

金属矿物的反应动力学与地球化学意义

张 生

(中国科学院广州地球化学研究所, 广州, 510640)

摘 要 概述了动力学实验的技术方法和金属矿物的反应动力学研究进展。动力学实验使用的三种基本化学反应装置是间歇反应器(BR)、活塞流反应器(PFR)和混合流反应器(MFR), 确定速率定律的数学方法包括积分法、微分法和混合法, 以微分法中的初始速率法应用最广。目前主要研究了水溶液中黄铁矿氧化、黄铁矿和黄铜矿形成、晶质铀矿和磁铁矿溶解的速率定律和反应机理, 发现: (1) 酸性溶液中黄铁矿的氧化速率对 Fe^{3+} 和 O_2 浓度呈分数依赖并受表面反应的控制; (2) 低于 300 °C 时黄铁矿不能从溶液中直接成核, 而需初始地通过 FeS 先驱物的硫化生成, FeS 与 H_2S 反应形成黄铁矿的速率方程为二级; (3) 磁黄铁矿或黄铁矿与 Cu^{2+} 反应均可形成黄铜矿, 前者经历了一系列准稳的 Cu-Fe 硫化物的中间物, 后者的速率方程为表观一级并受表面反应的控制; (4) 酸性 pH 时磁铁矿的非线性溶解行为可采用表面反应-扩散运输耦合的收缩核模型(SCM)来描述。有关动力学实验成果完善和深化了对矿床中黄铁矿、黄铜矿的形成机理和风化壳中磁铁矿的稳定性等方面的认识。将来的实验研究将向更多的金属矿物和高温高压领域发展。

关键词 金属矿物 动力学实验 反应器 速率定律 反应机理

CLC P571, P594. 2

自 70 年代以来, 不均相的流体-矿物反应是地球化学动力学研究最热门的课题之一, 这方面的实验研究和理论探索包括从固-液界面上的基元过程到大尺度的输运和化学反应的耦合作用。风化、成岩环境和低温热水条件 (< 100 °C) 下矿物的溶解速率和反应路径是过去几十年来的研究重点, 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)^[1~3], 如长石、辉石、云母、方解石和石英等。但就热液成矿作用而言, 上述矿物是各种矿床中常见的脉石矿物和蚀变矿物。显然, 为阐明金属元素在流体中的迁移作用和富集过程, 必须了解金属矿物(矿石矿物)的反应动力学行为, 这是从非平衡态热力学的新视角来研究矿石沉淀模型和矿床形成机制的核心问题。

1 实验技术和方法

1.1 反应器类型

矿物-水反应动力学实验主要研究矿物的溶解、结晶和相变过程, 采用的三种基本实验

收稿日期: 1998-08-15 修改稿收到日期: 1999-01-08

作者简介: 张生, 男, 1967年生, 博士, 助理研究员, 矿床地球化学和实验地球化学专业。

本文受广东省博士启动基金和中国科学院广州地球化学研究所所长择优基金资助。

装置是间歇反应器(BR)、活塞流反应器(PFR)和混合流反应器(MFR)^[4]。理想的间歇反应器属于封闭的静态反应器,如密闭聚乙烯瓶、摇动和搅拌高压釜等。活塞流和混合流反应器为流动反应器,体系是开放的。理想的活塞流反应器呈柱状,溶液呈层流通过,在径向和轴向均无混合。理想的混合流反应器充分搅拌(呈完全混合的紊流)并对质量流开放。从性能上对比,混合流反应器最适合矿物的溶解动力学实验^[4,5]。化工上的填充床反应器(PBR)、持续搅拌釜反应器(CSTR)和流化床反应器(FBR)是动力学实验中常用的流动反应器。

速率实验也常在非理想的反应器中进行。非理想的间歇反应器常称为半间歇反应器,化学稳态(如 pH stat)实验也属于非理想的实验类型^[4]。对于流动反应器,体系的非理想性可以流体的轴向弥散来反映,它与流体的水动力状态和混合程度有关,可以示踪试验来确定。另外,对某些矿物反应也使用特殊的实验装置,如旋转碟用于研究受扩散限制的快速反应^[4];T形的歧管装置被用来研究两种流体混合后的矿物沉淀^[6,7]。

1.2 数据处理和分析

动力学实验的主要目标是确定速率定律(速率方程)和反应机理(反应路径)。对于固-液反应,微分形式的速率定律一般表述为:

$$r = dc_i/dt = k(A/m) \prod c_i^{n_i} \quad (1)$$

r 为速率, c_i 和 t 分别为浓度和时间, A 和 m 分别为矿物表面积和溶液质量, k 和 n_i 分别为速率常数和反应级数。实验测定的浓度-时间数据可采用三种数学方法来处理:积分法、微分法和混合法^[4]。积分法将 BR 或 PFR 实验的浓度-时间数据去拟合速率定律的积分形式。微分法则将反应速率与微分形式的速率定律进行拟合(双对数法或非线性回归法)以确定 k 和 n_i 。由于 MFR 实验直接测定反应速率,故常以微分法确定速率定律;而对于 BR 和 PFR 实验,通常据反应初期浓度-时间的线性关系计算反应速率,此即为广泛采用的初始速率法。混合法兼有微分和积分法的特征,它将浓度-时间数据转换为新的参数,并与近似速率定律积分式的线性方程拟合。在上述各种方法中,微分法最为简便,拟合结果也最可靠^[4]。

速率常数与温度的关系以 Arrhenius 方程表示:

$$k = A e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

A 是与活化络合物几何形状有关的指前因子(频率因子), E_a 为反应活化能。对于非基元的不可逆反应,虽然活化能的含义是不确切的,但其量值可帮助解释反应机理,如溶液中扩散控制的反应通常具有较低的活化能(10~21 kJ/mol)^[8,9],而由化学反应控制的速率过程,其活化能为 40~90 kJ/mol^[9]。早期的矿物溶解动力学实验常得出所谓的抛物线速率定律,其中速率与 $t^{1/2}$ 成比例。一段时期内认为抛物线行为是受扩散过程控制的,甚至对相对慢的反应也是如此^[10,11]。但是,以后的实验清楚地表明慢溶解反应的抛物线行为起因于超细表面颗粒或高自由能表面初始的快速溶解^[12~15]。

矿物-水反应的动力学模型除常以方程(1)的形式表述外,还可据反应机理建立 Langmuir 吸附模型、收缩核(SCM)模型(反应-扩散耦合模型)和表面配合模型^[16~19]。对反应产物进行高分辨的表面光谱学研究可为反应机理的解释提供有价值的线索,如扫描电镜(SEM)、透射电镜(TEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIS)、俄歇电子光谱(AES)和 X 光电子能谱(XPS)^[17,20,21]。同位素示踪也有助于推测反应机理^[22]。无论如何,从分子水平上确切地解释反应的动力学机理是相当困难的,但分子轨道(MO)理论为此提供了一种途径^[23]。

2 金属矿物的速率定律和反应机理

与造岩矿物相比,金属矿物的反应动力学研究尚显薄弱,涉及的矿物种类主要有黄铁矿、黄铜矿和晶质铀矿,此外为磁铁矿和菱铁矿等(表1)。但近年来的研究表明,有关矿石矿物的反应速率实验将是继造岩矿物之后矿物-水反应动力学研究的又一热点和新趋向。

2.1 黄铁矿的氧化动力学

黄铁矿是各种地质环境和铜、铅、锌的硫化物矿床与煤矿中最常见的硫化物。黄铁矿的氧化作用产生影响地表水和地下水质量的酸水;砂岩中的铜矿床和波卷型铀矿床的形成与黄铁矿的氧化有关;硫化物的表生富集和煤的化学脱硫受黄铁矿氧化的影响;在金、铜、铀矿石的原地堆浸中,黄铁矿的氧化消耗氧化剂而降低浸出率。对所有这些低温过程的理解需要黄铁矿氧化反应的动力学数据^[21]。

在水溶液中,黄铁矿的氧化主要是通过 Fe^{3+} 、 O_2 或 H_2O_2 的反应(表1的R1~R4),产生 SO_4^{2-} 和 H^+ ,并伴随铁的释放,在碱性溶液中则转变为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 次生物。Wiersma等(1984)的实验显示,黄铁矿的氧化速率与 Fe^{3+} 浓度成正比,速率方程为一级;较高的活化能(92 kJ/mol)表明25~50℃时氧化速率受表面反应的控制,即速率决定步骤是矿物表面相对较强的共价键的断裂^[24]。但Mckibben等(1986)和Rimstidt等(1993)在相似的酸性条件下却获得了不同的实验结果^[4, 21],他们发现氧化速率与 Fe^{3+} 浓度呈非线性的依赖关系,即反应级数为分数($n=0.5, 0.62$),其反应步骤包括: Fe^{3+} 吸附、电子转移、表面配合物离解、离解的表面配合物的解吸,反应速率受解吸的限制。Mckibben等(1986)的实验还表明黄铁矿的氧化速率对溶解 O_2 和 H_2O_2 的浓度分别呈分数($n=0.5$)和整数($n=1$)依赖,对 O_2 的平方根速率定律暗示氧化机理包括吸附在黄铁矿表面上的 O_2 的离解,反应步骤为: O_2 吸附、 O_2 被水还原成 H_2O_2 、黄铁矿被 H_2O_2 氧化,反应速率受氧化步骤的限制;而氧化速率对 H_2O_2 浓度的一级依赖可以简单的Langmuir吸附机制来解释^[21]。

Nicholson等(1988)进行了黄铁矿在碱性碳酸盐溶液中被 O_2 氧化的动力学实验,提出了氧化速率的吸附模型,该动力学模型包含反应产物的可逆吸附和不可逆分解,氧化速率受表面中间产物分解的限制^[16]。随反应时间的延长(达 10^4 h),在黄铁矿表面形成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (磁赤铁矿)薄膜,氧化作用以包含表面反应和氧化物层积累的收缩核模型解释,并拟合出表面速率常数和氧通过氧化物层的扩散系数。据收缩核模型计算的氧化物层厚度与AES的实测值吻合很好^[17]。

2.2 FeS 和黄铁矿的形成动力学

Rickard等(1989, 1995)研究了 Fe^{2+} 溶液与 Na_2S 溶液混合时的快速沉淀作用,发现铁的单硫化物 FeS 形成的动力学可以两个竞争反应来描述,其一是 Fe^{2+} 直接与 H_2S 反应产生非晶质 FeS 沉淀(表1的R5),其二是 Fe^{2+} 先与 HS^- 反应形成 $\text{Fe}(\text{HS})_2$ 凝胶沉淀物(表1的R6),后者再经脱硫凝聚为非晶质 FeS 。两个竞争路径的速率定律均与Eigen-Wilkins反应模型一致,其相对优势依赖于pH值和总硫浓度,而与总铁浓度无关^[6, 7]。

表 1 金属矿物反应动力学的实验条件和速率定律

Table 1 The experimental conditions and rate laws of kinetic reaction of metal mineral

实验内容	实验条件和介质	总包反应	速率定律(方程)	活化能 $E_a/$ (kJ mol ⁻¹)	参考文献
黄铁矿的氧化(溶解)	25 ~ 50 , pH = 2, $I = 0.01$ m, HCl 溶液	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ (R1)	$d[c(\text{Fe}^{3+})]/dt = k(A/m) \cdot c(\text{Fe}^{3+})$	92	[24]
黄铁矿的氧化(溶解)	30 , pH = 1 ~ 2, HCl 溶液, N_2 气氛	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ (R1)	$R_{\text{py}} = -k[c(\text{Fe}^{3+})]^{0.5} \cdot [c(\text{H}^+)]^{-0.5}$		[21]
黄铁矿的氧化(溶解)	20 ~ 40 , pH = 2 ~ 4, HCl (+ NaCl) 溶液, $p(\text{O}_2) = (0.21 \sim 1.0) \times 10^5$ Pa	$\text{FeS}_2 + 7/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$ (R2)	$R_{\text{py}} = -k[c(\text{O}_2)]^{0.5}$	56.9	[21]
黄铁矿的氧化(溶解)	30 , pH = 2 ~ 4, HCl (+ NaCl) 溶液, N_2 气氛	$\text{FeS}_2 + 15/2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$ (R3)	$R_{\text{py}} = -k \cdot c(\text{H}_2\text{O}_2)$		[21]
黄铁矿的氧化(溶解)	3 ~ 25 , pH = 7.5 ~ 8.5, 0.005 mol/L NaHCO_3 , $p(\text{O}_2) = 60.8 \sim 2.0 \times 10^4$ Pa	$\text{FeS}_2 + 15/4\text{O}_2 + 7/2\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_3^{2-} = \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + 2\text{SO}_4^{2-} + 4\text{HCO}_3^-$ (R4)	$R_{\text{py}} = R_{\text{max}} K \cdot c(\text{O}_2) / [1 + K \cdot c(\text{O}_2)]$	88	[16]
黄铁矿的氧化(溶解)	25 , pH = 2, HCl 溶液	$\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} = 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ (R1)	$r = k[c(\text{Fe}^{3+})]^{0.62}$		[4]
FeS 沉淀	25 , pH = 6.43 ~ 9.91, $I = 10^{-4} \sim 10^{-1}$ m Na_2S + FeSO_4 溶液, 缺氧条件	$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{FeS}(\text{s}) + 2\text{H}^+$ (R5)	$d[c(\text{FeS})]/dt = k_1 \cdot a(\text{Fe}^{2+}) \cdot a(\text{H}_2\text{S})$		[7]
		$\text{Fe}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{Fe}(\text{HS})_2(\text{s})$ (R6)	$d[c(\text{Fe}(\text{HS})_2)]/dt = k_2 \cdot a(\text{Fe}^{2+}) \cdot [a(\text{HS}^-)]^2$		
黄铁矿的形成	25 ~ 125 , pH = 5 ~ 8, 2 ~ 8 mmol/L H_2S 溶液, N_2 气氛	$\text{FeS}(\text{s}) + \text{H}_2\text{S}(\text{aq}) = \text{FeS}_2 + \text{H}_2(\text{g})$ (R7)	$d[c(\text{FeS}_2)]/dt = k \cdot c(\text{FeS}) \cdot c(\text{H}_2\text{S}, \text{aq})$	33.7	[25]
黄铜矿的形成	100 ~ 157 , pH = 3 ~ 4.5, 0.003 ~ 0.03 mol/L CuSO_4 , N_2 气氛	$2\text{Cu}^+ + \text{FeS}_2 = \text{CuFeS}_2 + \text{Cu}^{2+}$ (R8)	$-d[c(\text{Cu}, \text{aq})]/dt = kA^{0.55} \cdot c(\text{Cu}, \text{aq})$	94.29	[26]
磁铁矿和钛铁矿的溶解	2 ~ 65 , pH = 1 ~ 7, 0.001 mol/L NaCl, N_2 + CO_2 气氛	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{H}^+ = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (R9)	$d[N(\text{Fe})]/dt = kS_0 \cdot [c(\text{H}^+)]^n$	20.1 ~ 48.1	[18]
		$3\text{FeTiO}_3 + 6\text{H}^+ = 3\text{TiO}_2 + 3\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$ (R10)			
FeCO_3 溶解	26 ~ 60 , $p(\text{CO}_2) = (1.85 \sim 1.98) \times 10^5$ Pa	$\text{FeCO}_3(\text{s}) = \text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$ (R11)	$d[c(\text{Fe}, t)]/dt = k_d(S/V) \cdot [c(\text{Fe}, \text{eq}) - c(\text{Fe}, t)]^2$	43	[27]
FeCO_3 沉淀	27 ~ 76 , $p(\text{CO}_2) = (0.744 \sim 1.390) \times 10^5$ Pa	$\text{Fe}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{FeCO}_3(\text{s})$ (R12)	$d[c(\text{Fe}, t)]/dt = -k_p(S/V) \cdot [c(\text{Fe}, t) - c(\text{Fe}, \text{eq})]^2$	108.3	[27]
晶质铀矿的溶解	2 ~ 23 , pH = 3.86 ~ 8.35, $p(\text{O}_2) = 202.65 \sim 2127.825$ Pa, 纯水、河水与海水	$\text{UO}_2 + 1/2\text{O}_2 + 2\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2^{2-}$ (R13)	$R = 10^{20.25(SS) \cdot (RF)^{-1}} \cdot [10^{-3.38 - 10.8 \times (\text{NOO})}] \cdot a(\text{CO}_2) \cdot w(\text{O}_2) \cdot a(\text{H}^+) \cdot e^{-7045/T}$	58.52	[28]
晶质铀矿的溶解	25 , pH = 7.0 ~ 8.2, 0.001 ~ 0.1 mol/L NaHCO_3 , $p(\text{O}_2) = (0.30 \sim 4.05) \times 10^5$ Pa	$\text{UO}_2 + 1/2\text{O}_2(\text{g}) + 2\text{HCO}_3^- = (\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ (R14)	$d[c(\text{U})]/dt = k(A/V) \cdot [p(\text{O}_2)]^{0.5} \cdot [1 - c(\text{U})/c(\text{U}_s)]$		[29]
晶质铀矿的溶解	25 , pH = 3 ~ 12, $I = 0.008$ m, NaClO_4 (+ NaHCO_3) 溶液, H_2 气氛	$\text{UO}_2 + (n-2)\text{H}_2\text{O} = \text{U}(\text{OH})_n^{(4-n)+} + (n-4)\text{H}^+$ ($n=0 \sim 4$) (R15)	$r = k_{\text{H}_1} \cdot [c(\text{H}^+)]^{0.53}$ (3 pH 7) $r = k_{\text{H}_2}$ (7 pH 11)		[19]

注:速率方程中各参量的含义和速率常数(k)的取值不一列出,请详见原参考文献。

黄铁矿和白铁矿是铁的二硫化物,早期的某些实验和野外研究认为它们可以直接由 Fe^{2+} 与 S_2^{2-} 之间的成核反应 ($\text{Fe}^{2+} + \text{S}_2^{2-} \rightarrow \text{FeS}_2$) 而生成,但 Schoonen 等(1991)对此提出了异议,他们指出这些实验的条件相对于非晶质 FeS 是过饱和的,因此黄铁矿和白铁矿可能是通过铁的单硫化物这一先驱物(precursor)的成核和随后的硫化所形成的,而非通过 FeS_2 的成核和生长^[30]。根据 25 ~ 300 °C 下的系统实验^[30~32],他们得出以下结论: 黄铁矿和白铁矿都不从低于 250 ~ 300 °C 的溶液中成核,其形成仅可初始地通过 FeS 先驱物; 尽管黄铁矿和白铁矿不能从相对于 FeS 不饱和的溶液中成核,但在此条件下它们可以生长,即一旦黄铁矿或白铁矿核通过 FeS 先驱物的转变而形成,它们可从相对黄铁矿和白铁矿达过饱和、但相对于 FeS 不饱和的溶液中生长为宏观晶体; 低于 100 °C 时,黄铁矿和白铁矿通过非晶质 FeS 被多硫化物、硫代硫酸盐或多硫酸盐的硫化形成,反应路径包含连续更富硫的铁的单硫化物的中间相: 非晶质 FeS → 马基诺矿 (FeS_{1-x}) → 胶黄铁矿 (Fe_3S_4) → 黄铁矿或白铁矿 (FeS_2); 高于 100 °C 时,黄铁矿和白铁矿通过单硫化物的硫化或可能通过 FeS 先驱物的失铁来形成,其转变速率强烈依赖于溶液组成和 pH 值。若溶液含过量硫代硫酸盐、多硫酸盐或多硫化物,铁的二硫化物最易形成;若仅存在 H_2S 或 HS^- ,转变速率则较慢。

Rickard(1997)的实验证实黄铁矿可形成自 FeS 被 H_2S 氧化的反应(表 1 的 R7),并获得了二级速率方程。速率直接依赖 H_2S 浓度而非总硫浓度,这意味着对任何固定的总硫浓度,速率是依赖于 pH 值的。反应的平均活化能为 33.7 kJ/mol,这与扩散控制的过程一致,即速率决定反应是水溶 FeS 簇团和 $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$ 在黄铁矿表面的扩散^[25]。产物的 SEM 图像显示,虽然黄铁矿最初在反应物 FeS 上成核,但随后的黄铁矿生长快速并受螺旋位错控制。分子轨道(MO)计算表明反应经过了 $\{\text{FeS} \cdots \text{SH}_2\}$ 中间物,它允许 S—S 键形成和 H—S 键断裂并产生 H_2 ^[23]。

2.3 黄铜矿的形成动力学

黄铜矿(CuFeS_2)是地壳中最丰富的铜矿物。早期的研究曾提出黄铜矿形成的三种机理: 溶液中直接成核、固态扩散和非均相反应。但 Cowper 等(1989)的实验证实,在低温(< 100 °C)、pH > 2 的溶液中黄铜矿仅通过自铁的固体硫化物与溶解 Cu 物种的反应而形成,并不通过直接沉淀(成核)、也不通过固体铜硫化物与溶解 Fe 物种的反应形成^[33]。实验显示,磁黄铁矿($\text{Fe}_{0.9}\text{S}$)在酸性 CuSO_4 溶液中易于蚀变为黄铜矿,但蚀变不是直接的,而是经过一系列位于表面黄铜矿与未反应磁黄铁矿之间的具中间组成的不连续层,即一系列准稳的 Cu-Fe 硫化物的中间产物,从内至外依次为相 A ($\text{Cu}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{S}$)、相 B、方黄铜矿、黄铜矿。中间相的形成是受 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_3$ 物种通过表面反应层的耦合扩散控制的,Cu 的渗透厚度(反应层厚度)与反应时间的平方根呈线性关系,符合 Fick 第二扩散定律,反应可用 Cu 在半无限介质中的稳态扩散来近似。

Rickard 等(1994)研究了 100 ~ 157 °C 时黄铁矿与 CuSO_4 溶液反应形成黄铜矿的动力学问题(表 1 的 R8),认为反应速率与黄铁矿几何表面积的分数量成正比,与溶解铜浓度成正比,即反应是表观一级的。活化能为 94.29 kJ/mol,表明速率受表面化学反应的控制。若溶液中存在过量铜,黄铜矿最后可被斑铜矿替代,后者又被蓝辉铜矿置换^[26]。

2.4 晶质铀矿的溶解动力学

Grandstaff(1976)在氧化条件下($p(\text{O}_2) < 0.020\ 265 \times 10^5$ Pa)研究了晶质铀矿在河水和海水中的溶解动力学,溶解速率与溶液的总碳含量、溶解氧的浓度和 H^+ 活度成正比。当

HCO_3^- 浓度较低时,其对速率的效应为一级,而在高浓度时则变为零级(即速率与浓度无关),反应机理与 HCO_3^- 吸附至晶质铀矿的表面有关^[28]。但晶质铀矿在更高氧分压($p(\text{O}_2) > 0.303975 \times 10^5 \text{ Pa}$)的碳酸盐溶液中的溶解速率却与 HCO_3^- 的浓度无关,在远平衡状态时溶解速率仅与氧分压的 $1/2$ 次幂成正比,反应机理分五步进行,其中吸附氧的 $\text{O}-\text{O}$ 键断裂是速率限制步骤^[29]。

实验表明,晶质铀矿在缺氧的还原条件下的溶解速率定律与 pH 值有关^[19]。当 $\text{pH} = 3 \sim 7$ 时,溶解速率与 H^+ 活度的分数幂($n = 0.53$)成正比,即速率随 pH 值的降低而增大;当 $\text{pH} = 7 \sim 11$ 时,溶解速率不受 pH 值的影响。另外,溶解速率也不依赖于 HCO_3^- 的浓度。酸性条件时的溶解机理包括 UO_2 表面的快速质子化(表面配合)和 U^{4+} 的释离,后者为速率决定步骤,因此,溶解速率实质上与表面配合物 $\{>\text{UOH}_2^+\}$ 的活度有关。

2.5 磁铁矿和菱铁矿的溶解和沉淀动力学

White 等(1994)研究了磁铁矿(Fe_3O_4)和钛铁矿(FeTiO_3)在 $\text{pH} = 1 \sim 7$ 的 NaCl 溶液中的不一致溶解动力学,当反应时间较短时($< 36 \text{ h}$), Fe^{2+} 的释放量与时间呈线性关系,即矿物以恒定的速率溶解,但溶解速率随 pH 值增大而降低,反应机理也从酸性条件时的表面反应转变为近中性时的扩散控制反应。在长达 120 d 的实验中, Fe^{2+} 的释放速率随时间降低,表明在长时间的反应过程中不存在稳态溶解,即呈非线性溶解。磁铁矿和钛铁矿的不一致溶解导致矿物表面分别残留富 Fe^{3+} 和 Ti^{4+} 的氧化物层,随时间延长,通过这些产物层的溶质扩散控制了反应速率。磁铁矿和钛铁矿的非线性溶解行为可采用表面反应-扩散运输耦合的收缩核模型来描述^[18]。

实验表明,象大多数难溶盐一样,溶液中菱铁矿(FeCO_3)的沉淀速率呈现二级行为,溶解动力学则可以一级或二级速率方程拟合,沉淀和溶解的活化能表明反应速率受晶体的表面反应限制^[27]。

3 地球化学意义

金属矿物的反应动力学研究可以重新认识平衡态热力学难以圆满解释的地球化学现象,也有助于准确和深入揭示矿物的沉淀机理和矿床的形成过程。如对于热液成矿作用,在描述流体运输-反应耦合的动力学方程中^[34],热液系统的反应速率是求解方程的一个重要动力学参数,它是成矿作用动力学定量模拟的基础。以下,简要介绍黄铁矿和黄铜矿的动力学实验成果在地球化学和成矿学上的某些应用。

(1) 黄铁矿和白铁矿是硫化物矿物中常见的主要组分,其形成机制对迁移和沉淀期间成矿流体的组成具有重要约束。在中、低温条件下,因其直接成核和生长的速率很慢,成矿流体相对它们而言应是极其过饱和的,但流体相对更易溶的 FeS 先驱物可以是饱和的,换言之,流体中铁和 H_2S 的浓度是受 FeS 而非 FeS_2 控制的。即使黄铁矿或白铁矿已存在,因其生长速率较慢,成矿溶液仍可以相对黄铁矿保持长时间的过饱和,如 Salton Sea 卤水相对于黄铁矿达近三个数量级的过饱和,虽然卤水赋存在含黄铁矿的岩石中^[32]。

(2) 对于沉积岩和矿床中的自形黄铁矿,一般认为是 FeS_2 从溶液中成核和随后生长而成,而常伴自形黄铁矿存在的草莓状黄铁矿则是通过交代胶黄铁矿而形成的。但实验表明,

低于 250 ~ 300 °C 时黄铁矿成核较慢或被抑止,但在这些条件下黄铁矿生长是可能的,即自形黄铁矿同样可形成自 FeS 先驱物的转变(硫化)和随后的生长,而不是通过直接成核^[31, 32]。但在高于 300 ~ 350 °C 时,黄铁矿的成核速率可以变得较快^[35],此时可期望 FeS₂ 通过从溶液中成核和生长而形成。

(3) 在几种富含黄铁矿的矿床中(如火山成因块状硫化物矿床、密西西比河谷型矿床和低温浅成热液贵金属矿床),有证据表明含 Fe²⁺、HS⁻ 的还原性成矿溶液与氧化性流体(如地下水)存在混合,HS⁻ 被氧化可产生准稳的中间硫物种(如多硫化物等)。动力学实验也已证实,相对于仅存在 H₂S 和 HS⁻ 的强缺氧环境而言,此种含中间硫物种的成矿系统更有利于 FeS 先驱物转变为 FeS₂^[31, 32]。

(4) FeS 被 H₂S 氧化形成黄铁矿(表 1 的 R7)的速率方程可用于预测沉积和含水系统中黄铁矿的形成速率和 H₂ 的产生速率。经计算,在典型的含硫化物的缺氧沉积系统中(pH = 8),1 升含水沉积物中每天可形成 $9 \times 10^{-13} \sim 9 \times 10^{-8}$ mol 黄铁矿,这相当于每年一克干沉积物中形成 $3 \times 10^{-10} \sim 3 \times 10^{-5}$ mol 黄铁矿。对于海底的喷气系统,在热液喷口区 FeS 似是最先的沉淀相,并组成黑烟囱的大部分,假设 H₂S 浓度为 1 mmol/L,125 °C 时每摩尔 FeS 被 H₂S 氧化为黄铁矿的速率则为 3.2×10^{-6} mol · L⁻¹ · s⁻¹。换言之,对于流量为 0.3 L/s 的含 1 mmol/L FeS 和 1 mmol/L H₂S 的热液,在 1 000 a 内可形成 100 t 的黄铁矿矿床^[25]。该反应也为热液系统中的 H₂(通常来自岩浆去气)提供了重要来源,如某些地热系统的 H₂ 与 H₂S 之比接近磁黄铁矿-黄铁矿界线,因此很可能有大量黄铁矿形成的地热系统是被 FeS 转变为 FeS₂ 期间产生的 H₂ 缓冲的^[32]。另外,由于黄铁矿在全球硫循环中是硫化物的主要捕陷(sink),其形成速率对全球地球化学循环和气候模拟具有重要意义^[36],借助此过程的氢产生对天然系统中的有机-无机反应和生命的早期演化也可能有贡献^[37]。

(5) 可靠的实验研究未观测到黄铜矿形成自从溶液中直接成核(指 Cu²⁺、Fe²⁺ 与 S²⁻ 直接反应)或铜硫化物与铁溶液的反应,暗示低温同生沉积铜矿床中的黄铜矿至少是早期成岩矿物,即铁的硫化物的先驱物须先沉淀,然后与铜溶液作用形成黄铜矿。若铁的硫化物是单硫化物(如磁黄铁矿、马基诺矿或非晶质 FeS),在地表温度下黄铜矿的形成可以很快,但黄铁矿与铜溶液的反应在这些温度下则相对较慢。这意味着沉积黄铜矿可形成于硫化前的早期成岩期间 Fe() 的单硫化物与溶解 Cu 反应,或早期高温过程中黄铁矿与富 Cu 溶液反应,或达到更高温度时的盆地演化的后期^[33]。

(6) 据低温实验数据外推可知,在 250 ~ 350 °C 的热液条件下,黄铜矿通过黄铁矿路径形成的速率快于 Fe() 单硫化物路径,这是因为单硫化物路径是输运控制的,与表面化学反应控制的黄铁矿路径相比,具更低的表观活化能。此结论与现代深海的黑烟囱矿床和古代块状硫化物矿床是一致的,如黄铁矿矿体下部和下伏网脉中的富黄铜矿带至少部分是通过高温下的黄铁矿路径形成的。在许多重要的铜矿床中,常见的矿石组合也是黄铁矿-黄铜矿,而非磁黄铁矿-黄铜矿^[26]。

(7) 磁铁矿和钛铁矿溶解动力学的收缩核模型可以定量评估它们在风化环境中的稳定性。如在酸性条件(pH = 1 ~ 2)下,砂粒大小(0.1 mm)的磁铁矿和钛铁矿的平均保存时间(即完全转变为次生产物的时间)为 10⁵ ~ 10⁶ a;而在中性(pH = 6)的风化条件下,保存时间超过 10⁷ a,这与这些氧化物在地质记录中的长期稳定性(> 10⁶ a)是吻合的^[18]。

4 研究展望

(1) 研究的金属矿物种类将从 Fe, Cu 的矿物扩大至 Pb, Zn, Sb, Mo, Mn, Sn, Ag 的各种硫化物和 W, Sn, Cu, Mn 的氧化物等, 以适应不同类型矿床的研究需要。

(2) 目前已报道的实验主要为常温和中、低温条件 ($< 200^\circ\text{C}$), 未来的研究将进入中、高温范围, 压力条件也将从百巴级上升为千巴级的高压区, 为热液和变质成矿动力学研究提供重要的实验资料和基础数据。

(3) 矿物组合的溶解实验将受到重视, 因为它可以直接观测和模拟不同矿物反应的非线性耦合作用, 并有可能获得定量的数学模型。

(4) 反应机理的研究将得到加强, 这将有赖于各种原位和表面观测技术与基础化学理论的应用。

(5) 随着实验的深入和数据的积累, 实验模型将与数学模型更完美地结合, 并使成矿动力学研究发展至较为成熟的计算机模拟阶段。

参 考 文 献

- 1 张荣华, 胡书敏, Hellmann R, 等. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移. 北京: 科学出版社, 1992. 158
- 2 张荣华. 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, 1994. 117 ~ 128
- 3 张生. 石英表面配合物与溶解动力学模型. 地质地球化学, 1997(4): 33 ~ 39
- 4 Rimstidt J D, Newcomb W D. Measurement and analysis of rate data: The rate of reaction of ferric iron with pyrite. *Geochim Cosmochim Acta*, 1993, 57: 1919 ~ 1934
- 5 张生, 李统锦, 王联魁. 地球化学动力学反应器原理和速率方程测定. 地质地球化学, 1997(1): 53 ~ 59
- 6 Rickard D. Experimental concentration-time curves for the iron sulfide precipitation process in aqueous solutions and their interpretation. *Chem Geol*, 1989, 78: 315 ~ 324
- 7 Rickard D. Kinetics of FeS precipitation: Part 1. Competing reaction mechanisms. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 4367 ~ 4379
- 8 Rickard D. Kinetics and mechanisms of pyrite formation at low temperatures. *Am J Sci*, 1975, 275: 636 ~ 652
- 9 Lasaga A C. Rate laws of chemical reactions. In: Lasaga A C, Kirkpatrick R J, eds. *Kinetics of Geochemical Processes. Reviews in Mineralogy*, 1981, 8: 1 ~ 68
- 10 Helgeson H C. Kinetics of mass transfer among silicate and aqueous solutions. *Geochim Cosmochim Acta*, 1971, 35: 421 ~ 469
- 11 Luce R W, Burtlett R W, Parks G A. Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim Cosmochim Acta*, 1972, 36: 35 ~ 50
- 12 Lagache M. New data on the kinetics of the dissolution of alkali feldspar at 200 $^\circ\text{C}$ with CO_2 charged water. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, 40: 157 ~ 161
- 13 Petrovic R, Berner R A, Goldhaber M B. Rate control in dissolution of alkali feldspars—study of residual feldspar grains by X-ray photoelectron spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 1976, 40: 537 ~ 548
- 14 Grandstaff D E. Changes in surface area and morphology and the mechanism of forsterite dissolution. *Geochim Cosmochim Acta*, 1978, 42: 1899 ~ 1902
- 15 Berner R A. Mechanism of feldspar weathering—observation of feldspars from soils. *Geochim Cosmochim Acta*, 1979, 43: 1173 ~ 11869
- 16 Nicholson R V, Gillham R W, Reardon E J. Pyrite oxidation in carbonate buffered solution: 1. Experimental kinetics.

- Geochim Cosmochim Acta*, 1988, 52: 1077 ~ 1085
- 17 Nicholson R V, Gillham R W, Reardon E J. Pyrite oxidation in carbonate buffered solution: 2. Rate control by oxide coatings. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, 54: 395 ~ 402
 - 18 White A F, Peterson M L, Hochella Jr M F. Electrochemistry and dissolution kinetics of magnetite and ilmenite. *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 1859 ~ 1875
 - 19 Bruno J, Casas I, Puigdomenech I. The kinetics 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*, 1991, 55: 647 ~ 658
 - 20 Perry D L, Tsao L, Gaugler K A. Surface study of HF^+ and $\text{HF}/\text{H}_2\text{SO}_4$ treated feldspar using Auger electron spectroscopy. *Geochim Cosmochim Acta*, 1983, 47: 1289 ~ 1292
 - 21 McKibben M A, Barnes H L. Oxidation of pyrite in low temperature acidic solutions: rate laws and surface textures. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, 50: 1509 ~ 1520
 - 22 Taylor B E, Wheeler M C, Nordstrom D K. Stable isotope geochemistry of acid mine drainage: experimental oxidation of pyrite. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 2669 ~ 2678
 - 23 Rickard D, Luther III G W. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron() monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 : the mechanism. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 135 ~ 147
 - 24 Wiersma C L, Rimstidt J D. Rates of reaction of pyrite and marcasite with ferric iron at $\text{pH} = 2$. *Geochim Cosmochim Acta*, 1984, 48: 85 ~ 92
 - 25 Rickard D. Kinetics of pyrite formation by the H_2S oxidation of iron() monosulfide in aqueous solutions between 25 and 125 : the rate equation. *Geochim Cosmochim Acta*, 1997, 61: 115 ~ 134
 - 26 Rickard D, Cowper M. Kinetics and mechanism of chalcopyrite formation from Fe() disulfide in aqueous solution (< 200). *Geochim Cosmochim Acta*, 1994, 58: 3795 ~ 3802
 - 27 Greenberg J, Tomson M. Precipitation and dissolution kinetics and equilibria of aqueous ferrous carbonate vs temperature. *Applied Geochemistry*, 1992, 7: 185 ~ 190
 - 28 Grandstaff D E. A kinetic study of the dissolution of uraninite. *Econ Geol*, 1976, 71: 1493 ~ 1506
 - 29 Posey-Dowty J, Axtmann E, Crerar D, et al. Dissolution rate of uraninite and uranium roll-front ores. *Econ Geol*, 1987, 82: 184 ~ 194
 - 30 Schoonen M A A, Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: nucleation of FeS_2 below 100 . *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1495 ~ 1504
 - 31 Schoonen M A A, Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: via FeS precursors below 100 . *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 1505 ~ 1514
 - 32 Schoonen M A A, Barnes H L. Reactions forming pyrite and marcasite from solution: hydrothermal processes. *Geochim Cosmochim Acta*, 1991, 55: 3491 ~ 3504
 - 33 Cowper M, Rickard D. Mechanism of chalcopyrite formation from iron monosulphides in aqueous solutions (< 100 , $\text{pH} = 2 \sim 4.5$). *Chem Geol*, 1989, 78: 325 ~ 341
 - 34 鲍征宇, 唐仲华. 热液成矿作用的一般动力学方程. *地球科学*, 1994, 19(3): 313 ~ 318
 - 35 Murowchick J B, Barnes H L. Effects of temperature and degree of supersaturation on pyrite morphology. *Amer Mineral*, 1987, 72: 1241 ~ 1250
 - 36 Berner R A. Burial of organic carbon and pyrite sulfur in the modern ocean: its geochemical and environmental significance. *Amer J Sci*, 1982, 282: 451 ~ 473
 - 37 Wachterhauser G. Pyrite formation the first energy source for life: a hypothesis. *System Appl Microbiol*, 1988, 10: 207 ~ 210

REACTION KINETICS OF METAL MINERALS AND ITS GEOCHEMICAL SIGNIFICANCE

Zhang Sheng

(Guangzhou Institute of Geochemistry , Chinese Academy of Sciences , Guangzhou , 510640)

Abstract The techniques and methods of kinetic experiments and the research advance of reaction kinetics of metal minerals are outlined in this paper. The three fundamental types of chemical reactors used in kinetic experiments are batch reactor (BR) , plug flow reactor (PFR) , and mixed flow reactor (MFR) . The mathematical methods to determine rate law include the integration methods , the differential methods , and the hybrid methods , and the initial rate method of differential methods is the most widely applied one. At present , the rate laws and reaction mechanisms of pyrite oxidation , pyrite and chalcopyrite formation , uraninite and magnetite dissolution in aqueous solutions are mainly studied , and it is discovered that (1) oxidation rate of pyrite controlled by surface reaction assume fractional dependence on Fe^{3+} and O_2 molalities in acid solutions ; (2) Pyrite cannot nucleate directly from solutions below 300 °C , it can only form initially through sulfidation of a FeS precursor. The rate equation of reaction between FeS and H_2S to form pyrite is of the second order ; (3) Chalcopyrite is formed by reactions of pyrrhotite or pyrite with Cu^{2+} , the former proceeds via a series of mediate metastable phases of Cu-Fe sulfide , whereas the rate equation of the latter is apparently of the first order which is controlled by surface reaction ; (4) The nonlinear behavior of magnetite dissolution at acid pH can be represented by a shrinking core model (SCM) coupling with surface reaction and diffusion transport. These kinetic experimental results improve and deepen the knowledge of formation mechanisms of pyrite and chalcopyrite in deposits and stability of magnetite in weathering crust , etc. The researches in future will be carried on with more metal minerals under high temperature and pressure conditions.

Key words metal mineral , kinetic experiment , reactor , rate law , reaction mechanism