

文章编号:1008-0058(2001)03-0241-06

硫化物矿物溶解度与溶液 pH 值的关系

贾建业¹, 兰斌明², 谢先德¹, 吴大清¹, 汤艳杰¹, 王燕³, 王建成⁴

(1. 中国科学院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 2. 长安大学, 陕西 西安 710054;

3. 广东有色金属地勘局 勘查研究院, 广东 广州 510000; 4. 辉县市地矿局, 河南 辉县 453600)

摘要:硫化物作为自然界常见的一大类矿物, 由于溶解度很小, 硫化物对水 pH 值的影响以及水对它的溶解度影响往往被人们所忽视。通过计算常见硫化物矿物的自由能 G_f^0 、溶度积 K_{sp} 和溶解度 S , 绘制 $\log S - \text{pH}$ 曲线, 得出硫化物矿物在不同 pH 值条件下的溶解规律, 水溶液的 pH 值受硫化物矿物的控制; 反过来, 水溶液的 pH 值也影响着矿物溶解度的大小。此外, 对硫化物矿物饱和溶液的缓冲范围、缓冲容量和硫化物与溶液 pH 值相互作用的机理进行了探讨。

关键词:硫化物; 溶解度; pH 值; 缓冲容量和范围; 机理

中图分类号: P578.2 **文献标识码:** A

0 引言

作为自然界常见的一大类矿物, 硫化物的共同特点是难溶于水, 它们对水的 pH 值的影响以及水对它们溶解度的影响往往被人们忽视。事实上当水中有其它溶解物质影响酸度时, 也会大大影响硫化物的溶解度, 这是所谓的共存矿物溶解度^[1]问题。它对地球化学研究特别重要, 很多金属矿物在特定的环境沉淀成矿都可由溶解度得到解释^[2]。通过矿物溶解度, 可以了解矿物活化溶解的条件、迁移形式和沉淀条件。另外, 硫化金属矿山矿水污染、硫化物处理重金属工业废水^[3~5]以及硫化物选矿等也都与此有关。可见, 研究矿物的溶解度变化及其影响因素具有重要的理论与现实意义。

近 10 余年来, 在溶液化学和电解质溶液热力学行为的实验研究中, 发展了超临界状态下电解质溶液的离子和络离子的热力学状态方程, 可以计算矿物在超临界状态溶解度所必需的热力学数据^[1]。研究表明, 利用充分的热力学数据, 根据目前的理论模型计算可以获得实验误差范围内的溶解度数据^[6]。

硫化物在纯水中的溶解度虽然有大量数据发表, 但数据间差异较大, 主要原因是多数文献值未指

物质状态。由于相同物质结晶状态不同, 溶解度差异很大, 给使用者造成一定困难^[7]。硫化物矿物溶解度随 pH 值的变化曲线尚未见报道, 本文所用方法可得出硫化物溶解度随 pH 值的变化规律, 对研究硫化物溶解过程及其动力学有一定的参考价值。

1 溶解度与颗粒大小

粒径和溶解度的关系可用 Ostwald - Freundlich 方程表示:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_2}{S_1} = 2 \left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1} \right) \quad (1)$$

式中 S_1 和 S_2 是半径为 r_2 和 r_1 颗粒的溶解度, M 是分子量, σ 是固 - 液界面的表面张力, ρ 是固体的密度。考虑到半径为 r 的小颗粒和半径为 r_1 的大晶体的关系时, $\frac{1}{r_1}$ 可忽略不计, 得到

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{S_r}{S_1} = \frac{2\sigma}{r} \quad (2)$$

式中 S_r 是半径为 r 的颗粒的溶解度, 实际上, 应该以溶度积来代替溶解度。May 和 Kolthoff 曾在假定溶质是强电解质的基础上, 提出一个推导方法, 结果除溶解度被溶度积代替外, 其余都与式 (2) 相同。

从式 (1) 和式 (2) 可以看出, 计算矿物溶解度必

收稿日期: 2001-01-10

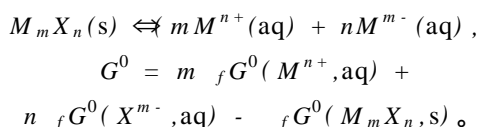
基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (49872017); 中国科学院王宽诚博士后奖励基金项目; 广东省博士后科学基金资助项目

作者简介: 贾建业 (1956-), 男, 河南省三门峡市人, 博士后, 主要从事矿物学研究工作。

须先计算出矿物的溶度积。

2 溶度积 K_{sp} 计算

设反应为:



式中 $M_m X_n$ 是微溶物质, M^{n+} 和 X^{m-} 是 $M_m X_n$ 离解出的离子, G^0 是反应的自由能变化($J \cdot mol^{-1}$)。

溶度积 K_{sp} 用(3)式计算:

$$\ln K_{sp} = - \frac{G^0}{RT}$$

$$(R = 8.314 J / K; T = 298.15 K) \quad (3)$$

G^0 和 K_{sp} 的计算结果见表 1。

表 1 硫化物的自由能 G_f^0 及溶度积 K_{sp} (18~15 ,100 kPa)

Table 1 Free energy(G_f^0) of sulfides versus solubility product K_{sp} (18~15 ,100 kPa)

矿 物	化 学 式	G_f^0 / (kJ \cdot mol $^{-1}$)	K_{sp}	
			文献值	计算值
辉银矿	Ag ₂ S()	- 40.67	6.3 $\times 10^{-50}$	1.6 $\times 10^{-49}$
螺状硫银矿	Ag ₂ S()	- 39.52	—	2.5 $\times 10^{-49}$
辉铜矿	Cu ₂ S	- 86.299	2.5 $\times 10^{-48}$	4.2 $\times 10^{-48}$
铜蓝	CuS	- 52.769	6.3 $\times 10^{-36}$	5.1 $\times 10^{-36}$
硫铁矿	FeS	- 100.77	6.3 $\times 10^{-18}$	3.8 $\times 10^{-18}$
黄铁矿	FeS ₂	- 106.22	6.3 $\times 10^{-31}$	—
	FeS ₂ = Fe ²⁺ + S ²⁻ + S	- 106.22	—	4.1 $\times 10^{-19}$
辰砂	HgS()	- 45.773	4.0 $\times 10^{-53}$	2.8 $\times 10^{-52}$
黑辰砂	HgS()	- 43.668	1.6 $\times 10^{-52}$	6.6 $\times 10^{-52}$
硫锰矿	MnS	- 218.55	2.5 $\times 10^{-13}$	1.7 $\times 10^{-14}$
方铅矿	PbS	- 96.713	8.0 $\times 10^{-28}$	4.5 $\times 10^{-28}$
纤维锌矿	ZnS	- 187.49	2.5 $\times 10^{-22}$	1.9 $\times 10^{-22}$
闪锌矿	ZnS	- 200.61	1.6 $\times 10^{-24}$	9.6 $\times 10^{-25}$
雌黄	As ₂ S ₃ + 4H ₂ O = 2HAsO ₂ + 3H ₂ S	- 168.61	2.1 $\times 10^{-22}$	1.0 $\times 10^{-40}$
辉铋矿	Bi ₂ S ₃	- 164.85	1 $\times 10^{-97}$	—
	1/2 Bi ₂ S ₃ + H ₂ O + H ⁺ = BiO ⁺ + 3/2 H ₂ S	- 164.85	—	2.4 $\times 10^{-23}$
辉锑矿	Sb ₂ O ₃	- 173.63	1.6 $\times 10^{-93}$	—
	1/2 Sb ₂ O ₃ + H ₂ O + H ⁺ = SbO ⁺ + 3/2 H ₂ S	- 173.63	8 $\times 10^{-31}$	2.2 $\times 10^{-19}$
	Sb ₂ O ₃ + 4H ₂ O = 2HSbO ₂ + 3H ₂ S	- 173.63	—	6.3 $\times 10^{-40}$

注: G_f^0 摘自殷辉安编著,岩石学相平衡,地质出版社,1988,274;CRC Handbook of Chemistry and Physics,65th,B222, 1984~1985;溶度积 K_{sp} 摘自 J. A. 迪安主编,兰氏化学手册,第十三版,中译本,1991。

3 不同 pH 值时硫化物的溶解度

对于 MS 型硫化物,其离解平衡表达式可写成

$$MS \rightleftharpoons M^{2+} + S^{2-}, K_D = \frac{[M^{2+}][S^{2-}]}{[MS]}。 (4)$$

如果溶液中有固体 MS 存在,处于饱和状态,就可得到一个经过改进的离解常数:



式中 MS(aq) 代表不带电荷的分子 MS,也代表离子

对 $M^{2+}S^{2-}$ 。在饱和溶液中,对于某一特定溶质来说, $[MS]_0$ 是常数, $[MS]$ 包括 MS 和 $M^{2+}S^{2-}$ 。方程(4)可整理成

$$[M^{2+}][S^{2-}]^2_{\pm} = K_D[MS]_0。 (6)$$

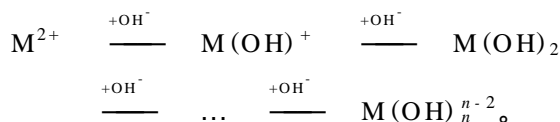
对于饱和溶液来说, $[MS]$ 为摩尔溶解度或固有溶解度 s^0 。

$$K_{sp} = [M^{2+}][S^{2-}]^2_{\pm} = K_D s^0。 (7)$$

式中 s_0 被定义为 1。若不涉及其它平衡,这种 MS 型电解质的溶解度 s 等于 $[M^{2+}]$ 或 $[S^{2-}]$ 与 s_0 之

和。

在水溶液中, M^{2+} 水解形成各种氢氧基(羟基)或多核氢氧化物,引起氢氧基配合效应(水解效应):



S^{2-} 水解为 HS^- 和 H_2S :



若水中有配位体 L 存在, L 与 M^{2+} 形成配合物,使溶解度增大。 M^{2+} 和 S^{2-} 只占总浓度中一小部分。

设 M^{2+} 和 S^{2-} 分别为 M^{2+} 和 S^{2-} 的分布系数,即离子在总浓度中所占的份数,则可有下式:

$$M^{2+} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \frac{OH_{i,i} [OH^-]^i}{[M^{2+}]} + \sum_{i=1}^m \frac{L_{i,i} [L^-]^i}{[M^{2+}]}} \quad (8)$$

$$S^{2-} = \frac{K_{a1} K_{a2}}{[H^+]^2 + [H^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}} \quad (9)$$

式中 $OH_{i,i}$ 为金属离子 M^{2+} 与 OH^- 的第 i 级累积稳定常数。 K_{a1} 、 K_{a2} 为 H_2S 的离解常数, $K_{a1} = 1.3 \times 10^{-7}$ 、 $K_{a2} = 7.1 \times 10^{-15}$ 。 $OH_{i,i}$ 为 M^{2+} 与配位体 L 的第 i 级累积稳定常数。当忽略其它配位体 L 时,式(8)可简化为

$$M^{2+} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \frac{OH_{i,i} [OH^-]^i}{[M^{2+}]}} \quad (10)$$

M^{2+} 因水解而形成多核氢氧化物,因而式(8)、(10)的计算与实测值略有差异。设 S 为硫化物的溶解度(mol L^{-1}); $[M^{2+}]$ 和 $[S^{2-}]$ 为 M^{2+} 和 S^{2-} 的平衡浓度,那么

$$[M^{2+}] = S M^{2+}, [S^{2-}] = S S^{2-} \quad (11)$$

将式(11)代入式(7)得

$$K_{sp} = S M^{2+} + S S^{2-} + \dots \quad (12)$$

$$\text{所以 } S = \sqrt{\frac{K_{sp}}{M^{2+} + S^{2-}}} \quad (13)$$

对于 M_2S 型硫化物

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4 M^{2+} S^{2-}}} \quad (14)$$

M_2S_3 型硫化物

$$S = \sqrt[5]{\frac{K_{sp}}{108 M^{2+} S^{2-}}} \quad (15)$$

活度系数在 25 时使用简化的 Debye -

Hückel 极限公式:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 / Z_+ Z_- / \sqrt{I} \quad (16)$$

式中 γ_{\pm} 是平均活度系数; I 是离子强度, $I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2$, 单位: mol kg^{-1} ; Z_+ 、 Z_- 为阳离子、阴离子的价态; m_i 是第 i 种离子的质量摩尔浓度, 单位: mol kg^{-1} 。计算给定 pH 值硫化物溶解度时步骤如下: (a) 将 pH 值代入式(9)、(10)计算 M^{n+} 和 S^{2-} ; (b) 设 $\gamma_{\pm} = 1$ 。 (c) 把 K_{sp} 、 M^{n+} 和 S^{2-} 代入式(13)、(14)或(15)得溶解度 S_0 ; (d) 以 S_0 代替 m_i 计算活度系数 γ_{\pm} , 把 γ_{\pm} 代入式(16)计算 γ_{\pm} , 再按步骤(c)求得溶解度 S_1 。

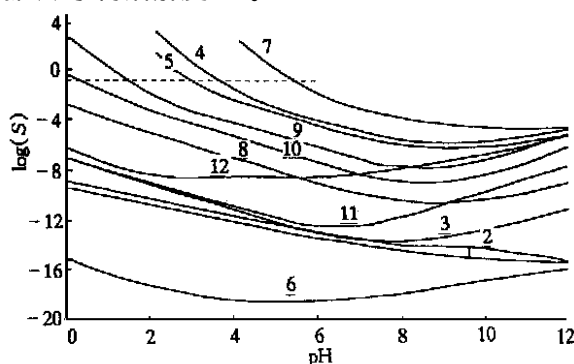


图1 溶解度 $\log S$ 与 pH 值的关系

Fig. 1 The relationship between solubility $\log S$ and pH

1. 辉银矿、螺状硫银矿; 2. 辉铜矿; 3. 铜蓝; 4. 硫铁矿; 5. 黄铁矿; 6. 辰砂、黑辰砂; 7. 硫锰矿; 8. 方铅矿; 9. 纤维锌矿; 10. 闪锌矿; 11. 辉铋矿; 12. 辉锑矿

根据 K_{sp} 计算 pH = 1 ~ 12 范围内的溶解度 S , 做出曲线如图 1, 显示出硫化物矿物在不同 pH 值时的溶解规律, 硫铁矿、硫锰矿、纤维锌矿溶解度较大; 对于 MS 型硫化物, 当 pH > 6, 溶解的 S^{2-} 几乎全部水解为 H_2S 。当 H_2S 浓度达到 0.1 mol L^{-1} 时(图中虚线以上)硫化物气体逸出。只要有足够的酸, 硫化物将继续溶解。以上三种矿物易溶于稀酸, 辉银矿、螺状硫银矿、辉铜矿比较难溶。辰砂、黑辰砂等需要使用硝酸把硫氧化为 S^0 硫才能溶解。用磁黄铁矿在鼓气条件下处理电镀清洗废水时, 污水样 pH 值很低(pH = 1.6)。由于硫化物的溶解, 消耗了大量的酸, 实验尚未结束时, 溶液的 pH = 5。电化学实验还表明 Cr^{6+} 与 $Fe_{1-x}S$ 的反应, 实际上是离子反应。所以, 我们认为在有硫化物大量赋存的地区, 地下水的 pH 值在一定程度上要受硫化物的控制。

4 硫化物在纯水中的溶解度

分 MS 、 M_2S 和 M_2S_3 三种情况讨论硫化物在纯水中的溶解度及饱和溶液的 pH 值。硫化物在水中溶解后 M^+ 、 M^{2+} 、 M^{3+} 水解, 构成缓冲体系。以 M^{n+} 、 S^{2-} 和 H_2O 为零水准, 建立离子条件:

$$[H^+] + [HS^-] + [H_2S] = [OH^-] + \sum_{i=1}^n i [M(OH)_i] \quad (17)$$

对 MS 、 M_2S 和 M_2S_3 型硫化物, 分别代入其 $[H^+]$ 、 $[HS^-]$ 、 $[H_2S]$ 和 $[M(OH)_i]$ 的分布系数表达式, 得

$$[H^+] + S([HS^-] + 2[H_2S]) = [OH^-] + S \sum_{i=1}^n i M(OH)_i \quad (18)$$

$$[H^+] + S([HS^-] + 2[H_2S]) = [OH^-] + 2S \sum_{i=1}^n i M(OH)_i \quad (19)$$

$$[H^+] + 3S([HS^-] + 2[H_2S]) = [OH^-] + 2S \sum_{i=1}^n i M(OH)_i \quad (20)$$

$$\text{式中, } H_2S = \frac{[H^+]^2}{[H^+]^2 + [H^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}},$$

$$HS^- = \frac{K_{a1} [H^+]}{[H^+]^2 + [H^+] K_{a1} + K_{a1} K_{a2}},$$

$$M(OH)_i = \frac{\alpha_{OH, i} [OH^-]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \alpha_{OH, i} [OH^-]^i}.$$

联立式(9)、(10)、(13)、(16)、(18), 可得 MS 型硫化物在纯水中的溶解度。方法是: (a) 设溶液的 $pH_0 = 7.0$ 作为 pH 的初始值, 按前面的方法计算出对应的溶解度初值 S_0 ; (b) 将 S_0 代入式(17), 二分法求出该溶解度时溶液的 pH_1 ; (c) 根据 pH_1 计算出对应的溶解度的迭代值 S_1 ; (d) 迭代三次, 给出硫化物在纯水中的溶解度以及溶液的 pH 值。同理, 分别联立式(9)、(10)、(13)、(16)、(19)和式(9)、(10)、(13)、(16)、(20), 可得 M_2S 和 M_2S_3 型硫化物在纯水中的溶解度(表 2)。

由表 2 可知, 溶液的 pH 值受硫化物矿物的控制, 所以, 实验过程中要加入足够浓度的缓冲溶液来控制溶液 pH 值。如果加入少量酸、碱调节 pH 值, 开始时, 由于矿物的溶解速度较慢, 容易调节所需的 pH 值。但放置一段时间后, 矿物缓慢溶解, 消耗了加入的酸或碱, 溶液的 pH 值就发生变化。

表 2 硫化物的溶解度及饱和溶液的 pH 值(18~25 °C, 100 kPa)

Table 2 Sulfide solubility and pH value of saturation solution (18~25 °C, 100 kPa)

矿物	溶解度 $S / (g \cdot L^{-1})$			饱和溶液的 pH 值
	文献值	文献值	计算值	
辉银矿	8.4×10^{-14}	2.48×10^{-15}	2.5×10^{-12}	7.00
螺状硫银矿	—	—	2.9×10^{-12}	7.00
辉铜矿	1×10^{-13}	1.19×10^{-15}	4.7×10^{-12}	7.00
铜蓝	0.000 33	2.55×10^{-15}	1.7×10^{-12}	7.00
硫铁矿	0.006 2	0.006 16	2.2×10^{-4}	8.22
黄铁矿	0.004 9	—	1.3×10^{-4}	7.98
辰砂	0.000 01	0.000 01	1.4×10^{-16}	7.00
黑辰砂	—	—	2.0×10^{-16}	7.00
硫锰矿	0.004 7	0.006 23	3.8×10^{-3}	9.53
方铅矿	0.000 86	9.4×10^{-7}	2.7×10^{-8}	7.00
纤维锌矿	0.006 9	—	5.3×10^{-6}	7.16
闪锌矿	0.000 66	—	4.7×10^{-7}	7.01
雌黄	0.000 5	2.48×10^{-13}	—	—
辉铋矿	0.000 18	0.000 18	1.7×10^{-10}	7.00
辉锑矿	0.001 75	0.001 75	1.4×10^{-6}	6.98

注: 摘自 CRC Handbook of Chemistry and Physics, 65th, 1984 - 1985; 摘自 Seidell, Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds, 3th, 1994.

计算结果与文献值多数接近, 一些有差别。原因一是文献值未指明物质状态, 给选择使用造成困难。二是未考虑固有溶解度, 给计算造成一定误差。实际上, 由于实测难度大, 文献值之间的差别很大。天然硫化物在水中溶解度很小, 测定困难。综上所述, 曲线(图 1)是可信的, 并有一定使用价值。

5 硫化物饱和溶液的缓冲范围及缓冲容量

微溶的硫化物构成一个多元酸(M^{n+})和多元碱(S^{2-})的缓冲体系, 根据质量平衡和电荷平衡方程可导出其缓冲量通用公式:

$$T = [H^+] + [OH^-] + \sum_{k=1}^m (\ln 10) \sum_{j=1}^{n_k} (j-i)^2 \frac{H_{j,k} B_k}{H_{i,k} B_k} \quad (21)$$

式中 T 为多元酸混合体系的总缓冲容量; $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 分别为由 H^+ 、 OH^- 引起的缓冲容量; C_k 为第 k 个多元酸(碱)的分析浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; n_k 为第 k 个多元酸(碱)的元数; $H_{j,k} B_k$ 为混合体系中当 $[H^+]$ 一定时, 第 k 个多元酸(碱)的组分 $H_j B_k$ 的分布系数, 即

$$H_{j,k} B_k = \frac{K_{n_k-j}^{(k)} [H^+]^j}{\sum_{i=0}^{n_k} K_{n_k-i}^{(k)} [H^+]^i}.$$

式中, $K_{n_k-1}^{(k)}$ 称为第 k 个 n_k 元酸的累计离解常数。根据式(21)可以计算硫化物的缓冲容量并绘制缓冲容量曲线(图2)。

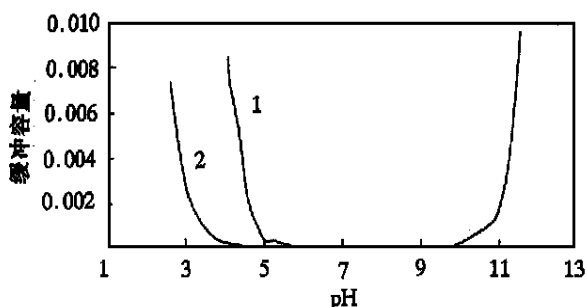


图2 FeS的缓冲容量曲线

Fig.2 The buffer capacity of FeS versus solution pH value

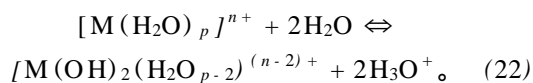
1. Fe^{2+} 的缓冲容量曲线(与总缓冲容量曲线重合); 2. S^{2-} 的缓冲容量曲线

由图2可以看出,硫铁矿在pH为3~6范围内有较大的缓冲容量。不同种矿物的缓冲范围,是由组成矿物的元素所决定的。当溶液中无其它缓冲物质存在时,加入少量的强酸、强碱,平衡被破坏。过一段时间,由于矿物的溶解重新达到平衡,pH值仍由矿物决定。

6 机理分析

金属离子在水溶液中强烈吸引水分子形成水合金属离子。许多水合金属离子在水溶液中显酸性反应,即水合金属离子的水解。由于水解,金属离子在溶液中形成多种不同性质的羟基结合形态,在矿物-水溶液界面作用过程中表现出不同的反应特性,即对pH值的影响情况不同^[8]。

水合金属离子的水解趋势是以水解常数 K_h (或 K_a) 的值来度量的。研究金属水合离子的水解反应,可用通式表示:



由上述反应式可导出水解常数。 K_{11} 、 K_{12} 分别代表第一、第二水解反应的水解常数, $_{11}$ 、 $_{12}$ 分别代表第一、第二累积水解常数,且有: $_{11} = K_{11}$, $_{12} = K_{11} \cdot K_{12}$ 。

K_{11} 及 K_{12} 下标第一个数字表示中心离子数;第二个数字表示与中心离子相连的羟基数。 K_h 值表示水合离子水解难易程度, K_h 值越大,水解程度就

越大。

当矿物放入水溶液中时,由于矿物表面质子化反应,水溶液pH值发生连续变化,其变化方向、幅度与溶液的初始pH值有关^[9]。每种矿物有一个临界pH值,即 pH_{crit} ,要看晶格阴(氧)离子吸引水中质子与阳离子吸引 OH^- 离子的强弱关系。当溶液初始 $\text{pH}_i < \text{pH}_{\text{crit}}$ 时,溶液pH上升,说明矿物为质子 H^+ 受主;当溶液初始 $\text{pH}_i > \text{pH}_{\text{crit}}$ 时,则溶液pH降低,说明矿物为质子 H^+ 施主。若没有表面恒电荷,质子零电荷点对应的临界 pH_{crit} 值,通常被称为 pH_{zpc} 。许多学者将质子表面电荷点 σ_H 等于零时所对应的溶液唯一pH值称为零电荷点(point - of - zero charge)或 pH_{PZC} 。若存在表面配位电荷(cc),当溶液 $\text{pH} = \text{pH}_{\text{PZC}}$ 时, σ_0 可以不为零。因此Davis等(1990)建议将质子表面电荷 σ_H 等于零时溶液的pH值称为零净质子电荷点或 pH_{PZNPC} (point - of - zero - net - proton charge)。零电荷原点或 pH_{PPZC} (pristine point - of - zero charge)是指在 H^+ 和 OH^- 为唯一电位决定离子条件下矿物-水溶液体系的 pH_{PZNPC} 。在这种体系中,矿物表面配位电荷 $\text{cc} = 0$,所以 $\sigma_0 = \sigma_H$ 。 pH_{PPZC} 是矿物-水溶液界面化学的一个重要特征值,与矿物体相的晶体结构和化学成分密切相关,广泛应用于解释吸附过程、溶解速率和晶体生长^[10~14]。

7 结论

(1)从矿物的自由能 G_f 出发,计算黄铁矿等15种常见硫化物的溶度积 K_{sp} ,并与文献值进行了比较。同时认为 K_{sp} 的大小与离解反应的具体情况有关。

(2)推导出计算 MS 、 M_2S 和 M_2S_3 型硫化物溶解度的公式,并利用求得的常见硫化物的溶解度 S ,绘制了 $\log S - \text{pH}$ 曲线。

(3)常见硫化物在纯水中的溶解度及其饱和溶液的pH值的计算结果表明,水溶液的pH值受矿物的控制。所以,在有关实验研究中,必须加入足够缓冲量的缓冲溶液来控制实验溶液的pH值。

(4)缓冲容量曲线表明,硫铁矿在 $\text{pH} = 3 \sim 6$ 范围内有较大缓冲容量。矿物的不同缓冲范围,是由组成矿物的元素和晶体结构所决定的。

(5)硫化物矿物溶解度与溶液pH值相互影响的机理可用金属离子的水解、水合以及硫化物矿物

表面的质子化反应等理论进行解释。

参考文献:

- [1] 岑况. 共存矿物溶解度与硫化物金属成矿作用[J]. 地质学报, 1999, **73**(3): 243 - 249.
- [2] 岑况. 矿物在超临界溶解度理论计算[J]. 地质科技情报, 1992, **11**(3): 85 - 90.
- [3] JEAN G E, BANCROFT G M. Heavy metal adsorption by sulphide mineral surface [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1986, **50**(7): 1 455 - 1 463.
- [4] BROWN J R, BANCROFT G M, et al. Mercury removal from water by iron sulphide minerals: An ESCA study[J]. *Environ Sci Technol*, 1979, **13**(6): 1 142 - 1 145.
- [5] HYLAND M M, JEAM G E, BANCROFT G M. XPS and AES studies of Hg() sorption and desorption reaction on sulfide minerals [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1990, **54**(7): 1 957 - 1 967.
- [6] HELGESON H C. Prediction of the thermodynamic properties of electrolytes at temperature [A]. In: Rickard D, Wickman F W, eds. *Chemistry and geochemistry of solutions at high temperatures and pressures*[C]. Oxford: Pergamon Press, 1980. 133 - 177.
- [7] 贾建业, 兰斌明, 吴大清. 硫化物表面矿物学[M]. 西安: 陕西科学技术出版社, 1999. 74 - 82.
- [8] DAVIS J A, KENT D B. Surface complexation modeling in aqueous geochemistry [A]. In: Hochella Jr M F, White A F, eds. *Mineral - water interface geochemistry, reviews in mineralogy* [C]. Washington D C: Min Soc of Am, 1990, **23**: 177 - 260.
- [9] PACKS G A. Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: An introduction [A]. In: Hochella Jr M F, White A F, eds. *Mineral - water interface geochemistry, reviews in mineralogy* [C]. Washington D C: Min Soc of Am, 1990, **23**: 133 - 175.
- [10] SVERJENSKY D A, SAHAI N. Theoretical prediction of single - site surface - protonation equilibration constants for oxides, silicates in water [J]. *Geochim Cosmochim Acta*, 1996, **60**: 3 773 - 3 797.
- [11] SVERJENSKY D A, MOLLING P A. Linear free energy relationship for crystalline solids and aqueous ions [J]. *Nature*, 1992, **356**: 231 - 234.
- [12] 吴宏海. 石英和方解石表面反应性的理论与实验研究[D]. 广州: 中国科学院地球化学研究所, 1999.
- [13] SVERJENSKY D A. Physical surface - complexation models for sorption at mineral - water interface [J]. *Nature*, 1993, **364**: 776 - 780.
- [14] SVERJENSKY D A, MOLLING P A. Linear free energy relationship for predicting dissolution rates of solids [J]. *Nature*, 1992, **358**: 310 - 313.

RELATIONSHIP BETWEEN SOLUBILITY OF SULFIDES AND SOLUTION pH VALUE

JIA Jian-ye¹, LAN Bin-ming², XIE Xian-de¹

WU Da-qing¹, TANG Yan-jie¹, WANG Yan³, WANG Jian-cheng⁴

(1. Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Science, Guangzhou, 510640, China; 2. Chang'an University, Xian, 710054, China; 3. Guangdong Bureau of Nonferrous Metal Exploration, Guangzhou, 510000, China; 4. Huixian Bureau of Geology and Mineral Resources, Huixian, 453600, China)

Abstract : As a kind of common mineral, the affect of sulfide solubility on pH value of water solution each other is often neglected because their solution is very small. Therefor, on the basis of numeration of the free potential G_f^0 , the authors calculated the solubility product (K_{sp}) and the solubility (S) of common sulfides, drew the curves of relationship between $\log S$ and pH value, and got some conclusion that the solution pH value was controlled by sulfides solubility, and vice versa, the pH value could affect sulfides solubility. Furthermore, the buffer capacity and range of sulfide saturation solution were calculated. And the reciprocity mechanism of sulfides and solution pH value was discussed.

Key words : sulfide mineral; solubility; pH value; buffer capacity and range; mechanism