

三乙烯四胺二硫代氨基甲酸钠对黄铜矿氧化的影响

蔡长江, 卢桂宁, 廖长君, 陈梅芹, 党志*

(华南理工大学环境与能源学院/工业聚集区污染控制与生态修复教育部重点实验室, 广州 510006)

摘要:酸性矿山废水(AMD)的形成对环境造成严重危害,而从源头上控制其产生是一项重要的处理措施。本研究利用课题组前期研制的钝化剂三乙烯四胺二硫代氨基甲酸钠(DTC-TETA)对常见硫化矿物黄铜矿进行处理后,通过不同体系的摇瓶实验比较,研究该钝化剂对黄铜矿的化学氧化和生物氧化过程的影响,并利用SEM、XRD和XPS对黄铜矿进行分析,探讨钝化剂的作用机制。结果表明,钝化剂处理过的黄铜矿经过20 d的化学、生物氧化后,产生的铜离子浓度分别是其相应对照的17%和48%,说明钝化剂能有效抑制黄铜矿的氧化速率。SEM结果表明,黄铜矿表面在钝化剂处理后,经过氧化受到的侵蚀明显减少,这是由于钝化剂在黄铜矿表面形成包膜有效隔绝氧化剂和细菌对黄铜矿的接触。样品的XRD和XPS分析结果说明了经钝化剂处理过的黄铜矿在氧化过程中可形成一些产物,但这没有改变黄铜矿的氧化进程。因此,黄铜矿经钝化剂DTC-TETA处理后其氧化速率受到抑制,表明表面钝化法是一项处理硫化物矿物避免产生AMD造成危害的可行技术,这对于从源头上控制AMD具有重要意义。

关键词:酸性矿山废水;黄铜矿;钝化剂;氧化

中图分类号:X75 文献标志码:A 文章编号:1672-2043(2014)06-1210-08 doi:10.11654/jaes.2014.06.023

Impact of Coating Agent Sodium Triethylenetetramine Bisdithiocarbamate on Oxidation of Chalcopyrite

THAI Truong-giang, LU Gui-ning, LIAO Chang-jun, CHEN Mei-qin, DANG Zhi*

(The Ministry of Education Key Laboratory of Pollution Control and Ecosystem Restoration in Industry Clusters, School of Environment and Energy, South China University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Acid mine drainage (AMD) has been recognized as one of the most serious long-term environmental problems associated with mining. The oxidation of sulfide-rich tailing is the source of AMD. Therefore source control of AMD is regarded as a most effective way to prevent its environmental impact. In this study, a coating agent, sodium triethylenetetramine bisdithiocarbamate (DTC-TETA), was explored to minimize the oxidation of chalcopyrite. Scanning electron microscope (SEM), X-ray diffraction (XRD) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) were used to examine the mechanisms of chalcopyrite oxidation inhibition by the agent. The coating effectively decreased the oxidation rate of chalcopyrite during 20 day of experiment. The concentrations of copper ion in chemical and biological oxidation systems treated with the coating agent were only 17% and 48% of the corresponding controls. Compared to uncoated one, the surface corrosion of the chalcopyrite coated with DTC-TETA was significantly reduced, indicating that the passivation film on chalcopyrite indeed isolated the contact of oxidants and bacteria. In addition, XRD and XPS analyses showed that new secondary minerals formed during the oxidation of the chalcopyrite, but they did not affect the oxidation process. Our results show that use of coating agent is an effective option to reduce the rates of chalcopyrite oxidation, which is of great significance for controlling AMD from the sources.

Keywords: acid mine drainage (AMD); chalcopyrite; passivation; oxidation

矿产开发过程中产生的废石和选矿尾渣在自然风化、雨水淋滤及微生物参与下,其中的硫化物,如

黄铁矿、黄铜矿和磁黄铁矿被氧化,释放出大量的 H^+ 及 SO_4^{2-} ,形成酸性矿山废水(Acid mine drainage, AMD)^[1]。而AMD的形成又进一步促进有毒有害金属元素,如Pb、Cu、As、Cd、Mn等的溶出^[2-3]。这些AMD的外排,将携带大量溶解的重金属进入下游水体及土壤当中,导致严重的环境污染问题。如广东大宝山矿区周围土壤中重金属Cu、Zn、As和Cd的平均浓

收稿日期:2014-03-24

基金项目:国家自然科学基金重点项目(41330639);国家自然科学基金面上项目(41073088)

作者简介:蔡长江(1971—),男,越南人,博士研究生,研究方向为矿区污染控制与修复。E-mail: ttgiang71@gmail.com

*通信作者:党志 E-mail: chzdang@scut.edu.cn

度分别达560.91、1 135.08、218.07 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 和2.453 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ [14]。因此,如何减小或消除尾矿堆存过程中所引起的环境污染问题是当前面临的重大难题之一。

目前关于尾矿处理技术主要有尾矿覆盖、脱硫处理、灭菌处理及钝化处理等方法。钝化处理从微观水平保护尾矿,减少AMD的产生,是相对有效、最有前景的方法之一[15]。近年来,钝化法在黄铁矿上的应用较多[6-9],但在AMD重要来源之一的黄铜矿上研究较少。本课题组人工合成的钝化剂三乙烯四胺二硫代氨基甲酸钠(DTC-TETA),可以螯合多种重金属离子,在黄铁矿表面钝化处理中取得良好效果[10]。但由于尾矿的硫化物在氧化过程中,微生物对其氧化速率具有较强的促进作用[11]。考察该钝化剂在微生物氧化体系下的作用,是评价该钝化剂效果的重要环节。因此,本实验开展DTC-TETA对黄铜矿氧化抑制的作用研究,并探讨其作用机制,为AMD的治理提供理论基础。

1 材料与方 法

1.1 试验材料

黄铜矿样品采自广东省韶关市大宝山多金属硫化物矿山,矿物成分如表1所示。将黄铜矿样品用无水乙醇洗净烘干后在玛瑙研钵中研磨,过200目标准筛后备用。

氧化亚铁硫杆菌(*Acidithiobacillus ferrooxidans*, 简称*A.f*菌)菌株从广东大宝山矿区尾矿中分离纯化

得到,其GenBank登录号GQ984157[12]。该菌株为好氧嗜酸的革兰氏阴性菌,分别以 CO_2 和 NH_4^+ 为碳源和氮源,通过氧化 Fe^{2+} 、元素S以及还原态的化合物等来获得生命过程所需的能量[13-14]。

实验用培养基为9K培养基:(NH_4) $_2$ SO_4 3.0 g, K_2HPO_4 0.50 g, KCl 0.10 g, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0.01 g, $\text{MgSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.50 g, 加蒸馏水至1 L。用20%的 H_2SO_4 调节其pH值至2左右[15]。

1.2 细菌摇瓶浸矿实验及测定

实验共设计了四个处理,分别为:I 无菌体系、II 无菌+钝化剂体系、III 有菌体系和IV 有菌+钝化剂体系,如表2所示,每个处理三个平行。将各处理锥形瓶放入摇床中培养(温度30 $^{\circ}\text{C}$, 转速160 $\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$),定期取样测定pH、 Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 和总铁。

实验过程中细菌数量用血球计数板法直接计数,溶液中pH由pH计6000测定, Fe^{2+} 采用邻菲罗啉分光光度法测定,总铁、 Cu^{2+} 采用原子吸收分光光度仪测定。

实验结束后将摇瓶中的矿样取出烘干。将烘干样品进行X射线衍射定性分析(XRD)、X射线荧光成分定量分析(XRF)、X射线光电子能谱分析(XPS)和电镜扫描(SEM)。

1.3 实验数据分析

采用Microsoft Office Excel 2007和OriginPro 8.0软件进行图表编辑。图中数据表示为算数平均值±标准差。XPS数据采用XPS Peak 4.1分峰软件进行处理。

表1 黄铜矿样品矿物组成的XRF分析
Table 1 Chemical composition of chalcopyrite

元素 Elements	S	Cu	Fe	Ba	O	Si	As	K	Ni	Co	Cl	Al	Sr	P
含量 Content/%	33.89	33.59	29.52	1.01	0.94	0.65	0.14	0.12	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01

表2 瓶浸矿体系设计
Table 2 Designs of incubation experiment

组别 Groups	体系 Systems	摇瓶体系处理方法 Treatment methods
I	无菌 Without bacteria	100 mL 灭菌的9K培养基+1.000 0 g 黄铜矿粉原样+10 mL 已灭菌的 <i>A.f</i> 菌液 100 mL sterile 9K solution+1.000 0 g chalcopyrite +10 mL <i>A.f</i> sterile solution
II	无菌+钝化剂 Without bacteria+ passivator	100 mL 灭菌的9K培养基+1.000 0 g 钝化处理过的黄铜矿粉末+10 mL 已灭菌的 <i>A.f</i> 菌液 100 mL sterile 9K solution+1.000 0 g passivated chalcopyrite +10 mL <i>A.f</i> sterile solution
III	有菌 With bacteria	100 mL 灭菌的9K培养基+1.000 0 g 黄铜矿粉原样+10 mL <i>A.f</i> 菌液 100 mL sterile 9K solution+1.000 0 g chalcopyrite +10 mL <i>A.f</i> solution
IV	有菌+钝化剂 With bacteria + passivator	100 mL 灭菌的9K培养基+1.000 0 g 钝化处理过的黄铜矿粉末+10 mL <i>A.f</i> 菌液 100 mL sterile 9K solution+1.000 0 g passivated chalcopyrite + 10 mL <i>A.f</i> solution

注:钝化处理过的黄铜矿粉末为1.000 0 g 黄铜矿原样加入2 mL 0.2%(V/V)的DTC-TETA钝化剂包膜后,置于通风橱内挥发至干。

Note: Passivated chalcopyrite was prepared as follows: 1.000 0 g chalcopyrite sample was added to the 100 mL beaker containing 2 mL 0.2% (V/V) coating agent DTC-TETA, and the beaker was placed in a chemical hood to allow the extra coating agent to dry.

2 结果与讨论

2.1 氧化亚铁硫杆菌的生长曲线

实验过程中氧化亚铁硫杆菌的生长曲线如图1所示。细菌前2 d为诱导期,此时细菌适应新环境,溶液菌密度处于较低水平。2 d之后,细菌的数量开始迅速增加,进入对数生长期。在第10 d时,溶液中菌密度达到峰值,进入稳定期。体系IV的菌密度小于体系III的密度,说明钝化剂对细菌生长有一定的抑制作用。

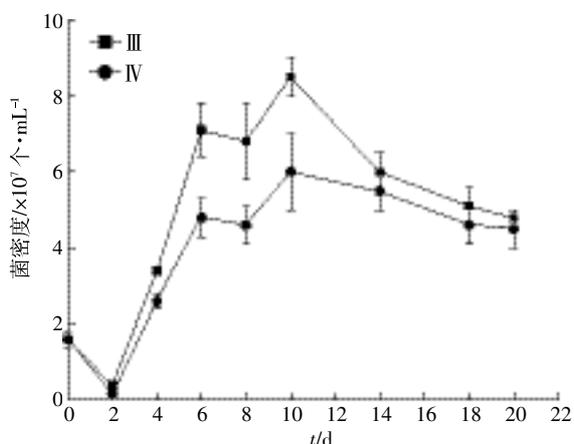


图1 氧化亚铁硫杆菌在溶液中的生长情况

Figure 1 Growth dynamics of *Acidithiobacillus ferrooxidans* during incubation

2.2 反应体系中理化性质的变化

2.2.1 pH 值变化

溶液 pH 值的变化如图2所示。由图可知,实验开始溶液 pH 值为 2.00,随着实验的进行,体系 I 的 pH 值有升高趋势,其他体系缓慢下降。通过比较无菌

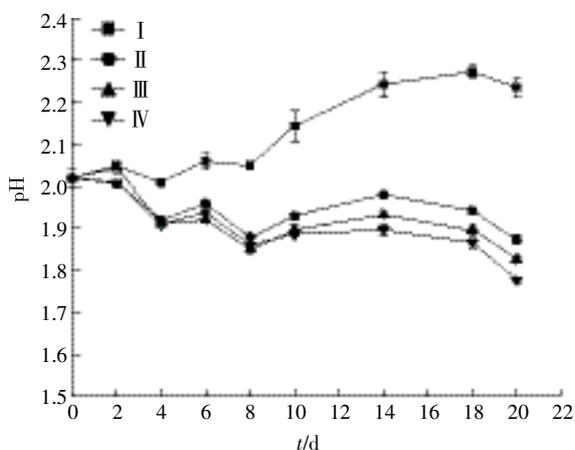
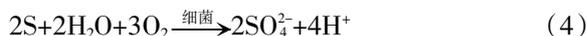
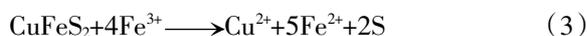
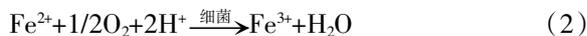
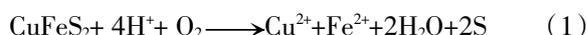


图2 黄铜矿在不同体系氧化过程中溶液 pH 值的变化

Figure 2 Variation of pH in different treatments over time

的氧化体系 I 和 II 可知,两者 pH 值有明显差异。而微生物氧化体系 III 和 IV 中,溶液 pH 值变化两者没有明显差异。



溶液中 pH 值的变化受细菌生长、黄铜矿氧化和钝化剂作用等因素共同影响。在体系 I 和 II 中,pH 的变化呈现相反的趋势。在无菌体系下,黄铜矿在溶液中氧化分解,消耗 H^+ 后释放出 Cu^{2+} 及 Fe^{2+} [见反应式(1)],导致 pH 值逐渐升高;在无菌+钝化剂体系中,黄铜矿经过钝化剂处理,在其表面形成一层包被膜,延缓了黄铜矿的化学氧化分解,导致 pH 值轻微变化,说明钝化剂对黄铜矿的化学氧化抑制作用效果显著。而在微生物氧化体系 III 和 IV 中,细菌在氧化 Fe^{2+} 时消耗了部分 H^+ ,导致溶液在起始阶段 pH 值轻微上升;但生成的 Fe^{3+} 具有很强的氧化能力,加速了黄铜矿的氧化分解,如此循环导致溶液 pH 不断下降,反应过程如方程式(1)~(4)所示^[16-17]。

2.2.2 铜离子浓度变化

黄铜矿在不同氧化体系溶液中铜离子浓度变化如图3所示。4个体系溶液中的铜离子浓度都是随时间变化明显增加,说明黄铜矿被氧化后,铜离子不断释放。反应20 d后,无菌+钝化剂处理组 II 的 Cu^{2+} 浓度为 $42 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,仅是其对照无菌组 I 的 17%;在微生物氧化体系中,有菌+钝化剂处理组 IV 的 Cu^{2+} 浓度为 $224 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,是其对照有菌处理组 III 的 48%。结果表明钝化剂处理可以抑制黄铜矿的氧化,特别是无菌氧化

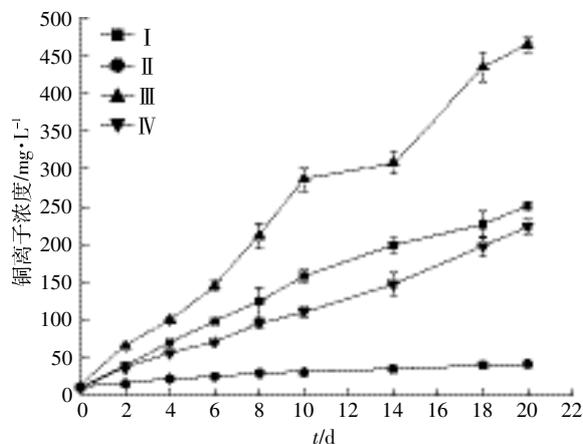


图3 黄铜矿在不同体系氧化过程中溶液铜离子浓度变化

Figure 3 Variation of Cu^{2+} in different treatments during incubation

过程,说明钝化剂在矿物表面的包膜有效隔绝了氧气等化学氧化剂对黄铜矿的氧化作用。但是,钝化剂的处理对细菌存在下的生物氧化过程的抑制效果明显低于对化学氧化的效果,可能是由于细菌的粘附直接侵蚀破坏钝化剂的包膜作用,导致钝化效果比化学氧化体系减弱。

2.2.3 溶液中亚铁离子、总铁离子的变化

溶液的铁离子、总铁离子变化如图4所示。在体

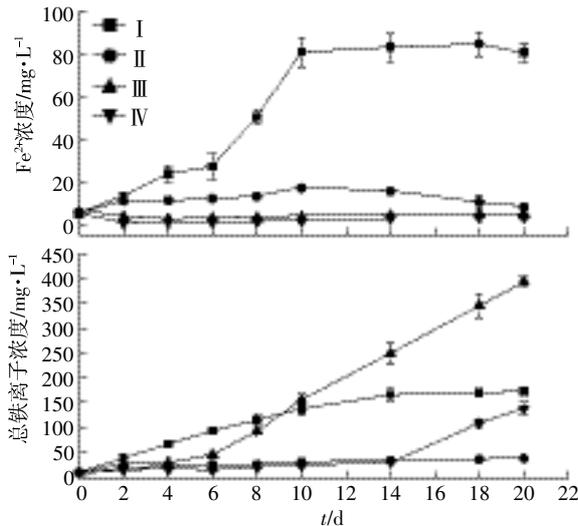
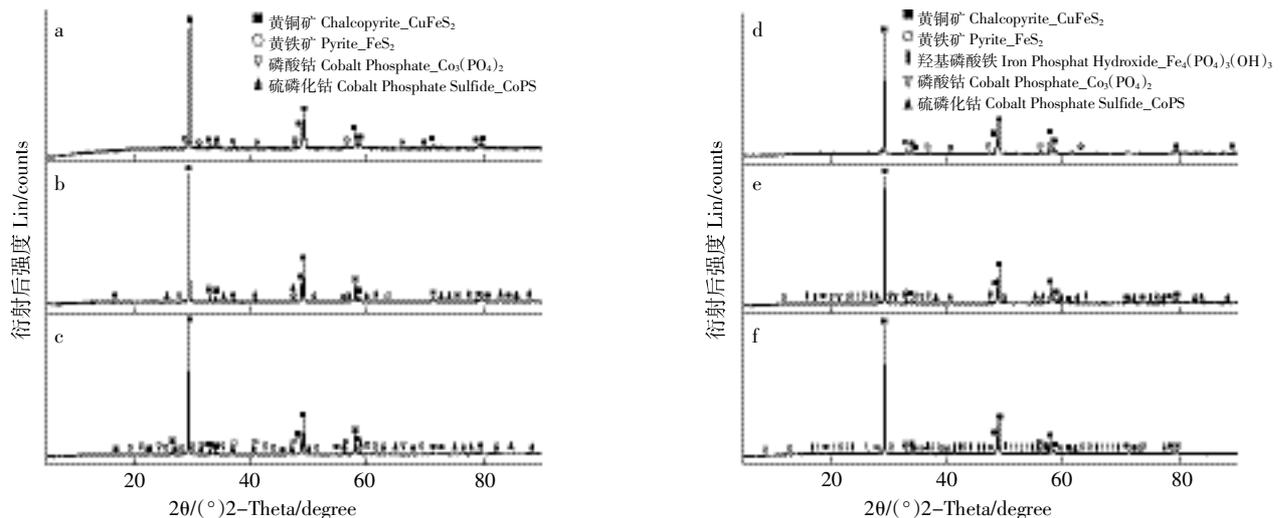


图4 黄铜矿在不同体系氧化过程中溶液亚铁离子、总铁离子浓度变化

Figure 4 Variation of Fe^{2+} and Fe in different treatments during incubation



a. 原矿; b. 化学氧化后的黄铜矿; c. 生物氧化后的黄铜矿; d. 钝化处理后的原矿; e. 钝化处理并经化学氧化后的黄铜矿; f. 钝化处理并经生物氧化后的黄铜矿

a. Pristine chalcopyrite; b. Chemically oxidized chalcopyrite; c. Biologically oxidized chalcopyrite; d. DTC-TETA passivated chalcopyrite; e. DTC-TETA passivated chalcopyrite after chemical oxidation; f. DTC-TETA passivated chalcopyrite after biological oxidation

图5 黄铜矿的XRD谱图

Figure 5 XRD spectra of chalcopyrite

系 I 中, Fe^{2+} 浓度不断升高, 在第 10 d 时达到最高, 而后趋于平衡, 在有钝化剂处理的体系 II 中, Fe^{2+} 浓度一直没有显著升高。总铁离子浓度变化也具有相类似的规律。反应式(1)说明, 黄铜矿可在 O_2 和 H^+ 作用下形成 Fe^{2+} , 但由于没有细菌的参与, Fe^{2+} 氧化成为 Fe^{3+} 速度较慢, 进一步反应减弱。钝化剂的使用有效隔绝氧气与黄铜矿的接触而呈现良好的效果。微生物氧化体系 III 和 IV 中, Fe^{2+} 浓度没有明显变化, 这是由于氧化亚铁硫杆菌能将 Fe^{2+} 迅速转化为 Fe^{3+} [反应式(2)], 使得 Fe^{2+} 浓度没有显著升高。从图 4 可知, 总铁离子浓度的变化存在明显差异。在体系 III 中, 前 6 d 变化缓慢, 6 d 后迅速增加。而在体系 IV 中, 前 14 d 没有显著变化, 之后才开始明显升高。这可能是由于细菌在繁殖过程中吸收部分铁元素, 或者是羟基磷酸铁 $[\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3]$ 所致。此外, 钝化剂处理黄铜矿后, 对细菌阻抗生物氧化可持续两周, 因此如何提高其抗生物氧化能力成为进一步研究的重点。

2.3 黄铜矿样品表面性质变化

2.3.1 黄铜矿样品 XRD 分析

从图 5a 和图 5d 中可以看出, 原矿矿样的黄铜矿较纯且结晶良好, 主要成分为黄铜矿, 此外, 图谱显示矿样可能含有少量黄铁矿。

在无菌体系中, 矿样氧化后(图 5b 和图 5e)的主成分与原矿样(图 5a)没有明显差别, 呈现极强的

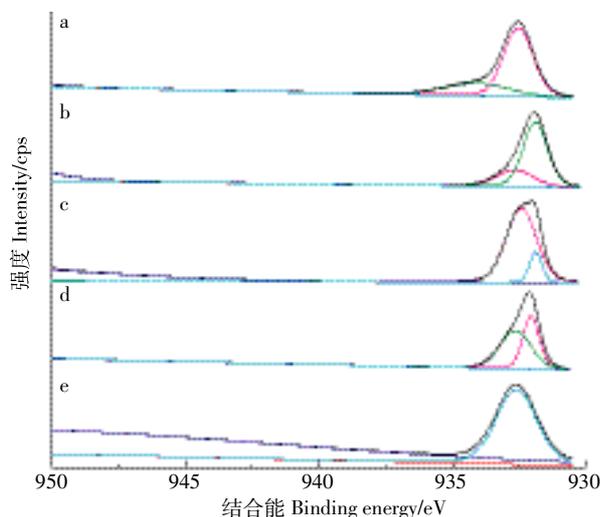
黄铜矿特征峰。但体系 I 和 II 氧化前后的微量组分存在差别。如在体系 I (图 5b), 矿样氧化后检出黄铁矿(FeS_2)、硫磷化钴(CoPS)的特征峰; 而体系 II (图 5e), 未检测到黄铁矿, 但有微弱的羟基磷酸铁 $[\text{Fe}_4(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_3]$ 以及 CoPS 特征峰。

在细菌氧化体系, 矿样氧化后(图 5c 和图 5f)的主成分与原矿样(图 5a)没有明显差别, 都呈现极强的黄铜矿特征峰。但微量组分与无菌体系存在差异。如在体系 III(图 5c), 矿样氧化后生成 CoPS 和磷酸钴 $[\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2]$ 的混合物; 在体系 IV(图 5f), 微量的羟基磷酸铁和硫磷化钴被检出。本试验 XRD 检测到的物相与前人^[18-19]的研究具有相同之处。结合图 3 中溶液铜离子变化分析表明, 试验中产生的物相未对黄铜矿的氧化产生不利的影响。通过比较显示, 经钝化剂处理的体系 II 和 IV 均含羟基磷酸铁, 其形成机制以及对黄铜矿氧化的影响还需要进一步研究。

2.3.2 黄铜矿样品 XPS 分析

(1) 铜元素 Cu 2p

图 6 结果显示, 黄铜矿中铜元素在不同体系氧化后价态没有明显变化, 铜元素在结合能为 933 eV 时有特征峰, 说明铜价态 Cu^{2+} 存在。原矿铜元素价态 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 对应结合能是 934 eV 的特征峰(图 6a), 而无菌体系中(图 6b 和图 6d)含有 Cu^0 和 Cu_2O , 其



a. 原矿; b. 化学氧化后的黄铜矿; c. 生物氧化后的黄铜矿;
d. 钝化处理并经化学氧化后的黄铜矿;
e. 钝化处理并经生物氧化后的黄铜矿
a. Pristine chalcopyrite; b. Chemically oxidized chalcopyrite;
c. Biologically oxidized chalcopyrite;
d. DTC-TETA passivated chalcopyrite after chemical oxidation,
e. DTC-TETA passivated chalcopyrite after biological oxidation.

图 6 黄铜矿的 XPS 谱图
Figure 6 XPS spectra of chalcopyrite

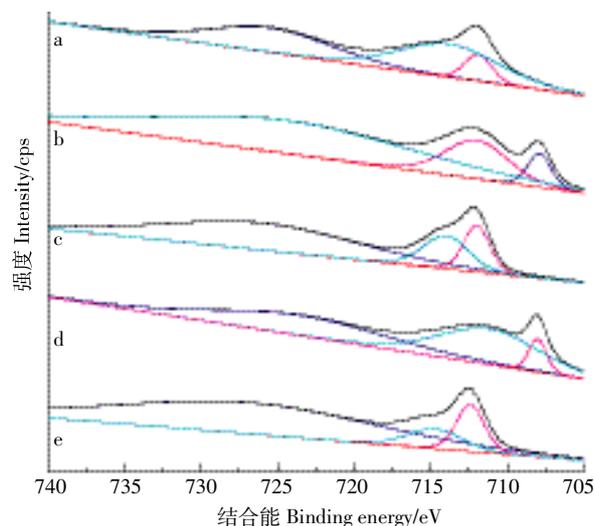
对应结合能为 932 eV。这些数据与前人研究结果相吻合^[20-21]。

(2) 铁元素 Fe 2p

如图 7 所示, 原矿样中铁元素在结合能为 712 eV 和 715 eV 时有特征峰(图 7a)。无菌体系中(图 7b 和图 7d), 矿样经过氧化后铁元素在 708 eV 结合能位置出现特征峰, 此峰对应的是 Fe^{2+} ^[22-23]、 Fe^{3+} ^[24]; 此外, 结合能 712 eV 处出现了一个宽峰, 此峰对应着 $\text{Fe}(\text{III})-\text{SO}_4^{2-}$ ^[25-26]、 $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}$ 中的铁峰(其峰出现在 710.8 eV 和 713.8 eV 之间)^[24], 而结合能为 715 eV 的特征峰消失, 这可能是 Fe^{2+} 氧化形成了 $\text{Fe}(\text{III})-\text{O}-\text{OH}$ ^[25], 与 XRD 分析结果产生的羟基磷酸铁(图 5e)相吻合。微生物氧化体系中(图 7c 和图 7e), 铁元素的特征峰位置相对于原矿样没有改变, 结合能为 708 eV 的两个峰消失, 但结合能为 715 eV 的峰变弱, 而结合能是 712 eV 的峰变强, 这也与 XRD 分析结果产生羟基磷酸铁(图 5f)相吻合。但通过比较, 经钝化剂处理的样品(图 7d 和图 7e)与其相应的对照(图 7b 和图 7c)之间没有明显差异, 说明钝化剂处理对黄铜矿氧化过程铁元素的变化没有显著影响。

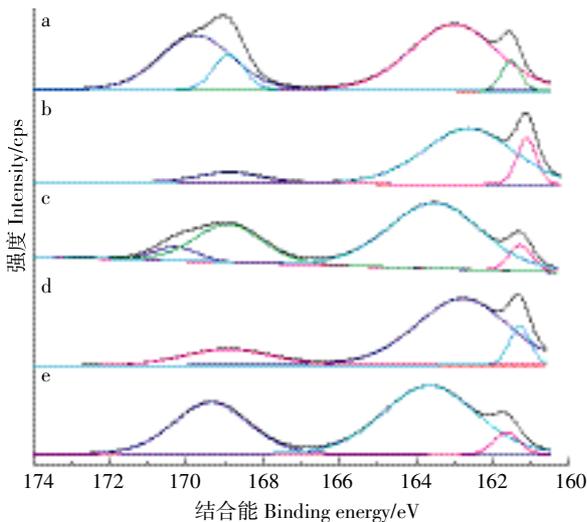
(3) 硫元素 S 2p

图 8 是 S 2p 的 XPS 图谱, 反映黄铜矿氧化后 S 元素价态发生的变化。由图 8 可以看出, S 2p 的 4 个



a. 原矿; b. 化学氧化后的黄铜矿; c. 生物氧化后的黄铜矿; d. 钝化处理并经化学氧化后的黄铜矿; e. 钝化处理并经生物氧化后的黄铜矿
a. Pristine chalcopyrite; b. Chemically oxidized chalcopyrite;
c. Biologically oxidized chalcopyrite;
d. DTC-TETA passivated chalcopyrite after chemical oxidation;
e. DTC-TETA passivated chalcopyrite after biological oxidation.

图 7 黄铜矿的 XPS 谱图
Figure 7 XPS spectra of chalcopyrite



a. 原矿; b. 化学氧化后的黄铜矿; c. 生物氧化后的黄铜矿; d. 钝化处理并经化学氧化后的黄铜矿; e. 钝化处理并经生物氧化后的黄铜矿
a. Pristine chalcopyrite; b. Chemically oxidized chalcopyrite;
c. Biologically oxidized chalcopyrite;
d. DTC-TETA passivated chalcopyrite after chemical oxidation;
e. DTC-TETA passivated chalcopyrite after biological oxidation

图8 黄铜矿的XPS谱图

Figure 8 XPS spectra of chalcopyrite

峰对应的结合能分别为 170.5、168.7、163.6 eV 和 161.2 eV, 分别对应 S^{4+} 、 S^{6+} ^[27]、 S^{0} ^[28-29]和 S^{2-} ^[21, 30-31]。在无茵体系中(图 8b 和图 8d), 原矿氧化后结合能为 170.5、168.7 eV 位置的峰消失, 说明 S^{4+} 、 S^{6+} 不存在, 而存在 S^0 和 S^{2-} 。但经微生物作用的黄铜矿氧化后(图 8c 和图 8e), 主要产生结合能为 168.7 eV 的峰, 此峰对应着 SO_4^{2-} 中的硫^[27, 32]。而在 161.2 eV 和 163.6 eV 处没有明显的出峰, 说明在有茵体系, 黄铜矿中的硫能被彻底地氧化为 SO_4^{2-} 。与原矿相比, 氧化后的矿样在结合能 161.5 eV 处发生了变化(变为 161.2 eV), 结合 XRD 结果分析, 这可能是由于 S^{2-} 结合了其他元素形成了 CoPS 的缘故。通过比较, 经钝化剂处理的样品(图 8d 和图 8e) 与其相应的对照(图 8b 和图 8c) 之间没有明显差异, 说明钝化剂处理对黄铜矿氧化过程硫元素的变化没有显著影响。

2.3.3 黄铜矿表面的 SEM 观察

图 9 为黄铜矿氧化前后的 SEM 图。黄铜矿原矿与钝化剂包膜的原矿表面光滑、平整, 无凹陷(图 9a 和图 9b); 在无茵体系中氧化后的黄铜矿表面开始出现粗糙的痕迹(图 9c), 其表面被具有一定晶体结构的次生矿物覆盖, 这表明黄铜矿已经开始被氧化, 而钝化剂处理后, 经化学氧化黄铜矿表面并没有发生明显变化(图 9d), 说明钝化剂对黄铜矿化学氧化具有

良好保护作用, 使得黄铜矿的表面没有受到侵蚀, 这跟溶液中的化学分析结果十分吻合; 而在有茵体系中的黄铜矿表面凹凸不平(图 9e), 说明其已经受到了明显侵蚀, 可能是细菌对黄铜矿表面进行粘附并直接氧化的结果^[33-34], 而钝化剂处理的黄铜矿经生物氧化后(图 9f), 其表面也变得粗糙, 但受破坏程度较低, 说明钝化剂处理对黄铜矿的抗生物氧化也具有一定的效果。但如何改善钝化剂的结构, 使其具备抗细菌的粘附、侵蚀, 产生更好的抗生物氧化效果, 将有助于 AMD 源头处理的深入研究。同时在黄铜矿表面有大量的晶体结构氧化产物出现, 结合 XRD 图谱(图 5) 进行分析, 可能产物是硫磷化钴($CoPS$)、磷酸钴 [$Co_3(PO_4)_2$] 和羟基磷酸铁 [$Fe_4(PO_4)_3(OH)_3$]。根据溶液铜离子浓度变化趋势(图 3) 推测, 所形成的这些物相并没有明显抑制黄铜矿的氧化进程。本研究结果有别于前人研究的黄铜矿氧化产生的黄钾铁矾抑制了黄铜矿的氧化^[18-19, 35-38]。因而, 深入了解产生这些差异的原因对于控制硫化矿的氧化过程具有重要意义。扫描电镜结果充分说明了钝化剂处理黄铜矿后在其表面形成的包被膜结构, 对氧化作用具有明显的阻抑作用。

3 结论

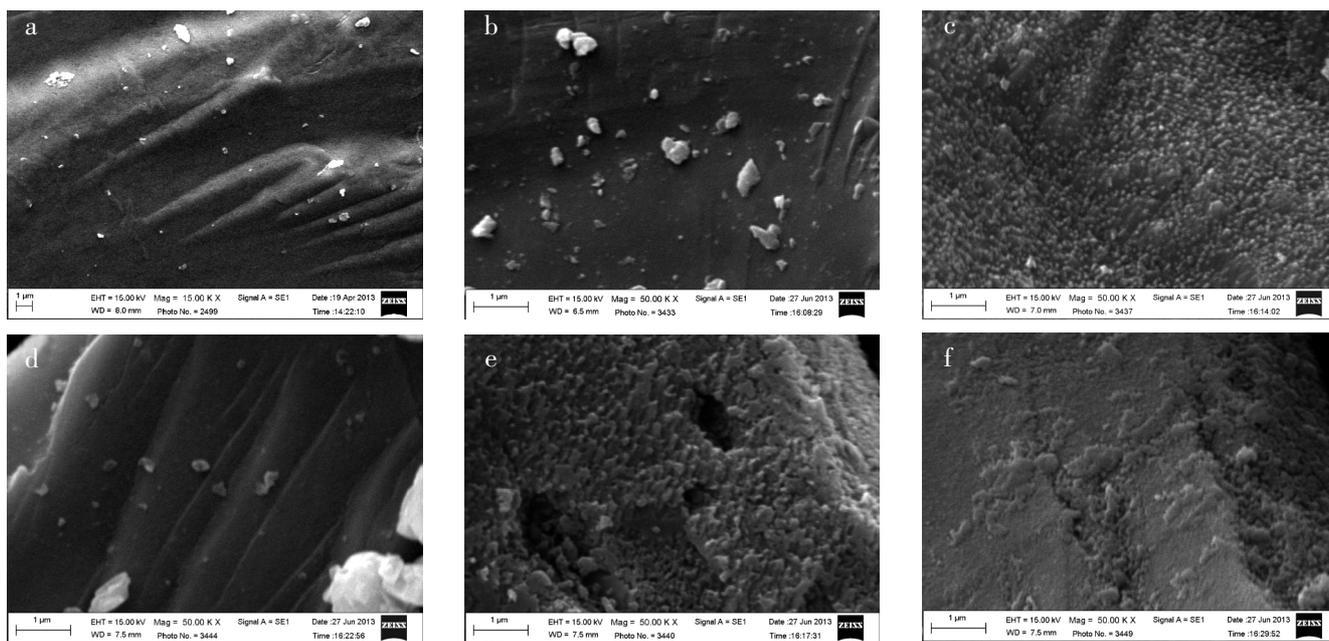
(1) 经钝化剂处理后, 黄铜矿的氧化进程得到有效抑制。化学氧化体系下, 钝化剂处理的黄铜矿产生的铜离子浓度是其对照的 17%; 生物氧化体系下, 钝化剂处理的黄铜矿产生的铜离子浓度是其对照的 48%, 钝化剂对化学氧化的效果优于生物氧化的效果。

(2) 黄铜矿氧化过程产生硫磷化钴、磷酸钴、羟基磷酸铁等一些产物, 但这些物相的形成没有对黄铜矿的氧化速率产生明显影响。

(3) 扫描电镜结果说明, 黄铜矿受钝化剂处理后在其表面形成包被膜, 有效阻隔氧化剂和微生物的作用, 使其表面结构没有受到明显的氧化, 可能是钝化剂抗氧化作用的主要机制。

参考文献

- [1] Dang Z, Liu C Q, Haigh M J. Mobility of heavy metals associated with the natural weathering of coal mine spoils[J]. *Environmental Pollution*, 2002, 118(3): 419-426.
- [2] Lee J S, Chon H T. Hydrogeochemical characteristics of acid mine drainage in the vicinity of an abandoned mine, Daduk Creek, Korea[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2006, 88(1): 37-40.
- [3] McGregor R G, Blowes D W, Jambor J L, et al. The solid-phase controls



a. 原矿; b. 钝化剂处理的原矿; c. 化学氧化后的黄铜矿; d. 钝化剂处理并经化学氧化后的黄铜矿;
e. 生物氧化后的黄铜矿; f. 钝化剂处理并经生物氧化后的黄铜矿

a. Pristine chalcopyrite; b. DTC-TETA passivated pristine chalcopyrite; c. Chemically oxidized chalcopyrite; d. DTC-TETA passivated chalcopyrite after chemical oxidation, e. Biologically oxidized chalcopyrite; f. DTC-TETA passivated chalcopyrite after biological oxidation

图9 黄铜矿氧化前后的SEM图

Figure 9 SEM images of chalcopyrite

- on the mobility of heavy metals at the Copper Cliff tailings area, Sudbury, Ontario, Canada[J]. *Journal of Contaminant Hydrology*, 1998, 33(3): 247-271.
- [4] 周建民, 党志, 司徒粤, 等. 大宝山矿区周围土壤重金属污染分布特征研究[J]. *农业环境科学学报*, 2004, 23(6): 1172-1176.
ZHOU Jian-min, DANG Zhi, SITU Yue, et al. Distribution and characteristics of heavy metals contaminations in soils from Dabaoshan mine area[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2004, 23(6): 1172-1176.
- [5] Evangelou V P. Pyrite microencapsulation technologies: principles and potential field application[J]. *Ecological Engineering*, 2001, 17(2): 165-178.
- [6] Cai M F, Dang Z, Chen Y W, et al. The passivation of pyrrhotite by surface coating[J]. *Chemosphere*, 2005, 61(5): 659-667.
- [7] Hao J, Murphy R, Lim E, et al. Effects of phospholipid on pyrite oxidation in the presence of autotrophic and heterotrophic bacteria[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2009, 73(14): 4111-4123.
- [8] Humnicki D, Rimstidt J D. Iron oxyhydroxide coating of pyrite for acid mine drainage control[J]. *Applied Geochemistry*, 2009, 24(9): 1626-1634.
- [9] Bessho M, Wajima T, Ida T, et al. Experimental study on prevention of acid mine drainage by silica coating of pyrite waste rocks with amorphous silica solution[J]. *Environmental Earth Sciences*, 2011, 64(2): 311-318.
- [10] Shu X H, Dang Z, Zhang Q, et al. Passivation of metal-sulfide tailings by covalent coating[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 42: 36-42.
- [11] Johnson D B, Hallberg K B. Acid mine drainage remediation options: A review[J]. *Science of the Total Environment*, 2005, 338(1): 3-14.
- [12] 张哲. 金属硫化物矿山尾矿生物氧化的抑制研究: 以广东大宝山多金属硫化物矿山为例[D]. 广州: 华南理工大学, 2010: 20-23.
ZHANG Zhe. Inhibition of biological oxidation in metal sulfide mine tailings: A case study of polymetallic sulphides mining in Guangdong Dabaoshan[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010: 20-23.
- [13] Nemati M, Webb C. A kinetic model for biological oxidation of ferrous iron by *Thiobacillus ferrooxidans*[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1997, 53(5): 478-486.
- [14] Kelly D P, Wood A P. Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothalobacillus* gen. nov. and *Thermithiobacillus* gen. nov.[J]. *International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology*, 2000, 50(2): 511-516.
- [15] 刘云. 黄铁矿氧化机理及表面钝化行为的电化学研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2011: 38-40.
LIU Yun. Electrochemical study of the oxidation mechanism and passivation behavior of pyrite[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2011: 38-40.
- [16] 张瑞雪, 吴攀, 杨艳, 等. 贵州煤矿酸性废水“被动处理”技术的新方法探讨[J]. *地球与环境*, 2010, 38(2): 250-254.
ZHANG Rui-xue, WU Pan, YANG Yan, et al. Study on new methods

- for treating acid mine drainage with passive treatment technology[J]. *Earth and Environment*, 2010, 38(2): 250–254.
- [17] Zhang W M, Gu S F. Catalytic effect of activated carbon on bioleaching of low-grade primary copper sulfide ores[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2007, 17(5): 1123–1127.
- [18] Third K A, Cord–Ruwisch R, Watling H R. The role of iron–oxidizing bacteria in stimulation or inhibition of chalcopyrite bioleaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 57(3): 225–233.
- [19] Ahmadi A, Schaffie M, Manafi Z, et al. Electrochemical bioleaching of high grade chalcopyrite flotation concentrates in a stirred bioreactor[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 104(1): 99–105.
- [20] Hernandez J, Wrschka P, Oehrlein G S. Surface chemistry studies of copper chemical mechanical planarization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(7): 389–397.
- [21] Mikhlin Y L, Tomashevich Y V, Asanov I P, et al. Spectroscopic and electrochemical characterization of the surface layers of chalcopyrite (CuFeS₂) reacted in acidic solutions[J]. *Applied Surface Science*, 2004, 225(1): 395–409.
- [22] Gupta R P, Sen S K. Calculation of multiplet structure of core *p*-vacancy levels. II[J]. *Physical Review B*, 1975, 12(1): 15–19.
- [23] Naveau A, Monteil–Rivera F, Guillon E, et al. XPS and XAS studies of copper(II) sorbed onto a synthetic pyrite surface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 303(1): 25–31.
- [24] Pratt A R, Muir I J, Nesbitt H W. X–ray photoelectron and Auger electron spectroscopic studies of pyrrhotite and mechanism of air oxidation [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1994, 58(2): 827–841.
- [25] McIntyre N, Zetaruk D. X–ray photoelectron spectroscopic studies of iron oxides[J]. *Analytical Chemistry*, 1977, 49(11): 1521–1529.
- [26] Fairthorne G, Fornasiero D, Ralston J. Effect of oxidation on the collectorless flotation of chalcopyrite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 1997, 49(1–2): 31–48.
- [27] Klauber C, Parker A, Van Bronswijk W, et al. Sulphur speciation of leached chalcopyrite surfaces as determined by X–ray photoelectron spectroscopy[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2001, 62(1): 65–94.
- [28] Gebhardt J E, McCarron J J, Richardson P E, et al. The effect of cathodic treatment on the anodic polarization of copper sulfides[J]. *Hydrometallurgy*, 1986, 17(1): 27–38.
- [29] Sasaki K, Tsunekawa M, Ohtsuka T, et al. Confirmation of a sulfur–rich layer on pyrite after oxidative dissolution by Fe(III) ions around pH2 [J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 1995, 59(15): 3155–3158.
- [30] Harmer S L, Thomas J E, Fornasiero D, et al. The evolution of surface layers formed during chalcopyrite leaching[J]. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2006, 70(17): 4392–4402.
- [31] Laajalehto K, Leppinen J, Kartio I, et al. XPS and FTIR study of the influence of electrode potential on activation of pyrite by copper or lead [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 154(1): 193–199.
- [32] Murphy R, Strongin D R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides[J]. *Surface Science Reports*, 2009, 64(1): 1–45.
- [33] 项拥军. 氧化亚铁硫杆菌对黄铜矿的氧化作用[J]. *金属矿山*, 2000, 292(10): 24–26.
- XIANG Yong–jun. Oxidization effect of *Thiobacillus ferrooxidans* on chalcopyrite[J]. *Metal Mine*, 2000, 292(10): 24–26.
- [34] 顾帼华, 陈明莲, 苏丽君, 等. 氧化亚铁硫杆菌对黄铜矿表面性质及其浸出的影响[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2010, 41(3): 807–812.
- GU Guo–hua, CHEN Ming–lian, SU Li–jun, et al. Effects of *Acidithiobacillus ferrooxidans* on surface properties of chalcopyrite and bioleaching[J]. *Journal of Central South University(Science and Technology)*, 2010, 41(3): 807–812.
- [35] Parker A, Klauber C, Kougioukos A, et al. An X–ray photoelectron spectroscopy study of the mechanism of oxidative dissolution of chalcopyrite [J]. *Hydrometallurgy*, 2003, 71(1): 265–276.
- [36] Bevilacqua D, Diéz–Perez 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.
- [37] Sandström Å, Shchukarev A, Paul J. XPS characterisation of chalcopyrite chemically and bio–leached at high and low redox potential[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(5): 505–515.
- [38] 杨洪英, 潘颖丹, 佟琳琳, 等. 黄铜矿表面生物氧化膜的形成过程 [J]. *金属学报*, 2012, 48(9): 1145–1152.
- YANG Hong–ying, PAN Hao–dan, TONG Lin–lin, et al. Formation process of biological oxide film on chalcopyrite crystal surface[J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2012, 48(9): 1145–1152.