

开放体系下方铅矿和黄铁矿之间 原电池反应的实验研究

周 丽^{1,2}, 李和平¹, 徐丽萍^{1,2}

(1. 中国科学院地球化学研究所, 贵州 贵阳 550002;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

【摘要】 金属硫化物矿物之间的原电池反应对于酸性矿山排水的形成、硫化物矿床的次生富集作用、地球电化学勘探以及湿法冶金过程等都有很重要的影响。通过改变溶液中氧化剂组分 Fe^{3+} 的浓度、pH 值、溶液的流动状况以及溶液的盐度(如 Na_2SO_4 的浓度), 采用精密的电流计和电位计, 对作为阳极的黄铁矿与作为阴极的方铅矿所形成的原电池反应的电流密度和整个原电池的混合电位进行研究, 结果表明: 溶液中 $[\text{Fe}^{3+}]$, pH 值以及溶液的流动状况对黄铁矿和方铅矿之间原电池反应的影响很大, 而溶液的盐度对反应的影响不是很显著。实验还发现, 当黄铁矿电极表面存在微小裂纹时, 其电极电位可降低至同条件下方铅矿的电极电位以下。这一实验结果在混合电位理论和 Butler-Volmer 方程中得到了理论上的解释。

【关键词】 黄铁矿; 方铅矿; 原电池反应; 酸性矿山排水; 流动介质

中图分类号: O738 文献标识码: A

文章编号: 1001-6872(2006)01-0110-06

自然界中大多数金属硫化物矿物都有良好的导电性, 具有半导体的性质。当具有不同电极电位的矿物在溶液中接触在一起, 就会形成原电池发生电化学腐蚀。其中电极电位低的矿物作为原电池的阳极发生氧化反应, 其溶解会加剧, 而电极电位高的矿物作为原电池的阴极发生还原反应, 其溶解会受到抑制。

硫化物矿物之间的原电池反应对于矿物工程及诸多地质作用过程都有很重要的影响。在浮选^[1]和淋滤^[2]等矿物处理过程中, 硫化物矿物之间的原电池效应对于冶金效率影响很大。Sui 等^[3]通过黄铁矿、磁黄铁矿、方铅矿和闪锌矿 4 种矿物单独存在及

相互组成原电池的溶解实验, 发现溶液中金属离子的数量符合原电池反应模型: 与矿物单独存在相比, 作为原电池阳极的矿物相对应的金属离子的数量增多了, 而电位高作为阴极的矿物相对应的金属离子的数量减少了。自然界中许多地球化学过程也都与硫化物矿物之间的原电池反应有关, 如硫化物矿床的次生富集作用^[4~6]。Sikka 等^[7]通过对印度的 Malankhand 斑岩铜矿的次生铜矿物的研究, 发现次生变化主要是由于黄铁矿和黄铜矿之间的原电池反应所引起, 低电位的原生黄铜矿逐步蚀变为少铁少硫富铜的矿物。李和平^[8]对地球各圈层普遍存在的各类原电池的一般特征及产生机理作过详尽论

收稿日期: 2005-08-09; 改回日期: 2005-11-30

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-124)

作者简介: 周 丽, 男, 25 岁, 博士生, 地球化学专业, 研究方向: 实验地球化学。

述,并用实验研究自然界常见金属硫化物矿物两两构成原电池的电动势与温度及轴压应力之间的关系。当前酸性矿山排水引起的污染越来越受到人们的重视,污染主要源于硫化物矿物氧化产生的酸和重金属离子,其中最重要的是黄铁矿的氧化过程^[9~11]。而黄铁矿和其他硫化物矿物之间的原电池效应,将会影响污染的产生过程^[12]。Cruz 等^[13]通过采用含有矿物颗粒的碳糊电极,研究了在酸性矿山排水产生的初始阶段,黄铁矿中的硫化物杂质对整个反应的影响。结果表明当黄铁矿样品中含有闪锌矿、方铅矿等杂质时,由于原电池效应,黄铁矿的氧化受到了保护,直到杂质矿物消耗完为止。鉴于原电池效应对酸性矿山排水产生过程的影响,Shelp 等^[14]提出了以金属作牺牲阳极的电化学方法来改善酸性矿山排水。此外,对于地球电化学勘查法,硫化物矿体组成的宏电池以及矿体内部黄铁矿和金形成的微电池,对隐伏金矿的勘探有很重要的影响^[15]。

黄铁矿和方铅矿所形成的原电池,无论在湿法冶金领域还是在自然界都是很常见且极为重要的原电池之一,许多学者对其都进行了研究。Holmes 和 Crundwell^[16]通过旋转圆盘-圆环电极对方铅矿-黄铁矿原电池反应进行了定量研究,并提出了硫化物矿物之间原电池反应的数学模型。Pecina-Treviño 等人^[17]利用人工合成的方铅矿和黄铁矿混合物,研究了原电池反应对这两种矿物可浮选性的影响。以上所讨论的诸多原电池反应中,黄铁矿均是作为原电池的阴极,其氧化过程受到了保护。然而,实验发现,当黄铁矿电极表面存在微小裂纹时,其电极电位可降低至同条件下方铅矿的电极电位以下,当其与方铅矿组成原电池反应时,将作为原电池的阳极发生氧化溶解。为更深入地揭示黄铁矿和方铅矿之间原电池反应的动力学规律,实验研究了溶液中 $[\text{Fe}^{3+}]$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$ 以及溶液的 pH 值对黄铁矿阳极和方铅矿阴极组成原电池反应的腐蚀电流和原电池电位的影响,并模拟溶液介质的流动(类似于地表水或矿山排水的流动)对原电池反应速率的制约。

1 样品和实验方法

实验样品为黄铁矿单晶(分有裂纹和无裂纹两种)和方铅矿多晶,均采自中国云南会泽铅锌矿矿床。先将样品打磨成直径为 8 mm 的圆柱体,然后在柱体上端面焊接铜引线,再将圆柱体放入聚四氟乙烯套管,中心部位灌入环氧树脂密封,最后将柱体下

端面逐级抛光至镜面,抛光后的矿物电极经反光显微镜观察为纯的黄铁矿和方铅矿,电子探针分析其成分 $w(\text{B})/\%$:黄铁矿 Fe 46.89, S 52.96;方铅矿 Pb 85.83, S 13.91(多点测定取平均值)。这样处理好的矿物电极仅底面能与溶液接触。每次实验前矿物电极均抛出新鲜面,用丙酮和蒸馏水反复清洗干净。

实验所用的试剂均为分析纯,采用蒸馏水配制所需浓度的电解质溶液,每次实验所用溶液体积为 250 ml(流动条件下的实验除外)。采用硫酸和氢氧化钠溶液调节所需的 pH 值。

实验采用 HP-34401A 型高精度数字万用表(输入阻抗大于 10 GΩ)测量电压与电流,测量时万用表与计算机连接以每分钟一个数据点的速度进行连续测量。实验将黄铁矿电极和方铅矿电极相连,中间串联数字万用表以测量原电池反应的腐蚀电流,以饱和甘汞电极(SCE)为参比电极来测量原电池的混合电位(不是原电池的电动势),实验电位均为相对于饱和甘汞电极的电位。流动条件下的实验装置如图 1 所示。在电位和电流测量过程中,方铅矿电极均与数字万用表的正输入端连接。溶液温度为 $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$,实验均在开放条件下进行。

2 实验结果

2.1 裂纹黄铁矿的电极电位

裂纹黄铁矿电极在 0.01 mol/L 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中的电极电位随时间的变化与表面完好的黄铁矿和方铅矿的电极电位的变化对比结果(图 2)表明:当黄铁矿电极表面存在肉眼可见的微小裂纹时,其电极电位将变小,甚至低于相同条件下的方铅矿的电极电位。因此,当其与方铅矿组成原电池时,黄铁矿将不再是阴极受到保护,而是作为阳极发生氧化溶解,同时方铅矿将作为原电池的阴极,其氧化过程受到抑制。李和平等曾研究了饱和 KCl 溶液中黄铁矿单晶的电极电位随弹性轴压应力的变化^[18]。研究结果表明,施加于黄铁矿上的弹性轴压应力使得黄铁矿晶格内部储存了弹性能,黄铁矿的自由能增加,据原电池热力学,黄铁矿的电极电位将减小。在金属材料的应力腐蚀中,人们发现^[19],金属中裂纹的存在,使得裂纹尖端局部应力集中,该处电极电位显著减小。本实验中裂纹使黄铁矿的电极电位显著减小可能源于相同的机理。

2.2 硫酸铁浓度对方铅矿-黄铁矿原电池反应的影响

从裂纹黄铁矿电极和方铅矿电极组成的原电池

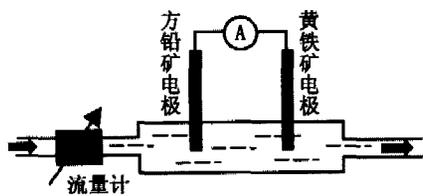


图1 流动条件下的实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental equipment under flowing condition

在 pH = 1.78、浓度分别为 0.01 和 0.000 1 mol/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中反应的电流密度和混合电位随时间的变化(图 3,4)中可以看出,在 0.01 mol/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中反应的电流密度和混合电位均比 0.000 1 mol/L 溶液中的要大。此外,在 0.01 mol/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中,方铅矿单独存在时的电极电位最大,黄铁矿单独存在时的电极电位最小,方铅矿和黄铁矿组成原电池的混合电位居中(图 5)。当方铅矿电极单独存在于 0.01 mol/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中时,不久在其表面就形成肉眼可见的黑色覆盖物,而当其与裂纹黄铁矿组成原电池反应以后,在方

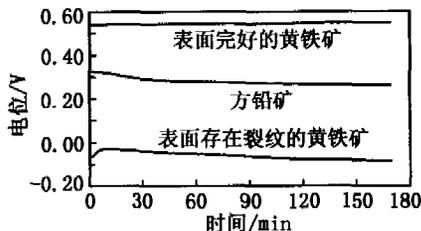


图2 黄铁矿和方铅矿在 0.01 mol/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中电极电位的变化

Fig.2 Variations of potential with time for pyrite and galena in 0.01 mol/L $Fe_2(SO_4)_3$ solution

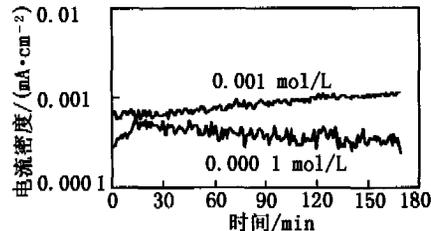


图3 黄铁矿和方铅矿组成的原电池在不同浓度的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中反应的电流密度的变化

Fig.3 Variations of galvanic current density with time for galena-pyrite couple in $Fe_2(SO_4)_3$ solutions of different concentrations at pH 1.78

铅矿表面没有覆盖物生成。

2.3 溶液 pH 值对方铅矿-黄铁矿原电池反应的影响

裂纹黄铁矿电极和方铅矿电极组成的原电池在浓度为 0.1 mol/L, pH 值分别为 1.82 和 6.63 的 Na_2SO_4 溶液中反应的电流密度和混合电位随时间的变化表明(图 6,7):pH 值为 6.63 的溶液中原电池反应的电流密度要大,而混合电位的变化正好相反,在 pH 值为 1.82 的溶液中原电池的混合电位要

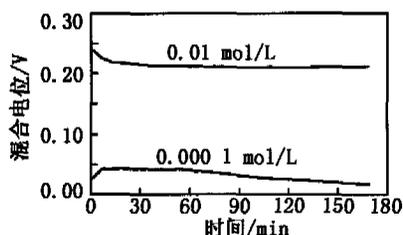


图4 黄铁矿和方铅矿组成的原电池在不同浓度的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中反应的混合电位的变化

Fig.4 Variations of galvanic potential with time for galena-pyrite couple in $Fe_2(SO_4)_3$ solutions of different concentrations at pH 1.78

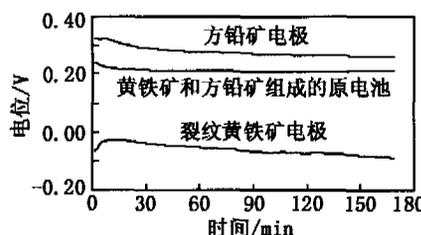


图5 黄铁矿和方铅矿及两矿物组成的原电池在 0.01 mol/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中电位的变化

Fig.5 Variations of potential with time for galena, pyrite and galena-pyrite galvanic couple in 0.01 mol/L $Fe_2(SO_4)_3$ solution

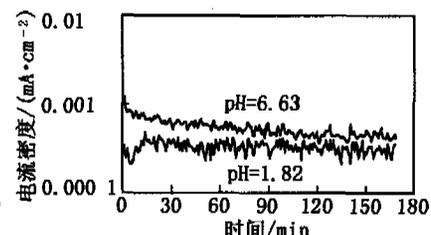


图6 黄铁矿和方铅矿组成的原电池在浓度为 0.1 mol/L, 不同 pH 值的 Na_2SO_4 溶液中反应的电流密度的变化

Fig.6 Variations of galvanic current density with time for galena-pyrite couple in 0.1 mol/L Na_2SO_4 solution at different pH values

大。

2.4 硫酸钠浓度对方铅矿-黄铁矿原电池反应的影响

裂纹黄铁矿电极和方铅矿电极组成的原电池在 0.1 mol/L 和 0.001 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中反应的电流密度和混合电位随时间的变化(图 8,图 9)显示电流密度基本相近,混合电位随 Na_2SO_4 浓度增加略有变大。

2.5 溶液流动对方铅矿-黄铁矿原电池反应的影响

裂纹黄铁矿电极和方铅矿电极组成的原电池在

0.1 mol/L 的

Na_2SO_4 溶液介质流动的条件下反应的电流密度随时间的变化(图 10)与相同溶液介质在静态下的结果对比发现:溶液的流动使腐蚀电流密度大大增加了。

3 讨论

黄铁矿在晶体生长及漫长的地质演化过程中,会产生很多缺陷,反应优先发生在这些表面能高的

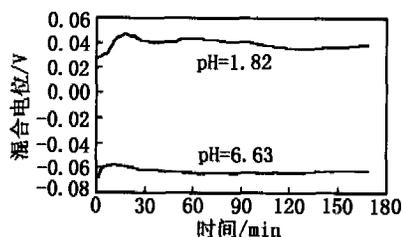


图 7 黄铁矿和方铅矿组成的原电池在浓度显 0.1 mol/L, 不同 pH 值的 Na₂SO₄ 溶液中反应的混合电位的变化

Fig. 7 Variations of galvanic potential with time for galena-pyrite couple in 0.1 mol/L Na₂SO₄ solution at different pH values

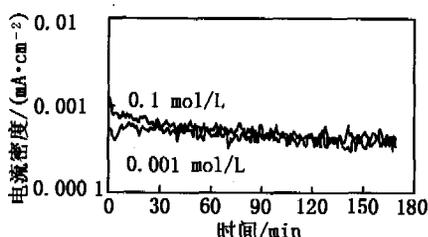


图 8 黄铁矿和方铅矿组成的原电池在不同浓度的 Na₂SO₄ 溶液中反应的电流密度的变化

Fig. 8 Variations of galvanic current density with time for galena-pyrite couple in Na₂(SO₄)₃ solution of different concentrations

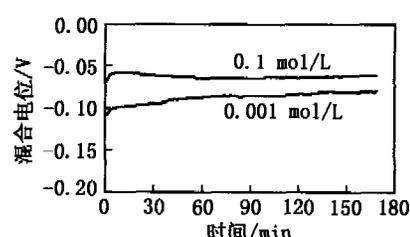


图 9 黄铁矿和方铅矿组成的原电池在不同浓度的 Na₂SO₄ 溶液中混合电位的变化

Fig. 9 Variations of galvanic potential with time for galena-pyrite couple in Na₂(SO₄)₃ solutions of different concentrations

地方^[20,21]。当表面存在微小裂纹的黄铁矿电极与方铅矿电极组成原电池时,黄铁矿将作为原电池的阳极(负极),而方铅矿则作为阴极(正极)发生原电池反应。由于实验中方铅矿电极均与数字万用表的正输入端连接,因此所有原电池反应的电流密度均为正值,与实验测量结果相符。当方铅矿单独存在于 0.01 mol/L 的 Fe₂(SO₄)₃ 溶液中时,反应后表面覆盖了一层黑色物质,经分析为 PbSO₄,Lin 通过浸蚀实验也发现方铅矿的氧化溶解生成了硫酸铅沉淀^[22]。而当方铅矿与裂纹黄铁矿组成原电池在 0.01 mol/L 的 Fe₂(SO₄)₃ 溶液中反应时,实验没有发现黑色覆盖物的形成。这是由于在该原电池反应中方铅矿作为原电池的阴极,其氧化过程受到抑制。此外,根据混合电位理论^[16,23],原电池的混合电位应界于阳极和阴极单独存在时的电极电位之间,图 5 所示实验测量的原电池的混合电位确实位于黄铁矿和方铅矿的电极电位之间,与此分析相一致。黄铁矿和方铅矿之间的原电池反应属于自发反应,非原电池机制的简单氧化还原反应相比之下很微弱,因此实验只考虑原电池反应阳极的氧化过程和阴极的还原过程,将黄铁矿作为阳极,表面发生氧化反应,阳极半反应为:



方铅矿作为原电池的阴极,在其表面发生氧化剂的还原反应。实验中的氧化剂为 Fe³⁺ 和溶解氧,阴极半反应为:



总反应表现为黄铁矿的氧化溶解。Holmes 和 Crundwell^[24]运用电化学方法对反应(1),(2)和(3)分别进行了研究,并给出了各反应的 Butler-Volmer 方程,依次为:

$$i_{\text{FeS}_2} = k_{\text{FeS}_2} [\text{H}^+]^{-1/2} \exp\left(\frac{\alpha_{\text{FeS}_2} FE}{RT}\right) \quad (4)$$

$$i_{\text{Fe}} = k_{\text{Fe}^{2+}} \exp\left(\frac{\alpha_{\text{Fe}} FE}{RT}\right) - k_{\text{Fe}^{3+}} [\text{Fe}^{3+}] \exp\left(\frac{-(1-\alpha_{\text{Fe}})FE}{RT}\right) \quad (5)$$

$$i_{\text{O}_2} = -k_{\text{O}_2} [\text{O}_2] [\text{H}^+]^{0.14} \exp\left(\frac{-(1-\alpha_{\text{O}_2})FE}{RT}\right) \quad (6)$$

式中:*i*:各反应的电流密度;*k*:各反应的速率常数; α :传递系数,且一般情况下 $\alpha_{\text{FeS}_2} \approx \alpha_{\text{Fe}} \approx \alpha_{\text{O}_2} = 1/2$;F:法拉第常数;*E*:各电极反应的电位;*R*:理想气体常数;*T*:温度。实验中所用溶液均为稀溶液,活度系数的影响很小,因此在讨论中仍以浓度代替活度。根据法拉第定律^[25],参加电化学反应的物质的质量与电极上所通过的电量成正比,通常用电极反应的电流密度来表征其反应速率^[24]。

根据混合电位理论,黄铁矿阳极表面的氧化反应和方铅矿阴极表面的还原反应发生在原电池的混合电位 *E_r* 处,且在混合电位 *E_r* 处,阴极反应产生的电流密度 *i_c* 与阳极反应产生的电流密度 *i_a* 相等,并且等于原电池反应的电流密度 *i_r*^[16,24]:

$$i_a = -i_c = i_r \quad (7)$$

对于实验中黄铁矿和方铅矿之间的原电池反应,当溶液中没有 Fe³⁺ 时,氧化剂只有溶解氧,则在原电池混合电位 *E_r* 处有:

$$i_{\text{FeS}_2} = -i_{\text{O}_2} = i_r \quad (8)$$

将方程(4),(6)代入方程(8),整理得:

$$E_r = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{k_{\text{O}_2} [\text{O}_2] [\text{H}^+]^{0.64}}{k_{\text{FeS}_2}} \right] \quad (9)$$

$$i_r = k_{\text{FeS}_2}^{1/2} k_{\text{O}_2}^{1/2} [\text{O}_2]^{1/2} [\text{H}^+]^{0.18} \quad (10)$$

当溶液中存在 Fe^{3+} 时,在方铅矿表面将同时发生 Fe^{3+} 和 O_2 的还原反应,则在原电池混合电位 E_g 处有:

$$i_{FeS_2} = -(i_{O_2} + i_{Fe}) = i_g \quad (11)$$

将方程(4),(5),(6)代入方程(11),整理得:

$$E_g = \frac{RT}{F} \ln \left[\frac{k_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] + k_{O_2} [H^+]^{0.14}}{k_{Fe^{2+}} [Fe^{2+}] + k_{FeS_2} [H^+]^{1/2}} \right] \quad (12)$$

$$i_g = k_{FeS_2} [H^+]^{1/2} \left[\frac{k_{Fe^{3+}} [Fe^{3+}] + k_{O_2} [O_2] [H^+]^{0.14}}{k_{Fe^{2+}} [Fe^{2+}] + k_{FeS_2} [H^+]^{-1/2}} \right]^{1/2} \quad (13)$$

实验是在开放体系下进行的,因此可以认为溶液中的 $[O_2]$ 为常数。在浓度为 0.1 mol/L, pH 值分别为 1.82 和 6.63 的 Na_2SO_4 溶液中, $[O_2]$ 为常数,根据方程(9)和(10)可知,当 $[H^+]$ 增加时,原电池的混合电位 E_g 将增加,而电流密度 i_g 则会减小,图 6 和图 7 所示的变化与此相符合。

在 pH = 1.78 浓度分别为 0.01 和 0.000 1 mol/L 的 $Fe_2(SO_4)_3$ 溶液中, $[H^+]$ 和 $[O_2]$ 为常数,根据方程(12)和(13)可知,当 $[Fe^{3+}]$ 增加时原电池的混合电位 E_g 和电流密度 i_g 都将增加,图 3 和图 4 所示的变化与此相一致。

对于 0.1 和 0.001 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液,根据方程(9)和(10)可知,由于只改变了惰性电解质的浓度,因此对整个原电池反应不会产生很大的影响。图 8 和图 9 所反映的电流密度和混合电位的变化都很小。

在 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液流动的条件下,黄铁矿和方铅矿之间的原电池反应受溶解氧的扩散作用影响很大,电极表面的电流密度可近似表示为^[16,23]:

$$i = \frac{4FD}{\delta} ([O_2]_b - [O_2]_s) \quad (14)$$

式中: D , 扩散系数; δ , 扩散层厚度, $[O_2]_b$, 本体溶液中的溶解氧浓度; $[O_2]_s$, 电极表面的溶解氧浓

度。由于溶液流动在电极表面的切向作用,使得扩散层厚度 δ 减小,根据式(14)可知,流动条件下的电流密度相比静止条件下的要大。此外,由于溶液的流动作用,使得电极表面的生成物不断被带走,反应物不断得到补充。根据方程(4)和(6)可知,邻近黄铁矿表面的 $[H^+]$ 的减少(式(1))以及邻近方铅矿表面的 $[O_2]$ 和 $[H^+]$ 的增加(式(3)),都将使反应的电流密度增加。图 10 所示溶液的流动使原电池反应的电流密度增大了,与此分析相一致,说明矿山排水、地表水甚至地下水的流动作用会使得黄铁矿和方铅矿之间的原电池反应显著加快。

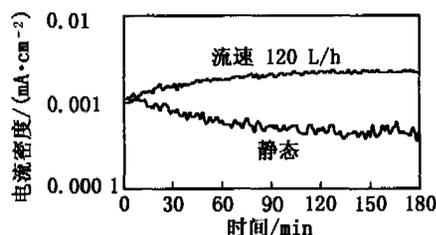


图 10 黄铁矿和方铅矿组成的原电池在不同溶液状况下的电流密度

Fig. 10 Variations of galvanic current density with time for galena-pyrite couple in 0.1 mol/L Na_2SO_4 solution with different status

4 结 论

当黄铁矿电极表面存在微小裂纹时,其电极电位会变小,甚至低于相同条件下的方铅矿的电极电位,当其与方铅矿构成原电池反应时,将作为原电池的阳极发生氧化溶解。对于方铅矿和裂纹黄铁矿组成的原电池反应,溶液 $[Fe^{3+}]$ 的增加以及溶液的流动作用,都将使原电池反应的反应速率和原电池的混合电位变大;溶液 pH 值的增大,将使反应速率增加而混合电位减小;溶液盐度的增加(如 Na_2SO_4 的浓度),对原电池反应的反应速率和原电池的混合电位的影响不是很显著。

参考文献

[1] da Silva G, Lastra M R, Budden J R. Electrochemical passivation of sphalerite during bacterial oxidation in the presence of galena[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 199-203.
 [2] Madhuchhanda M, Devi N B, Rao K S, et al. Galvanic interaction between sulfide minerals and pyrolusite[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2000, 5: 466-472.
 [3] Sui C C, Brienne S H R, Rao S R, et al. Metal ion production and transfer between sulphide minerals[J]. *Minerals Engineering*, 1995, 8: 1 523-1 539.
 [4] Thornber M R. Supergene alteration of sulphides, 1. A chemical model based on massive nickel sulphide deposits at Kambald, Western Australia[J]. *Chemical Geology*, 1975, 15: 1-14.
 [5] Thornber M R. Supergene alteration of sulphides, 1. A chemical study of the Kambald nickel deposits[J]. *Chemical Geology*, 1975, 15: 117-144.
 [6] Sato M. Persistency-field Eh-pH diagrams for sulfides and their application to supergene oxidation and enrichment of sulfide ore bodies[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1992, 56: 3 133-3 156.

- [7] Sikka D B, Petruk W, Nehru C E, *et al.* Geochemistry of secondary copper minerals from Proterozoic porphyry copper deposit, Malanjkhand, India[J]. *Ore Geology Reviews*, 1991, 6: 257-290.
- [8] 李和平. 天然原电池地球化学[D]. 中南工业大学: 博士学位论文, 1995.
- [9] Lowson R T. Aqueous oxidation of pyrite by molecular oxygen[J]. *Chemical Reviews*, 1982, 82: 461-497.
- [10] Banks D, Younger P L, Arnesen R T, *et al.* Mine-water chemistry: the good, the bad and the ugly[J]. *Environmental Geology*, 1997, 32: 157-174.
- [11] Naicker N, Cukrowska E, Mccarthy T S. Acid mine drainage arising from gold mining activity in Johannesburg, South Africa and environs[J]. *Environmental Pollution*, 2003, 122: 29-40.
- [12] Subrahmanyam T V, Forsberg K S E. Mineral solution-interface chemistry in minerals engineering[J]. *Minerals Engineering*, 1993, 6: 439-454.
- [13] Cruz R, Bertrand V, Monroy M, *et al.* Effect of sulfide impurities on the reactivity of pyrite and pyretic concentrates: a multi-tool approach[J]. *Applied Geochemistry*, 2001, 16: 803-819.
- [14] Shelp G S, Chesworth W, Spiers G. The amelioration of acid mine drainage by an in situ electrochemical method-1. Employing scrap iron as the sacrificial anode[J]. *Applied Geochemistry*, 1995, 10: 705-713.
- [15] 罗先熔, 陈三明, 杜建波, 等. 地球电化学勘查法寻找不同埋深隐伏金矿的研究[J]. *矿物岩石*, 2002, 22(4): 42-46.
- [16] Holmes P R, Crundwell F K. Kinetic aspects of galvanic interactions between minerals during dissolution[J]. *Hydrometallurgy*, 1995, 39: 353-375.
- [17] Pecina-Treviño E T, Uribe-Salas A, Nava-Alonso F. Effect of dissolved oxygen and galvanic contact on the floatability of galena and pyrite with Aerophine 3418A[J]. *Minerals Engineering*, 2003, 16: 359-367.
- [18] 李和平, 何绍勋, 谢鸿森, 等. 地壳浅部导电性矿物的一种新的压溶机制-应力原电池过程[J]. *矿物学报*, 1998, 18(1): 80-83.
- [19] 肖纪美, 曹楚南. 材料腐蚀原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 72-85.
- [20] McKibben M A, Barnes H L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 1 509-1 520.
- [21] Lasaga A C, Blum A E. Surface chemistry, etch pits and mineral-water reactions[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1986, 50: 2 363-2 379.
- [22] Lin Z. Mineralogical and chemical characterization of wastes from the sulfuric acid industry in Falun, Sweden[J]. *Environmental Geology*, 1997, 30(3/4): 152-162.
- [23] 曹楚南. 腐蚀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 34-68.
- [24] Holmes P R, Crundwell F K. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: an electrochemical study[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2000, 64: 263-274.
- [25] 郭鹤桐, 覃奇贤. 电化学教程[M]. 天津: 天津大学出版社, 2000: 12-16.

AN EXPERIMENTAL STUDY ON GALVANIC INTERACTION BETWEEN GALENA AND PYRITE IN AN OPEN SYSTEM

ZHOU Li^{1,2}, LI He-ping¹, XU Li-ping^{1,2}

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China;)
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract: Galvanic interactions between sulfide minerals have very important influence on the formation of acid mine drainage, the supergene enrichment of sulfide ore deposits, the geoelectrochemical exploration and the hydrometallurgical processes. By changing the concentration of Fe^{3+} , the pH values, status of the flowing of the solution and the solution salinity (such as the concentrations of Na_2SO_4) and monitoring the galvanic currents and potentials, experiments were conducted on the galvanic interaction between pyrite acting as the anode and galena acting as the cathode. The results indicate that the concentration of Fe^{3+} , pH values and the flowing of the solution exhibit a great effect on the galvanic interaction of galena-pyrite couple, while the salinity of the solution has only a slight influence on the interaction. The experiments also reveal that in case cracks existed on the surface of pyrite electrode, the potential of pyrite decreases sharply and is even lower than that of galena under the same experimental condition. The experimental results were explained in terms of the Butler-Volume equation and the theory of mixed potential.

Key words: pyrite; galena; galvanic interaction; acid mine drainage; flowing medium

ISSN 1001-6872(2006)01-0110-06; CODEN: KUYAE2

Synopsis of the first author: Zhou Li, male, 25 years old, a Ph D candidate of geochemistry. Now he is engaged in the research of experimental geochemistry.