

缺氧酸性条件下三价铁对锑释放的作用机制

唐雅宁, 王兴华, 王英男, 李小倩, 宋晓东

Mechanism of action of Fe(III) on antimony release under anoxic acidic conditions

TANG Yaning, WANG Xinghua, WANG Yingnan, LI Xiaoqian, and SONG Xiaodong

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202212026>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高盐强酸性地下水中复合苯系污染物原位芬顿氧化实验研究

In-situ Fenton oxidation experiment of compound benzene pollutants in high salt and strong acid groundwater

郭威, 袁放, 张佳, 谢斌, 冯学洋, 陈鸿汉 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 182-189

矿山水土污染与防治对策研究

A discussion of soil and water pollution and control countermeasures in mining area of China

张进德, 田磊, 裴圣良 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 157-163

不同赋存环境下碳酸盐岩溶蚀过程试验模拟研究

Experimental simulation of the carbonate dissolution process under different occurrence conditions

林云, 任华鑫, 武亚遵, 贾方建, 刘朋, 梁家乐 水文地质工程地质. 2021, 48(2): 15-26

一种基于弹性能释放率的岩石新型统计损伤本构模型

A statistical damage constitutive rock model based on elastic energy release rate

刘文博, 孙博一, 陈雷, 张树光 水文地质工程地质. 2021, 48(1): 88-95

典型草原露天煤矿区地下水环境演化机理研究

Evolution mechanism of a groundwater system in the opencast coalmine area in the typical prairie

冯海波, 董少刚, 张涛, 李铤, 刘晓波, 李政葵, 王超 水文地质工程地质. 2019, 46(1): 163-163

江汉平原东北部地区高铁锰地下水成因与分布规律

Distribution and genesis of high Fe and Mn groundwater in the northeast of the Jiangnan Plain

蔡玲, 胡成, 陈植华, 王清, 王宁涛, 常威, 黄琨 水文地质工程地质. 2019, 46(4): 18-25



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

DOI: 10.16030/j.cnki.issn.1000-3665.202212026

唐雅宁, 王兴华, 王英男, 等. 缺氧酸性条件下三价铁对锑释放的作用机制 [J]. 水文地质工程地质, 2023, 50(6): 175-183.
TANG Yaning, WANG Xinghua, WANG Yingnan, *et al.* Mechanism of action of Fe(III) on antimony release under anoxic acidic conditions[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2023, 50(6): 175-183.

缺氧酸性条件下三价铁对锑释放的作用机制

唐雅宁¹, 王兴华², 王英男³, 李小倩², 宋晓东²

(1. 中国地质大学(武汉)地质调查研究院, 湖北 武汉 430074; 2. 中国地质大学(武汉)环境学院, 湖北 武汉 430074; 3. 自然资源部国土整治中心, 北京 100035)

摘要: 辉锑矿(Sb_2S_3)的氧化溶解是控制锑(Sb)从岩矿中释放进入水土环境并影响其迁移转化的首要过程。酸性矿山废水中的三价铁[Fe(III)]是矿区环境中广泛存在的天然氧化剂, 然而Fe(III)对 Sb_2S_3 的氧化溶解与Sb的释放作用机制尚不明确。通过模拟黑暗缺氧酸性的矿山地下水环境, 开展Fe(III)浓度与 Sb_2S_3 表面积比值(I)控制的 Sb_2S_3 氧化溶解动力学实验, 结合S-Sb-Fe氧化还原作用产物的溶解态组成与固相表征手段, 揭示Fe(III)对Sb释放的作用机制。结果显示: Fe(III)作用下 Sb_2S_3 的氧化溶解是一个产酸的过程, I 值越大, Fe(III)对Sb释放的促进作用越明显。缺氧条件下, Fe(III)与 Sb_2S_3 发生氧化还原作用, 主要产物是五价锑[Sb(V)]、硫单质[S(0)]和二价铁[Fe(II)], 反应后矿物表面有S(0)和 Fe_2O_3 检出, 阻碍了 Sb_2S_3 氧化溶解反应的持续进行。 I 值一定时, 低浓度的Fe(III)和溶解氧(DO)质量浓度的增加均会减少矿物表面S(0)的附着量, 促进Sb释放量的增加; 溶液中的Cl⁻通过配位络合效应会促进 Sb_2S_3 的溶解释放。缺氧酸性条件下Fe(III)与 Sb_2S_3 的作用控制着Sb的释放。研究结果可为矿山闭坑后地下水Sb污染防治提供重要的理论依据。

关键词: 辉锑矿; 三价铁; 锑释放; 氧化溶解; 缺氧酸性条件; 矿区环境

中图分类号: TD167; X523

文献标志码: A

文章编号: 1000-3665(2023)06-0175-09

Mechanism of action of Fe(III) on antimony release under anoxic acidic conditions

TANG Yaning¹, WANG Xinghua², WANG Yingnan³, LI Xiaoqian², SONG Xiaodong²

(1. Institute of Geological Survey, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China;
2. School of Environmental Studies, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China;
3. Land Consolidation and Rehabilitation Center, MNR, Beijing 100035, China)

Abstract: Oxidative dissolution of stibnite (Sb_2S_3) is the primary process that controls the release of antimony (Sb) from rock and ore into the soil and water environment and affects its transport and transformation. Fe(III) in acid mine wastewater is a widespread natural oxidant in the mine environment. However, the role of Fe(III) on the oxidative dissolution of Sb_2S_3 and Sb release is unknown. By simulating a dark anoxic and acidic mine groundwater environment, this study conducted Fe(III) concentration to Sb_2S_3 surface area ratio (I) controlled Sb_2S_3 oxidative dissolution kinetics experiments, and combined the dissolved state composition and solid phase characterization means of S-Sb-Fe redox products to reveal the mechanism of Fe(III) action on Sb release. The

收稿日期: 2022-12-16; 修订日期: 2023-02-12

投稿网址: www.swdgcgz.com

基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3702201); 国家自然科学基金项目(41672245)

第一作者: 唐雅宁(1998-), 女, 硕士研究生, 主要从事水文地质、环境地质研究。E-mail: ty9200@163.com

通讯作者: 王英男(1971-), 女, 本科, 高级经济师, 主要从事矿山生态修复与土地复垦工作。E-mail: 915134793@qq.com

results show that the oxidative dissolution of Sb_2S_3 under the action of Fe(III) is an acid-producing process, and the larger the I value is, the more obvious the promotion effect of Fe(III) on Sb release. Under anoxic conditions, Fe(III) undergoes redox with Sb_2S_3 , and the main products are Sb(V) , S(0) and Fe(II) . After the reaction, S(0) and Fe_2O_3 were detected on the mineral surface, which hindered the continuation of the oxidative dissolution reaction of Sb_2S_3 . At a certain value of I , both the low concentration of Fe(III) and the increase of dissolved oxygen (DO) will reduce the attachment of S(0) on the mineral surface and promote the increase of Sb release; the Cl^- in solution will promote the dissolution release of Sb_2S_3 through the coordination complexation effect. The interaction between Fe(III) and Sb_2S_3 under anoxic acidic conditions controls the release of Sb , which can provide an important theoretical basis for prevention and control of groundwater Sb contamination after mine pit closure.

Keywords: stibnite; Fe(III) ; antimony release; oxidation dissolution; anoxic acid conditions; mine environment

锑(Sb)是一种有毒致癌的类金属元素,毒性大小表现为锑单质>三价锑 [Sb(III)]>五价锑 [Sb(V)]>有机锑^[1]。鉴于 Sb 的毒性和长距离传输的特点, Sb 及其化合物被美国环保局 (USEPA) 和欧盟巴塞尔公约列为全球优先控制的污染物之一。矿业活动是导致全球表生环境中 Sb 释放量逐年增长的主要原因^[2-5]。中国是世界上最大的产锑国^[6-7], 以“世界锑都”湖南锡矿山为典型代表的锑矿区, 水环境 Sb 污染问题尤为突出^[8-10]。

辉锑矿 (Sb_2S_3) 是最重要的含锑矿物, Sb_2S_3 的氧化溶解过程是 Sb 从矿物中“活化”释放进入水土环境介质的第一步, 影响着 Sb 的迁移转化及其环境效应^[11-14]。矿山开采活动导致地下水环境发生变化, 暴露于空气和水中的硫化物矿物发生氧化溶解, 引发地下水 Sb 污染。已有研究^[15-18] 表明, Sb_2S_3 氧化溶解受 pH、溶解氧 (DO)、共存阳离子 (Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 等)、无机配体、天然有机物、共生矿物、光辐射、微生物等地下水环境条件的影响。目前 Sb_2S_3 的氧化溶解研究主要聚焦在有氧条件下, 然而对于复杂矿山地质环境中 Sb_2S_3 氧化溶解的重要过程与关键机制的认识仍十分有限。

矿山开采活动强烈扰动了原生的水文地质、水化学、微生物等环境条件, 影响着酸性矿山废水的生成^[19-23]。伴随着矿井关闭后的水位回弹过程, 闭坑矿井由开采阶段的有氧环境逐渐转变为缺氧或厌氧环境, 水-岩-生作用发生改变, 从而影响着采空区地下水化学组分的演化。井下积水区域生成的大量酸性矿山废水中普遍存在的 Fe(III) , 在缺氧或厌氧环境中如何影响着 Sb_2S_3 的氧化溶解和矿井水质的演化尚不明确。

因此, 为揭示矿山闭坑后酸性矿山废水中 Fe(III)

对 Sb 释放的作用机制, 模拟黑暗缺氧酸性的矿山地下水环境, 开展 Fe(III) 浓度与 Sb_2S_3 表面积比值 (I) 控制的 Sb_2S_3 氧化溶解动力学实验。通过反应体系理化指标、产物的溶解态和固相表征, 揭示 Fe(III) 作用下 Sb_2S_3 的氧化溶解特征与 Sb 释放机制, 丰富全生命周期酸性矿山废水治理与 Sb 污染机制的理论认识, 为矿区地下水 Sb 污染的防治提供依据^[24]。

1 实验材料与方案

1.1 Sb_2S_3 样品的选取与前处理

为避免野外采集 Sb_2S_3 样品组分复杂的影响, 实验采用 Sb_2S_3 分析纯试剂 (Alfa Aesar), X 射线衍射 (XRD) 结果表明 Sb_2S_3 纯度为 100%, 且与天然 Sb_2S_3 具有相似的晶体结构。样品的粒度分布为 1 ~ 100 μm , 粒径主要集中在 < 30 μm 范围, BET 比表面积为 $(0.89 \pm 0.18) \text{ m}^2/\text{g}$ 。

为去除矿样表面可能残留的细小颗粒和氧化产物, 将样品在无水乙醇中浸泡 24 h 后放入超声清洗仪 100 W 超声清洗 120 min, 最后抽吸去除上清液。按照上述步骤重复超声清洗 2 次。将超声清洗后的样品用滤纸过滤后, 采用去离子水多次冲洗。将矿样在 55 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 48 h 后放入厌氧手套箱中, 紫外灭菌 30 min, 厌氧避光保存待用。

1.2 实验方案

本实验模拟闭坑后的矿山地下水环境, 实验条件均设置为黑暗、缺氧、酸性条件。采用单因子控制的批实验法。将 250 mL 血清瓶作为反应器, 用高氯酸将反应液初始 pH 调节到 2.00 左右。置于 25 $^{\circ}\text{C}$ 恒温振荡器 (150 rpm) 中避光反应 60 d。实验所使用的试剂、溶液和器皿均经过高温高压灭菌处理。

设置 4 组实验, 具体见表 1。

表 1 实验参数设置
Table 1 Experimental parameter setting

组别	编号	$c[\text{Fe(III)}]$ /($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	I /($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$)	反应条件
A组	A1	1.0	0.01	$\rho(\text{DO})=0.2\text{ mg/L}$, 添加 FeCl_3
	A2	8.2	0.1	
	A3	18.9	2.0	
	A4	30.2	3.3	
	A5	115.8	13	
L组	L	0.07	0.008	$\rho(\text{DO})=0.2\text{ mg/L}$, 添加 FeCl_3
P组	P	17.5	2.0	$\rho(\text{DO})=0.2\text{ mg/L}$, 添加 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$
	D1	1.1	0.01	
D组	D2	29.6	3.3	$\rho(\text{DO})=1.0\text{ mg/L}$, 添加 FeCl_3
	D3	118.4	13	

注: 表中“ c ”为物质的量浓度, “ ρ ”为质量浓度。

A组: DO的质量浓度为0.2 mg/L, 按照 I 值梯度设置5组实验组和1组空白对照组[Fe(III)物质的量浓度为0 mmol/L]。不同浓度Fe(III)溶液使用 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试剂配制, 并添加25 g或2.5 g Sb_2S_3 样品来控制 I 值。旨在探究Fe(III)作用下 Sb_2S_3 氧化溶解动力学特征, 揭示Fe(III)对Sb释放的作用机制。

L组: Fe(III)的物质的量浓度为0.07 mmol/L, 其他实验条件同A1。通过对照A1组, 旨在检验低浓度Fe(III)是否仍能促进 Sb_2S_3 的氧化溶解。

P组: 以高氯酸铁试剂替代 $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试剂添加Fe(III), 其余实验条件同A3。通过对照A3组, 旨在探究溶液中的Cl对Sb释放的影响。

D组: DO的质量浓度为1.0 mg/L, 按照 I 值设置3组, 分别对照A1组、A4组和A5组, 旨在探究低氧条件下Fe(III)与 Sb_2S_3 的作用与Sb的释放特征。

I 值的计算公式如下:

$$I = \frac{n[\text{Fe(III)}]}{A_{\text{BET}} \cdot m(\text{Sb}_2\text{S}_3)} \quad (1)$$

式中: I —— Sb_2S_3 单位面积接触的Fe(III)的物质的量/($\text{mmol}\cdot\text{m}^{-2}$);

$n[\text{Fe(III)}]$ ——溶液中Fe(III)的物质的量/mmol;

A_{BET} —— Sb_2S_3 的BET比表面积/($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$);

$m(\text{Sb}_2\text{S}_3)$ —— Sb_2S_3 的质量/g。

1.3 测试指标与测试方法

为精细刻画不同条件下 Sb_2S_3 的氧化溶解过程, 上述A组和P组于反应初始及反应进行至15, 30, 60 d时进行理化指标测定和样品采集; L组于反应初始及反应进行至5, 15 d时进行指标测定和样品采集; D组于

反应初始及反应进行至15, 60 d时进行指标测定和样品采集。

理化指标测试均采用HACH多参数水质分析仪进行, 测试反应体系的DO质量浓度、pH、电导率(EC)和氧化还原电位(ORP), 精度分别为0.01 mg/L、0.01、0.01 mS/cm和1 mV。

取样测试反应体系中的单质硫[S(0)]、总锑(Sb_{TOT})、Sb(III)、总铁(Fe_{TOT})、二价铁[Fe(II)]的质量浓度。其中, 取悬浊液经无水甲醇提取后采用高效液相色谱仪(液相色谱C18柱分离, 254 nm紫外检测)进行S(0)的质量浓度的测定, 检出限为0.04 mg/L, 平行样品相对标准偏差为6.5%; Sb_{TOT} 、Sb(III)和 Fe_{TOT} 质量浓度的测定由武汉众谱检测科技有限公司完成, 检出限为0.02 mg/L; Fe(II)质量浓度则用邻二氮菲分光光度法在HACH便携式紫外分光光度计上测定, 检出限为0.03 mg/L。此外, 再选取A5组样品测试 SO_4^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的质量浓度, 采用离子色谱仪(赛默飞ICS-900)测定, 检出限为0.018 mg/L, 分析误差小于 $\pm 5\%$ 。Sb(V)浓度用 Sb_{TOT} 浓度与Sb(III)浓度的差值计算得到。

选取反应60 d的A5组和P组样品, 采用XRD进行矿物成分表征。X射线粉晶衍射仪来自德国Bruker AXS公司, 仪器型号是D8-FOCUS。样品测试由中国地质大学(武汉)材料与化学学院完成。

选取反应60 d的A5组矿物样品进行硫(S)的同步辐射测试。S的K边EXAFS谱在北京正负离子对撞中心(BSRF)采集。

2 结果

2.1 溶液体系的理化指标

不同 I 值的反应体系中, 溶液pH均呈降低趋势(图1)。pH从反应初始的2.00和1.80分别降低至1.83和1.56。溶液的ORP值则表现为反应初期(0~15 d)的快速下降和之后(15~60 d)的缓慢下降。此外, I 值越大, 溶液体系的pH越小, ORP值越大。而EC值呈现出不同的变化规律, 当 $I \leq 0.1\text{ mmol/m}^2$ 时, 反应体系EC值相近且呈下降趋势; 当 $I \geq 2.0\text{ mmol/m}^2$ 时, 反应体系EC值呈上升趋势, 且随 I 值增加而增大。

2.2 Sb_2S_3 氧化溶解产物组成特征

如图2(a)所示, 与空白对照组 Sb_{TOT} 浓度相对比, 缺氧条件下 $\rho(\text{DO})=0.2\text{ mg/L}$ 、添加Fe(III)的实验组中 Sb_{TOT} 浓度在反应前15 d期间呈显著上升趋势。溶

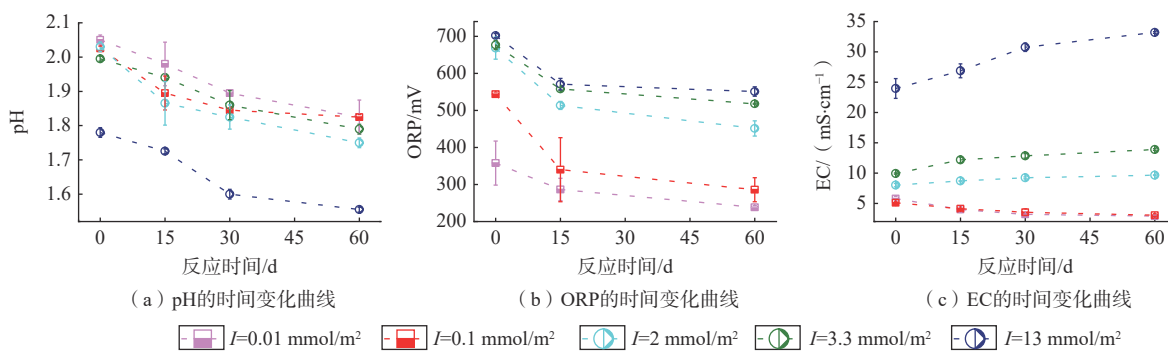


图 1 不同 I 值控制的反应体系 pH、ORP 值和 EC 值的时间变化曲线

Fig. 1 Time variation curves of pH, ORP value and EC value of reaction systems controlled by different I values

液中的 Sb 主要以 Sb(V) 为主, Sb(V) 与 Sb_{TOT} 的物质的量浓度比值为 76.7% ~ 99.4%。反应 15 d 后, Sb_{TOT} 浓度

除 $I=13 \text{ mmol/m}^2$ 组呈显著降低外, 其余组基本保持不变。

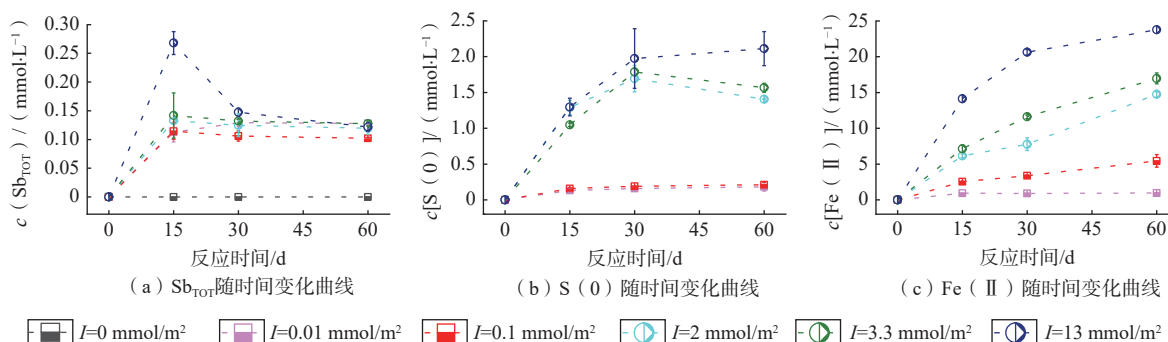


图 2 不同 I 值下 Fe (III) 与 Sb_2S_3 氧化还原产物组成的时间变化曲线

Fig. 2 Time variation curves of the composition of the redox products of Fe(III) and Sb_2S_3 at different I values

如图 2(b)(c) 所示, S(0) 与 Fe(II) 浓度均随反应进行呈增加趋势, 此外, Sb_{TOT} 、S(0) 及 Fe(II) 物质的量浓度均随 I 值增加而增大。

2.3 固相表征

A5 组反应 60 d 后的矿物 XRD 测试结果 (图 3) 显示, 矿物表面主要成分为 Sb_2S_3 和 Fe_2O_3 , 质量分数分别为 96.45% 和 3.55%。其同步辐射测试结果 (图 4) 表明反应 60 d 后矿物表面 S 的主要形态为 Sb_2S_3 、S(0) 和 SO_4^{2-} , 未检测到 $S_2O_3^{2-}$ 的存在。 Sb_2S_3 、S(0) 和 SO_4^{2-} 3 种形态的质量分数分别为 49.2%、32.9% 和 17.9%。

3 讨论

3.1 Sb_2S_3 氧化溶解的动力学特征

溶液中 Sb_{TOT} 浓度在反应 15 d 后呈基本稳定或降低趋势, 因此基于反应 15 d 时的 Sb_{TOT} 浓度讨论 Sb 的释放速率, 计算公式^[25] 如下:

$$R_{Sb_{TOT}} = \frac{a}{A_{BET} \cdot m(Sb_2S_3) \cdot n} \quad (2)$$

式中: $R_{Sb_{TOT}}$ —— 基于 Sb_{TOT} 计算的 Sb 释放速率

$/(mmol \cdot m^{-2} \cdot d^{-1})$;

a —— Sb_{TOT} 的浓度对时间曲线的线性回归斜率

$/(mmol \cdot d^{-1})$;

n —— Sb 的化学计量数, 为 2。

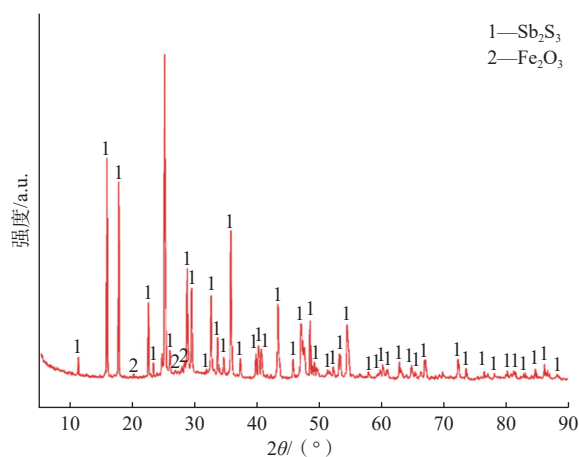


图 3 A5 组反应 60 d 后矿物表面 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of mineral surface after 60 d of reaction in group A5

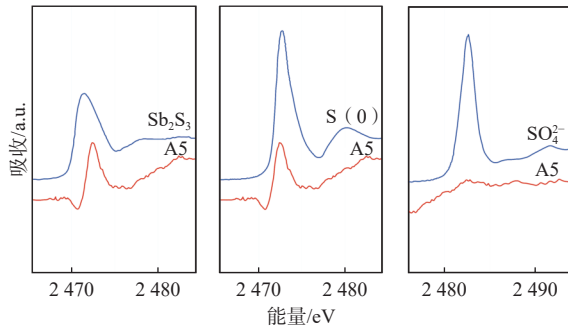


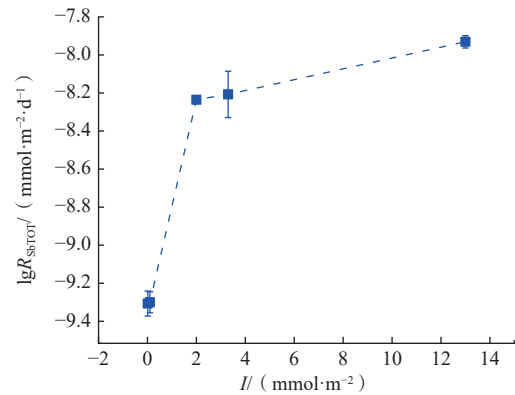
图 4 A5 组反应 60 d 后矿物表面 K 边 EXAFS 图谱

Fig. 4 K-edge EXAFS profile of mineral surface after 60 d of reaction in group

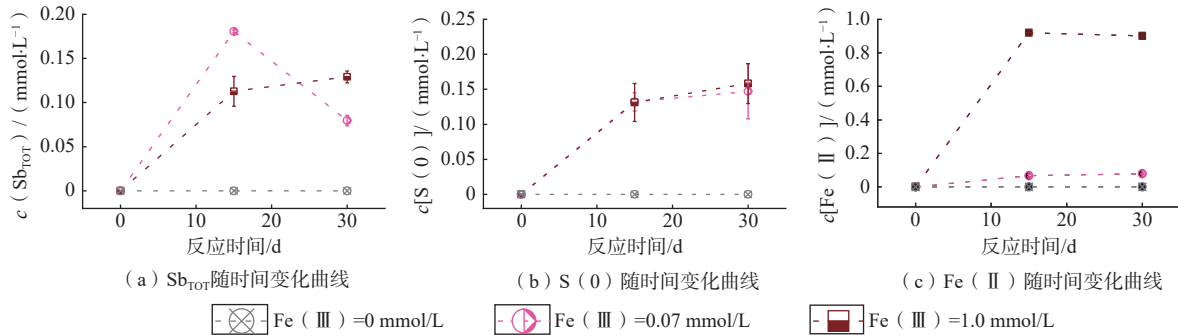
缺氧酸性条件下, Fe(III)在反应初期能够促进 Sb_2S_3 的氧化溶解, Sb 的释放速率为 $4.89 \times 10^{-10} \sim 1.16 \times 10^{-8} \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 且随 I 值的增加而增大(图 5)。这表明单位质量 Sb_2S_3 单位面积接触到的 Fe(III)越多, Sb 的释放速率就越快。溶液体系中 S(0)浓度和 Fe(II)浓度的同步增加, 证明了 Fe(III)-Fe(II)驱动着氧化还原反应的进行。

3.2 Fe(III)与 Sb_2S_3 作用的识别

A 组实验溶液体系的理化指标(图 1)与反应产物的组成(图 2)证明了缺氧酸性条件下发生了 Fe(III)

图 5 $\rho(\text{DO})=0.2 \text{ mg/L}$ 下 Sb 释放速率随 I 值的变化曲线Fig. 5 Sb release rate with I value at $\rho(\text{DO})=0.2 \text{ mg/L}$ curve

与 Sb_2S_3 间的氧化还原反应以及 Sb 的释放。L 组实验进一步验证了矿山地下水环境中低浓度 Fe(III)[Fe(III)物质的量浓度为 0.07 mmol/L] 仍存在对 Sb 释放的促进作用(图 6), 且在反应 15 d 时释放的 Sb 浓度高于相同 I 值条件下, 更高浓度 Fe(III)[Fe(III)物质的量浓度为 1.0 mmol/L] 的 A1 组。A1 组溶液体系中 Fe(II)浓度显著高于 L 组, 而二者溶液体系中 S(0)浓度相近, 推测 A1 组 Fe(III)氧化 Sb_2S_3 生成更多的 S(0)吸附在矿物表面, 发生钝化作用阻碍了 Sb_2S_3 的溶解与 Sb 的释放。

图 6 低浓度 Fe(III)作用下 Sb_2S_3 氧化溶解产物的组成对比Fig. 6 Comparison of the composition of the oxidized dissolution products of Sb_2S_3 in the presence of low concentration of Fe(III)

Cl⁻具有配位络合作用, 会形成氯化锑络合物, 随反应进行, Sb 浓度的减小与氯化锑络合物难溶物的生成有关^[26]。P 组实验表明有 Cl⁻的反应体系(A3)中 Sb 释放量大于 ClO_4^- 反应体系(图 7), 这说明 Cl⁻的配位效应与 Fe(III)的氧化效应、溶液酸效应同时发挥作用, 促进 Sb_2S_3 的溶解释放^[14, 27]。 ClO_4^- 反应体系的 Fe(II)浓度高于含 Cl⁻反应体系, 二者 S(0)浓度基本相同, 表明 Fe(III)氧化 Sb_2S_3 生成除溶解态 Sb 外, 可能还有其他形态的 Sb。对 P 组反应 60 d 后的矿物进行 XRD 测

试, 发现矿物表面主要成分除 Sb_2S_3 和 Fe_2O_3 外, 还存在 7.81% 的 Sb_2O_3 晶体(图 8)。

如图 9 所示, 在其他条件保持不变的情况下, 当 DO 质量浓度升高为 1.0 mg/L 时, Sb 的释放量比 DO 质量浓度为 0.2 mg/L 时更多。DO 质量浓度的增加可以减少矿物表面附着的 S(0), 使其更充分地氧化为 SO_4^{2-} 。此外, O_2 分子会吸附在质子化 Sb_2S_3 固体表面上, 然后随着晶格硫化物和溶解的 Sb(III)的氧化发生电子转移^[15], 与 Fe(III)协同促进 Sb_2S_3 的氧化溶

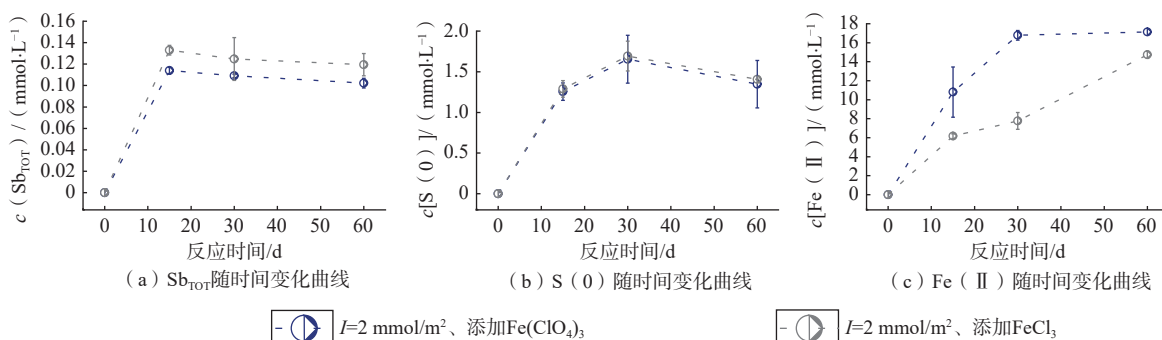


图 7 ClO_4^- 与 Cl^- 反应体系 Sb_2S_3 氧化溶解产物的组成对比

Fig. 7 Comparison of the composition of oxidation dissolution products of Sb_2S_3 in ClO_4^- and Cl^- reaction systems

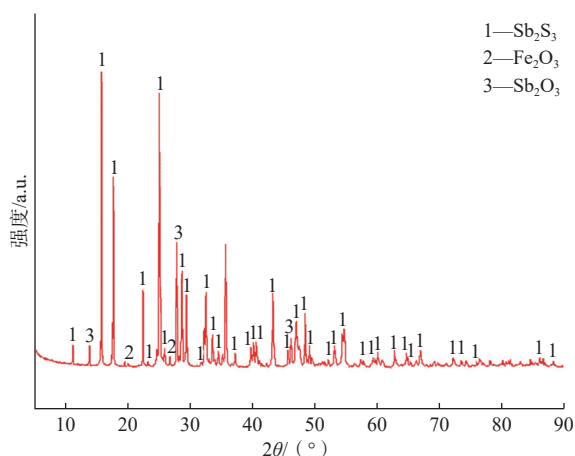


图 8 P 组 (ClO_4^- 反应体系) 反应 60 d 后矿物表面的 XRD 图谱

Fig. 8 XRD pattern of mineral surface after 60 d reaction in group P (ClO_4^- reaction system)

解^[28], 从而增大 Sb 的释放速率。经公式(2)计算, DO 质量浓度为 1.0 mg/L 时 Sb 的平均释放速率为 $7.24 \times 10^{-9} \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$, 大于 DO 质量浓度为 0.2 mg/L 时 Sb 的平均释放速率 [$4.90 \times 10^{-9} \text{ mmol}/(\text{m}^2 \cdot \text{d})$]。Sb 释放速率增大的幅度并不大, 说明反应仍以 Fe(III) 的作用为

主导。

当 I 值为 $0.01 \text{ mmol}/\text{m}^2$ 、DO 质量浓度为 $1.0 \text{ mg}/\text{L}$ 时, 溶液中的 Fe(II) 浓度比 DO 质量浓度 $0.2 \text{ mg}/\text{L}$ 时高; 当 $I \geq 3.3 \text{ mmol}/\text{m}^2$ 、DO 质量浓度为 $0.2 \text{ mg}/\text{L}$ 时, 溶液中的 Fe(II) 浓度明显高于 DO 质量浓度为 $1.0 \text{ mg}/\text{L}$ 时。这说明当 $I \leq 0.01 \text{ mmol}/\text{m}^2$ 时, DO 质量浓度的增加可能促进了 Fe(III) 的消耗; 而当 $I \geq 3.3 \text{ mmol}/\text{m}^2$ 时, DO 质量浓度的升高可能将部分 Fe(II) 又氧化成 Fe(III), 以此促进了氧化还原循环, 从而促进 Sb_2S_3 的溶解和 Sb 的释放。

3.3 缺氧酸性矿山废水中的 Fe(III) 对 Sb 释放的作用机制

在 Fe(III) 氧化反应的作用下, Sb_2S_3 在水溶液中溶解。在酸性溶液中, 金属硫化物表面发生质子化, 这是金属硫化物氧化溶解反应机制的初始步骤^[15]。强酸条件下 Sb(III) 主要以 $\text{Sb}(\text{OH})_3^+$ 形式存在^[29], S^{2-} 主要以 H_2S 形式存在, 故认为该条件下 Sb_2S_3 的溶解途径如方程(3)所示。 Sb_2S_3 溶解后在 Fe(III) 作用下, $\text{Sb}(\text{OH})_3^+$ 被迅速氧化为 SbO_2^+ , 如方程(4)所示。当溶液

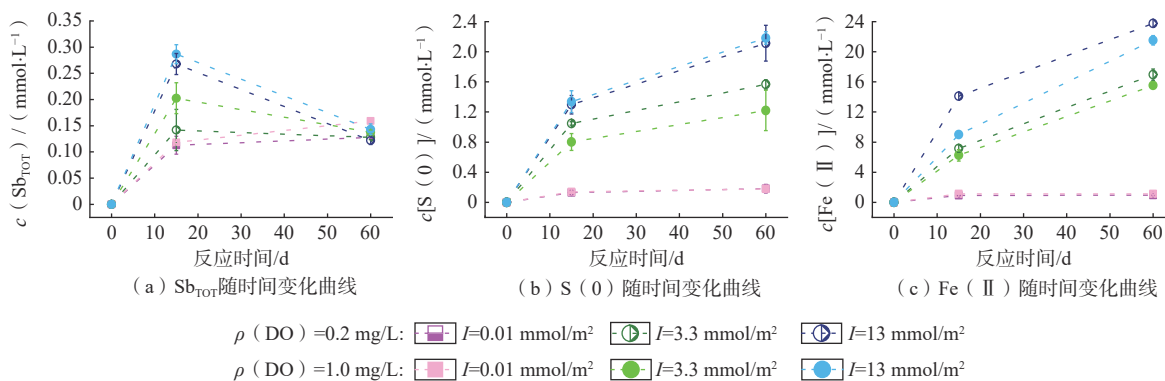
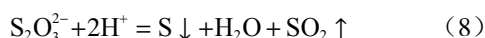
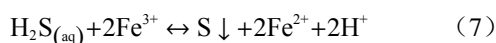
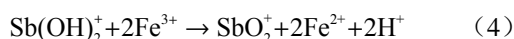


图 9 低氧条件 [$\rho(\text{DO})=1.0 \text{ mg}/\text{L}$] 与缺氧条件 [$\rho(\text{DO})=0.2 \text{ mg}/\text{L}$] 下 Fe(III) 与 Sb_2S_3 氧化还原产物组成的对比

Fig. 9 Comparison of the composition of Fe(III) and Sb_2S_3 redox products under hypoxic [$\rho(\text{DO})=1.0 \text{ mg}/\text{L}$] and anoxic conditions [$\rho(\text{DO})=0.2 \text{ mg}/\text{L}$]

中有 Cl⁻时, Cl⁻具有配位络合作用, 会形成氯化锑络合物, 并且 Fe(III)发挥氧化作用, 如方程(5)所示, 将 1 mol Sb(III)氧化为 Sb(V)的同时, 会将 2 mol 的 Fe(III)还原为 Fe(II)^[26], 这都会促进方程(6)向右移动, 从而促进 Sb₂S₃ 的溶解释放。

元素 S 在溶解的 Sb₂S₃ 表面上形成已经被 Biver 和 Shotyk 所证实^[13]。通过矿物的同步辐射测试发现反应 60 d 后矿物表面有 S(0)和 SO₄²⁻存在, 未检测到 S₂O₃²⁻的存在。S(0)随反应进行逐渐积累成为主要的硫化物产物, S(0)的生成主要有两种途径, 一是在 Fe(III)发挥氧化作用促进 Sb₂S₃ 溶解释放的过程中, 直接将 H₂S 氧化为 S(0), 如方程(7)所示; 二是 Fe(III)氧化 S²⁻形成 S₂O₃²⁻, S₂O₃²⁻在强酸性条件下不稳定, 易分解为 S(0)和 SO₂ 气体^[30], 如方程(8)所示, 这也是矿物表面未检测到 S₂O₃²⁻的原因。SO₄²⁻的生成途径如方程(9)所示, 在 Fe(III)氧化作用下, S₂O₃²⁻最终被氧化为产物 SO₄²⁻^[31]。此外, 溶解体系中的 S 也控制 Sb₂S₃ 的溶解平衡。硫化物的氧化使 Sb₂S₃ 的溶解平衡向右移动, 从而促进 Sb₂S₃ 溶解。



4 结论

(1) 缺氧酸性矿山废水中, Fe(III)作用下 Sb₂S₃ 的氧化溶解是一个产酸的过程, I 值越大, 反应体系的氧化性越强, Fe(III)对 Sb 释放的促进作用越明显, Sb 的释放速率越快。反应过后矿物表面的主要成分为 Sb₂S₃ 和 Fe₂O₃, 矿物表面硫的主要形态为 Sb₂S₃、S(0) 和 SO₄²⁻。

(2) 当 Fe(III)浓度降低时仍然会促进 Sb₂S₃ 的溶解和 Sb 的释放, 甚至低浓度 Fe(III)条件所产生的 Sb 释放量更多; 配置 Fe(III)溶液时产生的 Cl⁻通过配

位络合效应会促进 Sb₂S₃ 的溶解释放, 相反无 Cl⁻的反应体系中矿物表面会生成 Sb₂O₃, 影响 Sb 的溶解释放; 当 DO 浓度增加时会减少矿物表面 S(0)的产生, 促进 Sb 释放量的增加, 并会加快 Sb 的释放速率。这 3 组对照实验进一步证明了缺氧酸性条件下 Fe(III)与 Sb₂S₃ 的作用控制着 Sb 的释放。

(3) Fe(III)对 Sb 释放的作用机制为: 在 Fe(III)氧化作用下, 已发生质子化溶解的 Sb₂S₃ 的存在形式由 Sb(OH)₂⁺变为 SbO₂⁺, 即 Fe(III)将 Sb(III)氧化为 Sb(V)。在这一过程中, Fe(III)将 S(-II)氧化为 S(0), 同时 Fe(III)自身被还原为 Fe(II)。硫化物氧化和 Fe(III)的还原都会促进 Sb₂S₃ 的溶解和 Sb 的释放。

参考文献 (References) :

- [1] SONG Congbo, WU Lin, XIE Yaochen, et al. Air pollution in China: Status and spatiotemporal variations[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 227: 334 – 347.
- [2] FILELLA M, BELZILE N, CHEN Yuwei. Antimony in the environment: A review focused on natural waters[J]. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57(1/2): 125 – 176.
- [3] SHOTYK W, CHEN Bin, KRACHLER M. Lithogenic, oceanic and anthropogenic sources of atmospheric Sb to a maritime blanket bog, Myrarnar, Faroe Islands[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(12): 1148 – 1154.
- [4] KRACHLER M, ZHENG J, KOERNER R, et al. Increasing atmospheric antimony contamination in the Northern Hemisphere: Snow and ice evidence from Devon Island, Arctic Canada[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2005, 7(12): 1169 – 1176.
- [5] HU Xingyun, HE Mengchang, LI Sisi, et al. The leaching characteristics and changes in the leached layer of antimony-bearing ores from China[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2017, 176: 76 – 84.
- [6] 刘晓芸, 刘晶晶, 柯勇, 等. 水体中锑的形态及转化规律研究进展 [J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1330 – 1346. [LIU Xiaoyun, LIU Jingjing, KE Yong, et al. Research progress on speciation of antimony in natural water[J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2021, 31(5): 1330 – 1346. (in Chinese with English abstract)]
- [7] 丁建华, 叶会寿, 张勇, 等. 扬子地块北缘大幕山地区锑矿成矿预测 [J]. 地质通报, 2022, 41(7): 1237 – 1248. [DING Jianhua, YE Huishou, ZHANG Yong, et al. Metallogenic prognosis of antimony deposits in

- Damushan area, north margin of Yangtze block[J]. *Geological Bulletin of China*, 2022, 41(7): 1237 – 1248. (in Chinese with English abstract)]
- [8] WEN Bing, ZHOU Jianwei, ZHOU Aiguo, et al. Sources, migration and transformation of antimony contamination in the water environment of Xikuangshan, China: Evidence from geochemical and stable isotope (S, Sr) signatures[J]. *Science of the Total Environment*, 2016, 569/570: 114 – 122.
- [9] FANG Ling, ZHOU Aiguo, LI Xiaoqian, et al. Response of antimony and arsenic in Karst aquifers and groundwater geochemistry to the influence of mine activities at the world's largest antimony mine, central China[J]. *Journal of Hydrology*, 2021, 603: 127131.
- [10] 李琬钰, 周建伟, 贾晓岑, 等. 湖南锡矿山锑矿区水环境中 DOM 三维荧光特征及其对锑污染的指示意义 [J]. *地质科技通报*, 2022, 41(4): 215 – 224. [LI Wanyu, ZHOU Jianwei, JIA Xiaocen, et al. EEMs characteristics of dissolved organic matter in water environment and its implications for antimony contamination in antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2022, 41(4): 215 – 224. (in Chinese with English abstract)]
- [11] ZHOU Jianwei, NYIRENDA M T, XIE Lina, et al. Mine waste acidic potential and distribution of antimony and arsenic in waters of the Xikuangshan Mine, China[J]. *Applied Geochemistry*, 2017, 77: 52 – 61.
- [12] GUO Wenjing, FU Zhiyou, WANG Hao, et al. Environmental geochemical and spatial/temporal behavior of total and speciation of antimony in typical contaminated aquatic environment from Xikuangshan, China[J]. *Microchemical Journal*, 2018, 137: 181 – 189.
- [13] BIVER M, SHOTYK W. Stibnite (Sb_2S_3) oxidative dissolution kinetics from pH 1 to 11[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2012, 79: 127 – 139.
- [14] BIVER M, SHOTYK W. Experimental study of the kinetics of ligand-promoted dissolution of stibnite (Sb_2S_3) [J]. *Chemical Geology*, 2012, 294/295: 165 – 172.
- [15] HU Xingyun, HE Mengchang, KONG Linghao. Photopromoted oxidative dissolution of stibnite[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 61: 53 – 61.
- [16] YAN Li, CHAN Tingshan, JING Chuanyong. Mechanistic study for stibnite oxidative dissolution and sequestration on pyrite[J]. *Environmental Pollution*, 2020, 262: 114309.
- [17] LONI P C, WU Mengxiaojun, WANG Weiqi, et al. Mechanism of microbial dissolution and oxidation of antimony in stibnite under ambient conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 385: 121561.
- [18] XIANG Li, LIU Chaoyang, LIU Deng, et al. Antimony transformation and mobilization from stibnite by an antimonite oxidizing bacterium *Bosea* sp. AS-1[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2022, 111: 273 – 281.
- [19] 李立刚, 周建伟, 李伟洁, 等. 某特大型锑矿区废石中锑的释放规律 [J]. *地质科技情报*, 2018, 37(5): 215 – 221. [LI Ligang, ZHOU Jianwei, LI Weijie, et al. Antimony release characteristics of waste rock from an extra large antimony mining area[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2018, 37(5): 215 – 221. (in Chinese with English abstract)]
- [20] 方传棣, 成金华, 赵鹏大, 等. 长江经济带矿区土壤重金属污染特征与评价 [J]. *地质科技情报*, 2019, 38(5): 230 – 239. [FANG Chuandi, CHENG Jinhua, ZHAO Pengda, et al. Characteristics and evaluation of heavy metal pollution in soils of mining areas in the Yangtze River economic belt[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2019, 38(5): 230 – 239. (in Chinese with English abstract)]
- [21] 武亚遵, 潘春芳, 林云, 等. 典型华北型煤矿区主要充水含水层水文地球化学特征及控制因素 [J]. *地质科技情报*, 2018, 37(5): 191 – 199. [WU Yazun, PAN Chunfang, LIN Yun, et al. Hydrogeochemical characteristics and controlling factors of main water filled aquifers in the typical North China Coalfield[J]. *Geological Science and Technology Information*, 2018, 37(5): 191 – 199. (in Chinese with English abstract)]
- [22] 李小倩, 张彬, 周爱国, 等. 酸性矿山废水对合山地下水污染的硫氧同位素示踪 [J]. *水文地质工程地质*, 2014, 41(6): 103 – 109. [LI Xiaoqian, ZHANG Bin, ZHOU Aiguo, et al. Using sulfur and oxygen isotopes of sulfate to track groundwater contamination from coal mine drainage in Heshan[J]. *Hydrogeology & Engineering Geology*, 2014, 41(6): 103 – 109. (in Chinese with English abstract)]
- [23] 李晓艳, 张青伟, 洪松涛, 等. 不同氧化还原条件下铅锌矿尾砂中重金属元素活化迁移规律 [J]. *吉林大学学报(地球科学版)*, 2022, 52(2): 434 – 441. [LI Xiaoyan, ZHANG Qingwei, HONG Songtao, et al. Activation and migration of heavy metal elements in lead zinc ore tailings under different redox conditions[J]. *Journal of Jilin University (Earth Science Edition)*, 2022,

- 52(2): 434 – 441. (in Chinese with English abstract)]
- [24] 张进德, 田磊, 裴圣良. 矿山水土污染与防治对策研究 [J]. 水文地质工程地质, 2021, 48(2): 157 – 163. [ZHANG Jinde, TIAN Lei, PEI Shengliang. A discussion of soil and water pollution and control countermeasures in mining area of China[J]. Hydrogeology & Engineering Geology, 2021, 48(2): 157 – 163. (in Chinese with English abstract)]
- [25] GLEISNER M, HERBERT R B, FROGNER KOCKUM P C. Pyrite oxidation by *Acidithiobacillus ferrooxidans* at various concentrations of dissolved oxygen[J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(1/2): 16 – 29.
- [26] KONG Linghao, HE Mengchang, HU Xingyun. Rapid photooxidation of Sb(III) in the presence of different Fe(III) species[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2016, 180: 214 – 226.
- [27] 李大塘, 王辉宪. 水解平衡与三硫化二锑的溶解性 [J]. 化学教育, 2001(11): 44 – 45. [LI Datang, WANG Huixian. Hydrolysis equilibrium and solubility of antimony trisulfide[J]. *Journal of Chemical Education*, 2001(11): 44 – 45. (in Chinese)]
- [28] 江南, 李小倩, 周爱国, 等. pH值和氧化剂对硫化锑氧化溶解的影响机制 [J]. 地质科技通报, 2020, 39(4): 76 – 84. [JIANG Nan, LI Xiaoqian, ZHOU Aiguo, et al. Effect of pH value and Fe(III) on the oxidative dissolution of stibnite[J]. *Bulletin of Geological Science and Technology*, 2020, 39(4): 76 – 84. (in Chinese with English abstract)]
- [29] HERATH I, VITHANAGE M, BUNDSCHUH J. Antimony as a global dilemma: Geochemistry, mobility, fate and transport[J]. *Environmental Pollution*, 2017, 223: 545 – 559.
- [30] BORILOVA S, MANDL M, ZEMAN J, et al. Can sulfate be the first dominant aqueous sulfur species formed in the oxidation of pyrite by *Acidithiobacillus ferrooxidans*?[J]. *Frontiers in Microbiology*, 2018, 9: 3134.
- [31] 陆现彩, 李娟, 刘欢, 等. 金属硫化物微生物氧化的机制和效应 [J]. 岩石学报, 2019, 35(1): 153 – 163. [LU Xiancai, LI Juan, LIU Huan, et al. Microbial oxidation of metal sulfides and its consequences[J]. *Acta Petrologica Sinica*, 2019, 35(1): 153 – 163. (in Chinese with English abstract)]

编辑: 宗 爽