

<http://www.geojournals.cn/georev/ch/index.aspx>

# 黄铁矿风化过程中元素的活性及对环境的影响

卢龙 王汝成 薛纪越 陈骏

南京大学地球科学系, 内生金属矿床成矿机制国家重点实验室, 表生地球化学研究所, 210093

**内容提要** 在对安徽铜陵鸡冠山硫铁矿尾矿中黄铁矿风化产物组构特征研究的基础上, 划分出代表不同风化程度的4种矿石组构型, 并进而对不同组构型中硫和金属元素的含量、富集系数、流失系数变化进行了研究。研究表明在风化过程中, As、Sb、Cu、Zn明显富集, 其中As、Cu、Zn对环境的潜在危害较Sb大; Co、Ni、Bi明显流失或严重流失, 对环境已经形成污染, 其中Bi的污染程度较高。

**关键词** 元素活性 环境意义 风化过程 黄铁矿 尾矿 安徽铜陵

长期以来, 矿山的采、选活动积累了大量的尾矿, 这些尾矿在风化过程中不断地释放出酸和重金属, 对人类生态环境的污染日益严重。在一些地区, 由此而形成重金属的积累已达到惊人的地步, 引起了全社会的普遍关注。例如, 由于德兴铜矿的开采, 江西乐安江流域底泥中Cu、Pb、Zn的富集倍数分别为背景值的4.4~64.0、1.0~17.2、2.7~7.5倍(何孟常等, 1999); 在湖南湘江流域, 受水口山等矿山的矿业活动影响, 其底泥中Pb、Cd的含量分别为: 151~4034 mg/kg、5~60 mg/kg<sup>①</sup>。黄铁矿在尾矿中的含量是非常丰富的, 而且与其他硅酸盐矿物相比, 它在风化环境中非常活泼。因此, 黄铁矿是尾矿酸和重金属释放的主要贡献者(Nesbitt et al., 1994)。以往, 人们对黄铁矿研究主要集中在它的成矿意义上, 近年来, 开始注重其环境意义的研究, 但主要集中在氧化机理和酸的产生机制上。本文主要是研究铁、硫和其他重金属元素在黄铁矿及其风化产物中的分布规律, 以期了解在自然风化过程中, 重金属元素的释放、吸附与解吸机制及其对生态环境的危害程度。

## 1 样品与成分测试

研究样品采自安徽铜陵鸡冠山硫铁矿的尾矿堆中, 尾矿主要由黄铁矿矿石、辉石、石榴子石、石英、长石、方解石和粘土矿物等组成。在尾矿堆表面不同位置分别采集带风化壳或风化薄层的黄铁矿矿块。选取其中有代表性的4块样品进行了成分测试及组

构研究, 在下文中冠以A、B、C、D以示区别。其中, B、D风化较强, 以铁的氧化物为主; A、C风化较弱, 以未风化黄铁矿为主。光学显微镜观察表明, 它们主要由黄铁矿及铁的氧化物—氢氧化物矿物组成。样品A是不足1 cm宽的矿脉, 边缘具约1 mm宽的氧化带, 带中可见鲕状结构的胶状氧化铁, 并在胶状氧化铁边缘出现少量方解石。其余样品中很少见及其它矿物。背散射电子像和电子探针成分分析显示: 样品A和C中含少量的粒径<50 μm, 主要由S、As、Cu组成且富含Pb、Zn的矿物微粒或微脉。

根据背散射电子像和成分特征可将黄铁矿的风化产物分为4个组构型, 即过渡带、网状铁氧化物、块状铁氧化物、蜂窝状铁氧化物(图1)。过渡带是指化学成分介于黄铁矿与铁氧化物两者之间的过渡区域, 与未风化的黄铁矿直接接触。此带接近黄铁矿一侧称为内带(下文中用1表示), 靠近风化产物一侧为外带(用1\*表示)。网脉状铁氧化物(以2表示)是指在黄铁矿中呈网脉状分布的铁氧化物, 网脉厚度多>30 μm。块状铁氧化物(以3表示)是指黄铁矿已被风化厚度>60 μm的那部分铁氧化物。蜂窝状铁氧化物(以4表示)是指在块状铁氧化物中具蜂窝状构造的部分, 蜂窝的孔径变化较大, 但一般<80 μm。根据这些组构型的厚度和空间分布特征(见图1), 笔者认为它们代表了一个风化渐进序列, 每个组构型对应一个风化阶段, 蜂窝状组构型是酸性孔隙水对铁氧化物溶蚀的结果, 对应于该序列中风化程

注: 本文为国家自然科学基金资助项目(编号49673187)和高等学校骨干教师资助计划基金项目的研究成果。

① 吴宏海. 1998. 微量元素与矿物表面反应研究进展. 矿物岩石地球化学通报, (3): 191~196.

收稿日期: 2000-07-15; 改回日期: 2000-10-05; 责任编辑: 刘淑春。

作者简介: 卢龙, 男, 1964年生。1998年于桂林工学院获硕士学位。现为南京大学地球科学系博士研究生, 研究方向为矿物表面反应。

度最强的阶段。其中 A 和 C 两块样品的风化程度相对较弱, 缺失蜂窝状组构型。

样品成分分析是在 JEOL 公司的 JXA 8800 M 型电子探针仪上完成的。工作电压为 20 kV, 电流为  $2.0 \times 10^{-8}$  A。各检测元素的检测限分别为

( $\times 10^{-6}$ ): S 90, As 263, Sb 134, Fe 207, Cu 248, Pb 403, Zn 290, Cd 126, Co 177, Ni 180, Mn 190, Bi 224, Ti 239。本次研究共分析了 85 个点, 其中未风化黄铁矿 26 个点, 黄铁矿的风化产物 59 个点。分析结果列于表 1 中。

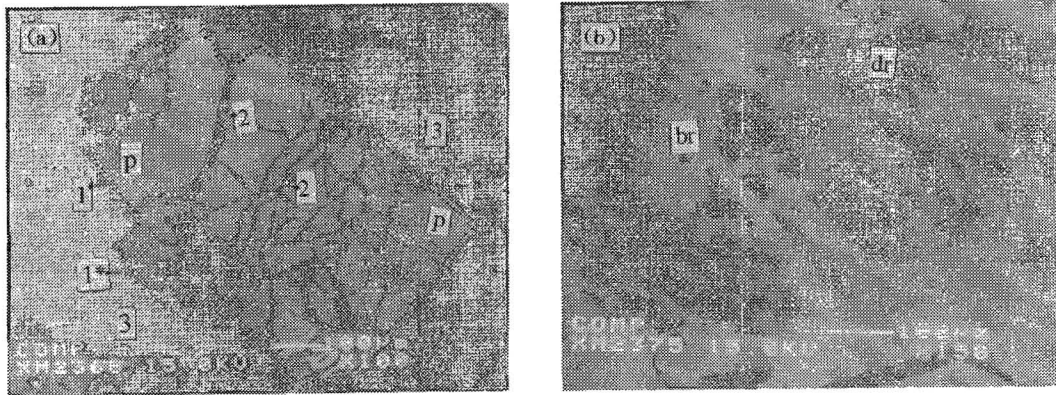


图 1 黄铁矿风化后 4 种不同组构型的背散射电子像

Fig. 1 BSE image of four fabric types for weathered pyrite

(a) 具有 3 种不同组构型的风化的黄铁矿; (b) 蜂窝状铁氧化物; p—未风化黄铁矿; 1—过渡带内带; 1\*—过渡带外带; 2—网脉状铁氧化物; 3—块状铁氧化物; dr—溶蚀空洞; br—铁氧化物

(a) Three fabric types of weathered pyrite; (b) cellular ferric oxide; p—unweathered pyrite; 1—inner transition zone; 1\*—outer transition zone; 2—reticulation-nervation ferric oxide; 3—nubly ferric oxide; dr—dissolved caves; br—ferric oxide

表 1 黄铁矿风化形成的各组构型中元素的平均含量(金属原子百分含量)

Table 1 Average element contents (%) of various fabric types in oxidated products of pyrite

	S	Fe	As	Sb	Cu	Pb	Zn	Cd	Co	Ni	Mn	Bi	Ti
Apm(4)	52.96	45.22	0.18	0.00	0.01	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00	0.01	0.21	0.03
A3m(4)	2.73	51.68	0.06	—	1.98	0.06	0.23	0.01	0.00	0.00	—	—	—
Bpm(12)	52.81	46.49	0.03	0.00	0.02	0.11	0.02	0.01	0.09	0.01	0.01	0.13	0.01
B2m(5)	0.10	54.65	0.35	0.00	0.02	0.04	0.38	0.01	0.06	0.00	0.00	0.01	0.00
B3m(5)	0.11	56.74	0.10	0.00	0.02	0.02	0.03	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00
B4m(4)	0.05	56.58	0.09	0.00	0.04	0.04	0.10	0.00	0.09	0.01	0.01	0.01	0.00
Cpm(7)	52.48	46.54	0.14	0.01	0.06	0.00	0.01	0.01	0.07	0.01	0.01	0.20	0.01
Clm(5)	38.34	46.12	0.11	0.01	0.22	0.00	0.07	0.00	0.07	0.01	0.00	0.17	0.01
Cl*m(4)	3.84	52.37	0.32	0.05	0.57	0.09	0.26	0.00	0.05	0.01	0.03	0.03	0.00
C2m(7)	4.11	48.15	0.67	0.06	0.79	0.14	0.24	0.01	0.06	0.00	0.04	0.03	0.00
C3m(4)	0.98	55.68	0.32	0.04	0.72	0.14	0.34	0.01	0.06	0.00	0.04	0.00	0.01
Dpm(3)	52.66	46.38	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.05	0.01	0.01	0.23	0.01
D1m(1)	50.27	43.30	0.02	0.00	0.07	0.00	0.04	0.01	0.06	0.00	0.01	0.17	0.00
D1*m(1)	0.47	38.10	0.23	0.02	0.17	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.00	0.13	0.00
D2m(2)	0.27	54.58	0.09	0.00	0.04	0.01	0.05	0.01	0.06	0.00	0.00	0.00	0.01
D3m(6)	0.09	57.47	0.25	0.01	0.11	0.01	0.06	0.01	0.05	0.00	0.01	0.01	0.01
D4m(11)	0.08	59.02	0.19	0.00	0.03	0.03	0.09	0.01	0.05	0.00	0.00	0.02	0.01
Spm(26)	52.73	46.30	0.08	0.01	0.03	0.05	0.01	0.01	0.08	0.01	0.01	0.17	0.01
S1m(6)	40.33	45.65	0.09	0.01	0.20	0.00	0.07	0.01	0.07	0.00	0.00	0.17	0.00
S1*m(5)	3.17	49.51	0.30	0.05	0.49	0.07	0.21	0.00	0.05	0.01	0.02	0.05	0.00
S2m(14)	2.13	51.39	0.47	0.03	0.41	0.08	0.26	0.01	0.06	0.00	0.02	0.02	0.00
S3m(19)	0.84	55.69	0.18	0.01	0.61	0.05	0.15	0.01	0.04	0.00	0.01	0.01	0.01
S4m(15)	0.07	58.37	0.16	0.00	0.03	0.04	0.09	0.01	0.06	0.00	0.01	0.01	0.01

注:表中 A、B、C、D 分别代表 4 个样品, p、1、1\*、2、3、4 为组构型编号;冠以 S 者为 A、B、C、D 4 个样品的同一组构型中元素含量的加和; m 为若干分析点的平均值;—为未检测项;括号中数字为分析点数量。

## 2 元素活性指标——富集系数和流失系数

为了解黄铁矿风化过程中,元素迁移的规律,笔者用元素的富集系数和流失系数予以表征。

富集系数( $F$ )可指示元素在铁氧化物中的富集程度,用于考察重金属元素在风化过程中对环境潜在危害的程度。由于这种潜在危害主要与元素在所处物相中含量关系密切,因此富集系数( $F$ )的计算无须剔除铁氧化物中的结晶水和等效变换处理,直接使用公式  $F = (C_i^a - C_i^0) / C_i^0 \times 100\%$  (刁桂仪等,

1999)。式中  $C_i^0$  为元素  $i$  在未风化黄铁矿中的平均含量(%),  $C_i^a$  为元素  $i$  在各组构型中的平均含量(下同)。对本文述及的风化黄铁矿各组构类型的富集系数列于表2。

为了更确切地表达元素在风化过程中,从尾矿堆迁移到土壤、水系而流失的程度,笔者在此定义一个新的系数,即流失系数( $L$ )。表达式为  $L = (C_i^0 - C_i^{*a}) / C_i^0 \times 100\%$ 。式中  $C_i^{*a}$  为校正后的  $C_i^a$ ,它反映重金属对环境构成污染的程度。在讨论围岩蚀变或风化作用的元素质量迁移时,常使用富集系数(刁桂

表 2 黄铁矿风化产物中各组构型的富集系数与流失系数

Table 2 Enrichment coefficient and leaching coefficient of various fabric types in oxidated products of pyrite

元素	S	Fe	As	Sb	Cu	Pb	Zn	Cd	Co	Ni	Mn	Bi
FA3m	-94.85	14.30	-68.48	-	29262.96	101.46	1152.70	-5.26	-100.00	-100.00	-	-
FB2m	-99.80	17.54	1198.30	128.80	-0.06	-67.48	2258.87	15.05	-36.73	-61.27	-2.48	-93.75
FB3m	-99.79	22.05	272.67	-100.00	11.41	-81.46	56.86	67.57	-54.37	-25.91	-60.38	-98.13
FB4m	-99.91	21.69	219.24	-69.89	83.30	-68.90	550.66	-56.23	-4.79	-24.23	105.70	-95.94
FC1m	-26.94	-0.92	-22.68	-27.88	301.57	-100.00	975.90	-34.01	-9.55	-39.30	-58.36	-14.87
FC1*m	-92.68	12.51	123.99	295.13	927.48	72.20	3845.52	-60.72	-31.43	20.92	314.78	-85.67
FC2m	-92.17	3.45	373.36	360.78	1344.79	158.21	3529.16	162.62	-22.83	-91.87	432.90	-86.63
FC3m	-98.13	19.64	128.97	201.47	1204.85	170.41	4997.57	123.90	-26.44	-78.66	390.68	-97.89
FD1m	-4.54	-6.64	-63.92	-100.00	1700.00	-100.00	256.05	111.76	26.09	-100.00	-25.00	-24.13
FD1*m	-99.11	-17.86	344.58	622.52	4561.74	-100.00	-100.00	147.17	-53.83	-100.00	-50.21	-45.10
FD2m	-99.48	17.68	69.66	-100.00	1054.54	-74.48	312.47	85.38	35.10	-100.00	-95.85	-97.99
FD3m	-99.82	23.92	368.73	73.10	3000.56	-71.81	362.36	-7.31	18.86	-66.13	5.12	-94.94
FD4m	-99.84	27.26	255.64	23.16	759.47	-33.86	648.73	29.20	13.18	-97.78	-57.75	-92.81
LA3m	91.05	-0.19	54.89	-	-23497.0	-17.75	-943.25	11.35	100.00	100.00	-	-
LB2m	99.63	-9.34	-1903.31	-244.51	13.61	62.94	-1948.99	-19.01	46.17	67.79	19.84	94.05
LB3m	99.64	-10.42	-461.73	100.00	6.20	78.97	-33.46	-61.54	62.20	39.29	68.56	98.25
LB4m	99.83	-10.37	-387.10	55.78	-57.93	65.71	-451.46	57.35	20.22	38.96	-64.68	96.25
LC1m	26.94	0.92	22.68	27.88	-301.57	100.00	-975.90	34.01	9.55	39.30	58.36	14.87
LC1*m	88.62	5.86	-210.70	-430.38	-710.52	-79.55	-3011.18	62.54	47.34	12.95	-207.20	87.97
LC2m	86.33	7.68	-590.91	-566.11	-1116.14	-188.71	-2977.91	-156.02	36.51	93.26	-321.77	87.54
LC3m	96.72	-4.59	-236.81	-327.31	-987.86	-193.75	-4103.53	-116.87	40.80	82.77	-283.80	98.08
LD1m	4.54	6.64	63.92	100.00	-1700.00	100.00	-256.05	-111.76	-26.09	100.00	25.00	24.13
LD1*m	66.45	-22.65	-1235.56	-1844.00	-6191.68	100.00	100.00	-258.02	37.73	100.00	33.19	21.22
LD2m	99.04	-10.22	-166.58	100.00	-911.26	70.36	-264.63	-90.26	-16.32	100.00	96.53	98.05
LD3m	99.68	-10.39	-598.99	-151.21	-2486.37	69.19	-289.52	9.80	2.72	71.91	17.34	95.28
LD4m	99.73	-10.53	-411.96	-76.81	-604.40	30.48	-505.67	-19.10	9.72	98.27	66.70	93.64
FS1m	-23.51	-1.41	11.82	49.93	671.91	-100.00	457.81	-26.03	-11.97	-48.11	-51.39	-2.01
FS1*m	-94.00	6.94	256.24	782.04	1824.38	37.76	1654.84	-33.51	-39.65	-0.76	228.41	-72.37
FS2m	-95.96	11.00	460.65	494.56	1523.81	57.92	2089.68	70.79	-21.79	-79.85	178.10	-90.24
FS3m	-98.41	20.28	119.23	145.33	2313.88	-0.63	1101.61	35.35	-46.73	-60.06	85.89	-96.20
FS4m	-99.86	26.08	90.80	-39.64	29.18	-33.53	680.14	-9.64	-17.78	-74.70	-24.27	-92.21
LS1m	23.51	1.41	-11.82	-49.93	-671.91	100.00	-457.81	26.03	11.97	48.11	51.39	2.01
LS1*m	84.23	-0.29	-484.27	-1209.95	-1493.90	-43.64	-1283.76	16.35	50.32	28.56	-150.69	68.17
LS2m	92.93	-1.40	-732.42	-760.71	-1268.27	-77.26	-1782.23	-70.13	34.42	83.25	-120.86	90.85
LS3m	97.22	-6.84	-224.93	-249.26	-1863.06	-8.27	-898.22	-30.10	56.46	67.20	-45.72	96.47
LS4m	99.76	-10.75	-177.02	13.28	-7.46	29.21	-540.00	16.08	33.15	79.67	39.85	93.07

注:表中 F、L 分别表示为富集系数( $F$ )、流失系数( $L$ );其他符号同表1。

仪等,1999)或  $\Delta C = C_i^a - C_i^0$  (高斌等,1999)判断其质量迁移程度。在那些总质量基本平衡的体系中,用这些方法统计不会引起太大的误差;但在黄铁矿风化过程中,由于硫的流失、氧和氧化铁中结晶水的加入,使体系在风化前后的质量变化较大。因此必须等效校正(包括结晶水的剔除和含量的等效变换),以便在形式上的“等质量”体系中,比较风化前后的流失程度,其实质是使元素在氧化物中的含量,经校正后相当于硫化物中的含量。含量的等效变换是将氧化物中元素  $i$  在剔除水后的含量乘以等效系数( $q$ ),使其变换成相当于硫化物中的含量,即  $C_i^{a*} = q \times C_i^a / (1 - C_{H_2O}^a) = q \times C_i^a / \Sigma^a$ , 式中  $C_{H_2O}^a$ 、 $\Sigma^a$  分别为各组构域中结晶水的含量、元素含量总和。等效系数的计算(以 Fe 为例)是根据反应式  $FeS_2 \rightarrow FeO_{1.5}$ , 由 1 mol  $FeS_2$  生成 1 mol  $FeO_{1.5}$ , 其中 Fe 均为 56 g, 但它在两者之中的含量分别为 46.7% 和 53.3%; 换言之,  $FeO_{1.5}$  中 53.3% 的 Fe 等效于  $FeS_2$  中 46.7% 的 Fe, 其等效系数为  $FeO_{1.5}$  分子量与  $FeS_2$  分子量之商, 即 2/3。用此方法计算的其他元素的等效系数见表 3。

富集系数为正值时代表元素富集; 流失系数为正值时代表元素流失, 二者均能反映元素迁移的趋势。笔者在此用两个系数是因为, 正的富集系数能更直接地反映重金属元素对环境的潜在危害程度, 正的流失系数能更直接地反映重金属元素对环境构成污染的程度。

周永章等(1994)、王祖伟等(1998)选取  $TiO_2$  作为参考点, 以正规化比值为指标考虑元素在热液蚀变过程中的质量迁移, 这一处理方法排除了定和制约造成的元素含量变化的相互影响, 更合理地反应了元素的绝对质量迁移程度。但在硫化物风化体系中, Ti 的含量普遍低于检测限, 而且在硫化物风化体系的酸性条件下,  $TiO_2$  能否保持惰性值得怀疑。出于这两方面的考虑, 笔者在考察黄铁矿风化过程中元素的质量流失程度时, 无法选取合理的参考点, 因而没有排除定和制约的影响。

笔者根据上述公式对各组构型中元素流失系数进行计算, 结果列于表 2。计算时, 由于一些元素在黄

铁矿某个电子探针分析点上或整块样品的所有黄铁矿内含量均低于 0.001%, 电子探针的分析结果显示为 0 ( $C_i^0 = 0$ ), 因而使  $F$ 、 $L$  无法计算。为了便于研究, 我们利用 4 块样品中该元素的平均含量 ( $C_i^p$ ) 代替  $C_i^0$ 。还有一点需要指出的是, 一些元素在一些组构型中的平均含量在保留两位小数后, 出现形式上的“0”值, 如 A 样品中未风化黄铁矿 (Ap, 下同) 的 Sb、Ni, Bp 的 Sb、Dp 的 Sb、Cu 等, 但 Excel 软件仍可计算其  $F$ 、 $L$ 。考虑到这种计算结果更反映实际情况, 故我们没有用  $C_i^p$  代替这些区域的平均含量 ( $C_i^0$ ) 来重新计算其  $F$ 、 $L$  值。

### 3 结果与讨论

为了直观地考察各元素在各组构域中的分布特征, 根据表 1 中的平均含量绘制了图 2。从图 2 和表 2 不难看出, 元素在黄铁矿风化过程中的总变化为: As、Sb、Cu、Zn 明显富集, Fe 轻微富集; 而 S、Ni、Bi 严重流失, 流失程度普遍达 70% 以上, 尤其是 S, 在黄铁矿风化产物中几乎完全消失; Pb、Mn 的流失普遍较强, 但在样品 A 的 S3 和样品 C 的 S1\*、S2、S3 等组构型中出现明显富集的反常现象; Co 的流失程度相对较弱; Cd 的变化规律不明显。

Fe 的富集随风化程度的增强而增强, 但富集系数及其变化幅度均较低, 故可认为它在风化过程中相对较稳定。S 从过渡带的内带开始流失, 至外带已强烈流失, 且随风化程度的增强而流失增加, 在蜂窝状铁氧化物中 S 几乎完全流失。Pratt 等(1994a)在 1 nm 的尺度上研究磁黄铁矿的风化时, 发现其氧化表层具有从富 O 缺 S 层  $\rightarrow$  富 S 贫 Fe 层  $\rightarrow$  未风化黄铁矿的变化趋势。从表 2 中 Fe、S 的富集系数变化趋势来看, 也存在类似的风化分带, 但富 S 贫 Fe 层不存在, 取而代之的是贫 S 贫 Fe 层。这可能是由于富 S 贫 Fe 层很窄, 利用电子探针无法探测到, 但贫 S 贫 Fe 层(过渡带内带)的出现, 目前我们还无法解释。S 在风化过程中形成硫酸和硫酸盐, 并且在黄铁矿的风化表面以 Fe 的硫酸盐形态存在 (Pratt et al., 1994a, 1994b); 在尾矿的风化带中, S 是以硫酸

表 3 等效系数的计算及结果

Table 3 Calculations and calculated results of equivalent coefficient

元素	反应式	等效系数	元素	反应式	等效系数	元素	反应式	等效系数
S	$Fe_{0.5}S \rightarrow SO_3$	1.333	Cu	$CuS_2 \rightarrow CuO$	0.624	Ni	$NiS_2 \rightarrow NiO$	0.610
As	$FeAs_2 \rightarrow As_2O_5$	1.117	Pb	$PbS_2 \rightarrow PbO$	0.823	Mn	$MnS_2 \rightarrow MnO$	0.597
Sb	$FeSb_2 \rightarrow As_2O_5$	1.080	Cd	$CdS_2 \rightarrow CdO$	0.728	Bi	$Bi(S_2)_{1.5} \rightarrow BiO_{1.5}$	0.614
Zn	$ZnS_2 \rightarrow ZnO$	0.628	Co	$CoS_2 \rightarrow CoO$	0.613	Ti	$Ti(S_2)_2 \rightarrow TiO_2$	0.455



盐(石膏、黄钾铁矾)形态存在,这些物相的溶解和沉淀控制了  $Fe^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $SO_4^{2-}$  在孔隙水和氧化相中的分配(Mcgregor et al., 1998)。S 的流失系数表明,风化过程中酸的释放量很高。随风化的增强,浸出的硫酸逐步积累,孔隙水的溶解能力逐渐增强,风化产物中早期生成的硫酸盐被溶解,导致 S 再次流失,因此 S 的流失系数逐渐增大。到风化最强阶段,孔隙水 pH 值较低,已具备溶解氧化铁的能力,因此形成蜂窝状构造,并使硫酸盐几乎完全溶解。重金属元素以硫酸溶解的形式进入孔隙水中,很可能是黄铁矿风化过程中重金属释放的主要途径。正是介质酸性及其溶解能力的逐渐增强,对生态环境构成了实质性的危害。因此,以硫化物为主的矿山环境治理,首选措施应该是介质酸性的中和。

As、Sb、Cu、Zn 有相似的富集趋势,在过渡带内带中有初始富集,强烈富集于过渡带外带、网脉状铁氧化物和块状铁氧化物中,但在蜂窝状铁氧化物中富集程度明显减弱,其富集系数低于或接近过渡带外带。从黄铁矿中 As、Sb、Cu、Zn 的含量来看,无法解释它们在氧化相中的富集程度,表面吸附或沉淀的叠加可能起了重要的作用(Benvenuti et al., 1997; Morin et al., 1999)。孔隙水中溶解金属的高浓度通过吸附、沉淀、共沉淀而降低(Mcgregor et al., 1998)。但对离子在主要含硫酸的溶液中的溶度积( $K_{sp}$ )的比较可发现,沉淀也很难解释该现象,因此吸附很可能是最重要的原因。蜂窝状铁氧化物的富集系数变化表明,经前几个阶段富集的 As、Sb、Cu、Zn 等重金属元素,在低 pH 值的强风化阶段,实质上已发生了明显的流失。前人研究表明,针铁矿、纤铁矿(吴大清等,1997; Parkman et al., 1999)和土

壤中铁锰的氧化物(Morin et al., 1999)对 Cu、Pb、Zn、Cd、Co、Ni 等重金属元素均有较明显的吸附,但温度和介质条件等对离子的竞位吸附能力有较大的影响(吴大清等,1996)。Maurice 等(1995)的研究表明,赤铁矿的溶解首先发生在台阶、溶蚀坑等表面高能位上;从表面化学可知,这些位置也是吸附质优先占据的位置;也就是说,被吸附的离子,在氧化铁溶蚀时将首先被溶解而流失。从上述讨论可知,As、Sb、Cu、Zn 等的富集在风化过程中的变化机制是,在风化较弱阶段,孔隙水的酸性较弱,黄铁矿的风化产物通过表面吸附作用,吸附孔隙水中的 As、Sb、Cu、Zn 等离子;随风化的增强,释放的硫酸不断积累,使孔隙水的酸性逐渐增强。在一些封闭条件较好的微区,强酸性孔隙水的停滞时间较长,溶蚀了部分氧化铁,形成蜂窝状构造。吸附在氧化铁表面的 As、Sb、Cu、Zn 等重金属离子,随铁氧化物的溶蚀而明显流失,因而在蜂窝状铁氧化物中这些元素的富集系数急剧下降。

As、Cu、Zn 等元素在风化产物中的含量和富集系数均较高,对环境的潜在危害较大;Sb 的富集系数虽然也很高,但它在风化产物中的含量较低,因此对环境构成的潜在危害则相对较小。

Co、Ni、Bi 在所有样品的各个组构型中均表现为流失,说明在风化过程中,这些元素的活性较强,已经迁移并对环境构成了污染。结合它们在黄铁矿中的含量来看(表1,图2),Co、Bi 的平均含量较高,但 Co 的流失系数相对较小,因此 Bi 对环境污染的程度较 Co、Ni 强。

在风化过程中,Ti 常被认为是稳定元素,不参加分配(周永章等,1994;王祖伟等,1998;刁桂仪等,

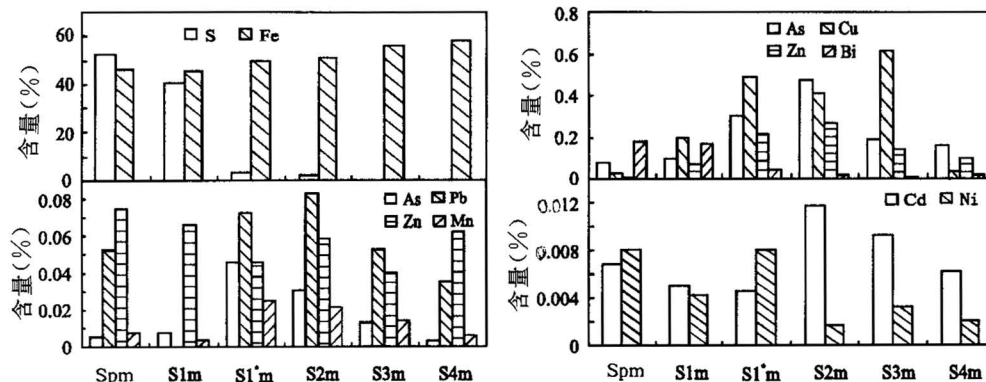


图 2 元素含量在各组构型中的变化趋势(代号与表1相同)

Fig. 2 Changes in element contents of various fabric types in oxidated products of pyrite (symbol same as in table 1)

1999; 马英军等, 1999)。但在黄铁矿的风化过程中, Ti 的含量变化较大, 且呈明显减少的趋势, 这似乎表明不能完全排除 Ti 在风化过程中绝对丰度发生变化的可能性; 并且在酸性条件下, 其他元素活性均增强, Ti 的地球化学行为能否保持惰性值得怀疑, 因此本文没有选取  $TiO_2$  作参考点。

Pb、Mn 在所研究的样品中表现为较强的流失, 但在样品 A 的 S3 和样品 C 的 S1\*、S2、S3 这几个组构型中却出现较明显的富集, 这些组构型本身的特征与其他样品相应的组构型很相似, 产生这种反常现象的原因可能还是介质 pH 值的差异。Morin 等 (1999) 对尾矿和重金属污染土壤中 Pb 的化学形态的研究表明, 在近中性的介质条件下, 总量 Pb 中 50% 以上呈吸附态存在于铁锰氧化物中; 而在酸性条件下, 主要以富 Pb 黄钾铁矾的形态存在, 缺失吸附态的 Pb, 这说明低 pH 值的介质能使土壤中大量吸附态 Pb 的释放。Holmstrom 等 (1999) 的湿室实验 (humidity cells tests) 显示, 尾砂中的碳酸盐能中和硫化物风化产生的酸, 使介质保持近中性状态, 这种介质条件不仅减弱了对重金属的溶解能力, 而且降低了硫化物的氧化速率。Benvenuti 等 (1997) 也指出, pH 值缓冲相 (方解石、白云石、菱铁矿、绿泥石、白云母) 能降低尾矿中酸和重金属的输出量。前已述及, 在样品 A 的 S3 组构型边缘有方解石的存在, 因此, 可以推论 Pb、Mn 在样品 A 的 S3 和样品 C 的 S1\*、S2、S3 等组构型中的富集现象, 主要是由于碳酸盐的中和作用, 使介质更接近中性。在此条件下, Pb、Mn 主要呈吸附态存在于铁氧化物, 因而表现为富集。而在其他组构型中, 介质呈酸性, 因而表现为流失。这也表明 Pb、Mn 的地球化学行为, 对介质的 pH 值的变化比其他元素更敏感。

#### 4 结论

在黄铁矿风化过程中, 逐渐形成了过渡带、网状铁氧化物、块状铁氧化物和蜂窝状铁氧化物 4 种组构型, 它们依次代表了黄铁矿风化渐进系列的产物。孔隙水的 pH 值对重金属元素的地球化学行为有重要影响, 其中 Pb、Mn 对 pH 值的变化尤为敏感。硫经风化形成硫酸和硫酸盐而进入孔隙水中, 随风化的增强, 孔隙水的酸性和对重金属的溶解能力不断增强, 这种流体的排出对环境构成了严重的威胁。元素含量、富集系数、流失系数在各组构型中变化特征显示: 在黄铁矿的风化产物中, As、Sb、Cu、Zn 明显富集, 其中 As、Cu、Zn 在风化产物中的含量和富集系

数均较高, 对环境的潜在危害较大; Sb 在氧化相中的含量较低, 对环境的潜在危害相对较小; Co、Ni、Bi 明显流失或严重流失, 对生态环境已构成污染, 其中 Bi 的污染程度较 Co、Ni 高; Fe 相对较稳定, 仅发生轻微富集。

在样品测试和成文过程中, 得到陈小明和罗兴章博士的帮助, 在此深表感谢。

#### 参 考 文 献

- 刁桂仪, 文启忠. 1999. 黄土成土过程中主要元素迁移序列. 地质地球化学, 27(1): 21~26.
- 何孟常, 王子健, 汤鸿霄. 1999. 乐安江沉积物重金属污染及生态风险性评价. 环境科学, 20(1): 7~10.
- 高斌, 马东升, 刘连文. 1999. 围岩蚀变过程中地球化学组分质量迁移计算——以湖南沃溪金锑钨矿床为例. 地质学报, 73(3): 272~277.
- 马英军, 刘丛强. 1999. 化学风化作用中的微量元素地球化学——以江西龙南黑云母花岗岩风化壳为例. 科学通报, 44(22): 2433~2437.
- 王祖伟, 周永章, 张海华等. 1998. 粤西廉江银金矿床热液围岩蚀变特征及元素迁移的定量估算. 地球化学, 27(3): 251~257.
- 周永章, 涂光焱. 1994. 热液围岩蚀变过程中数学不变量的寻找及元素迁移的定量估计——以广东河台金矿为例. 科学通报, 39(11): 1026~1028.
- 吴大清, 彭金莲, 陈国玺. 1996. 硫化物吸附金属离子的实验研究. II. 温度与介质条件的影响. 地球化学, 25(3): 242~250.
- 吴大清, 刁桂仪, 彭金莲. 1997. 矿物对金属离子的竞争吸附实验研究. 地球化学, 26(6): 25~32.

#### References

- Benvenuti M, Mascaro I, Corsini F, 1997. Mine waste dumps and heavy metal pollution in abandoned mining district of Bocchegiano (Southern Tuscany, Italy). *Environmental Geology*, 30(3/4): 238~243.
- Diao Guiyi, Wen Qizhong. 1999. The migration series of major elements during loess pedogenesis. *Geology Geochemistry*, 27(1): 21~26 (in Chinese with Chinese abstract).
- Gao Bin, Ma Dongsheng, Liu Lianwen. 1999. The immobile elements identification and mass transport in the geochemical process of wall-rock alteration. *Acta Geologica Sinica*, 73(3): 272~277 (in Chinese with English abstract).
- He M C, Wang Z J, Tang H X. 1999. Pollution and ecological risk assessment for heavy metals in sediments of Le'an river. *Environmental Science*, 20(1): 7~10.
- Holmstrom H L, Jungberg J, Ohlander B. 1999. Role of carbonates in mitigation of metal release from mining waste: evidence from humidity cells tests. *Environmental Geology*, 37(4): 238~243.
- Ma Yingjun, Liu Congqiang. 1999. Trace element geochemistry during chemical weathering: as exemplified by the weathering crust of granite, Longnan, Jiangxi, China. *Chinese Science Bulletin*, 44(24): 2260~2263 (in Chinese with Chinese abstract).
- Maurice P A, Hochella M F, Parks G A, et al. 1995. Evolution of hematite surface microtopography upon dissolution by simple organic acids. *American Mineralogist*, 80: 29~38.

- Mcgregor R G, Blowes D W, Jambor J L. 1998. The solid-phase controls on the mobility of heavy metals at the copper cliff tailing area, Sudbury, Ontario, Canada. *Journal of Contaminant Hydrology*, 33:247~271.
- Morin G, Ostergren J D, Juillot F, et al. 1999. XAFS determination of the chemical form of lead in smelter-contaminated soils and mine tailing: Importance of adsorption processes. *American Mineralogist*, 84:420~434.
- Nesbitt H W, Muir I J. 1994. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water vapor and air. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(21):4667~4679.
- Parkman R H, Charnock J M, Bryan N D. 1999. Reaction of copper and cadmium ions in aqueous solution with goethite, lepidocite, mackinawite, and pyrite. *American Mineralogist*, 84:407~419.
- Pratt A R, Muir I J, Nesbitt H W. 1994a. X-ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(2):827~841.
- Pratt A R, Nesbitt H W, Muir I J. 1994b. Generation of acids from mine waste: Oxidative leaching of pyrrhotite in dilute  $H_2SO_4$  solutions at pH 3.0. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(23):5147~5159.
- Wang Zuwei, Zhou Yongzhang, Zhang Haihua, et al. 1998. Characteristics and quantitative estimation on element migration in hydrothermal wall-rock alteration in Lianjiang silver-gold deposit, western Guangdong Province, South China. *Geochimica*, 27(3):251~257 (in Chinese with Chinese abstract).
- Wu Daqing, Peng Jinlian, Chen Guoxi. 1996. Experimental study on adsorptions of metal ions onto sulfides—II. Influences of temperature and medium conditions. *Geochimica*, 25(3):242~250 (in Chinese with Chinese abstract).
- Wu Daqing, Diao Guiyi, Peng Jinlian. 1997. Experiment of the competition adsorptions of metal ions onto minerals. *Geochimica*, 1997, 26(6):25~32.
- Zhou Yongzhang, Tu Guangzhi, Chown E H. 1994. Mathematical invariant and quantitative estimation on element migration of hydrothermal wall-rock alteration—with an example of application in the Hetai gold field, Guangdong Province, China. *Chinese Science Bulletin*, 39(19):1638~1643 (in Chinese with Chinese abstract).

## Activity of Elements during the Weathering of Pyrite and Its Environmental Effects

LU Long, WANG Rucheng, XUE Jiyue, CHEN Jun

*Department of Earth Sciences, State Key Laboratory for Endogenic Deposits Research and Institute of Supergene Geochemistry, Nanjing University, Nanjing, 210093*

### Abstract

Pyrite and its weathered products, sampled from the tailings of the Jiguanshan pyrite mine in Tongling, Anhui, have been studied for their mineral composition, texture characters and element distribution. During the weathering of pyrite were formed four fabric types: transitional zone, reticulated ferric oxide, nubby ferric oxide and cellular ferric oxide, which represent the sequence of weathering. The pH value of the pore water plays an important role on the geochemical behaviours of heavy metals, especially Pb and Mn. S was weathered to form sulphuric acid and sulphate, which infiltrated into the pore water. With the progress of weathering, the acidity of the pore water and its solubility of heavy metals gradually increased. The seepage of the fluids exerts a substantial threat on the ecological environment. The changes in element content, enrichment coefficient and leaching coefficient during the weathering suggest that As, Sb, Cu and Zn are obviously concentrated in an oxidative phase, that Co, Ni and Bi have migrated into water and soils, and that Fe is relatively stable. We thereby conclude: ① As, Sb, Cu and Zn have formed a potential threat on the environment, in which the harm of As, Cu and Zn is greater than Sb; ② Co, Ni and Bi have resulted in environmental contamination, in which Bi is more serious than Co, Ni.

**Key words:** element activity; environmental effects; weathering; pyrite; tailings; Tongling, Anhui province