黄铁矿在酸性、中性和碱性缓冲溶液中电化学氧化机理的研究

薛旭东[1],张　炎[2*]
(1. 延安大学西安创新学院; 2. 昆明理工大学理学院)

摘要:黄铁矿作为分布最广泛的硫化矿,其氧化过程会导致AMD的生成,进而对矿山生态环境造成污染。为优化黄铁矿的利用效率并从源头有效遏制AMD的产生,采用电化学分析技术,并结合X射线光电子能谱表面分析方法,对黄铁矿在10 mmol/L HAc-NaAc酸性缓冲溶液、10 mmol/L NaH_2PO_4-Na_2HPO_4中性缓冲溶液及10 mmol/L NH_3-NH_4Cl碱性缓冲溶液中的电化学氧化行为进行了深入的分析。研究结果表明,在低电位条件下黄铁矿表面首先发生氧化反应,且在pH较高的缓冲溶液中,黄铁矿表面的氧化速率显著加快。研究结果为了解黄铁矿氧化的化学过程提供了理论依据。

关键词:黄铁矿;缓冲溶液;氧化机理;电化学;氧化速率;酸性矿山废水
中图分类号:TD95　　**文章编号**:1001-1277(2025)04-0065-07
文献标志码:A　　doi:10.11792/hj20250413

引　言

黄铁矿作为地壳中分布最广泛的金属硫化物,普遍存在于各类变质岩矿床和热液矿床中。其表面通常呈现浅黄铜色并伴有显著的金属光泽,因此亦被俗称为“愚人金”[1]。同时,黄铁矿在形成过程中常与Au、Ag、Cu等金属形成共生关系。因此,黄铁矿表面的氧化过程对于从矿石中高效提取有价值金属具有至关重要的意义。此外,硫化矿尾矿大量堆积,导致其与外界空气、水分及微生物接触,进而逐渐氧化,这一过程会引发严重的酸性矿山废水(AMD)环境问题[2]。当前,AMD已被国际社会认定为除全球气候变化之外的第2大环境问题,并逐渐受到国际社会的广泛关注[3]。国内针对AMD的治理策略主要包括源头治理法和末端治理法[4-5]。为推动绿色矿山建设,必须从源头解决硫化矿尾矿产生AMD问题,这就需要系统地研究黄铁矿的氧化机理。

在对黄铁矿表面电化学氧化行为的研究中,HOLMES等[6]基于氧化半反应和还原半反应的动力学原理,并结合电化学模型,揭示了黄铁矿表面氧化本质上属于电化学氧化过程。这一发现促进了电化学方法在黄铁矿表面氧化研究领域的广泛应用。BIEGLER等[7]采用阳极极化曲线技术,探究了黄铁矿在酸性环境下的电化学氧化特性,研究结果显示,黄铁矿表面电化学氧化产物主要为Fe(Ⅲ),而硫在低电位条件下主要转化为S^0,高电位条件下则被氧化为SO_4^{2-}。在黄铁矿电化学氧化机制的研究中,发现诸多因素对黄铁矿表面氧化速率产生影响。TAN等[8]通过测量掺杂不同活性炭物质的黄铁矿极化曲线,发现黄铁矿的氧化速率普遍有所提升,并且活性炭的存在增强了黄铁矿对OH^-的吸附能力。ALMEIDA等[9]通过测量黄铁矿氧化过程中阳极电流密度,发现其大小与黄铁矿粒径呈负相关。

黄铁矿表面氧化过程受多种因素调控,其中,酸碱度作为关键环境条件,对氧化行为具有显著影响。本次研究旨在为黄铁矿的资源开发与利用、酸性矿山废水的防治提供科学依据。为了深入理解黄铁矿表面电化学氧化的机制,本次研究采用10 mmol/L酸性缓冲溶液、10 mmol/L中性缓冲溶液和10 mmol/L碱性缓冲溶液作为电解质,系统研究了黄铁矿在不同pH条件下的表面电化学氧化行为。通过电化学测量技术,包括开路电位(OCP)、线性扫描伏安(LSV)、循环伏安(CV)、交流阻抗(EIS)、Tafel极化曲线等,对黄铁矿的电化学氧化特性进行了详细分析。此外,利用X射线光电子能谱(XPS)对黄铁矿表面的化学组成进行了表征,以期揭示黄铁矿在酸性、中性和碱性溶液中的电化学氧化机理。

1　试验部分

1.1　黄铁矿电极制备

研究所用黄铁矿样品购自中国地质博物馆。该样品经高纯度筛选后,被切割成近似圆形,表面积精

收稿日期:2024-11-29; 修回日期:2025-02-06
基金项目:陕西省自然科学基础研究计划项目(2020JQ-989);云南省基础研究计划项目(202301AT070195)
作者简介:薛旭东(1987—),男,讲师,硕士,从事电化学等方面的研究工作;E-mail:44166879@qq.com
*通信作者:张　炎(1987—),男,讲师,博士,从事电化学等方面的研究工作;E-mail:zhangyan_ecnu@163.com

确至0.25π cm²，厚度约5 mm。样品的一面被精细打磨以形成电极的工作面，而另一面则被嵌入由石墨粉与石蜡油混合物填充的长5.5 cm、直径1.2 cm的玻璃管一端。此外，玻璃管另一端插入一根长8 cm、直径8 mm的铜导线，并使用不导电的环氧树脂进行密封固定，以此作为工作电极。该电极与甘汞参比电极、表面积为1 cm²的铂片辅助电极共同构成三电极系统。

1.2 电解质溶液配制

酸性缓冲溶液由浓度均为0.01 mol/L的醋酸(HAc)和醋酸钠(NaAc)按等比混合制备；中性缓冲溶液由浓度均为0.01 mol/L的磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)和磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)按等比例混合制备；碱性缓冲溶液由浓度均为0.01 mol/L的氨水(NH_3)和氯化铵(NH_4Cl)按等比例混合制备。上述所有缓冲溶液均使用分析纯试剂和超纯水配制。

1.3 试验方法

在25 ℃条件下，利用上海辰华Chi660e型电化学工作站进行电化学测试。测试前，进行开路电位(OCP)的测定，以确保溶液体系的稳定性，随后开展后续的电化学测量。循环伏安测试扫描速率50 mV/s，扫描电位为-0.7～0.8 V。Tafel极化曲线测定电位为-0.3～0.3 V，扫描速率为10 mV/s，扫描段数为1段。线性扫描伏安法测试的电位从开路电位至-1.0 V，扫描速率为5 mV/s。电化学阻抗谱的测量频率为10^4～10^{-1} Hz。通过等效电路图对EIS数据进行拟合，拟合软件选用ZSimpWin 3.10。

采用X射线光电子能谱对在3种不同缓冲溶液体系中经过2 h电化学反应的黄铁矿电极进行表面分析。测试在单色铝Kα X射线源下进行，能量为1 486.6 eV。采用MultipkSpectrum软件处理XPS谱图。

2 结果与讨论

2.1 开路电位

黄铁矿在不同pH溶液中的开路电位(E_{ocp})变化情况见图1。当测量时间为600～800 s时，若电位波动幅度小于5 mV，则认为电化学系统已达到稳定状态。由图1可知：在600～800 s，开路电位的波动幅度小于5 mV。黄铁矿在酸性、中性和碱性缓冲溶液中的最终稳定电位分别为198.2 mV、105.8 mV和20.3 mV。由此可以推断，不同pH的缓冲溶液对黄铁矿的E_{ocp}具有显著影响，且随着缓冲溶液pH的升高，黄铁矿开路电位呈逐渐降低趋势。

2.2 循环伏安曲线

在电位为-0.7～0.8 V时对黄铁矿进行循环伏安扫描，扫描电位均从开路电位开始。鉴于黄铁矿在不同溶液体系中的CV曲线再现性较差，均采用第2次循环的扫描数据绘制CV曲线，结果见图2。

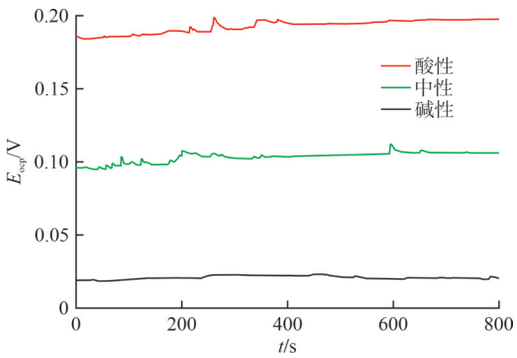


图1 黄铁矿在不同缓冲溶液中的E_{ocp}

Fig. 1 E_{ocp} of pyrite in different buffer solutions

由图2-a)可知：黄铁矿在10 mmol/L HAc-NaAc酸性缓冲溶液中的CV曲线与ALMEIDA等[10]的研究结果相仿，在电位-0.3 V和0.8 V附近观察到两个氧化峰，分别命名为A_1、A_2，在0 V附近及-0.4 V附近分别有两个还原峰，分别命名为C_1、C_2。氧化峰的形成归因于黄铁矿的氧化过程，但在正向扫描过程中，中间段出现曲线平滑且几乎无峰的现象，这可能由两方面原因引起：首先，在中低电位下黄铁矿先被氧化生成Fe^{2+}和S^0(见式(1))，随着反应的进行，金属硫化物的氧化速率会逐渐降低，且会在黄铁矿表面慢慢形成一层富硫层钝化膜(S_L)，大部分学者认为其主要成分包括$Fe_{1-x}S_2$、S^0和S_n^{2-}，其附着于黄铁矿表面并对黄铁矿后续氧化产生抑制效果[11]；其次，上一步生成的Fe^{2+}会被氧化为$Fe(OH)_3$并有部分附着在黄铁矿表面(见式(2))，进而对后续氧化进一步造成抑制作用，导致后续中、低电位的正向扫描无明显氧化峰。当电位继续升高至0.8 V时，富硫层钝化膜(S_L)发生氧化溶解(见式(3))，且黄铁矿自身也被氧化生成了Fe^{3+}与SO_4^{2-}(见式(4))。

$$FeS_2 \longrightarrow Fe^{2+} + 2S^0 + 2e \quad (1)$$

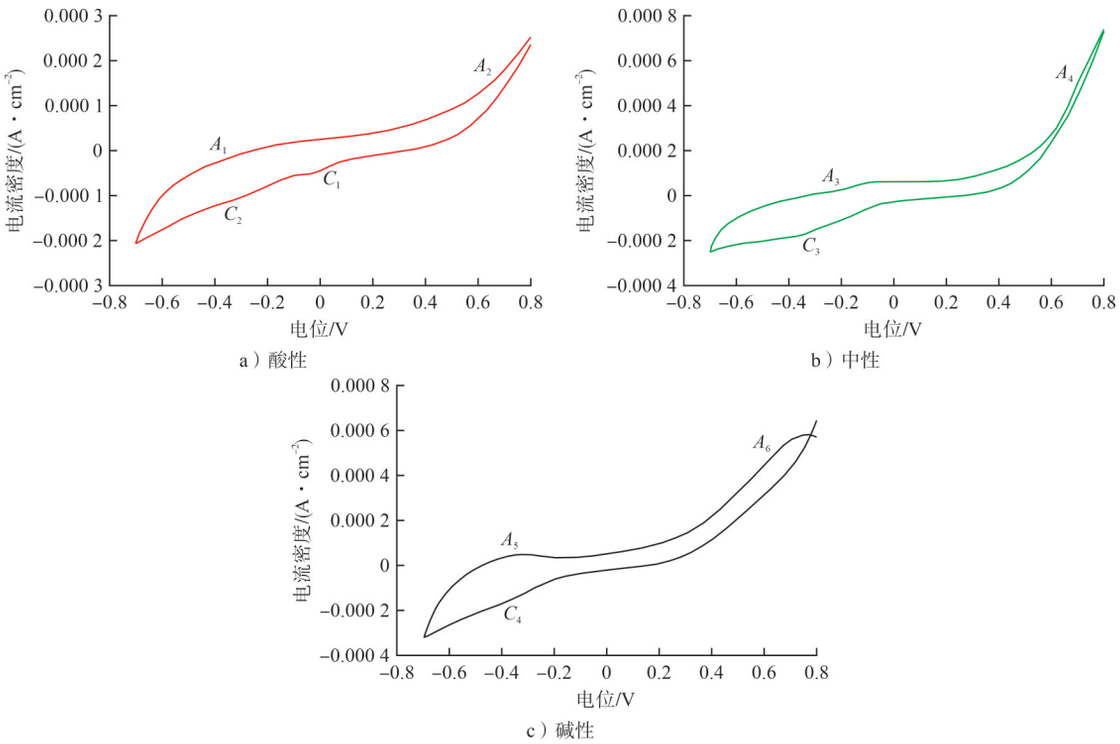
$$Fe^{2+} + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3H^+ + e \quad (2)$$

$$S_L + 4H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e \quad (3)$$

$$FeS_2 + 8H_2O \longrightarrow Fe^{3+} + 2SO_4^{2-} + 16H^+ + 15e \quad (4)$$

在负向扫描过程中，观察到两个还原峰。C_1峰可能是Fe(Ⅲ)还原为Fe(Ⅱ)。之后继续进行负向扫描且当电位达到-0.4 V时，出现了C_2峰，可能与黄铁矿电极表面富硫层的还原有关[10]。

由图2-b)可知：在电位-0.3 V和0.8 V附近，黄铁矿在10 mmol/L NaH_2PO_4-Na_2HPO_4中性缓冲溶液中的CV曲线有着与图2-a)相似的氧化峰A_3、A_4，其反应与上述酸性缓冲溶液中的反应一致，氧化峰A_3归



a）酸性　b）中性　c）碱性

图2　黄铁矿在不同缓冲溶液中的CV曲线

Fig. 2　CV curves of pyrite in different buffer solutions

因于黄铁矿被氧化生成S^0和$Fe(OH)_3$，A_4峰可解释为黄铁矿表面被氧化生成SO_4^{2-}。在反向扫描时，C_3峰出现在−0.35 V附近，该峰的产生原因可归结于两个反应（见式(5)、式(6)），黄铁矿被还原成H_2S及类FeS物质。

$$S^0 + 2H^+ + 2e \longrightarrow H_2S \tag{5}$$

$$FeS_2 + 2H^+ + 2e \longrightarrow FeS + H_2S \tag{6}$$

由图2-c)可知：A_5、A_6、C_4峰与黄铁矿在酸性缓冲溶液中的A_1、A_2、C_2峰所对应的电位几乎相同。其中，氧化峰A_5、A_6上的反应与前述解释基本一致。而还原峰C_3所对应的反应则为酸性缓冲溶液中还原峰C_1与C_2两处反应的总和。在碱性缓冲溶液中仅出现一个还原峰C_4的原因是，C_1峰对应的反应为$Fe(OH)_3$被还原为$Fe(OH)_2$[12]，随着OH^-浓度的增加，电极电势降低，黄铁矿在酸性缓冲溶液中的C_1峰负移[13]，因此在碱性缓冲溶液中黄铁矿仅出现一个还原峰C_4。

反应电流密度的符号仅指示扫描方向，而在相同浓度条件下，其数值大小反映反应速率的快慢。由图2可知：观察电位在−0.4 V附近的氧化峰高度，发现碱性缓冲溶液体系中的氧化峰对应的电流密度显著高于酸性和中性体系，表明在−0.4 V电位附近，黄铁矿在碱性环境中的氧化反应速率最快。对于同一电位下的还原峰，碱性和中性条件下的还原峰电流密度相近，而酸性条件下的电流密度最小，这表明在−0.4 V电位下，黄铁矿在碱性与中性条件下的还原反应速率相近，并且均高于酸性条件下的速率。

综上所述，黄铁矿在碱性缓冲溶液中的氧化速率最快，中性缓冲溶液次之，酸性缓冲溶液最慢。

2.3　线性扫描伏安曲线

线性扫描伏安法是一种电化学分析技术，其特点在于电极电势以恒定速率连续变化，同时记录通过电极的响应电流。为评估黄铁矿的电催化活性，在10 mmol/L HAc-NaAc酸性缓冲溶液中对黄铁矿进行了LSV测试，结果见图3-a)。由图3-a)可知：从开路电位（E_{ocp}）至0.5 V，电流密度几乎为零且保持恒定，表明在此电位范围内黄铁矿未发生反应。这种现象类似于“钝化区”的出现，可归因于在黄铁矿表面的打磨及试验准备过程中与空气接触形成了氧化铁/氢氧化物的覆盖层[10]，阻碍了黄铁矿在低电位下的溶解反应。当开路电位超过0.6 V时，该覆盖层被溶解或进一步反应，使得黄铁矿表面得以暴露并参与反应，导致电流急剧增加，直至电位达到1.0 V时，电流仍持续快速上升。

由图3-b)可知：与典型的黄铁矿LSV曲线所展示的3个区域（活化区、钝化区和过钝化区）不同，黄铁矿在10 mmol/L NaH_2PO_4-Na_2HPO_4中性缓冲溶液中的LSV曲线可大致划分为4个部分（从左至右依次为第一、第二、第三、第四部分）。在第一和第三部分，电流密度随电位的增加几乎保持不变；而在第二和第四部分，电流密度随电位的增加显著上升。第一部分的电位为开路电位至0.50 V，此区间可能由于$Fe(OH)_3$的形成[11]，并附着于黄铁矿表面，从而阻碍了反应的

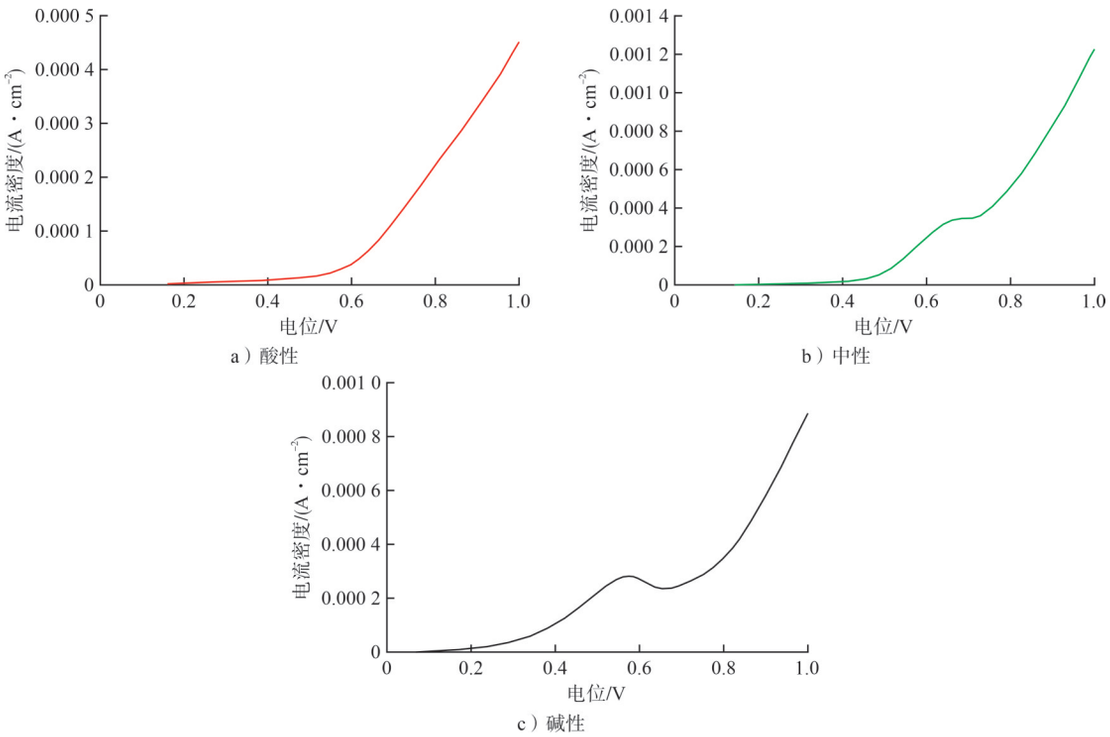


图3　黄铁矿在不同缓冲溶液中的LSV曲线

Fig. 3　LSV curves of pyrite in different buffer solutions

进一步进行;第二部分的电位为0.50～0.66 V,推测当电位升高至一定水平后,先前形成的$Fe(OH)_3$层被破坏[12],导致电流增加;第三部分电位为0.66～0.74 V,在此区间内,众多学者认为形成了S^0膜并附着于黄铁矿表面,对黄铁矿表层下矿物的氧化产生了阻塞作用[14];第四部分为电位高于0.74 V区域,当电位升高至0.74 V这一较高水平时,黄铁矿表面氧化反应的驱动力显著增强,足以克服表面S^0层的阻塞,继续进行氧化反应,导致电流密度急剧增加。

由图3-c)可知:电位为E_{ocp}至0.57 V时,电流密度随电位的增加而逐渐增大,此过程中黄铁矿逐渐溶解。在电位为0.57 V处出现一个峰,该现象可归因于黄铁矿表面发生了氧化反应[15]。当电位超过0.70 V时,电流密度随电位增加而显著上升,表明黄铁矿的溶解速率进一步加快。

由图3可知:在电位低于0.60 V的条件下,黄铁矿在碱性缓冲溶液中的整体电流密度达到峰值,表明在较低电位环境下,黄铁矿在碱性缓冲溶液中的溶解速率最快。然而,当电位超过0.60 V时,中性缓冲溶液中的LSV曲线显示出更高的电流值,这暗示在较高电位条件下,中性环境对黄铁矿的溶解反应更为有利。相比之下,在酸性条件下,无论电位如何,电流密度始终保持最低水平,这表明酸性条件对黄铁矿表面溶解反应的抑制作用最为显著,这一结果与前文测量结果相一致。

2.4　Tafel极化曲线

黄铁矿在不同缓冲溶液中的Tafel极化曲线见图4。根据Tafel极化曲线所得的黄铁矿在不同缓冲溶液中的电化学参数[16]见表1。

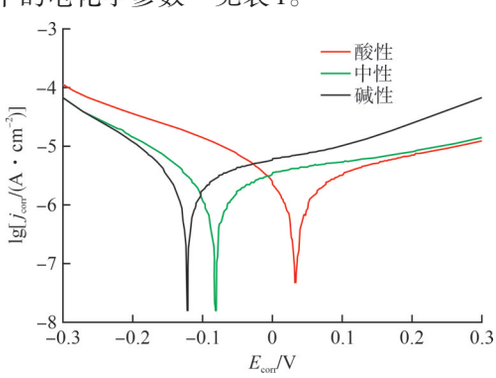


图4　黄铁矿在不同缓冲溶液中的Tafel极化曲线

Fig. 4　Tafel polarization curves of pyrite in different buffer solutions

表1　黄铁矿在不同缓冲溶液中的电化学参数

Table 1　Determination of electrochemical parameters of pyrite in different buffer solutions

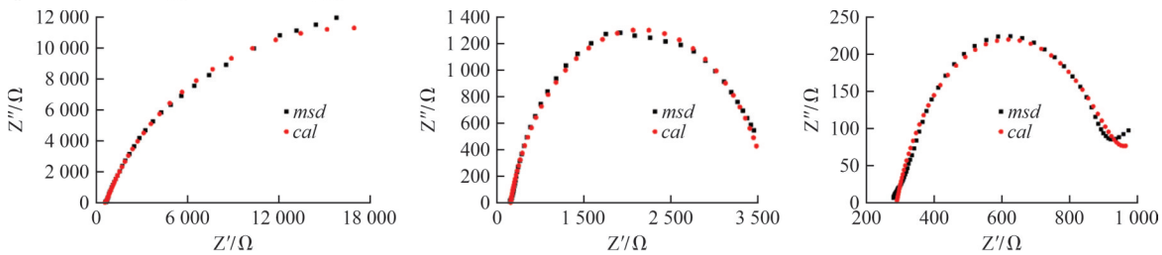
缓冲溶液	E_{corr}/V	j_{corr}/(A·cm^{-2})
酸性	33.2×10^{-3}	2.272×10^{-6}
中性	-80.9×10^{-3}	2.814×10^{-6}
碱性	-121.8×10^{-3}	3.746×10^{-6}

由图4、表1可知:在酸性、中性、碱性缓冲溶液中,黄铁矿的腐蚀电位(E_{corr})分别为33.2×10^{-3} V、-80.9×10^{-3} V、-121.8×10^{-3} V。然而,E_{corr}均低于开路电位,其

主要原因为Tafel极化曲线的扫描涉及动电位极化过程，电位扫描方向为从负电位向正电位，导致阴极极化现象的产生。从热力学角度分析，E_{corr}越低，表明黄铁矿在该缓冲溶液中的表面反应越容易进行；但从动力学角度考虑，反应速率的快慢则取决于腐蚀电流密度(j_{corr})的大小，j_{corr}越大，表明反应速率越快[17-18]。随着体系pH的升高，E_{corr}逐渐降低，j_{corr}逐渐升高，这表明黄铁矿发生氧化腐蚀的最佳条件为碱性条件。

2.5　交流阻抗

EIS在研究电极电化学反应过程有广泛的应用，以建立电路模型为手段，再通过电路元件类型和数据来判断其反应类型。0.4 V电位下，黄铁矿在不同缓冲溶液中的奈奎斯特曲线和拟合电路见图5、图6。

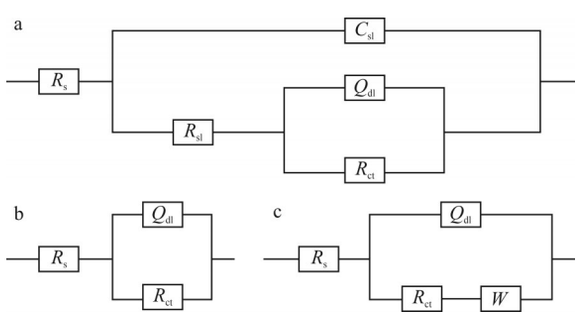


a）酸性　　b）中性　　c）碱性

Z''—电极虚部阻抗　Z'—电极实部阻抗　*cal*—拟合模拟值　*msd*—试验测量值

图5　电压为0.4 V时黄铁矿在不同缓冲溶液中的奈奎斯特图

Fig. 5　Nyquist plots of pyrite in different buffer solutions at 0. 4 V



R_s—溶液电阻　C_{sl}—黄铁矿电极表面与电解质之间的界面电容

R_{sl}—表层电阻　Q_{dl}—产物与电解质之间的双层电容

R_{ct}—电荷转移电阻　W—瓦尔伯扩散阻挠

图6　电压为0.4 V时黄铁矿在酸性(a)、中性(b)、碱性(c)缓冲溶液中的拟合电路图

Fig. 6　Fitting circuit diagram of pyrite in acidic (a), neutral (b), and alkaline (c) buffer solutions at 0. 4 V

对酸性体系数据进行拟合采用的等效电路是$R_s(C_{sl}(R_{sl}(Q_{dl}R_{ct})))$，其中，$C_{sl}$值的大小可能与氧化溶解过程中黄铁矿表面形成的表面层厚度有关，该表面层可能附着单质硫及氧化铁，其电阻值的大小用表层电阻表示。对中性体系数据采用等效电路$R_s(Q_{dl}R_{ct})$进行拟合，而碱性体系的数据相比于前二者而言，在低频区显示出了较为明显的Warburg阻抗[19]，故采用等效电路$R_s(Q_{dl}(R_{ct}W))$进行拟合。黄铁矿氧化总反应阻力由$R_{sl}+R_{ct}$构成，若$R_{sl}>R_{ct}$，说明该反应过程主要由表面层传质速率(扩散速率)控制[20]；若$R_{ct}>R_{sl}$，则说明该反应过程主要由电荷转移速率(表面反应速率)控制；$R_{sl}+R_{ct}$值越大，说明黄铁矿发生氧化越困难；反之，则说明黄铁矿越容易发生氧化反应。

电压为0.4 V时黄铁矿在不同缓冲溶液中的等效电路图参数见表2。由表2可知：R_{ct}远大于R_{sl}，这说明在酸性缓冲溶液中黄铁矿的氧化主要由电荷转移速率控制；电荷转移电阻R_{ct}的大小随着溶液体系pH的增大而减小，且依次减小的数值数量级变化一致，这也明显说明了黄铁矿在碱性体系中的氧化最为容易，中性体系次之，在酸性体系中的氧化最为困难，这与Tafel极化曲线分析所得的结论一致。

表2　电压为0.4 V时黄铁矿在不同缓冲溶液中的等效电路图参数

Table 2　Equivalent circuit parameters of pyrite in different buffer solutions at 0. 4 V

缓冲溶液	R_s/(Ω·cm^{-2})	C_{sl}/(F·cm^{-2})	R_{sl}/(Ω·cm^{-2})	Y_0/(S·s^n·cm^{-2})	n	R_{ct}/(Ω·cm^{-2})	W/(S·s$^{0.5}$·cm^{-2})	X^2/×10^{-4}
酸性	541.8	1.297×10^{-6}	81.28	4.263×10^{-5}	0.764 9	32 700		5.742
中性	182.9			5.863×10^{-5}	0.817 5	3 493		13.13
碱性	288.2			10.36×10^{-5}	0.748 9	648.2	0.018 9	5.491

注：Y_0为拟合电路中的常相位元件；n为常相位元件弥散系数；X^2为卡方检验卡方值。

2.6　XPS分析

X射线光电子能谱(XPS)是一种高灵敏度的表面分析技术，能够依据元素的结合能位置推断出该元素的具体化学形态。本研究在不同pH的缓冲溶液中对黄铁矿电极进行了电化学反应，并在电位为0 V的条件下，于不同缓冲溶液中分别进行了2 h的电化学反应。随后，对

反应后的电极表面进行了XPS测试，并对S $2p_{3/2}$和Fe $2p_{3/2}$光谱进行了详细分析，结果见图7、图8及表3。

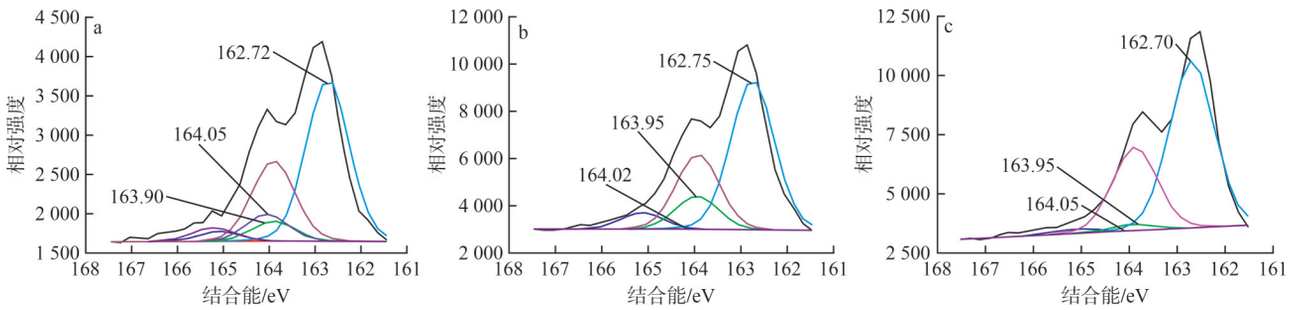


图7　电化学反应2 h后黄铁矿在不同缓冲溶液中的S $2p_{3/2}$光谱

Fig. 7　S $2p_{3/2}$ spectra of pyrite after electrochemical reaction in different buffer solutions for 2 h

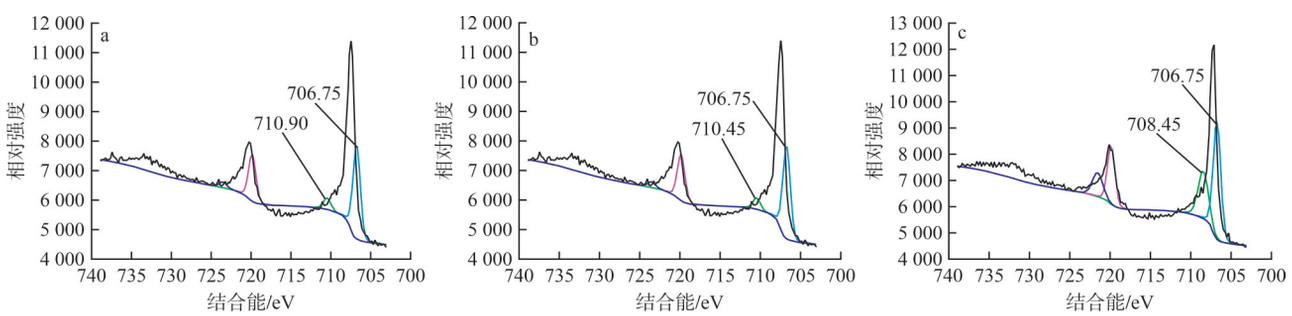


图8　电化学反应2 h后黄铁矿在不同缓冲溶液中的Fe $2p_{3/2}$光谱

Fig. 8　Fe $2p_{3/2}$ spectra of pyrite after electrochemical reaction in different buffer solutions for 2 h

表3　黄铁矿电极S $2p_{3/2}$和Fe $2p_{3/2}$分峰拟合参数及谱图解析

Table 3　Parameters fitted to the S $2p_{3/2}$ and Fe $2p_{3/2}$ split peaks of the pyrite electrode and the corresponding spectral interpretation

谱图	结合能/eV			物质
	酸性	中性	碱性	
S $2p_{3/2}$	162.72	162.75	162.70	S_2^{2-}
	163.90	163.95	163.95	S^0
	164.05	164.02	164.05	S^0
Fe $2p_{3/2}$	706.75	706.75	706.75	Fe(Ⅱ)-S
			708.45	Fe(Ⅲ)-S
		710.45		$Fe(OH)_3$
	710.90			$Fe(OH)_3$/Fe_2O_3

由图7-a可知：在酸性缓冲溶液中，黄铁矿电极的S $2p_{3/2}$光谱中心位置对应的结合能分别为162.70 eV、163.90 eV、164.05 eV。由图7-b可知：在中性缓冲溶液中，黄铁矿电极的S $2p_{3/2}$光谱中心位置对应的结合能为162.75 eV、163.95 eV、164.02 eV。由图7-c可知：在碱性缓冲溶液中，黄铁矿电极的S $2p_{3/2}$光谱中心位置对应的结合能为162.70 eV、163.95 eV、164.05 eV。由表3可知：结合能在162.70 eV附近对应于物质S_2^{2-}的生成，结合能163.95 eV和164.05 eV附近均对应物质S^0的生成[21]。其中，检测到的S_2^{2-}应该来自未反应的黄铁矿，而S^0则可归因于式(1)[6]。

由图8、表3可知：Fe $2p_{3/2}$光谱中心位置在酸性、中性、碱性缓冲溶液中的结合能分别为710.90 eV、710.45 eV、708.45 eV，并且3种缓冲溶液体系都在Fe $2p_{3/2}$光谱中心位置出现了706.75 eV的结合能。706.75 eV处的结合能属于Fe(Ⅱ)-S[22]。其中，在710.90 eV附近的结合能对应为$Fe(OH)_3$/Fe_2O_3，在710.45 eV处结合能对应为$Fe(OH)_3$，而在708.45 eV处的结合能归因于Fe(Ⅲ)-S。

根据上述数据的分析，可以观察到在酸性、中性和碱性缓冲溶液中，黄铁矿电极的S $2p_{3/2}$光谱的结合能中心位置存在差异性，同时亦展现出一定的共性。这表明在0 V电位条件下，尽管pH的改变对黄铁矿的反应性能影响有限，仍可识别出其影响。

3　结　论

1）黄铁矿在不同pH缓冲溶液中的开路电位随pH升高而逐渐降低，表明溶液酸碱性对黄铁矿的电化学性质有显著影响。

2）黄铁矿在酸性、中性和碱性缓冲溶液中均表现出不同的电化学氧化行为。在碱性缓冲溶液中，黄铁矿的氧化峰电流密度显著高于酸性和中性体系，表明碱性环境促进了黄铁矿的氧化反应。此外，黄铁矿在不同溶液中的还原峰电流密度也呈类似趋势，即碱性条件下还原反应速率最快。

3）黄铁矿在碱性缓冲溶液中的溶解速率在较低电位下即达到峰值，表明碱性环境有利于黄铁矿的溶解。而在较高电位下，中性缓冲溶液中的溶解速率更

为显著。酸性条件下，无论电位如何，黄铁矿的溶解速率均保持最低。

4）随着缓冲溶液 pH 的升高，黄铁矿的腐蚀电位逐渐降低，腐蚀电流密度逐渐升高，表明黄铁矿在碱性条件下的氧化腐蚀反应最容易进行。

5）黄铁矿在碱性体系中的电荷转移电阻最小，说明碱性环境最有利于黄铁矿的氧化反应。此外，随着溶液 pH 的升高，黄铁矿氧化总反应阻力逐渐减小，进一步验证了碱性条件下黄铁矿氧化反应更容易进行的结论。

6）在酸性、中性和碱性缓冲溶液中，黄铁矿表面的硫和铁元素均表现出不同的化学形态。尽管 pH 的改变对黄铁矿表面化学组成的影响有限，但仍可识别出其影响。

［参 考 文 献］

［1］ 张洋，席欣月．铜硫浮选分离工艺及药剂研究进展［J］．黄金，2025，46（1）：47-55.

［2］ 薛旭东，张炎．黄铁矿在组氨酸、赖氨酸、精氨酸中的电化学氧化机理研究［J］．黄金，2024，45（10）：84-90.

［3］ 迟崇哲，刘影，王超，等．有色金属矿山尾矿土壤化生态修复技术研究进展［J］．黄金，2024，45（12）：8-12.

［4］ LI Y，LI W，XIAO Q，et al.Acid mine drainage remediation strategies：A review on migration and source controls［J］.Minerals & Metallurgical Processing，2018，35（3）：148-158.

［5］ 杨志婷，宇富庭，张炎，等．酸性矿山废水中表面钝化技术的研究进展［J］．有色金属工程，2023，13（7）：147-157.

［6］ 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（2）：263-274.

［7］ BIEGLER T，SWIFT D A.Anodic behaviour of pyrite in acid solutions［J］.Electrochimica Acta，1979，24（4）：415-420.

［8］ TAN H，FENG D，VAN DEVENTER J S J，et al.An electrochemical study of pyrite oxidation in the presence of carbon coatings in cyanide medium［J］.International Journal of Mineral Processing，2006，80（2/3/4）：153-168.

［9］ ALMEIDA C，GIANNETTI B F.Comparative study of electrochemical and thermal oxidation of pyrite［J］.Journal of Solid State Electrochemistry，2002，6（2）：111-118.

［10］ ALMEIDA C，GIANNETTI B F.The electrochemical behavior of pyrite-pyrrhotite mixture［J］.Journal of Electroanalytical Chemistry，2003，553：27-34.

［11］ 涂志红．黄铁矿氧化过程中硫形态转化及其表面氧化电化学研究［D］．广州：华南理工大学，2017.

［12］ LIU T，HU Y T，CHEN N，et al.Electrochemical investigation of the oxidation of pyrite in neutral solutions［J］.Electrochimica Acta，2021，393：139078.

［13］ WANG M D，XUE D P，QIN H Y，et al.Preparation of FeS_2 nanotube arrays based on layer-by-layer assembly and their photoelectrochemical properties［J］.Materials Science and Engineering B-advanced Functional Solid-State Materials，2016，204：38-44.

［14］ GHAHREMANINZHAD A，ASSELIN E，DIXON D G.Electrochemical evaluation of the surface of chalcopyrite during dissolution in sulfuric acid solution［J］.Electrochimica Acta，2010，55（18）：5 041-5 056.

［15］ YIN Q，KELSALL G H，VAUGHAN D J，et al.Rotating ring（Pt）-disc（FeS_2）electrode behavior in hydrochloric solutions［J］.Journal of Colloid & Interface Science，1999，210（2）：375.

［16］ 邓莎，顾帼华，贺国帅．酸性体系下不同成因黄铁矿的浸出行为与电化学性质差异［J］．矿冶工程，2021，41（1）：85-89.

［17］ ZHANG Y，ZI F T，HU X Z，et al.Mechanism of pyrite oxidation in copper（Ⅱ）-ethylenediamine-thiosulphate gold leaching system［J］.Electrochimica Acta，2021，390：138752.

［18］ 唐家华，毛王彬，李栢庄，等．金电极在硫代硫酸盐溶液中的电化学氧化机理研究［J］．黄金，2022，43（8）：55-59.

［19］ 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.

［20］ CHIRITA P，SCHLEGEL M L.Pyrite oxidation in air-equilibrated solutions：An electrochemical study［J］.Chemical Geology，2017，470：67-74.

［21］ TU Z H，WAN J J，GUO C L，et al.Electrochemical oxidation of pyrite in pH 2 electrolyte［J］.Electrochimica Acta，2017，239：25-35.

［22］ GHAHREMANINEZHAD A，DIXON D G，ASSELIN E.Electrochemical and XPS analysis of chalcopyrite（$CuFeS_2$）dissolution in sulfuric acid solution［J］.Electrochimica Acta，2013，87：97-112.

Study on electrochemical oxidation mechanisms of pyrite in acidic, neutral, and alkaline buffer solutions

Xue Xudong[1], Zhang Yan[2]

（1. *Xi'an Innovation College of Yan'an University*; 2. *Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology*）

Abstract: Pyrite, the most widely distributed sulfide mineral, undergoes oxidation processes that generate acid mine drainage (AMD), leading to severe environmental pollution in mining areas. To optimize pyrite utilization efficiency and fundamentally mitigate AMD formation, this study systematically analyzed pyrite electrochemical oxidation behaviors in 3 buffer solutions—10 mmol/L HAc-NaAc (acidic), 10 mmol/L NaH_2PO_4-Na_2HPO_4 (neutral), and 10 mmol/L NH_3-NH_4Cl (alkaline)—using electrochemical analysis and X-ray photoelectron spectroscopy surface analysis method. Results reveal that pyrite surface oxidation initiates preferentially under low-potential conditions, with oxidation rates accelerating significantly in higher pH buffer solution. These findings provide theoretical insights into the chemical mechanisms of pyrite oxidation.

Keywords: pyrite; buffer solution; oxidation mechanism; electrochemistry; oxidation rate; acid mine drainage