

酸性溶液における黄鉄鉱の酸化溶解の不定比性

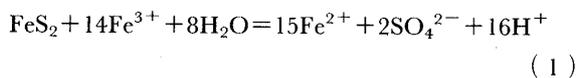
笹木 圭子[®], 恒川 昌美, 金野 英隆*

(1994年6月6日受理)

pH 2 近傍の塩酸溶液における Fe(III) イオンによる黄鉄鉱 (FeS₂) の酸化溶解の不定比性について、吸光光度法及び ICP-AES による溶液分析と X 線光電子分光法 (XPS) による表面分析を併用して検討した。その結果、Fe に優先的な不定比的溶解が起こること、そのため FeS₂ の表面は S 化学種に富んだ層に変化していくことを見いだした。又、この不定比性は初期の Fe(III) イオン添加濃度の増大に伴い促進されることが分かった。従って本研究の結果は、従来の化学量論的溶解の概念では説明できない。更に、FeS₂ の溶解速度は、Cl イオン濃度にはほとんど無関係であるのに対し、Fe(II) イオン濃度が増すに従い低下することが分かった。このことは、FeS₂ の溶解速度式は Fe と S の両方の化学種を考慮して求められるべきであることを示す。

1 緒言

休廃止鉱山近傍の地下水で発生している、鉄及び硫酸イオンを多量に含む酸性坑内水は、その周辺の農作物や植物に被害を及ぼし深刻な環境問題を引き起こす¹⁾。このような水質汚濁の主な原因は、石炭や硫化鉄床中に広範に分布している黄鉄鉱 (FeS₂) の酸化溶解であると考えられている¹⁾²⁾。水環境において FeS₂ に対し直接作用する主な酸化剤は、Fe(III) イオン及び O₂ であり、前者は後者よりも強い酸化剤として働く²⁾。そのため、酸性条件 (pH 2 近傍) における Fe(III) イオンによる FeS₂ の溶解速度論の研究が古くからなされている。従来の研究は、いずれも式 (1) に示す化学量論的溶解を前提として、酸化還元電位あるいは溶解種のうちの一つを変数として取り扱うことにより速度式が求められてきた^{3)~9)}。



著者らは、pH 2 近傍における硫化鉄物の化学的及び微生物学的酸化溶解に関する一連の研究を行っており^{10)~13)}、O₂ による酸化では Fe 過剰な不定比的溶解が起こる場合があることを報告した¹³⁾。本研究では、Fe(III) イオンによる FeS₂ の酸化溶解について、ICP-AES 及び吸光光度法による溶液分析と X 線光電子分光法 (XPS) による表面分析とを併用して、その不

定比性を検討した。

2 実験方法

2.1 鉱物試料の調製

鉱物試料として、岡山県柵原鉱山産黄鉄鉱 (FeS₂) を用いた。本試料は、元素分析、XPS 及び X 線回折の結果から、S/Fe モル比が 2.0 のほぼ純粋な FeS₂ 試料であった^{10)~12)}。この試料をタングステンカーバイド製の遊星型ボールミル (Fritsch Co. Ltd., P-5) で粉砕後、ふるい分けて、粒度範囲 38~75 μm のものを使用した。粉砕中の空気酸化による試料表面の生成物を除去するために、従来法に準ずる次の二つの方法により試料を前処理した。

(方法 1) エタノール中で 60 秒、1 M HNO₃ 中で 30 秒それぞれ超音波洗浄後、蒸留水、アセトンの順でさらに洗浄⁷⁾。

(方法 2) 沸騰 6 M HCl、温アセトンの順で洗浄⁸⁾。

いずれも前処理後直ちに XPS (V. G. Scientific ESCA-LAB Mk II) により、Fe 2p 及び S 2p スペクトルを測定した。XPS の測定方法は既報¹⁰⁾のとおりである。

2.2 溶解実験

実験に用いた溶液の組成を Table 1 に示す。pH は精密分析用塩酸により調節し、Fe による汚染を避けるために、使用容器の洗浄には特に留意した。溶解実験では、O₂ による酸化反応を避けるために、一定量の Fe(III) イオンを含む 200 cm³ の溶液にあらかじめ高純度窒素を 1 時間以上吹き込んだ。その後前処理直後の

* 北海道大学工学部: 060 北海道札幌市北区北 13 条西 8 丁目

FeS₂ [BET 比表面積 0.40±0.060 m² g⁻¹ (±1σ_n, n=12)] 2.00 g を添加し, 室温でインペラー回転速度 600 rpm でかき混ぜながら 72 時間溶解実験を行った.

Table 1 Chemical compositions of the solutions for pyrite dissolution experiments

No.	Solution composition/mM			pH	
	Fe(III)	Fe(II)	Cl ⁻	Initial	Final
1	0	—	200	2.06	2.04
2	5	—	25	2.06	1.92
3	5	—	25	2.00	1.91
4	5	—	25	2.04	1.91
5	5	—	55	2.06	1.92
6	5	—	100	2.01	1.92
7	5	—	160	2.06	1.92
8	5	—	200	2.05	1.92
9	5	—	200	2.03	1.91
10	5	0.5	25	2.02	1.92
11	5	5	25	2.07	1.95
12	5	20.8	25	2.17	2.12
13	15	—	55	1.96	1.73
14	15	—	160	2.01	1.74
15	15	—	200	1.99	1.74

実験期間中高純度窒素を吹き込み続け, 溶存 O₂ 濃度を 1 ppm 以下に保った. 所定時間ごとに溶液を採取し, 孔径 0.20 μm のミリポアフィルターで濾過した後, 濾液中の全 Fe, Fe(II) イオン及び全 S をそれぞれ 1,10-フェナントロリン法及び ICP-AES (Seiko, SPS1200) により定量した. 溶解実験終了後, FeS₂ を濾別し, その表面を XPS により分析した.

3 実験結果及び考察

3・1 鉱物試料の前処理法の決定

Fig. 1(A), (B) 中の (a) スペクトルは, 塊状の FeS₂ 試料をアルゴン雰囲気下で破碎し, その新鮮な断面を直ちにスペクトロメーターに挿入して測定した Fe 2p 及び S 2p X 線光電子スペクトルであり, これを本試料の標準スペクトルとした¹⁰⁾. 本試料を空气中で粉碎すると, Fig. 1(b) スペクトルのように FeS₂ の主ピークに対して酸化物型のピーク (図中の ↓) が相対的に増大し, 特に S 2p スペクトルから硫酸塩型の化学種が生成することが分かった¹³⁾. これを前処理すると, Fig. 1(c) (方法 1) 及び (d) (方法 2) スペクトルのように粉碎の過程で生じたピークはいずれも消失した. 既報¹⁰⁾

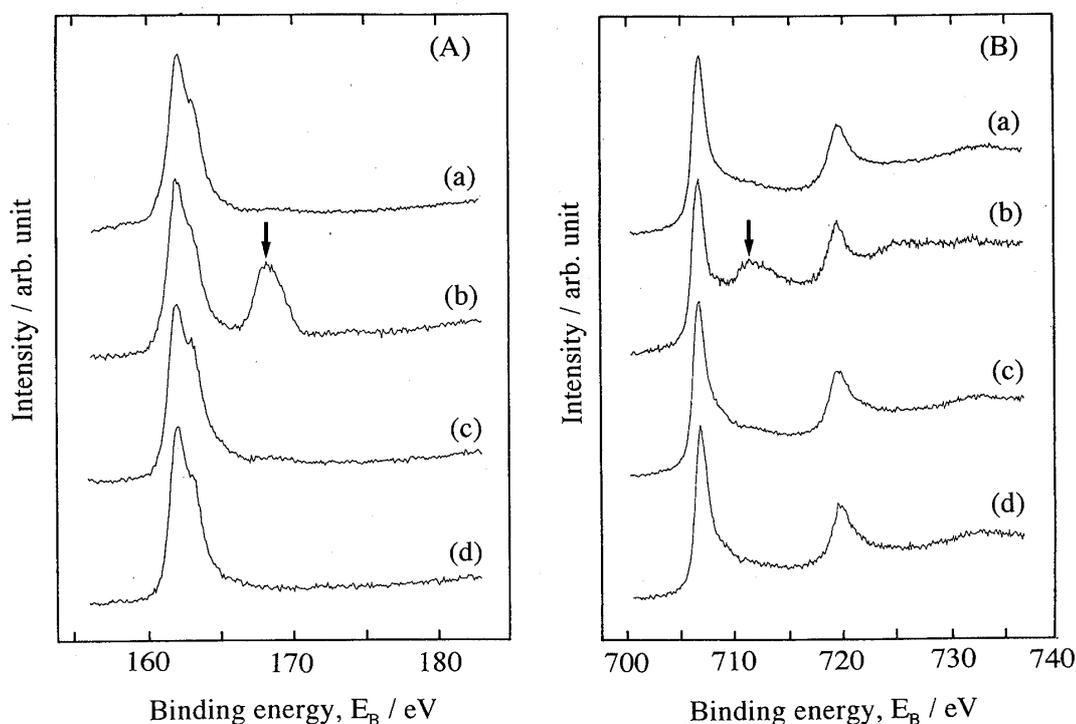


Fig. 1 The XP-spectra of (A) S 2p and (B) Fe 2p for pyrite

(a), cleaved surface; (b), after grinding; (c), pretreated by method 1; and (d), pretreated by method 2. Arrows show oxidized species. Vertical bars indicate 500 cps in (A) and 1000 cps in (B).

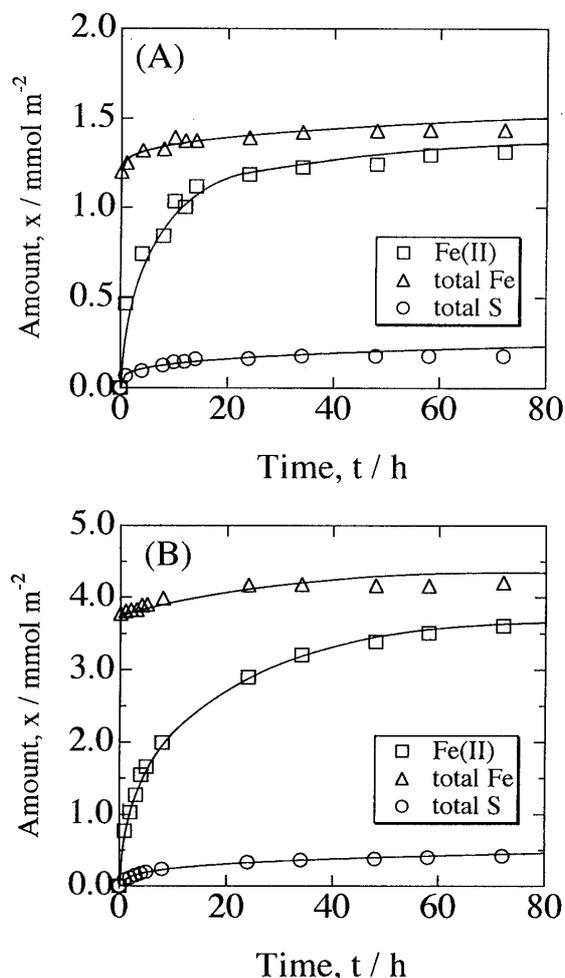


Fig. 2 Results of the dissolution experiment No. 7 (A) and No. 14 (B)

The curves were fitted to the equation [2] in the text. See Table 1 for experimental numbers.

で決定した相対感度係数を用いて、前処理後の表面組成 $r = [\text{Fe}]_s / [\text{S}]_s$ を求めたところ、方法 1 及び 2 の場合それぞれ 0.50 及び 0.45 となった。これらの値には、相対感度係数の誤差が $\pm 5\%$ 、強度を見積もる際の誤差が $\pm 5\%$ 含まれている。これらを考慮しても、方法 1 による前処理後の組成及び化学状態が、バルクのそれと極めて近いものであったので、以下の実験においてはすべて方法 1 で前処理した。

3.2 溶解量の経時変化による不定比性の評価

Fig. 2(a) 及び (b) は、溶液中の全 Fe 量、Fe(II) 量及び全 S 量の経時変化を、Fe(III) イオン初濃度 $[\text{Fe}(\text{III})]_0$ が 5 mM 及び 15 mM の場合につき一例ずつ示したものである。溶存量 x は試料の初期単位表面積当

たりで示してあり、試料採取による容量変化を考慮して補正してある。なお、 $[\text{Fe}(\text{III})]_0 = 0 \text{ mM}$ とした対照実験 (No. 1) では、溶解時間 72 時間で $x_{\text{Fe}} = x_{\text{Fe}(\text{III})} = 0.06$, $x_{\text{S}} = 0.03 \text{ mmol m}^{-2}$ であり、まぎれ込み O_2 による酸化の影響は、以下の議論には支障を与えない程度である。 x と溶解時間 t との間に式 (2) のような関係を仮定し、実験結果を非線形最小二乗法を用いカーブフィッティングすることによって、係数 a , b 及び m を定めた。

$$x_i = a \cdot t^m + b \quad (2)$$

Fig. 2 から上式は実験結果をよく表していることが分かり、フィッティングパラメーターを用いて式 (2) から得られる x_i の相対標準偏差は、いずれも $\pm 6\%$ 以内であった。バッチごとのサンプリング時間を同一にはできなかったため、以下の議論ではこの実験式から計算で与えられる x の値を用いる。

もし、溶解反応が式 (1) に示す化学量論式に従って進行しているとするならば、溶液中の存在量の比 $x_{\text{S}}/x_{\text{Fe}}$ は、 $x_{\text{Fe}(\text{III})}(0)$ と $x_{\text{Fe}(\text{II})}(t)$ とを用いて式 (3) のように表すことができ、これを理論比 $n_{\text{theo}}(t)$ とする。

$$\begin{aligned} n_{\text{theo}}(t) &= x_{\text{S}}(t) / (x_{\text{Fe}(\text{III})}(t) + x_{\text{Fe}(\text{II})}(t)) \\ &= 2x_{\text{Fe}(\text{II})}(t) / (15x_{\text{Fe}(\text{III})}(0) + x_{\text{Fe}(\text{II})}(t)) \end{aligned} \quad (3)$$

ここで、 $x_{\text{Fe}(\text{III})}(0)$ は Fe(III) イオンの添加量、 $x_{\text{Fe}(\text{II})}(t)$ は溶解時間 t における溶液中の Fe(II) イオンの量である。一方、 $x_{\text{S}}(t)/x_{\text{Fe}}(t)$ を実験比 $n_{\text{obs}}(t)$ とすれば、 $n_{\text{obs}}(t)$ を $n_{\text{theo}}(t)$ と比較することにより、溶出の不定比性を検討することができる。Fig. 3(A) 及び (B) は、それぞれ Fig. 2(A) 及び (B) に示した実験結果における、 $n_{\text{theo}}(t)$ と $n_{\text{obs}}(t)$ とを併せて示したものである。いずれも $n_{\text{obs}}(t)$ は $n_{\text{theo}}(t)$ よりも小さく、 t が大きくなるにつれて両者の差が大きくなり、S 化学種の溶解が遅延していることが示唆される。 $[\text{Fe}(\text{III})]_0 = 5 \text{ mM}$ の場合 {Fig. 3(A)}、 $t \leq 15 \text{ h}$ の範囲で $n_{\text{obs}}(t)$ と $n_{\text{theo}}(t)$ との差は 0.01 程度であるのに対し、 $[\text{Fe}(\text{III})]_0 = 15 \text{ mM}$ の場合 {Fig. 3(B)} では、 $t = 10 \text{ h}$ において既に両者の差は 0.04 程度生じている。 n の値の経時変化がこのような酸化剤濃度依存性を示すことは Table 1 に示すすべての実験で共通して認められた。Fig. 4 に示すように Cl イオン濃度の異なるデータがいずれも重なり合っており、 n_{obs} 及び n_{theo} の経時変化はいずれも、共存する Cl イオン濃度にはほとんど影響を受けていないことが分かる。

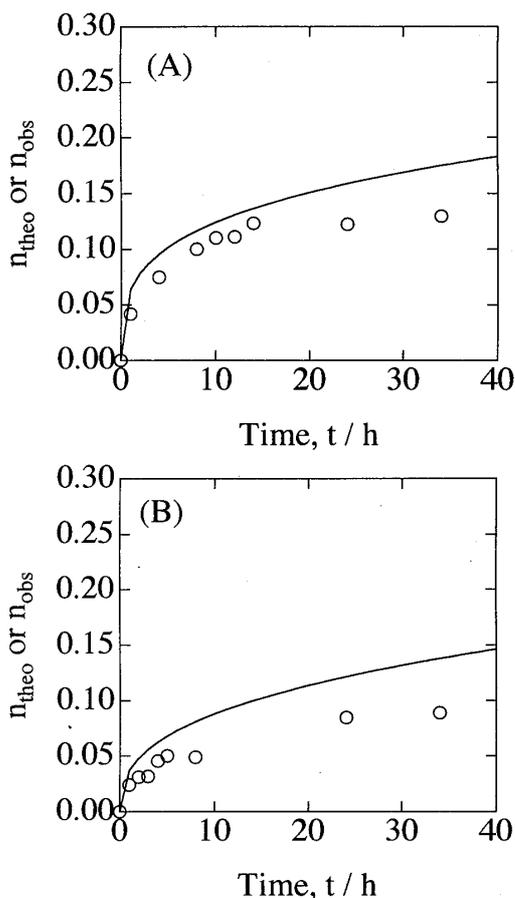


Fig. 3 Theoretical (solid lines) and observed ratio (symbols, \circ), $n = x_S/x_{\text{Fe}}$ (A) No. 7; (B) No. 14. See Table 1 for experimental numbers.

$[\text{Fe(III)}]_0 = 15 \text{ mM}$ の場合、溶解とともに Fe(III) イオンが消費され、ある時点で 5 mM となる。反応が式(1)に示す化学量論式に従って進行しているならば、それ以後の n_{obs} に見られる溶解挙動は、 $[\text{Fe(III)}]_0 = 5 \text{ mM}$ の場合のそれと同じになるはずである。Fig. 2(B) (No. 14)において、 $t = 35 \text{ h}$ で残存 Fe(III) イオン濃度 $[\text{全 Fe}] - [\text{Fe(II)}]$ は 5 mM となるが、この結果では $t \geq 35 \text{ h}$ における全 Fe 及び全 S の変化量が小さすぎ、前述の比を求めて溶解挙動を比較検討するのは困難であった。そこで反応の進行に伴って生成する Fe(II) イオンの変化量を、Fig. 2(B) (No. 14) から $\Delta x_{\text{Fe(II)}}(t) [=x_{\text{Fe(II)}}(t) - x_{\text{Fe(II)}}(35)]$ 、Fig. 2(A) (No. 7) から $\Delta x_{\text{Fe(II)}}(t) [=x_{\text{Fe(II)}}(t)]$ として求め、Fig. 5 に比較した。No. 14 の $t = 35 \text{ h}$ における比表面積は、測定精度の範囲内で実験前と同じであった。Fig. 5 は、 Fe(III) イオンの初濃度が高い No. 14 のほうが $\Delta x_{\text{Fe(II)}}$ が著しく小さいことを示している。従来の速度論的研究には、

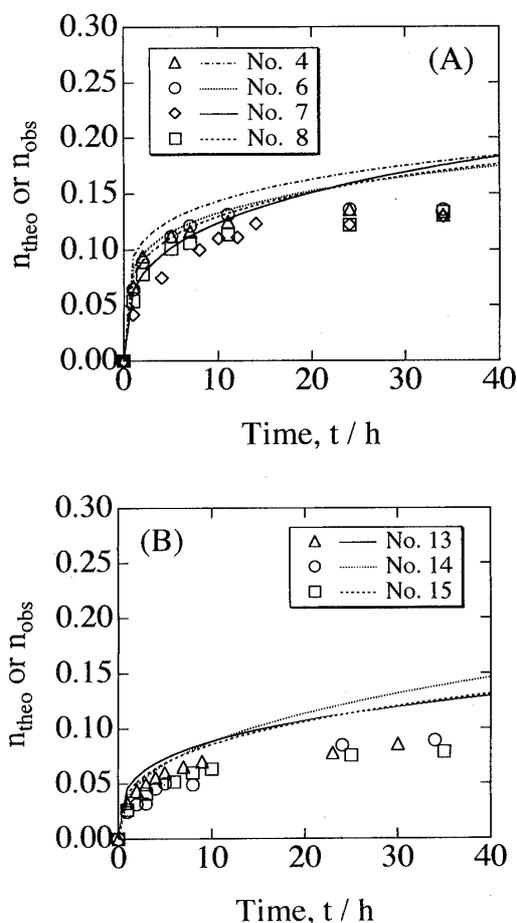


Fig. 4 Time variation of $n = x_S/x_{\text{Fe}}$ as a function of $[\text{Cl}^-]$

The initial concentrations of Fe(III) ions are (A) 5 and (B) 15 mM . See Table 1 for experimental numbers.

Fe(III) イオンによる FeS_2 の酸化溶解速度は Fe(II) イオン濃度にも依存するという報告³⁾⁵⁾と、ほとんど依存しないとしているもの⁶⁾⁷⁾⁹⁾とがある。そこで、本実験条件において Fe(II) イオンの共存効果を検討したところ、Fig. 6 に示すように、最初に添加する Fe(II) イオンの濃度の増大に伴って $\Delta x_{\text{Fe(II)}}(t) [=x_{\text{Fe(II)}}(t) - x_{\text{Fe(II)}}(0)]$ は小さくなった。Fig. 5 の No. 12 は、Fig. 2(B) (No. 14) における $t = 35 \text{ h}$ のときに共存する Fe(II) イオン濃度と同程度になるように初期条件を定めて行ったものである。Fig. 5 から分かるように、No. 12 と比べて No. 14 における $\Delta x_{\text{Fe(II)}}$ はなお小さく、両者は異なった溶解挙動を示している。このことから、 FeS_2 の表面は酸化溶解の進行に伴い、前処理直後の化学量論組成とは異なるものへと経時的に変化していることが推察される。

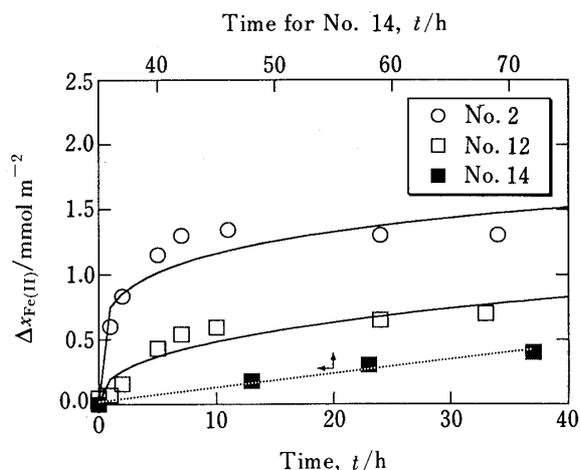


Fig. 5 Time variation of $\Delta x_{\text{Fe(II)}}$
See Table I for experimental numbers.

Moses ら⁸⁾により提唱されている酸化機構によれば, Fe(III) イオンが FeS_2 の S-site を攻撃することにより酸化が始まる. これは分子軌道論的考察によっても支持されている¹⁴⁾. 更に Moses ら¹⁵⁾は, O_2 による酸化機構について, FeS_2 の S-site へ吸着した共存 Fe(II) イオンが FeS_2 と O_2 との電子の授受を媒介すると考えた. このとき彼らは, Fe(II) イオンが Fe(III) イオンよりも優先的に FeS_2 の S-site へ吸着することを推論したが¹⁵⁾, 先に示した Fig. 6 の結果はこれを支持するものといえる. すなわち, Fe(II) イオンが Fe(III) イオンよりも優先的に吸着するため, 酸化反応に関与する FeS_2 の S-site を減らし, FeS_2 と Fe(III) イオンとの反応を抑制していると考えられる.

3・3 溶解後の鉱物の表面分析による不定比性の評価

Fig. 7 及び Table 2 に示すように, 溶解時間 72 h 後の各試料についての S 2p 光電子スペクトルにはあらかじめ添加した Fe(III) イオン濃度が高くなるほど, 高結合エネルギー側に高い酸化状態の化学種の存在が認められた¹⁰⁾. Fe(III) イオンが存在しない場合には, FeS_2 以外の S 化学種はほとんど認められなかった [Fig. 7A (a)]. $[\text{Fe(III)}]_0 = 5 \text{ mM}$ の場合には, FeS_2 の主ピーク以外に元素硫黄に相当するピークが存在し, これらは S 2p スペクトル全体の強度に対して $14.3 \pm 2.9\%$ を占めた [Fig. 7A(b), Table 2]. $[\text{Fe(III)}]_0 = 15 \text{ mM}$ の場合には, FeS_2 の主ピーク以外に元素硫黄及び sulfite に相当するピークが存在し, これらは S 2p スペクトル全体の強度に対してそれぞれ $25.3 \pm 1.7\%$ 及び $7.0 \pm 1.4\%$ を占めた [Fig. 7A(c), Table 2]. 又, S 化学種の成分比

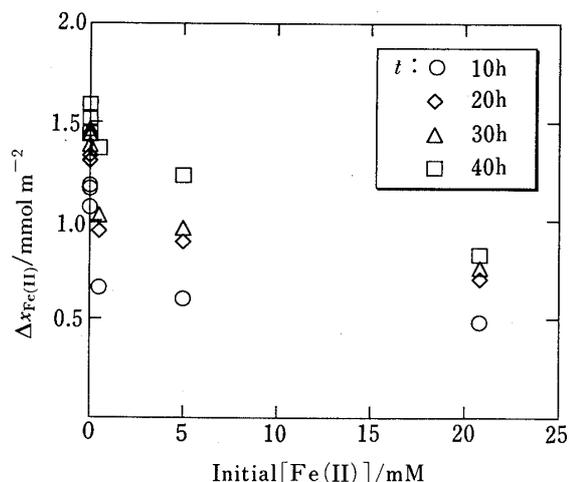


Fig. 6 Effect of the initial Fe(II) ion concentration on $\Delta x_{\text{Fe(II)}}$

The initial Fe(III) ion concentration was 5 mM and $[\text{Cl}^-] = 25 \text{ mM}$

は溶液中に共存していた Cl イオン濃度に対して特に依存性を示さなかった. $[\text{Fe(III)}]_0 = 15 \text{ mM}$ の場合の Fe 2p スペクトルには, FeS_2 の主ピーク以外に Fe(II) に相当すると考えられる弱いピークが認められ [Fig. 7B (c)], これは sulfite の対イオンとして塩を形成している Fe(II) と考えられる. このような塩に帰属される部分の強度を除外した場合, 黄鉄鉱の表面組成 $r = [\text{Fe}]_s / [\text{S}]_s$ は Table 2 のように計算される. いずれの場合も 0.50 以下であり, S が表面に過剰に残留していることが分かる. 又, 溶液に存在した Fe(III) イオンの初濃度が大きいほど r は小さく, しかも S 化学種全体に占める元素硫黄相当の化学種の割合は増大していることが分かる. 酸化剤濃度が高いほど, Fe に優先的な溶解の不定比性を増していること, その原因は S 化学種の溶解の停滞であることが表面分析から裏付けられる. これらは, 前節の結果と整合して不定比的溶解を示しており, 従来報告されている FeS_2 の溶解速度式を単純に比較することには問題があることを示唆する. すなわち, 何を変数として求めたかによって速度式が異なることを意味する.

このような硫化物の不定比的溶解を, 表面あるいは界面の分析から裏付ける研究例はほかにもある. Buckley ら¹⁶⁾¹⁷⁾は, 種々の硫化物について酸溶液 (pH 4.6) に浸した後の X 線光電子スペクトルを測定し, S 2p スペクトルには元の硫化物型のピークのほかに, 元素硫黄の結合エネルギー値に近いものが生ずることを報告している. 彼らは, この生成物をシクロヘキサンに浸し, その

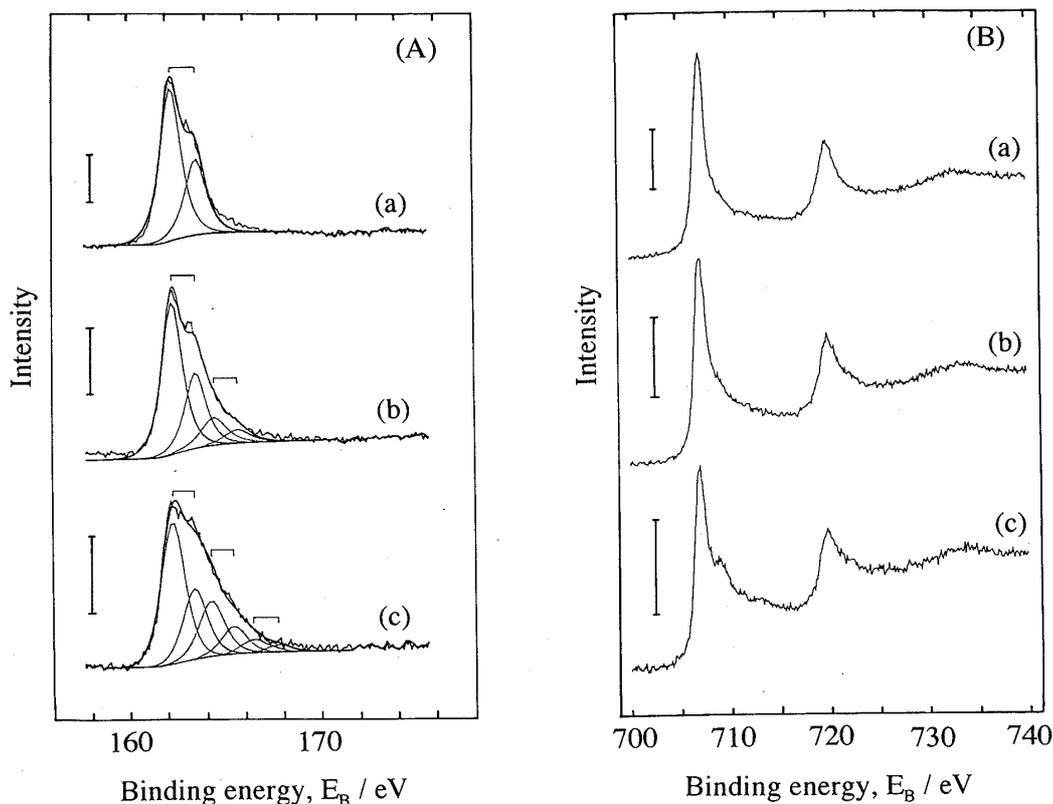


Fig. 7 The XP-spectra of S 2p (A) and Fe 2p (B) for the pyrite after 72 h dissolution (a), No. 1; (b), No. 8; and (c), No. 15. Vertical bars indicate 500 cps in (A) and 1000 cps in (B). See Table 1 for experimental numbers.

Table 2 Mole ratio of sulfur to iron on the surface of pyrite after 72 h dissolution, calculated on the XP-spectra data

No. ^{a)}	Components in S 2p spectra						Mole ratio $r^d)$
	(1)		(2)		(3)		
	$E_B^b)/\text{eV}$	$I^c), \%$	$E_B^b)/\text{eV}$	$I, \%$	$E_B^b)/\text{eV}$	$I, \%$	
1	162.2	100	—	—	—	—	0.44
2	162.2	89	164.7	11	—	—	0.40
5	162.2	88	164.3	12	—	—	0.44
7	162.2	84	164.4	16	—	—	0.40
8	162.2	82	164.4	18	—	—	0.40
13	162.2	65	164.2	26	166.2	9	0.34
14	162.2	71	164.2	23	166.0	6	0.31
15	162.2	67	164.2	27	166.4	6	0.33
Ave.	162.20		164.34		166.20		

a) See Table 1 for experimental details. b) binding energy of S 2p_{3/2} electrons. c) relative intensity. d) $r = [\text{Fe}]_s / [\text{S}]_s$ excluding the oxidized components, calculated by the method in ref. 9).

前後の質量スペクトル及び光電子スペクトルから、生成物は元素硫黄ではなく、金属欠損型の硫化物の層であると結論づけている。本研究の pH 条件は彼らの条件と

は異なっており、不定比的溶解の結果残留する硫化物表面は元素硫黄になっている可能性がある。詳細については現在検討中であり、必ずしも Buckley らの指摘をこ

のまま受け入れることはできない。Umezawa ら¹⁸⁾は、pH 10~12 において CuS をイオン選択性電極として用いるとき、溶液へのキレート化剤の添加によって Cu の溶解が促進され不定比性を増すため、電極近傍の電位こう配が高められることを報告している。不定比的溶解は、硫化物のような共有結合性の強い物質¹⁹⁾だけに特有のものではなく、イオン結晶性の物質においても見いだされており²⁰⁾、機構の解明が続けられている。

Fe(III) イオンによる FeS₂ の酸化溶解について、溶存化学種及び鉱物表面双方の分析に基づき検討し、次のことを明らかにした。Fe(III) イオンによる FeS₂ の酸化溶解反応は、Fe に優先的な不定比的溶解であり、溶解反応が進行するにつれて、FeS₂ の表面は硫黄化学種に富んだ層に変化していく。この溶解反応では、Fe(III) イオン濃度が大きいほど不定比性は増す傾向がある。

文 献

- 1) 例えば, 馬場昭嘉, 江沢忠昭: 鉱山, **33**(6), 36 (1980).
- 2) P. C. Singer, W. Stumm: *Science* [Washington, D.C.], **167**, 1121 (1970).
- 3) R. M. Garrels, M. E. Thompson: *Am. J. Sci.*, **258-A**, 57 (1960).
- 4) E. E. Smith, K. S. Shumate: *Water Pollut. Control Res. Ser.*, Rept. 14010 FPS 02/70, Fed. Water Quality Admin., U. S. Dept. of Interior, p. 115 (1970).
- 5) C. T. Mathews, R. G. Robins: *Aust. Chem. Eng.*, Aug., 21 (1972).
- 6) C. L. Wiersma, J. D. Rimstidt: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **48**, 85 (1984).
- 7) A. N. McKibben, H. L. Barnes: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **50**, 1509 (1986).
- 8) C. O. Moses, D. K. Nordstrom, J. S. Herman, A. L. Mills: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 1561 (1987).
- 9) J. D. Rimstidt, W. D. Newcomb: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 1919 (1993).
- 10) 金野英隆, 笹木圭子, 恒川昌美, 高森隆勝, 古市隆三郎: 分析化学, **40**, 609 (1991).
- 11) 笹木圭子, 恒川昌美, 金野英隆, 平島 剛, 高森隆勝: 資源と素材, **109**, 29 (1993).
- 12) K. Sasaki, H. Konno, M. Inagaki: *J. Mater. Sci.*, **29**, 1666 (1994).
- 13) K. Sasaki: *Geochim. Cosmochim. Acta* (1994), in press.
- 14) G. W. Luther: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **51**, 3193 (1987).
- 15) C. O. Moses, J. S. Herman: *Geochim. Cosmochim. Acta*, **55**, 471 (1991).
- 16) A. N. Buckley, I. C. Hamilton, R. Woods: "Flotation of sulfide minerals", Edited by K. S. E. Forssberg, Vol. 6, p. 41 (1985), (Elsevier, Amsterdam).
- 17) A. N. Buckley, R. Woods: *Appl. Surf. Sci.*, **22/23**, 280 (1985); *ibid.*, **20**, 472 (1985); *ibid.*, **27**, 437 (1987).
- 18) Y. Umezawa, K. Ito, H. Hara, M. Sugawara, E. G. Harsanyi, K. Toth, E. Pungor, M. Soma, A. Tanaka: *Mikrochim. Acta* [Wien], **1990 I**, 231.
- 19) K. Sato: *Prog. Crystallogr. Growth Charact.*, **11**, 109 (1985).
- 20) Y. Tani, Y. Umezawa: *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, in press.

☆

Nonstoichiometry in the oxidative dissolution of pyrite in acid solutions. Keiko SASAKI, Masami TSUNEKAWA and Hidetaka KONNO (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13, Nishi 8, Kita-ku, Sapporo-shi, Hokkaido 060)

The oxidative dissolution of pyrite, FeS₂, by Fe(III) ions in hydrochloric acid solutions at around pH 2 was investigated by spectrophotometry, ICP-AES and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). All the experimental results showed that the preferential dissolution of iron in pyrite took place resulting in the formation of a surface layer enriched with sulfur. The preferential dissolution was enhanced by increasing the initial concentration of Fe(III) ions. Accordingly, a classical stoichiometric dissolution ([Fe]/[S] = 0.5) mechanism can not explain the present results. The dissolution rate was independent of Cl⁻ ion concentration, but dependent on Fe(II) ion concentration. The oxidative dissolution of pyrite was suppressed by increasing the concentration of Fe(II) ions. The present results suggest that the kinetic equations should be formulated, considering both dissolved iron and sulfur species.

(Received June 6, 1994)

Keyword phrases

pyrite; nonstoichiometric dissolution; oxidative dissolution.