

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

硫化物固-液界面电化学反应实验探讨

贾建业¹⁾ 兰斌明²⁾ 谢先德¹⁾ 吴大清¹⁾ 潘兆橹³⁾ 王建成⁴⁾ 朱长友⁴⁾

1) 中国科学院广州地球化学研究所, 510640; 2) 西安工程学院, 710054

3) 中国地质大学, 武汉, 430074; 4) 辉县地质矿产局, 河南辉县, 453600

内容提要 硫化物作为一类重要的常见矿物, 目前国内外对其表面矿物学特征研究有限。具体到硫化物固-液界面处的行为机理, 前人的研究程度就更低了。笔者自行设计了一个 $\text{Fe}_{1-x}\text{S}-\text{Cr}^{6+}$ 原电池, 通过实测电动势(E)、 t - E 关系曲线、溶液可见光吸收谱及其 λ - A 关系曲线, 阐明硫化物与 Cr^{6+} 溶液间的界面行为机理。认为其界面行为过程为: 硫化物溶解 $\rightarrow$ 离子反应(氧化还原) $\rightarrow$ 吸附 Cr^{3+} 。该原电池与一般原电池结构不同, 其主要差别在于将反应电极和测量电极分开, 从而解决电极反应过程中的浓度极化问题, 提高了电化学实验的精度。该研究成果有助于揭示矿物-液体相互作用机理, 完善和丰富表面矿物学研究内容, 深化界面成矿理论, 并对环境治理、矿物材料应用等开发领域具有重要的参考价值。

关键词 硫化物 磁黄铁矿 固-液界面 机理 电化学效应

自70年代以来, 不均匀相的矿物-流体反应是地球化学动力学研究最热门的课题之一, 这方面实验研究和理论探索的关键又在于固-液界面上反应的基元过程。风化、成岩环境和低温热水条件($<100^\circ\text{C}$)下矿物的溶解速率和反应路径是过去几十年来来的研究重点, 涉及的矿物种类主要是(铝)硅酸盐、碳酸盐、硫酸盐和氧化物等造岩矿物(非金属矿物), 而金属矿物的反应动力学研究则尚显薄弱。近年来越来越多的研究迹象表明, 有关矿石矿物的反应机理及速率实验将是继造岩矿物之后矿物-流体反应动力学研究的又一热点和趋势(Jean et al., 1986; Hyland et al., 1990; Kornicker et al., 1991; 张荣华等, 1992; 谢先德等, 1992; 张荣华, 1994; 谢先德, 1994; 张生, 1999)。

以电化学观点来看, 带电的固-液界面可以分为3种类型(朱冰等, 1992; 恽正中, 1993; 顾惕人等, 1994)。一种是由于电离作用、离子交换作用或离子吸附原因, 使得固体与液体间组成双电层, 从而产生了电位差。这种固体表面荷电现象实际上是普遍存在的, 它可以应用扩散双电层模型加以解释。如将表面区视为一薄的体相区, 即可应用 Donnan 效应的关系来确定其离子的组成。另一种是固体细分散悬浮体(胶态相)带电, 由于胶粒的缺陷, 使扩散双电层

能存在于固相中。第三种即涉及电解质溶液中作为电极的导电固体体系, 这正是本文讨论的范畴。

1 实验装置及方法

(1) 盐桥制作: 量取75 mL 蒸馏水, 分为两份。一份中放入少量琼脂, 煮沸溶液; 另一份中溶解20 g KCl, 煮沸溶解后, 倒入琼脂溶液中混合。搅拌均匀后趁热装入U型管中, 冷却后即可使用。

(2) 石墨电极: 利用4个石墨棒作为电极, 其中两个作为测量电极, 另外两个作为反应电极。关于反应电极和测量电极分开是因为当化学反应在电极上发生时, 能使电极发生浓差极化, 于是测得的就不是原电池的电动势, 而包括了电极的极化。为防止极化, 必须保持溶液的浓度均匀, 为此将整个装置放在振荡器上振荡。每过几个小时, 要清除反应电极表面, 以保持电极表面的新鲜, 化学反应持续进行。

(3) 毫伏计: 采用上海雷磁仪器厂的pHS-3型酸度计, 用其mV档测量原电池电动势。

(4) Cr^{6+} 溶液: 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液稀释成2 mg/L Cr 的溶液150 mL, 在pH计监测下用HCl调 $\text{pH}=1.00$ 。测定时取该溶液75 mL。

(5) Fe_{1-x}S 溶液: 量取蒸馏水150 mL, 滴加稀HCl调 $\text{pH}=1.60$, 加入120目磁黄铁矿5.0 g, 在振

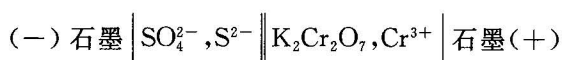
注: 本文为国家自然科学基金项目(编号49872017)、中国科学院王宽诚博士后奖励基金和广东省博士后科学基金项目资助的成果。

收稿日期: 1999-10-27; 改回日期: 2000-08-05; 责任编辑: 刘淑春。

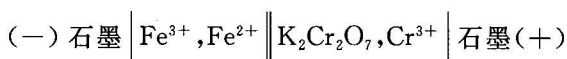
作者简介: 贾建业, 男, 1956年生。博士后, 教授, 主要从事矿物学研究工作。通讯地址: 510640, 广州市, 中国科学院广州地球化学研究所。

荡器上振荡12 h,让磁黄铁矿溶解。矿物的溶解过程一般是比较缓慢的,这时虽未达到平衡,但已有部分溶解。12 h后测定溶液的 $\text{pH}=7.80$,这是由于磁黄铁矿少量溶解所致。测定光吸收曲线时,先倒出75 mL清液备用,并测定此时(反应前)的吸收曲线。带矿样的另外75 mL溶液进行反应,并定时滤出少量溶液测定吸收曲线,测定后将溶液倒回原烧杯继续反应。不分离矿物是为了在测定中让磁黄铁矿不断地得到补充,从而使反应持续进行。

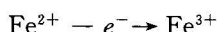
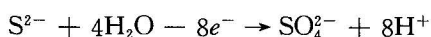
(6) 测定温度为10 °C。 $\text{Cr}^{6+}-\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 原电池的符号可表示为:



和



因为负极上发生的氧化还原反应有两种,即:



该原电池与一般的原电池结构主要差别在于将反应电极和测量电极分开。这样做的目的是为了消除电极反应过程中的浓差极化现象,测定时断开反应电极,接通测量电极即可。另外为促使磁黄铁矿不断溶解,以维持氧化还原反应的持续进行,除 pHHS-3 型酸度计外,其余实验装置放在振荡器上振荡,直至实验结束(冯仰婕等,1990)(图1)。

2 电极电势和电池的电动势

原电池由两个“半电池”组成,每一个半电池中有一个电极。由不同的半电池可以组成各式各样的原电池。但到目前为止,我们还不能从实验中测定个

别电极的电极电势,而只能测得电池的总电动势。

2.1 电位的各种类型及其相应电位差意义

在表面电化学中,电位有多种类型,于是相应电位差的意义也就不同。故在讨论本次实验的电动势(E)之前,有必要阐明电动势(E)与它们相互之间的关系(朱冰等,1992;恽正中,1993;顾惕人等,1994)。

(1) Volta 电位 ψ :其规定是自无限远处真空将单位电荷移至紧挨表面处所需之功的 $\frac{1}{e}$,这是一种在相外的电位(相外约 10^{-3}cm 处的电位)。让单位电荷从 α 相这点移至另一 β 相该处时所需之功,就是两相间的 Volta 电位差,也称表面电位 ΔV :

$$\Delta V = \psi^\beta - \psi^\alpha$$

(2) Galvani 电位(或内电位) ϕ :它是相内的静电位,即将单位电荷自无限远的真空移入相内所需电功的 $\frac{1}{e}$ 。两相间的静电位差:

$$\Delta\phi = \phi^\beta - \phi^\alpha$$

(3) 表面电位跃 χ :它是电荷横越相边界进入相内部的功。对于某实际的带电物种(如电子或离子),横越界面输送时涉及的功,其中还有化学反应、范德华力等的化学功项,因此难以实验测定。

相内静电位可包括两部分:第一部分就是 Volta 电位,第二部分为表面电位跃 χ ,所以:

$$\phi = \psi - \chi$$

图2(a)表观地规定了它们的关系。 ϕ 虽然有明确的物理意义,但因 χ 而不能测定。

(4) 电化学位 $\bar{\mu}_i^a$:其定义为 i 物种自真空移入 α 相的总功。它可分为化学功 μ_i^a (即化学势)和静电功。

$$\bar{\mu}_i^a = \mu_i^a + Z_i e \phi^a$$

或

$$\bar{\mu}_i^a = \mu_i^a + Z_i e (\psi^a - \chi^a)$$

令 $\mu_i^a + Z_i e \psi^a = w_i^a$, 称其为真实电位。因此:

$$\bar{\mu}_i^a = w_i^a + Z_i e \chi^a$$

由于在一个可逆过程中保持电中性,转移的总是一对物种,如一个正离子和一个负离子,所以测定的是它们的电化学位变化之和。但有一种重要的特殊情况,即 i 物种在两种组成相同的相间输迁,例如一个电池的两个终端相是相同的物质,它们的物理状态和化学状态相同,这说明表面电位跃 χ 是相同的。于是,该体系两相 i 物种电化学位差为:

$$\begin{aligned} \bar{\mu}_i^M - \bar{\mu}_i^{M'} &= Z_i e (\phi^M - \phi^{M'}) \\ &= Z_i e (\psi^M - \psi^{M'}) = Z_i e \Delta V \end{aligned}$$

即直接测得的相外电位差等于它们的内电位差,见

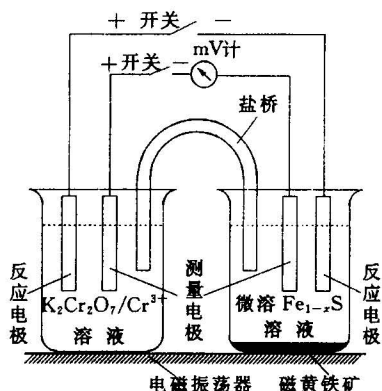


图1 $\text{Cr}^{6+}-\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ 原电池

Fig. 1 $\text{Cr}^{6+}-\text{Fe}_{1-x}\text{S}$ primary cell

图2(b)。所以要正确处理线路,使 $M=M'$ (终端物质相同)。严格而论,二相化学位不同,它们不可能有相同的化学组成,不过,改变1 mL 物质的静电位1 V,仅输迁约 10^{-17} mol 的电子或离子,忽略后的误差很小,因此可认为:

$$\mu_i^M = \mu_i^{M'} \text{ 和 } \chi^M = \chi^{M'}$$

(5) 热离子功函 φ : 由于 $e\varphi$ 定义为从金属中最高能级上取出一电子到金属外一点时所需之功,所以 φ 相当于电子逸出电位,则可写为:

$$\varphi = (\mu_{\text{电子}}/e) + \chi$$

当两种不同的金属连接在一起,如图2(c)所示,瞬间会有电子从电子功函较小的金属流向另一电子功函较大的金属。导致两金属 α 和 β 中电子的化学位变成相等。

$$\bar{\mu}_{\text{电子}} = -e(\varphi + \psi^e) = -e(\varphi^e + \psi^e)$$

故:

$$\varphi^e - \varphi^e = \psi^e - \psi^e = \Delta V'$$

对于金属,吸附的气体对 $\Delta V'$ 的影响易通过功函变化的测定来进行研究。

因此,对于一正确线路的化学电池,两端电位差可由其中3个电位差组成,即:

$$\Delta V = (\varphi_M - \varphi_{\text{sol}}) + (\varphi_{\text{sol}} - \varphi_R) + (\varphi_R - \varphi_{M'})$$

在可逆条件下, ΔV 就是原电池的电动势 E 。至此本次实验实测的电动势(E)的含义及其与其他各种电

位的关系阐述明了。

2.2 电动势(E)测定和可见光吸收谱特征

测量电动势时,断开反应电极开关,接通测量电极开关,用 mV 计测量电动势。然后,断开测量电极开关,接通反应电极开关,氧化还原反应持续进行。过一定时间,用上述方法测量一次电动势,测量数据见表1,电动势随时间变化曲线见图3。在不同时间测定 Cr^{6+} 溶液的吸收曲线,可以看出 Cr^{6+} 随时间的变化,数据见表2,吸收曲线见图4。

3 结果与讨论

(1) 从电动势随时间的变化曲线可以看出,随

表 1 电动势随时间的变化

Table 1 Electromotive force versus time

时间 (h)	0.00	0.17	0.33	0.50	0.67	0.83	1.00	1.17	1.33	1.50
端电压 (mV)	710	651	633	623	613	608	601	597	590	590
时间 (h)	1.67	1.83	2.00	4.42	5.08	5.42	5.92	6.42	6.92	10.25
端电压 (mV)	588	585	581	549	536	536	526	521	517	482
时间 (h)	22.25	23.17	24.00	24.5	25.08	25.58	28.58	33.17	34.17	46.67
端电压 (mV)	332	318	307	300	291	279	236	232	232	229

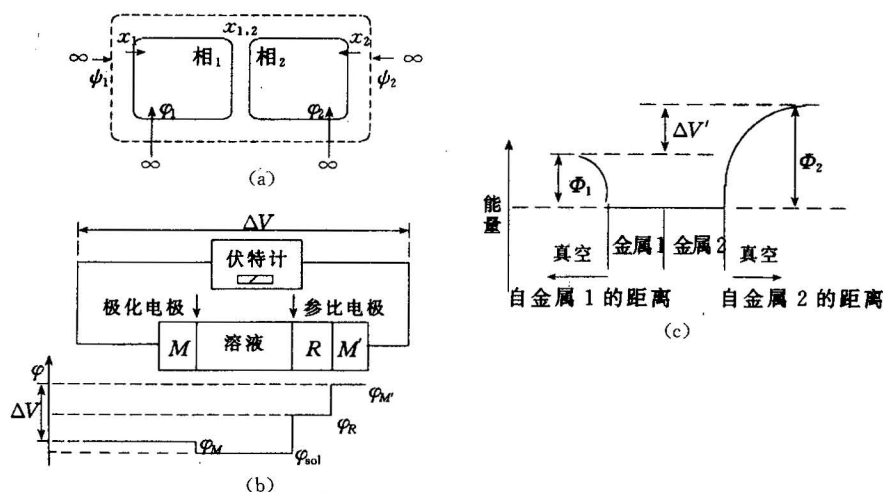


图 2 各种电位的关系

Fig. 2 Correlation between different potentials

(a) 二相体系中 φ, ψ 和 χ 的关系; (b) 化学电池的可测电位差; (c) 二金属的表面电位差

(a)—Relationship between φ, ψ and χ in the two-facies system; (b)—measurable voltage gap in the chemical cell;

(c)—voltage gap on the surface of the two metals

表2 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在不同时间里对可见光的吸收(A)Table 2 Absorption(A) of visible light by $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ versus time

波长 (nm)	360	370	380	390	400	410	420	430	440	450	460	470	480
时间 (h)													
0.00	0.117	0.110	0.082	0.066	0.049	0.043	0.040	0.038	0.037	0.036	0.033	0.029	0.027
4.42	0.085	0.077	0.054	0.038	0.023	0.018	0.021	0.017	0.016	0.016	0.014	0.012	0.010
22.25	0.045	0.038	0.028	0.023	0.017	0.016	0.014	0.012	0.013	0.013	0.012	0.012	0.010
38.17	0.030	0.026	0.018	0.015	0.014	0.012	0.013	0.012	0.010	0.010	0.010	0.009	0.010
46.67	0.027	0.025	0.023	0.020	0.018	0.018	0.018	0.017	0.013	0.013	0.012	0.011	0.010

波长 (nm)	490	500	510	520	530	540	550	560	570	580	590	600	610
时间 (h)													
0.00	0.023	0.019	0.018	0.016	0.015	0.014	0.014	0.015	0.015	0.018	0.016	0.016	0.014
4.42	0.007	0.006	0.005	0.002	0.002	0.002	0.002	0.003	0.004	0.005	0.006	0.005	0.005
22.25	0.008	0.007	0.007	0.007	0.006	0.007	0.008	0.008	0.012	0.012	0.012	0.012	0.012
38.17	0.008	0.008	0.007	0.007	0.006	0.006	0.007	0.008	0.011	0.011	0.013	0.012	0.012
46.67	0.008	0.008	0.008	0.007	0.006	0.006	0.006	0.008	0.010	0.012	0.015	0.012	0.010

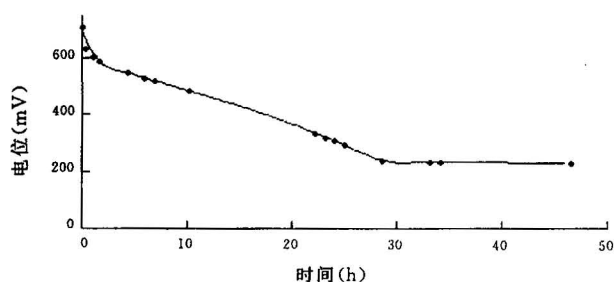
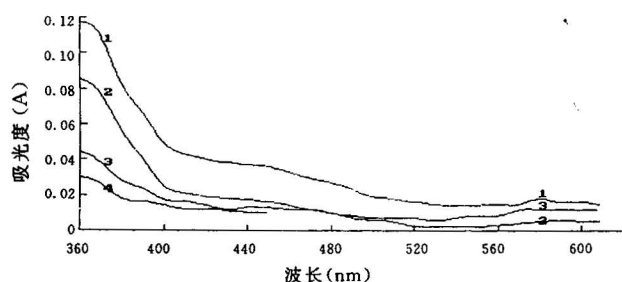


图3 电动势随时间变化曲线

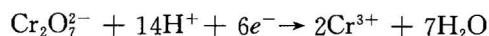
Fig. 3 Curve of electromotive force versus time

图4 不同时间 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 对可见光的吸收曲线Fig. 4 Absorption of visible light by $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ versus time

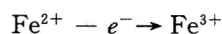
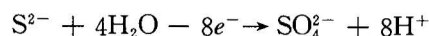
1—反应开始时的吸收曲线; 2—反应4.42 h后的吸收曲线; 3—反应22.25 h后的吸收曲线; 4—反应38.17 h后的吸收曲线
1—Absorption curve when reaction begins; 2—absorption curve 4.42 hours after reaction; 3—absorption curve 22.25 hours after reaction; 4—absorption curve 38.17 hours after reaction

着反应的进行,电动势不断降低,这是由于 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ 电对电位不断降低,而 $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 电对电位不断升高的结果。(2) 从图4吸收曲线360~

380 nm 处的吸收峰降低可以看出,随着时间的推移,吸收不断降低,说明 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度在不断降低。 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 在溶液中是非常稳定的,即使放置几个月,也不会发生变化,溶液的吸光值随其他因素的变化也很小。显然,这里 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 浓度的逐渐降低是由氧化还原反应所致(贾建业等,1999)。同时也看到,在560~600 nm 附近,第三条曲线的吸收有所升高,这是 Cr^{3+} 绿色的吸收。由于 Cr^{3+} 的摩尔吸光系数较小,吸光度(A)随浓度增加不明显。在360~380 nm 处吸光度的降低说明在正极上发生了还原反应:



从 H_2S 的 Eh-pH 图和铁化合物的 Eh-pH 图可以看出,负极上发生的氧化反应是:



S^{2-} 能被氧化为 SO_4^{2-} 已得到实验证明。

(3) 该反应机理为硫化物溶解→离子反应(氧化还原)→吸附 Cr^{3+} 。反应之所以能够持续不断地进行,是因为磁黄铁矿不断溶解,接着 S^{2-} 和 Fe^{2+} 被氧化,同时还原产生的 Cr^{3+} 部分被磁黄铁矿吸附。这里强调溶解,过去大多学者忽视硫化物的溶解度(尽管它们很小),因此, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 Fe_{1-x}S 之间的反应是离子反应,而不是先吸附,再进行固-液之间的氧化还原反应。对于离子反应而言,矿物的溶解起着至关重要的作用。当然溶解的速率还与溶解氧浓度、 H^+ 活度、矿物表面质子化(表面配位)等有关(Grandstaff, 1976; Posey et al., 1987; Bruno et al., 1991)。

参 考 文 献

- 冯仰健, 邹文樵. 1990. 应用物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 200~270.
- 顾惕人, 等. 1994. 表面化学. 北京: 科学出版社, 131~161.
- 恽正中. 1993. 表面与界面物理. 成都: 电子科技大学出版社, 85~93, 142~175.
- 贾建业, 兰斌明, 吴大清. 1999. 硫化物表面矿物学. 西安: 陕西科学技术出版社, 68~73.
- 谢先德, 等. 1992. 环境矿物学——矿物学发展的新趋势. 见: 全国第四届矿物学岩石地球化学年会论文摘要汇编. 北京: 地震出版社, 25~26.
- 谢先德. 1994. 微溶矿物学研究中的几个基础理论问题. 见: 欧阳自远. 中国矿物学岩石地球化学研究新进展(一). 兰州大学出版社, 5~6.
- 张荣华, 胡书敏, Hellmann R, 等. 1992. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移. 北京: 科学出版社, 158.
- 张荣华. 1994. 地球化学动力学研究回顾. 见张焘, 张荣华主编. 自然作用热力学与化学动力学. 北京: 科学技术文献出版社, 117~128.
- 张生. 1999. 金属矿物的反应动力学与地球化学意义. 地学前缘, 6(2): 351~360.

- 朱冰, 包兴. 1992. 表面与界面物理. 天津大学出版社, 37~65, 150~178.

References

- Bruno J, Casas I, Puigdomenech I. 1991. The kinetic of dissolution of UO_2 under reducing conditions and the influence of an oxidized surface layer (UO_{2+x}): Application of a continuous flow-through reactor. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 647~658.
- Grandstaff D E. 1976. A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Econ. Geol.*, 71: 1493~1506.
- Hyland M M, Jean G, Bancroft G M. 1990. XPS and AES studies of $Hg(I)$ sorption and desorption reactions on sulfide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1957~1967.
- Jean G M, Bancroft G M. 1986. Heavy metal adsorption by sulfide mineral surface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50: 14551~1463.
- Kornicker W A, Morse J W. 1991. Interactions of divalent cations with the surface of pyrite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55: 2159~2171.
- Posey D J, Axtmann E, Crerar D, et al. 1987. Dissolution rate of uraninite and uranium roll-front ores. *Econ. Geol.*, 82: 184~194.

An Experimental Study of the Electrochemical Effect on the Solid-Liquid Interface of Sulphide

JIA Jianye¹⁾, LAN Binming²⁾, XIE Xiande¹⁾, WU Daqing¹⁾, PAN Zhaolu³⁾
WANG Jiancheng⁴⁾, ZHU Changyou⁴⁾

1) *Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510640*

2) *Xi'an Engineering University, Xi'an, 710054*

3) *China University of Geosciences, Wuhan, 430074*

4) *Huixian Bureau of Geology and Mineral Resources, Huixian, 453600*

Abstract

Surface mineralogy is one of the modern branches of mineralogy. The research of the interface of mineral liquid, namely the reaction of mineral liquid, is one of the most interesting and important subjects. This paper is concentrated on sulphides, which are important and common minerals in the nature. The electrochemical behaviour on the interface between sulphide and solution is the main objective in this study. A $Fe_{1-x}S-Cr^{6+}$ pile is designed to prove how hardly-dissoluble sulphides reduce Cr^{6+} into Cr^{3+} . Through the measurement of electrical potential (E), $t-E$ relation curve, the visible adsorption spectrum and the $\lambda-A$ relation curve of Cr^{6+} solution, the problem has been solved. According to computer retrieval of previous references and data, no such eletrochemical analysis has ever been used in the research of the interface reaction between natural sulphide minerals and solution. A number of valuable results, not only theoretical but also actual, have been gained from the research. In short, the results show that the electrochemical effect on sulphide liquid interface, which is of great significance, can be applied to the treatment of environmental pollutants, the studies of reaction kinetics of metallic minerals and mechanism of metallic deposits and so on.

Key words: sulphide; pyrrhotite; mineral liquid interface; mechanism; electrochemical effect