化学研究所“135”项目;贵州省科技攻关项目(SY[2011]3088)。

第一作者简介:郑凯(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为实验地球化学。E-mail: zhengkai@mail.gyig.ac.cn.

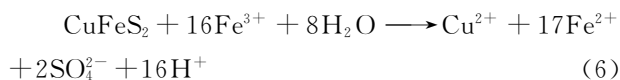
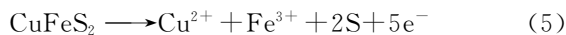
* 通讯作者:刘庆友(1973-),男,博士,副研究员,主要研究方向为实验地球化学。E-mail: liuqingyou@vip.gyig.ac.cn.



1.2 黄铜矿电化学反应环境效应

黄铜矿作为常见的金属硫化物矿物,是地球上广泛分布的原生铜矿,经常与黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、斑铜矿、辉钼矿及方解石、石英等共生。在地表风化条件下遭受氧化后形成 CuSO_4 和 FeSO_4 ,遇石灰岩形成孔雀石、蓝铜矿或褐铁矿铁帽;或次生富集转变为斑铜矿和辉铜矿。

已有的黄铜矿氧化研究文献众多,但人们对其氧化机理尚未形成一致认识,目前普遍认为黄铜矿的氧化过程主要是硫化物被氧化成单质硫、硫酸和其它含硫酸根离子^[11],氧化机理如反应(5)和(6),并且该过程非常缓慢,因条件不同发生分步氧化并形成不同的中间钝化膜,诸如: $\text{Cu}_{1-x}\text{Fe}_{1-y}\text{S}_{2-z}$ ^[12]、 CuS_2 ^[13-14]、 $\text{Cu}_{0.8}\text{S}_2$ ^[15] 和 CuS_n ^[11]。与黄铁矿类似,黄铜矿持续氧化产生大量的 H^+ ,将导致矿山酸性废水产生,并在原电池的作用下加剧伴生的方铅矿、闪锌矿等电化学氧化,进一步导致矿山重金属离子污染的环境效应。



2 环境效应的电化学反应影响因素

如前所述,金属硫化物矿物的环境效应离不开其自身的电化学反应,因此,凡是能影响其电化学反应的因素,诸如:硫化物矿物本身(组成、结构和表面性质)和电解液离子(组成、浓度、酸碱度、流动情况及微生物等),以及其它外在影响因素(温度、压力等)都将影响其环境效应。

2.1 组成离子的性质和浓度

电化学反应是一个电子转移的过程,电子转移离不开电解质离子的参与。在硫化物矿物发生电化学反应时,电解质离子本身并不一定发生电化学反应。已有研究揭示存在下面几种情况:

(1) 电解液离子为氧化还原性离子时,电解质离子参与电化学反应。通常电解质离子浓度越大,硫化物矿物电化学反应越剧烈^[16]。

(2) 电解质离子本身不参与电化学反应,也不会对电极表面情况产生干扰,而仅仅起着支持电解

质的作用。此时,电解质溶液浓度对硫化物矿物的电化学反应无明显影响^[17],发生上述变化的原因在于,金属硫化物矿物在电解质溶液的作用下发生电化学反应,硫化物矿物充当阳极失去电子发生氧化反应,而溶解在电解质溶液中的氧气在阴极得到电子发生还原反应。

(3) 电解质离子本身不参与电化学反应,但会对电极表面反应产生干扰,诸如:穿透电化学反应生成的钝化膜,或与电极反应产物络合或发生化学反应。溶液浓度对硫化物矿物腐蚀电化学反应大小视具体实验情况而定。Lehmann 等^[18]考察了氯离子对酸性介质条件下的黄铁矿电化学反应影响,研究结果揭示氯离子能破坏黄铁矿表面覆盖膜,并结合水合羟基/铁氧化物形成氯络合物促进溶解。而 Marco 等^[19]的研究结果则显示氯离子在碱性条件下对黄铁矿有轻微的钝化作用,并启示我们如将地下水应用于黄铁矿湿法提金或提取其他共生金属时,需要应用合适的缓蚀剂来消除地下水可能引起的黄铁矿钝化。Liu 等^[20]研究了硫酸介质下氟化钙对黄铜矿电化学反应溶解的影响,指出虽然氟离子本身并不参与电极反应,但它能与黄铜矿氧化反应生成的铜离子络合成 $\text{CuF}_n^{(n-2)-}$ ($n=3, 4, 6$),并覆盖在黄铜矿表面而抑制黄铜矿的电化学溶解,氟化钙浓度越大,抑制作用越明显。

2.2 酸碱度

溶液中氢离子的活度,即溶液的酸碱度是反映溶液性质的最重要参数之一。所处溶液的酸碱强弱常常影响身处其中的硫化物矿物电化学反应。开路电位作为电化学反应的最重要参数之一,其大小可以判断同一条件下矿物发生氧化反应的顺序, Moslemi 等^[21]的研究揭示黄铁矿的开路电位随着 pH 值的增大而降低;降低 pH 值将使得不同硫化物矿物的电位差距增大,硫化物矿物原电池效应增强,使得酸性条件比碱性条件更有利于阳极氧化反应的发生。在自然界,多种金属硫化物矿物经常共生在一起,为了更好地利用它们,在工业应用时通常需要通过浮选等方法先将它们分离开来。Sasaki 等^[22]的研究结果显示,可以通过选择合适的 pH 来改变共存硫化物矿物的不同氧化速率,从而不经过浮选就能直接提取所需元素。以黄铜矿为例,在自然界它经常伴生砷铜矿,诸如硫砷铜矿 (Cu_3AsS_4) 和砷黝铜矿 ($\text{Cu}_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$)。他们的研究表明,在以 0.013% H_2O_2 和 O_2 为氧化介质的不同 pH 值(2, 5

和 11) 条件实验中, 当 pH 为 2 时, 所有上述硫化物矿物都发生电化学反应生成了硫, 其中硫砷铜矿在此氧化条件下最稳定; 当 pH 为 5 时, 硫砷铜矿中的砷部分被氧化; 当 pH 为 11 时, 很大一部分砷黝铜矿中的铜由 Cu(I) 氧化成 Cu(II); 当 pH 为 2 时, 砷黝铜矿中的铜电化学溶解速率最大。

当溶液含有微生物时, 适宜的酸碱度还是微生物生存的必需条件, 此时, 溶液的酸碱强弱对硫化物矿物的电化学反应影响尤为巨大。Yu 等^[23]应用变性梯度凝胶电泳的方法研究了不同溶液 pH 下的微生物群落转移机制。结果显示在起始 pH 分别为 1.0、2.0 和 3.0 时, 22 天内铜矿的浸出率依次为 84.6%、88.2% 和 77.5%; 当反应进行到 16 天时, 将两原始 pH 2.0 实验分别调整为 pH 1.0 和 3.0, 32 天后发现其中铜的浸出率分别为 85% 和 62.6%。变性梯度凝胶电泳实验揭示引起上述铜浸出率变化的原因在于各种微生物群落不同 pH 值下的繁殖能力不同所致; 微生物群落只有在 pH 的改变不会对微生物产生致命影响时才能够逐渐恢复种群。Vilcáez 等^[24]的实验结果显示 pH 值为 1.5 时黄铜矿的浸出率最高; pH 2.5 的浸出率比 pH 2.0 的浸出率高, 并进一步揭示高 pH 体系下黄铜矿微生物浸出效率主要受到氧化还原电位控制。

2.3 流速

电化学反应溶液体系处于流动的情况在实际体系中经常存在, 如: 矿区流动的地表水、地下水和雨水。刘庆友等^[17]的研究揭示对于硫化物矿物的电化学反应, 随着溶液流速的增大, 腐蚀电流密度大大增大, 混合电位变得更正, 表明硫化物矿物电化学反应随溶液流速增大而加剧。产生原因在于增大溶液的流速时, 电极表面的生成物更容易被带走, 同时反应物更迅速被带到电极表面, 电极去极化增强。启示我们金属硫化物矿山和废弃矿堆在地表水的流动和雨水的冲刷下, 引起更严重的环境污染。Davies 等^[25]调查了降雨对新西兰 Stockton 矿区酸性矿山排水的影响, 他们发现降雨引起暴露黄铁矿及其矿物岩石之间广泛和快速的电化学反应, 导致矿山排水富含高浓度的 SO_4^{2-} 、 Al^{3+} 、 Fe^{2+} , 加剧了矿山酸性排水污染。

2.4 温度

温度作为影响反应热力学和动力学的最基本因素, 其高低同时决定硫化物的塑性和脆性变形特征, 无疑是影响金属硫化物矿物电化学反应的最重要因

素之一。温度升高有利于离子的迁移, 增加其活化能, 因此, 升高温度有利于硫化物矿物的电化学反应, Chiriță 等^[26]考察了黄铁矿在不同温度、饱和了空气的盐酸溶液中的电化学反应, 结果证明随着温度的升高黄铁矿氧化速率增大。

在自然界, 金属硫化物矿物的形成和埋藏经常处于不同温度的地质环境中, 现有研究表明金属硫化物矿床的形成、消亡和次生富集作用均受到不同程度的电化学反应^[27]; 同时, 人类对硫化物矿物的加工和利用也常处于不同的温度区间范围。因此, 考察温度对金属硫化物矿物电化学反应的影响显得非常重要, 因而研究文献众多^[28-32]。

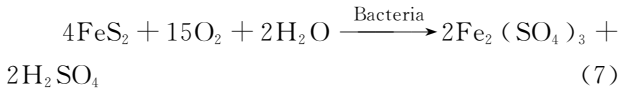
在硫化物矿物的地质演变过程中, 温度是重要的决定因素之一。Hu 等^[33]在研究了不同温度下黄铁矿的电化学氧化反应后指出, 在低于 800 K 的温度和高氧气氛围, 黄铁矿直接被氧化成硫酸(亚)铁; 当温度高于 800 K 或较低氧气氛围, 黄铁矿热力学分解为雌黄铁矿。在湿法冶金工业上, 体系温度是最常考虑的因素之一, 选择合适的温度不仅可以提高冶金效率、节约能源, 而且可以减少废弃物的排放。以黄铜矿为例, 除非浸出温度达到 200 °C (氧气压力浸出条件) 或在浸出前进行“活化”预处理, 其它情况下黄铜矿的浸出效率均十分低下。基于此, Hackl 等^[11]在 110~220 °C 温度范围内考察了黄铜矿的氧气压力浸出电化学反应, 从而为解决其低浸出率温度影响提供新的视角。结果显示在温度区间范围内的浸出过程中, 因电化学反应在黄铜矿表面覆盖了一层厚度 $< 1 \mu\text{m}$ 的多硫化物钝化膜 CuS_n ($n > 2$), 并指出 110 °C 下的低浸出率动力学模型为混合扩散/化学反应模型, 浸出速率控制步骤为多硫化物的浸出。

2.5 微生物

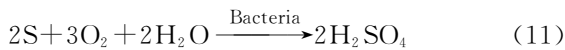
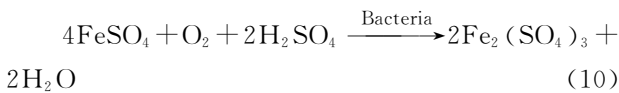
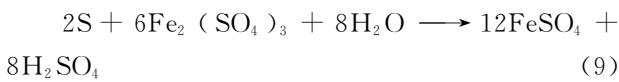
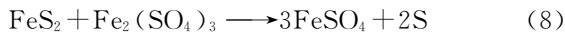
微生物在自然界中广泛存在, 数目巨大, 与人类的生产、生活和生存息息相关。人类对微生物的应用也日益扩展到日常生活、健康和工业应用领域^[34]。就金属硫化物矿物的电化学反应来说, 与之最为密切的微生物种群当属氧化亚铁硫杆菌, 它们在矿物的地质演变过程中参与环境中重金属的释放、运移与固定以及有机物的迁移、转化与降解^[35], 同时, 在矿物的加工利用过程中发挥着重要的作用^[36]。但对于微生物和矿物的作用机理, 几十年来一直充满争议。期间占主流的观点依次是, 1964 年 Silverman 和 Ehrlich^[37]提出的微生物-矿物直接作

用和间接作用假说;2001年 Tributsch^[38] 提出用“接触”浸出代替“直接”作用更适应微生物和矿物表面之间的作用;以及2003年 Crundwell^[39] 在基于化学、电化学和生物化学基础上,提出的包含直接作用、间接作用和间接接触作用的联合作用机理。

以黄铁矿为例,直接作用认为微生物和矿物表面直接作用,其反应机理如式(7)。



间接作用则认为黄铁矿首先发生电化学氧化成亚铁离子和硫(式(8)和(9)),亚铁离子和硫则继而在微生物的作用下转变成铁离子和硫酸(式(10)和(11))。



谈及微生物对硫化物矿物电化学的影响,研究表明大多数情况下微生物对硫化物矿物电化学反应起到强化作用,这也是微生物直接作用机制建立的基础^[40]。Zhao等^[41]考察了黄铜矿在 *A. ferrooxidans* 介质体系下的电化学溶解过程,实验结果表明 *A. ferrooxidans* 的存在加剧了黄铜矿氧化成中间产物 Cu_2S ,促进了黄铜矿生物浸出初始阶段的浸出速率。然而,当电位高于 0.5 V (vs. Ag/AgCl) 时,黄铜矿直接氧化成终产物多硫化物离子 S_n^{2-} 和 CuS ,在 *A. ferrooxidans* 的作用下生成多硫化物和黄钾铁矾覆盖在黄铜矿的表面。相反,当电解液无微生物时,黄铜矿直接氧化成多硫化物和 CuS ,初始还原反应为速控步,比较而言,黄铜矿浸出速率更低。Gu等^[42]调查了黄铁矿在 *A. ferrooxidans* 浸出体系中的电化学行为,结果发现 *A. ferrooxidans* 的存在并不改变黄铁矿的电化学反应机制,但加速了黄铁矿的电化学溶解,表现为电解液有微生物时腐蚀电流密度增大,钝化电位降低,以及钝化膜阻抗减小。González-Chávez等^[43]研究发现在中度和极端嗜热微生物介质体系,黄铁矿的静电位与电荷在电极表面转移相关联,随浸出时间而增加;伏安法显示微生物介质下黄铁矿电化学氧化有新物质生成。Bevilaqua等^[44]研究发现当有微生物存在时,交流

阻抗谱曲线显示低频 Warburg 扩散向横轴移动,结合原子力显微镜确定有微生物时黄铜矿表面吸附的相对致密的表面膜可以进一步被微生物氧化成结构相对稀松的生物膜从而促进黄铜矿的电化学溶解。Liu等^[45]揭示了无菌和 *A. ferrooxidans* 介质条件下黄铁矿-溶液界面不同的电化学动力学过程。不管有/无微生物,反应之初黄铁矿的氧化速率都是有铁离子的还原速率控制,在黄铁矿的表面形成诸如硫和多硫化物等中间产物。与没有微生物相比,当电解液中有微生物时,表面覆盖的硫能够进一步氧化成 SO_4^{2-} ,从而促进黄铁矿的氧化溶解。

另一方面,现有研究也表明并不是所有条件下微生物都会对硫化物矿物的电化学反应产生影响。Palencia等^[46]应用线性扫描伏安法和计时电流法详细考察了天然黄铁矿在无微生物和加入微生物 *T. ferrooxidans* pH 1.4~1.6 硫酸体系下的阳极溶解行为,结果发现在不同电位下微生物 *T. ferrooxidans* 对黄铁矿的电化学溶解无明显影响。

3 金属硫化物电化学行为的研究不足

金属硫化物的电化学行为产生诸如重金属离子和矿酸性排水等环境效应,引发人们对金属硫化物电化学行为的电化学机制及其影响因素的广泛研究,并取得了一系列的研究成果,但仍然存在一些有待深入解决的问题:(1)不同温度下的金属硫化物电化学行为研究亟待加强。众所周知,温度作为影响反应热力学和动力学的最基本因素,无疑是影响金属硫化物腐蚀电化学行为的最重要因素之一。以黄铜矿为例,研究表明黄铜矿在 25 °C 和 68 °C 酸性溶液介质中形成不同物理结构的硫化物、多硫化物或单质硫表面膜^[47]。虽然目前针对金属硫化物电化学行为的研究文献不乏考虑温度的影响,但系统地、定量地研究温度对金属硫化物电化学行为的研究有待进一步加强。在这方面,我们正在开展系列温度条件实验,以期构建 t (温度)- E (电势)及其它类似温度-电化学参数关系;(2)有必要开展并加强应力作用下的金属硫化物电化学行为研究。应力是促进金属硫化物溶解、迁移和沉淀的重要影响因素。应力作用在自然界中广泛存在,引起诸如构造缝合线、构造增生、构造面线理、压力影及岩石矿物形变等等地质现象。目前,应力作用下的金属硫化物电化学行为研究文献相对缺乏,原因有二:一是金属硫化物性脆,从而影响力学操作;二是难以定量构建力

学和电化学各参数线性关系。Liu 等^[48]的研究揭示弹性应力作用与硫化物电极电位呈负线性关系,这就为定量研究金属硫化物应力与电化学参数关系提供了可能。进一步的研究表明,不管是残余应力,还是即时的机械应力都将促进硫化物矿物的电化学反应,其促进机理是应力转变为应变能,应变能释放转变为化学能^[49-50]。应力作用下金属硫化物电化学反应机制有待进一步研究。

4 结 语

随着人们环保意识地增强,金属硫化物矿物发生电化学反应引起重金属离子和酸性废水的污染问

题也日益受到大家地关注,各级政府和相关部门对金属硫化物矿区环境污染的治理和修复工作也在积极的探索和实践。如前所述,引发金属硫化物矿物环境效应的因素涉及化学、电化学及生物学等领域,因此我们只有在系统分析上述各领域的影响因素的基础上,结合具体的矿山地质和水文环境,才能做到对矿山环境污染地源头控制与修复。本文对黄铁矿和黄铜矿环境效应产生机制的分析,以及对金属硫化物矿物电化学反应的各种因素的讨论结果,无疑对金属硫化物矿区环境污染的源头控制与修复具有重要的指导意义。

参 考 文 献

- [1] Rimstidt J D, Chermak 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] 杨忠芳, 朱立, 陈岳龙. 现代环境地球化学[M]. 北京:地质出版社, 1999: 154-313.
- [3] Ata A, Soner K. Acid Mine Drainage (AMD): Causes, treatment and case studies[J]. Journal of Cleaner Production, 2006, 1 139-1 145.
- [4] Zhang G, Liu C Q, Yang Y, *et al.* The characteristics of heavy metals and sulfur isotope of water draining lead-zinc mine in carbonate area [J]. Water Air and Soil Pollution, 2004, 155: 51-62.
- [5] 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.
- [6] Schermerhorn, L J G. Spilites, regional metamorphism and subduction in the Iberian Pyrite Belt: Some comments[J]. Geologie en Mijnbouw, 1975, 54(1):23-35.
- [7] Sarmiento A M, DelValls A, Nieto J M, *et al.* Toxicity and potential risk assessment of a river polluted by acid mine drainage in the Iberian Pyrite Belt (SW Spain)[J]. Science of the Total Environment, 2011,409: 4 763-4 771.
- [8] Evangelou V, Zhang Y. A review: Pyrite oxidation mechanisms and acid mine drainage prevention [J]. Environmental Science and Technology, 1995, 25(2): 141-199.
- [9] Singer P C, Stumm W. Acidic mine drainage; the rate-determining step[J]. Science, 1970, 167(3921): 1 121-1 170.
- [10] Stewart W A, Skinner W M, Weisener C G, *et al.* Geochemical effects of oxidation products and framboidal pyrite oxidation in acid mine drainage prediction techniques[J]. Applied Geochemistry, 2004,12(12): 1 953-1 974.
- [11] Hackl R P, Dreisinger D B, Peters E, *et al.* Passivation of chalcopyrite during oxidative leaching in sulfate media[J]. Hydrometallurgy, 1995, 39(1-3): 25-48.
- [12] Warren G W, Wadsworth M E, El-Raghy S M. Anodic behavior of chalcopyrite in sulfuric acid [J]. Metallurgical Soc of AIME, 1982, 13(4):261-275.
- [13] Yin Q, Kelsall G H, Vaughan D J, *et al.* Atmospheric and electrochemical oxidation of the surface of chalcopyrite[J]. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1995, 59(6): 1 091-1 100.
- [14] Yin Q, Vaughan D J, England K E R, *et al.* Electrochemical oxidation of covellite in alkaline solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1994, 166(1):133-142.
- [15] Klauber C, Parker A, Van W, *et al.* Sulfur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X-ray photoelectron spectroscopy[J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 62(1-4):65-94.
- [16] Liu Q, Li H, Zhou L. Study of galvanic interactions between pyrite and chalcopyrite in a flowing system: Implications for the environment [J]. Environmental Geology, 2007,52(1): 11-18.
- [17] Liu Q, Li H, Zhou L. Galvanic interactions between metal sulfide minerals; Implications for mines environmental restoration [J]. Applied Geochemistry, 2008, 23(8): 2 316-2 323.

- [18] Lehmann M N, Stichnoth M, Walton D, *et al.* The effect of chloride ions on the ambient electrochemistry of pyrite oxidation in acid media [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(9): 3 263—3 271.
- [19] Marco R D, Bailey S, Jiang Z T, *et al.* An in situ chronoamperometry/synchrotron radiation grazing incidence X-ray diffraction study of the electrochemical oxidation of pyrite in chloride media [J]. *Electrochemistry Communications*, 2006, 8(10): 1 661—1 664.
- [20] Liu Q, Wang L, Li H, *et al.* The influence of calcium fluoride on the electrochemical dissolution of chalcopyrite in sulfuric acid solution [J]. *Ionics*, 2015, 21: 749—753.
- [21] Moslemi H, Shamsi P, Habashi F. Pyrite and pyrrhotite open circuit potentials study: Effects on flotation [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24: 1 038—1 045.
- [22] Sasaki K, Takatsugi K, Ishikura K, *et al.* Spectroscopic study on oxidative dissolution of chalcopyrite, enargite and tennantite at different pH values [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100(3-4): 144—151.
- [23] Yu R, Shi L, Gu G, *et al.* The shift of microbial community under the adjustment of initial and processing pH during bioleaching of chalcopyrite concentrate by moderate thermophiles [J]. *Bioresource Technology*, 2014, 162: 300—307.
- [24] Vilcáez J, Suto K, Inoue C. Bioleaching of chalcopyrite with thermophiles: Temperature-pH-ORP dependence [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2008, 88(1-2): 37—44.
- [25] Davies H, Weber P, Lindsay P, *et al.* Characterisation of acid mine drainage in a high rainfall mountain environment, New Zealand [J]. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(15): 2 971—2 980.
- [26] Chiriță P, Popa I, Mădălina I, *et al.* Electrochemical investigation of the mechanism of Aqueous Oxidation of Pyrite by Oxygen [J]. *Procedia Earth and Planetary Science*, 2014, 10: 154—158.
- [27] Thornber M R. Supergene alteration of sulphides, II. A chemical study of the Kambalda nickel deposits [J]. *Chemical Geology*, 1975, 15: 137—176.
- [28] Escobar B, Buccicardi S, Morales G, *et al.* Biooxidation of ferrous iron and sulphide at low temperatures: Implications on acid mine drainage and bioleaching of sulphide minerals [J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(3-4): 454—458.
- [29] Jean G E, Michael B G. An XPS and SEM study of gold deposition at low temperatures on sulphide mineral surfaces: Concentration of gold by adsorption/reduction [R]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1985, 49(4): 979—987.
- [30] Iliyas A, Hawboldt K, Khan F. Thermal stability investigation of sulfide minerals in DSC [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178(1-3): 814—822.
- [31] Cox S F. Flow mechanisms in sulphide minerals [J]. *Ore Geology Reviews*, 1987, 2(1-3): 133-171.
- [32] Steger H F. Oxidation of sulfide minerals: VII. Effect of temperature and relative humidity on the oxidation of pyrrhotite [J]. *Chemical Geology*, 1982, 35(3-4): 281—295.
- [33] Hu G, Johansen K D, Wedel S, *et al.* Decomposition and oxidation of pyrite [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2006, 32 (3): 295—314.
- [34] 周德庆. 微生物学教程 [M]. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 2011.
- [35] 鲁安怀. 生命活动中矿化作用的环境响应机制研究 [J]. *高校地质学报*, 2007, 13(4): 613-620.
- [36] Bryber L C. Microorganisms in leaching of sulfide minerals [M]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1954, 46: 2 587—2 592.
- [37] Silverman M P, Ehrlich H L. Microbial formation and degradation of metals [J]. *Advances in Applied Microbiology*, 1964, 6: 153—206.
- [38] Tributsch H. Direct versus indirect bioleaching [J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2): 177-185.
- [39] Crundwell F K. How do bacteria interact with minerals [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 71(7): 75—81.
- [40] Panin V V, Karavainko G I, Polkin S I. Biotechnology of metals [J]. *Moscow Centre for International Projects GKNT, United Nations Environment Programme*, 1985: 115-25.
- [41] Zhao H, Wang J, Qin W, *et al.* Electrochemical dissolution process of chalcopyrite in the presence of mesophilic microorganisms [J]. *Minerals Engineering*, 2015, 71: 159—169.
- [42] Gu G, Sun X, Hu K, *et al.* Electrochemical oxidation behavior of pyrite bioleaching by *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2012, 22(5): 1 250—1 254.
- [43] González-Chávez J L, Ballester A, Blázquez M L, *et al.* Influence of thermophilic microorganisms on the electrochemical behavior of pyrite [J]. *Process Metallurgy*, 1999, 9(99): 159—166.
- [44] Bevilaqua D, Perez D I, Fugivara C S, *et al.* Oxidative dissolution of chalcopyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* analyzed by electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy [J]. *Bioelectrochemistry*, 2004, 64(1): 79—84.
- [45] Liu Y, Dang Z, Lu G, *et al.* Utilization of electrochemical impedance spectroscopy for monitoring pyrite oxidation in the presence and

- absence of *Acidithiobacillus ferrooxidans* [J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(8): 833–838.
- [46] Palencia I, Wan R Y, Miller J D. The electrochemical behavior of a semiconducting natural pyrite in the presence of bacteria [J]. *Metallurgical Transactions*, 1991, 17: 765–774.
- [47] Gómez C, Figueroa M, Muñoz J, *et al.* Electrochemistry of chalcopyrite [J]. *Hydrometallurgy*, 1996, 43(5): 331–344.
- [48] Liu Q, Li H, Zhou L. Experimental study of pyrite-galena galvanic in a flowing system and its applied implications [J]. *Hydrometallurgy*, 2009, 96(1-2): 132–139.
- [49] Liu Q, Li H. Electrochemical behavior of chalcopyrite (CuFeS_2) in FeCl_3 solution at room temperature and differential stress [J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2011, 98(1-2): 82–88.
- [50] Liu Q, Li H. A comparison of the electrochemical behaviors of pyrite and chalcopyrite in a NaCl solution at room temperature and under differential stress [J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(9): 691–697.

Environmental Effects of Electrochemical Interactions of Common Sulfide Minerals and Their Influence Factors

ZHENG Kai^{1, 2}, WANG Luying^{1, 2}, JIN Guoheng^{1, 2},
LI Heping^{1, 2}, LIU Qingyou¹

- (1. Key Laboratory of High-temperature and High-pressure Study of the Earth's Interior, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang, 550002, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100039, China)

Abstract: Metal sulfide minerals is one of the most important metallic mineral resources, they are widely distributed in nature and can easily be oxidized (electrochemical reaction) resulting in environmental effects, such as pollution of heavy metal ions and acid mine drainage. In this article, pyrite and chalcopyrite were selected as examples to comprehensive analysis of the generation mechanisms of metal sulfide minerals environmental effects, analysis the various factors affecting the electrochemical reactions of the metal sulfide minerals, simultaneously, and point out the defects and disadvantages appeared in current researches. This has important guiding significance for source control and remediation of environmental contamination in metal sulfide mine areas.

Key words: metalsulfide; electrochemical interaction; environmental effect; influence factor