

无氧条件下黄铁矿表面的羟基化与自氧化

何昭露^{1,2,3}, 杜润香^{1,2,3}, 鲜海洋^{1,2*}, 林泉举^{1,2},
吴 逍^{1,2,3}, 朱建喜^{1,2}, 何宏平^{1,2}

(1. 中国科学院 广州地球化学研究所 矿物学与成矿学重点实验室/广东省矿物物理与材料开发研究重点实验室, 广东 广州 510640; 2. 中国科学院深地科学卓越创新中心, 广东 广州 510640; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘 要: 过去 20 年里, 无氧条件下黄铁矿-水界面产生活性氧是黄铁矿表面反应性的重要发现之一。这一反应不仅对现代环境有重要影响, 而且在早期地球环境演化中也扮演着重要角色。无氧条件下黄铁矿-水界面产生的活性氧具有极强的氧化性, 理论上具有氧化黄铁矿自身的能力。然而, 无氧条件下黄铁矿-水界面产生的活性氧对其自身是否有氧化作用(即黄铁矿自氧化)及其反应机制还不得而知。本研究采用原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*in-situ* DRIFTS)和准原位 X 射线光电子能谱(*quasi-in-situ* XPS)结合密度泛函理论(DFT)计算, 探究了无氧条件下黄铁矿-水界面的自氧化初始反应过程。结果表明: (1)无氧条件下黄铁矿-水界面会发生自氧化反应, 生成高价态的硫物种和铁氧化物; (2)黄铁矿-水界面的自氧化反应伴随着羟基的生成和消耗; (3)黄铁矿-水界面的羟基源于水分子在黄铁矿表面缺陷位点的解离作用, 可为活性氧的产生提供物源。这些发现不仅揭示了黄铁矿-水界面的羟基化和自氧化过程, 还为深入理解黄铁矿-水界面反应在早期地球环境演化中的重要作用提供了认知基础。

关键词: 黄铁矿-水界面; 自氧化; 羟基化; 表面缺陷; 活性氧

中图分类号: P574; P599 文献标志码: A 文章编号: 0379-1726(2022)03-0283-11

DOI: 10.19700/J.0379-1726.2022.03.004

Hydroxylation and self-oxidation of pyrite surfaces under anaerobic conditions

HE Zhaolu^{1,2,3}, DU Runxiang^{1,2,3}, XIAN Haiyang^{1,2*}, LIN Xiaojun^{1,2},
WU Xiao^{1,2,3}, ZHU Jianxi^{1,2}, HE Hongping^{1,2}

(1. CAS Key Laboratory of Mineralogy and Metallogeny / Guangdong Provincial Key Laboratory of Mineral Physics and Materials, Guangzhou Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 2. CAS Center for Excellence in Deep Earth Science, Guangzhou 510640, Guangdong, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The generation of reactive oxygen species (ROS) at pyrite-water interface under anoxic conditions has been one of the important discoveries in surface reactivity of pyrite during the past 20 years. This reaction not only has an important influence on modern environments but has also played an important role in the evolution of the early Earth. Under anoxic conditions, the ROS produced at pyrite-water interface is a type of strong oxidants and theoretically has the ability to oxidize pyrite. However, the fact that the ROS produced at the pyrite-water interface can oxidize pyrite itself (i.e., self-oxidation of pyrite) has been overlooked. To reveal this reaction process, we used *in-situ* diffuse infrared Fourier transform spectroscopy (DRIFTS), quasi *in-situ* X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and density functional theory (DFT) calculations to study the initial reaction processes of the self-oxidation of pyrite under anaerobic conditions. The results indicated that: (1) self-oxidation of pyrite occurs at

收稿日期: 2021-10-20; 改回日期: 2021-12-13

项目资助: 中国科学院青年创新促进会资助项目(2021353)和国家自然科学基金青年科学基金项目(42102028)联合资助。

第一作者简介: 何昭露(1997-), 女, 硕士研究生, 研究方向为矿物表界面物理化学。E-mail: hezhaolu@gig.ac.cn

通信作者: 鲜海洋(1991-), 男, 副研究员, 主要从事矿物表/界面反应研究。E-mail: xianhaiyang@gig.ac.cn

pyrite-water interface under anaerobic conditions, resulting in the formation of high-valent sulfur species and iron oxides; (2) the self-oxidation reaction at pyrite-water interface is accompanied by the formation and consumption of interfacial hydroxyl groups; and (3) the hydroxyl groups at the pyrite-water interface are derived from the dissociation of water molecules at the defective sites on pyrite and could be a source for ROS. These findings revealed the hydroxylation and self-oxidation processes of pyrite surfaces, providing a fundamental understanding of the importance of the reactions at the pyrite-water interface in the evolution of early Earth.

Key words: pyrite-water interface; self-oxidation; hydroxylation; surface defects; reactive oxygen species

0 引言

矿物-水界面反应在地球演化中扮演着重要的角色(Hazen et al., 2008; Wacey et al., 2011; Mukherjee and Large, 2020)。目前,已有大量关于矿物-水界面产羟基自由基、双氧水等活性氧(reactive oxygen species, ROS)的研究报道(Borda et al., 2001; Cohn et al., 2004, 2010; Zhang et al., 2016)。这些研究大多针对有氧条件下的反应,极少关注无氧条件下的过程。已知在无氧条件下能够产生活性氧的矿物种类极少,如黄铁矿(Borda et al., 2001; Wang et al., 2012)、锐钛矿和金红石(Xu et al., 2013)。自20年前首次报道黄铁矿-水界面产生活性氧以来(Borda et al., 2001),黄铁矿-水界面产活性氧这一现象便受到广泛关注(Cohn et al., 2010; Nooshabadi et al., 2013; Nooshabadi and Rao, 2014; Buckley and Woods, 2015; Zhang et al., 2016)。黄铁矿作为早期地球表层系统重要的矿物组分,它与水的作用几乎贯穿整个地质发展过程(Ostrander et al., 2021)。因此黄铁矿-水界面产活性氧这一过程不仅在现今的地球化学及环境化学过程中扮演着重要角色(Zhang et al., 2016, 2018),还在早期地球表层系统中广泛存在(Borda et al., 2001; Marakushev and Belonogova, 2019; Xian et al., 2019)。

黄铁矿一旦暴露在相对氧化的环境中,就会发生氧化反应并形成酸性矿山废水(acid mine drainage, AMD)(Evangelou and Zhang, 1995; Murphy and Strongin, 2009; Lindsay et al., 2015),严重威胁生态环境。已有大量研究关注黄铁矿氧化(Chandra and Gerson, 2010),其中包括动力学实验(Jerz and Rimstidt, 2004; Osborne et al., 2010; Sun et al., 2015)和一些原位测试(Nesbitt and Muir, 1994; Guevremont et al., 1998; Zhao et al., 2010; Chandra and Gerson, 2011)。有氧条件下,氧气被认为是黄铁矿氧化最主要的氧化剂,但是在无氧条件下黄铁矿-水界面产生的活性氧具有比氧气更高的氧化还原电位,如羟基自由基的标准氧化电位

为 2.80 V(Zhang et al., 2016)、双氧水为 1.78 V,而氧气仅为 1.23 V(An et al., 2011)。拥有比氧气更高氧化电位的活性氧理论上具有氧化黄铁矿的能力。尽管无氧条件下黄铁矿-水界面产羟基自由基的现象早有文章发表(Borda et al., 2001),但是目前对于黄铁矿氧化的研究还主要关注于氧气(Schoonen et al., 2010)、阳离子(Holmes and Crundwell, 2000)、微生物(Gleisner et al., 2006)等因素的影响,鲜有关注黄铁矿-水界面反应产生的活性氧对黄铁矿自身的氧化作用。Schoonen 课题组根据 X 射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)测试结果认为无氧条件下黄铁矿-水界面产生的活性氧是由于黄铁矿表面缺陷处的三价铁直接氧化水产生(Borda et al., 2003a),但是 Buckley and Woods (2015)提出该反应在热力学上难以发生,所以无氧条件下黄铁矿-水界面产活性氧的核心机制还未厘清。前期的研究认识到了水可在黄铁矿表面缺陷处解离吸附形成表面羟基,黄铁矿的表面羟基可能是无氧条件下黄铁矿-水界面产生 ROS 的前驱体(Xian et al., 2019),所以黄铁矿表面的羟基化机制可能也是解译无氧条件下黄铁矿-水界面自氧化过程的重要基础。

为探明无氧条件下黄铁矿-水界面的羟基化与自氧化过程,本研究进行了原位漫反射红外傅里叶变换光谱(*in-situ* diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, *in-situ* DRIFTS)和准原位 X 射线光电子能谱(*quasi-in-situ* XPS)实验。通过高能球磨和 Ar⁺轰击引入缺陷,对比黄铁矿在无氧条件下与 H₂O 反应前后其表面物种的变化,以探明无氧条件下黄铁矿-水界面反应是否会促使黄铁矿表面发生氧化。采用密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算,通过在理想黄铁矿表面引入缺陷,进一步探究黄铁矿-水界面羟基化的制约机制。在实验和计算结果的基础上,还讨论了无氧条件下黄铁矿-水界面反应可能引起的黄铁矿自氧化反应过程。相较于单独用黄铁矿粉晶作为研究对象的方法,本

次实验增加了黄铁矿热力学稳定晶面作为研究对象, 从晶面的原子结构与电子结构角度出发, 对矿物表面反应性进行了微观探究。

1 实验与理论计算方法

1.1 实验部分

1.1.1 样品准备与实验试剂

原位漫反射红外光谱实验用的样品为产自西班牙 Navajun 的立方体黄铁矿(100)单晶颗粒。首先, 采用 10%盐酸超声清洗 30 min, 用超纯水(18.25 MΩ·cm)清洗 3 遍后真空干燥。然后, 在高纯 N₂ 气氛(N₂ > 99.999%)中球磨 5 h 后过 300 目筛, 并保存在厌氧手套箱(N₂ > 99.999%, H₂O < 10⁻⁷, O₂ < 10⁻⁷)中备用。

准原位 XPS 实验用的立方体黄铁矿与上述实验相同。首先将黄铁矿的(100)生长晶面从 1 块立方体晶体中切割成 5 mm × 5 mm × 2 mm 的小块, 然后将切割好的含(100)生长晶面的黄铁矿样品在无水乙醇中超声清洗 30 min。在进行 XPS 实验以前, 采用化学清洗方法清除表面残留的氧化产物。化学清洗是在含有 48%氢氟酸、70%硝酸和 99.99%醋酸(体积比为 1 : 2 : 1)的混酸中浸泡清洗 30 s, 然后用无水乙醇冲洗, 最后用高纯 N₂ 吹干, 保存于充满 N₂ 的手套箱中备用。

本实验所使用的化学试剂均为分析纯级, 产自广州化学试剂厂; 高纯 N₂ 纯度 >99.999%, 产自广州市谱源气体有限公司。

1.1.2 原位漫反射红外光谱实验

实验在 Bruker Vertex-70 型傅里叶变换红外光谱仪上进行, 选用 ZnSe 窗片原位反应池(Harrick, HVC-DRP-5)和 MCT 探测器(InfraRed, D316/6)。扫描范围 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹, 扫描 200 次。

样品准备阶段制备的黄铁矿粉末再次在 N₂ 气氛下球磨 3 h, 以构造表面缺陷。在高纯 N₂ 气氛的手套箱内, 将球磨后的黄铁矿粉末装入原位反应池, 安装窗片并密封装置的气孔。从手套箱中取出原位反应池, 在 25 °C 的条件下先进行纯 N₂ 吹扫原位漫反射红外光谱数据采集, 直到谱线稳定, 以最后一次扫描的谱线作为本研究原始样品的红外漫反射光谱。然后切换至含微量水的 N₂, 水来源于密封容器中无氧水配置的 LiCl 溶液, 可提供最多 11.3%的相对湿度, 扫描条件不变, 连续扫描 2.5 h, 每次测量间隔时间为 3 min。为较清晰地展示黄铁矿表面

物种的变化, 本文选取反应间隔 30 min 的谱线展示在结果中。

1.1.3 准原位 XPS 实验

采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X 射线光电子能谱仪(光源为 Al Kα 线, 1486.8 eV)配备的 Ar⁺枪对天然黄铁矿(100)晶面进行 60 s 轰击处理来构造表面缺陷(Caban-Acevedo et al., 2014; Xian et al., 2019), Ar⁺离子束的电压为 1000 V, 中等电流。并以原始表面为对照, 使用真空转移仓(隔离空气)转移到手套箱中进行与水分子反应的实验。

黄铁矿表面与水反应的实验在密闭的自制反应池中进行。反应池置于充满 N₂ 的手套箱中(N₂ > 99.999%, H₂O < 10⁻⁷, O₂ < 10⁻⁷)。使用饱和 KNO₃ 溶液来控制湿度条件, 在整个实验中提供 90%的相对湿度。反应过程样品置于真空转移仓的样品板上, 反应 4 h 后真空转移至 XPS 仪器中进行表面物种的分析。

1.2 理论计算方法

DFT 计算采用维也纳从头计算模拟软件包(VASP.5.4.4; Perdew et al., 1996)。该软件包采用投影缀加平面波(projector augmented wave, PAW; Kresse and Joubert, 1999)。计算均采用标准的 PAW 赝势, 即 Fe: *d7s1*; S: *s2p4*; O: *s2p4*; H: ultrasoft test。电子间的交换-关联泛函采用 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函(Perdew et al., 1996)。电子与离子间的交互作用采用 350 eV 截断能的平面波基组(Hu et al., 2012)。总能的电子步收敛标准为 10⁻⁶ eV/cell。离子步计算采用力为收敛判据, 收敛标准设定为-0.02 eV。采用 PBE+*U* 方法来处理 Fe 3*d* 电子的强关联作用。

水分子在黄铁矿表面的吸附能计算公式:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{surf+mole}} - E_{\text{surf}} - E_{\text{mole}} \quad (1)$$

式中: E_{ads} 为吸附能; $E_{\text{surf+mole}}$ 为黄铁矿表面吸附分子后的总能; E_{surf} 为黄铁矿表面吸附前的总能; E_{mole} 为与吸附模型相同的盒子中计算获得的孤立分子的总能。

计算水与黄铁矿表面作用的结构模型是基于含不同缺陷的黄铁矿(100)表面模型构建的。在这些表面模型中, 当表面 S 空位缺陷数量小于 4 时, 表面 Fe 存在 4 配位和 5 配位两种表面位; 当表面 S 空位缺陷数量大于等于 4 时, 表面 Fe 仅存在 4 配位 1 种表面位。因此, 在构建水与黄铁矿表面作用的模型中考察了不同表面模型的不同表面 Fe 位。

2 结果与讨论

2.1 黄铁矿-水界面羟基化与自氧化的实验现象

随着含微量水分的氮气缓慢通入反应池, DRIFTS 谱在 $950\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ (图 1a)和 $3100\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ (图 1b)处逐渐出现吸收峰信号, 信号强度与通气时间呈正相关关系。 $950\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 谱带归属于多种硫的含氧酸根, 包括硫酸根(SO_4^{2-})、亚硫酸根(SO_3^{2-})、硫代硫酸根($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)、硫酸氢根(HSO_4^-)(图 2a; Borda et al., 2003b, 2004), 表明黄铁矿表面发生了显著的氧化反应。根据谱峰拟合, SO_4^{2-} 可细分为 3 种类型。第 1 种为具双峰特征的外层 SO_4^{2-} (I- SO_4^{2-}); 第 2 种为具四峰特征的内层双齿 SO_4^{2-} (II- SO_4^{2-}); 第 3 种为具双峰特征的单齿 SO_4^{2-} (III- SO_4^{2-})。相较于 SO_4^{2-} 的吸收峰, 其他物种的信号很弱, 相对含量较低(图 3)。在反应前 1.5 h, 黄铁矿表面氧化产生的 SO_4^{2-} 相对含量随着反应时间延长而减少, 而其他氧化产物的相对含量随着反应时间延长而增多; 反应后期表面硫物种的相对含量略有波动(图 3), 表明在反应初期能够快速

产生中间产物, 随着中间产物相对含量增多, 转化为最终产物(SO_4^{2-})的速率也增大。这可能是因为黄铁矿氧化产物转化速率受其在黄铁矿表面的相对含量控制, 转化速率和相对含量呈正相关。

$3100\sim 3550\text{ cm}^{-1}$ 谱带中的峰可归属于吸附水和黄铁矿表面羟基(Fe-OH)(图 2b)(Wijenayaka et al., 2012; Wu et al., 2015)。本文获得的 Fe-OH 吸收波数($\sim 3385\text{ cm}^{-1}$)与黄铁矿表面双配位羟基吸收波数(3486 cm^{-1})相近(Wijenayaka et al., 2012), 结合前期 DFT 计算的结果(Xian et al., 2019), 该 Fe-OH 可归属于黄铁矿表面双齿配位的羟基, 受氢键的影响, 峰位略向低波数偏移。由 DRIFTS 谱峰拟合计算的物种相对含量可知(图 4), 黄铁矿表面羟基的相对含量随着反应时间的增长而增加, 且增速渐缓。这一变化趋势表明, 黄铁矿与水分子作用过程中, 水分子先吸附于黄铁矿表面, 随后解离形成表面羟基。

为了验证黄铁矿-水界面羟基化与自氧化过程, 进一步开展了 quasi-*in-situ* XPS 实验。从黄铁矿样品的 Fe $2p_{3/2}$ XPS 谱(图 5a、d)中可观察到位于 707.20 eV 处的尖峰和高结合能处的拖尾峰。本课题组前期

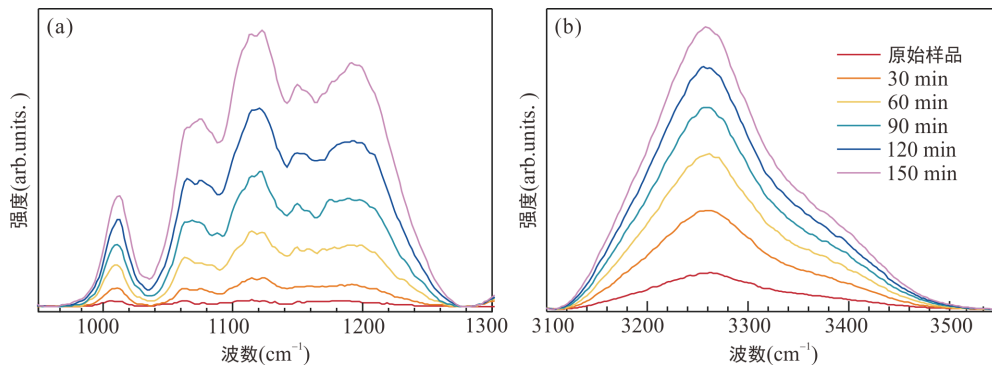


图 1 黄铁矿与水反应不同时间后的 DRIFTS 谱

Fig.1 DRIFTS spectra of pyrite that reacted with water for various reaction times

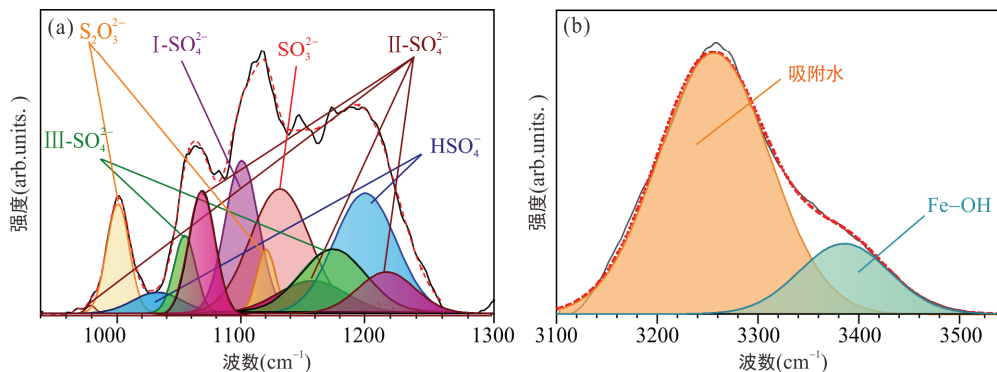


图 2 黄铁矿与水反应 1.5 h 后表面硫物种(a)和氧物种(b)的 DRIFTS 拟合图谱

Fig.2 DRIFTS spectra fitting of sulfur species (a) and oxygen species (b) on the pyrite surface that reacted with water for 1.5 h

研究发现, 位于 707.20 eV 处的尖峰归属于体相的低自旋 Fe(Fe-bulk), 而高结合能处的拖尾峰归属于两种表面态 Fe 和与表面吸附水反应产生的铁氧化物 Fe(III)-O(Zhu et al., 2018)。一种表面态 Fe 是最小峰值位于 707.80 eV 的四重态(Fe-surf. I), 另一种则是最小峰值位于 709.10 eV 的三重态(Fe-surf. II)。

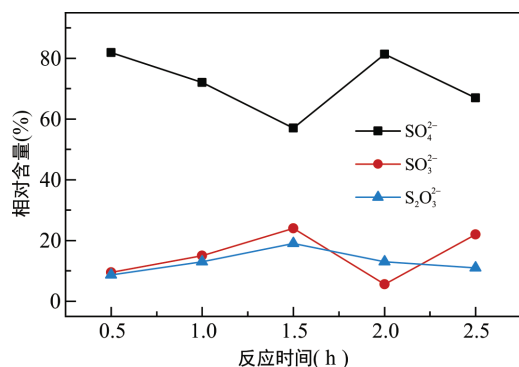


图 3 表面硫物种相对含量随黄铁矿与水反应时间的变化趋势

Fig.3 The relative content of sulfur species on pyrite surface versus the reaction time between pyrite and water

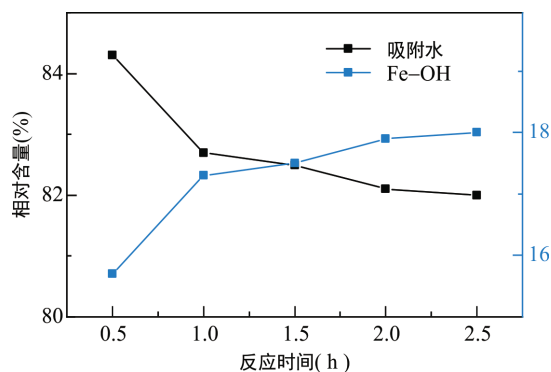


图 4 表面羟基和吸附水的相对含量随黄铁矿与水反应时间的变化趋势

Fig.4 The relative content of surface hydroxyl and adsorbed water versus the reaction time between pyrite and water

最小峰值为 711.10 eV 处的四重态归属于 Fe(III)-O 物种。

S 2p XPS 光谱(图 5b、e)可以看出, 最小值分别位于 162.70 eV 和 162.00 eV 处的两个双峰归属于体相对硫(S_2^{2-} -bulk)和表面对硫(S_2^{2-} -surf.)。164.90 eV 处的拖尾峰特征是由黄铁矿的芯-空穴(core-hole)效应产生的(Herbert et al., 2014)。值得注意的是, S^0 物种的信号(Zhang et al., 2016)可能与芯-空穴效应产生的信号重叠, 由于该处峰面积占比没有明显变化, 因此本研究未作区分。在 Ar^+ 轰击后, S 2p 谱在结合能为 161.30 eV 处出现 1 个新峰, 与前人的报道一致 (Andersson et al., 2004), 该信号属于表面单硫(S^{2-}), 由表面 S-S 键断裂产生(Uhlig et al., 2001; Stirling et al., 2007; Xian et al., 2019)。

在 Ar^+ 轰击后的黄铁矿表面 Fe $2p_{3/2}$ XPS 谱(图 5a、d)中 Fe-surf. 和 Fe(III)-O 的信号增强, 而 Fe-bulk 的信号减弱, 表明黄铁矿原始表面经 Ar^+ 轰击后暴露更多的表面铁, 并发生了氧化反应。此外, Ar^+ 轰击后黄铁矿表面的 O 1s XPS 谱信号强度减弱(图 5c、f), 表明 Ar^+ 轰击去除了大部分原始吸附水。与此同时, O 1s XPS 谱中不同氧物种的相对含量发生了显著变化(表 1), 出现了可识别的氧化物(O-oxide)信号。这可能是由于 Ar^+ 轰击时促进了表面缺陷位点与吸附水的反应, 黄铁矿发生氧化反应所致。因此, Fe $2p_{3/2}$ 和 O 1s XPS 谱在 Ar^+ 轰击前后的变化均表明黄铁矿表面与水分子作用发生了氧化反应。

黄铁矿与水反应后, O 1s XPS 谱中表面水相对含量的增加证实了黄铁矿表面吸附了大量水分子, 而黄铁矿表面羟基相对含量的增加说明了水在含缺陷黄铁矿表面发生了解离产生表面羟基。当黄铁矿样品与水反应 4 h 后, 原始样品和 Ar^+ 轰击 60 s 后

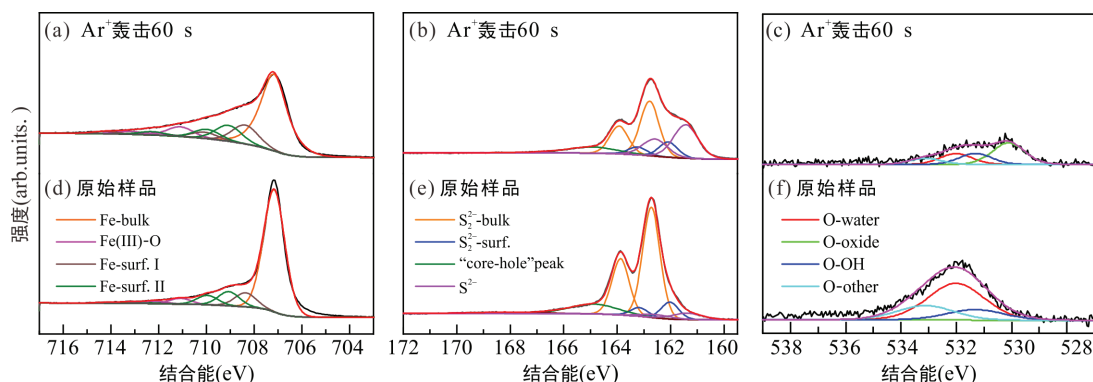


图 5 黄铁矿(100)面在 60 s Ar^+ 轰击前后的 Fe $2p_{3/2}$ 、S 2p、O 1s XPS 谱

Fig.5 Fe $2p_{3/2}$ 、S 2p、O 1s XPS spectra of pyrite (100) surface before and after 60 s Ar^+ bombardment

黄铁矿表面 Fe 2p_{3/2}、S 2p XPS 谱的变化均不明显(图 6a、b、d、e)。Ar⁺轰击 60 s 后的黄铁矿表面 S²⁻物种的相对含量减少约 4.5%(表 1), 表面 Fe(III)-O 物种增加仅 1%, 虽然在黄铁矿表面 S 2p、Fe 2p_{3/2} XPS 谱中并未观察到表面硫、铁氧化物峰的明显增强, 但 O 1s XPS 谱中氧化物的信号明显增强(图 6c、f),

表明黄铁矿表面进一步发生了氧化反应。由于自然界中完美的矿物晶体表面是不存在的, 原始黄铁矿样品与水反应之后表面也有少量的氧化物物种产生(表 1), 但 Ar⁺离子轰击过的黄铁矿表面与水反应后, 表面氧化物含量明显增加, 说明 Ar⁺离子轰击过的黄铁矿表面与水分子的反应更加强烈。

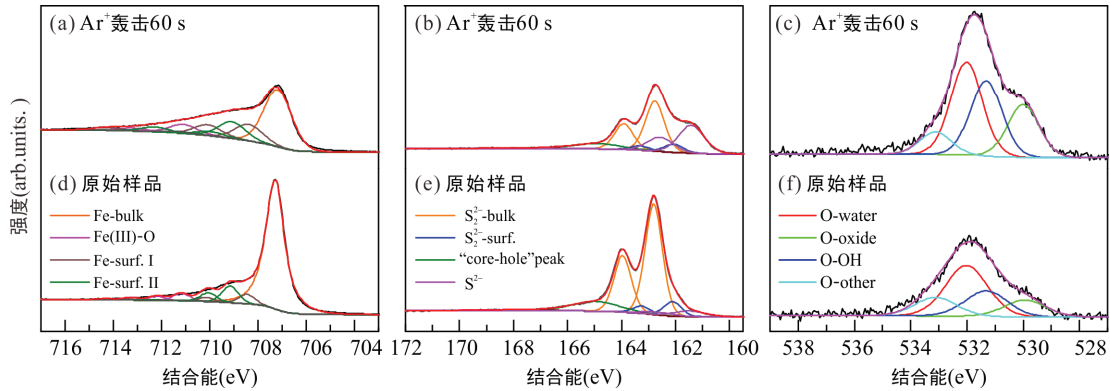


图 6 黄铁矿(100)面与水作用 4 h 后的 Fe 2p_{3/2}、S 2p、O 1s XPS 谱

Fig.6 Fe 2p_{3/2}、S 2p、O 1s XPS spectra of pyrite (100) surface that reacted with water for 4 h

表 1 黄铁矿(100)面与水作用前后的 S 2p、Fe 2p_{3/2}、O 1s XPS 谱的分峰拟合参数

Table 1 S 2p、Fe 2p_{3/2}、O 1s XPS spectra peak fitting parameters of pyrite (100) surface before and after reacted with water

XPS 谱峰	表面物种	ΔE_B (eV)	表面物种相对百分含量(%)			
			原始样品	Ar ⁺ 轰击 60 s	原始样品+水蒸气反应 4 h	Ar ⁺ 轰击 60 s+水蒸气反应 4 h
S 2p	S ²⁻ -bulk	0.00	79.9	47.8	81.6	50.5
	Doublet	1.20	-	-	-	-
	S ²⁻ -surf.	-0.70	12.2	13.3	10.8	15.0
	Doublet	0.50	-	-	-	-
	S ²⁻	-1.30	7.9	38.9	7.6	34.5
	Doublet	-0.10	-	-	-	-
	“core-hole” peak	2.18	-	-	-	-
Fe 2p _{3/2}	Fe-bulk	0.00	70.4	50.0	69.4	45.1
	Fe-surf. I -1	0.60	0.0	0.0	0.0	0.0
	Fe-surf. I -2	1.20	8.5	14.5	8.3	13.0
	Fe-surf. I -3	2.90	0.0	3.0	1.4	8.6
	Fe-surf. I -4	5.10	0.7	2.5	0.0	3.5
	Fe-surf. II -1	1.90	8.5	1.5	8.3	13.1
	Fe-surf. II -2	2.80	5.6	7.0	4.9	3.2
	Fe-surf. II -3	4.20	0.0	0.5	0.0	1.4
	Fe-surf. II -All	/	23.3	29.0	22.9	42.8
	Fe(III)-O-1	3.92	3.5	6.5	3.5	6.7
	Fe(III)-O-2	4.92	1.4	1.0	2.1	0.9
	Fe(III)-O-3	6.02	0.7	2.0	1.4	2.2
	Fe(III)-O-4	7.07	0.7	1.5	0.7	2.3
Fe(III)-O-All	/	6.3	11.0	7.7	12.1	
O 1s	O-water	0.00	59.5	21.7	45.5	38.3
	O-oxide	-2.00	0.0	43.5	14.9	21.5
	O-OH	-1.00	17.3	22.6	23.1	31.0
	O-other	1.10	23.2	12.2	16.7	9.2

注:“-”在双峰拟合中表示该峰所指代物种的相对含量已被计算,可忽略不计;在芯-空穴效应中也表示该组分忽略不计。“/”表示该变量在该处不适用。

2.2 水在黄铁矿(100)表面的吸附行为

上述实验中观察到了与水分子作用后黄铁矿表面氧化的情况, 采用 DFT 理论计算进一步探明黄铁矿表面与水分子的作用机制, 从原子尺度查明水分子在黄铁矿表面吸附行为的制约机制。表 2 列出了含不同缺陷数量的黄铁矿(100)表面的吸附类型。可以看出, 本研究考虑的黄铁矿(100)缺陷表面对水分子的吸附构型大部分为分子吸附, 仅有 3 个表面(缺陷数量为 1、2、7)对水分子的吸附构型为解离吸附。相比于无表面缺陷的黄铁矿(Stirling et al., 2003), 可见表面缺陷增加了水分子在黄铁矿表面解离的可能, 这不仅印证了上述实验结果, 也进一步验证了电子结构对黄铁矿(100)表面缺陷反应性的预测(Xian et al., 2019)。

通过观察这 3 组表面的稳定吸附构型(图 7), 发现这些解离吸附均与黄铁矿(100)表面的 4 配位 Fe 相关。当黄铁矿(100)表面缺陷数量为 1 和 2 时, 水分子在黄铁矿(100)表面的解离吸附稳定构型均为双

表 2 水在含不同缺陷数量的黄铁矿(100)表面的吸附类型
Table 2 Adsorption behavior of water on pyrite (100) surfaces with various vacancy numbers

表面模型编号	表面缺陷数量	Fe 配位数	表面位比例	初始吸附类型	优化后吸附类型
1-4-d	1	4	25%	解离吸附	解离吸附
1-4-m	1	4	25%	分子吸附	分子吸附
1-5-d	1	5	75%	解离吸附	分子吸附
1-5-m	1	5	75%	分子吸附	分子吸附
2-4-d	2	4	50%	解离吸附	分子吸附
2-4-m	2	4	50%	分子吸附	分子吸附
2-5-d	2	5	50%	解离吸附	解离吸附
2-5-m	2	5	50%	分子吸附	分子吸附
3-4-d	3	4	75%	解离吸附	分子吸附
3-4-m	3	4	75%	分子吸附	分子吸附
3-5-d	3	5	25%	解离吸附	分子吸附
3-5-m	3	5	25%	分子吸附	分子吸附
4-4-d	4	4	100%	解离吸附	分子吸附
4-4-m	4	4	100%	分子吸附	分子吸附
5-4-d	5	4	100%	解离吸附	分子吸附
5-4-m	5	4	100%	分子吸附	分子吸附
6-4-d	6	4	100%	解离吸附	分子吸附
6-4-m	6	4	100%	分子吸附	分子吸附
7-4-d	7	4	100%	解离吸附	解离吸附
7-4-m	7	4	100%	分子吸附	分子吸附

注: 表面模型编号参照“表面缺陷数量-Fe 配位数-初始吸附类型”的命名原则, m 代表初始吸附类型为分子吸附; d 代表初始吸附类型为解离吸附。

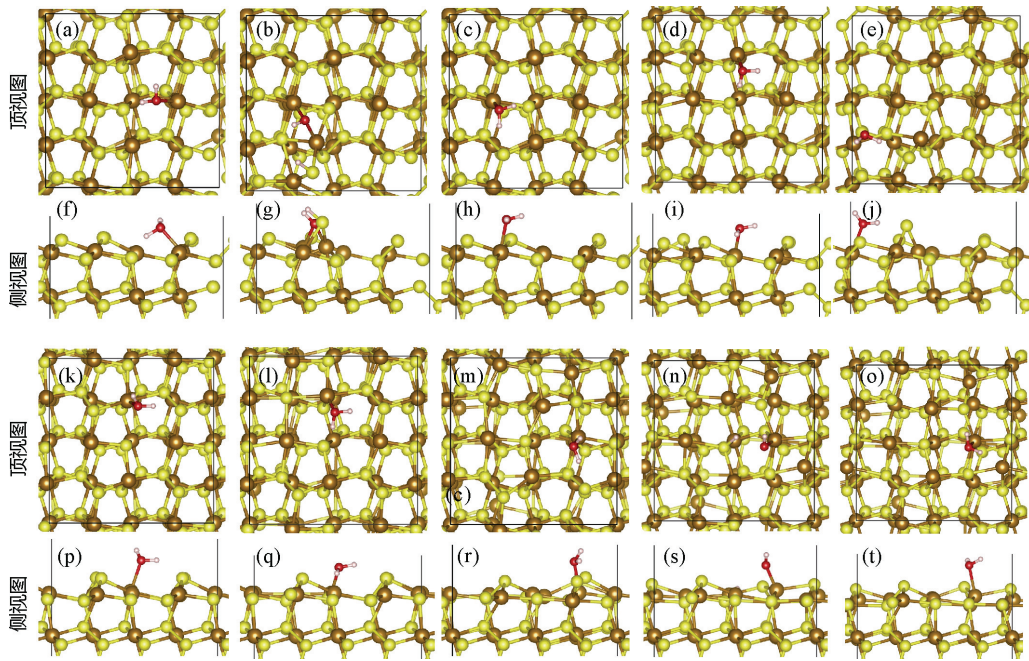
齿构型, 即水分子解离产生的羟基同时与 1 个 4 配位 Fe 和 1 个 5 配位 Fe 成键, 而水分子解离的质子则与表面的单 S 原子结合, 形成 S-H 键。当黄铁矿(100)表面缺陷数量为 7 时, 水分子在黄铁矿(100)表面的解离吸附稳定构型为单齿构型, 即水分子解离产生的羟基与 1 个 4 配位 Fe 结合, 而水分子解离的质子则与表面的 1 个单 S 原子结合。当黄铁矿表面缺陷数量为其他时, 不利于水分子在黄铁矿表面的解离吸附。

无论是分子吸附, 还是解离吸附, 水分子在含缺陷黄铁矿表面的吸附能均小于零, 表明水分子在含缺陷黄铁矿表面的解离吸附和分子吸附均可自发进行。这与理想(不含缺陷)黄铁矿(100)表面略有差异, 因为水分子在理想黄铁矿(100)表面的分子吸附可自发进行(吸附能为 $-52.68 \sim -54.14$ kJ/mol), 而解离吸附则无法自发进行(吸附能为 81.21 kJ/mol)。这也进一步证明了黄铁矿表面缺陷对水分子解离反应具促进作用。

2.3 水在黄铁矿(100)表面的羟基化机制

虽然获得了表面缺陷有助于水分子在黄铁矿表面的解离反应这一认识, 但水分子在含缺陷黄铁矿表面的吸附能随表面缺陷数量的变化并非单调变化(图 8), 表面吸附能与表面缺陷数量并没有相关性。为进一步考察水分子在含缺陷黄铁矿(100)表面的吸附构型与吸附能的关系, 分析了水分子与黄铁矿表面作用后的 Fe-O 键长和 S-H 键长。分析结果表明(表 3), 水分子在黄铁矿表面的吸附能与键合强弱有一定关系。当解离吸附的羟基为双齿构型(1-4-d、2-5-d)时, 形成的 Fe-O 键长与分子吸附的 Fe-O 键长基本一致(~ 2.10 Å); 当解离吸附的羟基为单齿构型(7-4-d)时, 形成的 Fe-O 键长(1.86 Å)显著短于其他吸附构型时的 Fe-O 键长。这种键长与吸附构型的对应变化表明, 水分子在含缺陷黄铁矿(100)表面能否发生解离反应(即羟基化), 取决于黄铁矿表面特定几何结构所控制的表面原子与水分子的相互作用强弱。

水分子在黄铁矿表面的吸附能可以看成是水分子与黄铁矿表面相互作用能。当水分子以分子吸附构型吸附在黄铁矿表面时, 其吸附能可等效看作黄铁矿表面 Fe 与水分子中氧(O_w)相互作用的成键能。当水分子以解离吸附构型吸附在黄铁矿表面时, 吸附能则可分解为黄铁矿表面 Fe- O_w H、S-H 的成键能与水分子中 O_w -H 的解离能, 其中 O_w H 与 H 来自于



(a~e)、(k~o)分别为 2-4-m、2-5-d、2-5-m、3-4-d、3-5-d、4-4-m、5-4-d、6-4-d、7-4-d、7-4-m 模型优化后的构型顶视图; (f~j)、(p~t)分别为(a~e)、(k~o)对应的侧视图。

图 7 水在含不同缺陷数量的黄铁矿(100)表面的吸附构型

Fig.7 Adsorption configurations of water on pyrite (100) surfaces with various vacancy numbers

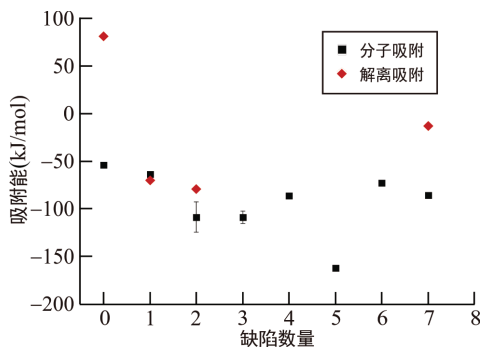


图 8 水在含不同缺陷数量的黄铁矿(100)表面的吸附能
Fig.8 Adsorption energy of water on pyrite (100) surfaces with various vacancy numbers

水分子解离。根据水中 O_w-H 键能(~ 500 kJ/mol)(Luo, 2007)和分子吸附时的 $Fe-O_w$ 键能, 可以估算出 $S-H$ 键能。估算结果表明(表 4), 水分子与黄铁矿表面 S 作用后形成的 $S-H$ 键能(393.48~443.06 kJ/mol)比水中 O_w-H 键能小, 这可能也是水分子在硫化物矿物表面不容易发生解离的原因。此外, 含不同缺陷数量的黄铁矿(100)表面 Fe 位和 S 位分别与水解离后的羟基和质子相互作用的强弱不同。比如, 分别在含 1 个和 7 个 S 空位缺陷的黄铁矿(100)表面的 4 配位 Fe 与 O_w 形成的 $Fe-O_w$ 键能分别为 63.68 kJ/mol 和 85.97 kJ/mol。这说明水分子在黄铁矿表面解离与否还取决于黄铁矿表面的整体性质。

表 3 水在含不同缺陷数量的黄铁矿(100)表面的吸附类型及结构参数

Table 3 Adsorption behavior and structural parameters of water on pyrite (100) surfaces with various vacancy numbers

表面模型 编号	优化后 吸附类型	吸附能 (kJ/mol)	键长(Å)		
			$d(Fe-O)$	$d(S-H)$	$d(O-H)$
1-4-d	解离吸附	-70.42	2.12; 2.13	1.52	0.98
1-4-m	分子吸附	-63.68	2.10	/	0.98; 0.98
2-4-m	分子吸附	-124.66	2.10	/	0.98; 1.01
2-5-d	解离吸附	-79.12	2.12; 1.99	1.36	0.98
2-5-m	分子吸附	-92.82	2.12	/	0.98; 0.99
3-4-d	分子吸附	-102.76	2.10	/	0.98; 1.00
3-5-d	分子吸附	-115.49	2.12	/	0.98; 1.01
4-4-m	分子吸附	-86.35	2.18	/	0.97; 1.00
5-4-d	分子吸附	-162.38	2.07	/	0.99; 1.01
6-4-d	分子吸附	-73.14	2.14	/	0.97; 1.00
7-4-d	解离吸附	-13.31	1.86	1.37	0.98
7-4-m	分子吸附	-85.97	2.24	/	0.98; 0.98

注: “/”表示无该化学键形成。

为进一步探讨黄铁矿表面本征性质对水分子解离反应的制约, 分析了水分子以分子吸附方式的吸附能($Fe-O_w$ 成键能)与含缺陷黄铁矿(100)表面的功函数的关系。分析结果(图 9)表明, 水分子在黄铁矿表面发生分子吸附的吸附能与其表面的功函数在一

定程度上存在正相关关系, 即功函数越高的表面与水分子的相互作用越弱。

表 4 水在含缺陷黄铁矿(100)表面解离吸附的 Fe-O_w、S-H、O_w-H 键能

Table 4 Bond energies of Fe-O_w, S-H, and O_w-H of dissociation adsorption configuration of water on defective pyrite (100) surfaces

表面模型 编号	键能(kJ/mol)		
	Fe-O _w	S-H	O _w -H
1-4-d	63.68	443.06	~ 500.00
2-5-d	92.82	393.48	~ 500.00
7-4-d	85.97	427.34	~ 500.00

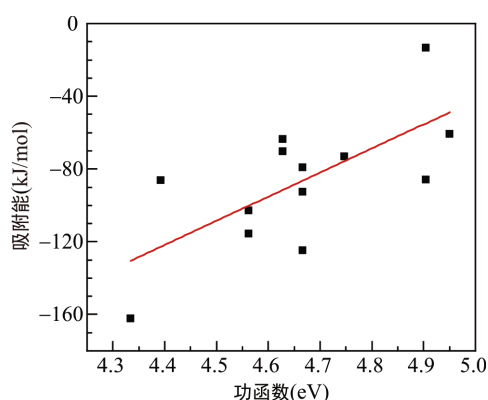


图 9 水在含缺陷黄铁矿(100)表面的吸附能与其表面功函数的关系

Fig.9 Relationship between adsorption energy of water on pyrite (100) surfaces with various vacancy numbers

综上所述, 黄铁矿表面几何构型和表面功函数决定其表面与水分子的作用强弱, 进而控制水在黄铁矿表面的解离。基于此, 本研究提出水在黄铁矿表面解离与否由矿物表面位点分布与水分子的相互作用共同控制。当水分子与黄铁矿表面发生作用时, 如果作用后形成 Fe-O_w 键能与其邻近 S 位点可能形成的 S-H 键能之和小于水解离需要的能量(图 10a), 水分子倾向于以分子吸附的方式吸附在黄铁矿表面; 如果作用后形成 Fe-O_w 键能的 2 倍与其邻近 S 位点可能形成的 S-H 键能之和大于水解离需要的能量(图 10b), 水分子倾向于以双齿解离吸附的方式吸附在黄铁矿表面; 如果作用后形成 Fe-O_w 键能与其邻近 S 位点可能形成的 S-H 键能之和大于水解离需要的能量(图 10c), 水分子则可以以单齿解离吸附的方式吸附在黄铁矿表面。这种水分子与矿物表面相互作用后的键能变化可能是控制水分子在矿物表面解离与否的物理化学本质。

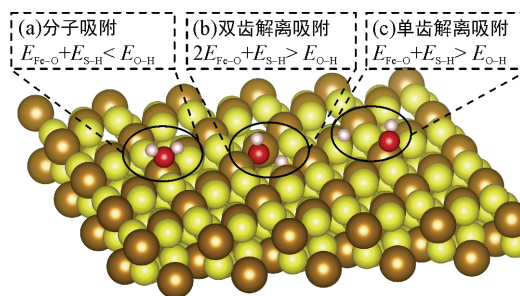
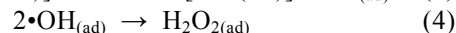
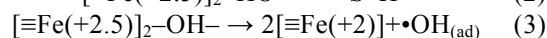
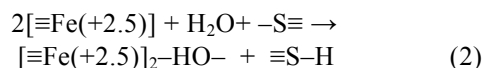


图 10 水在含缺陷黄铁矿(100)表面的解离机理图

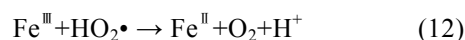
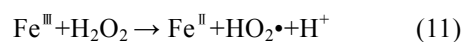
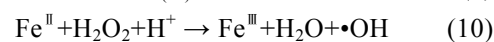
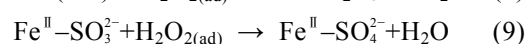
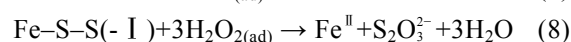
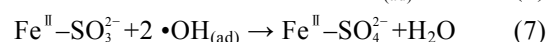
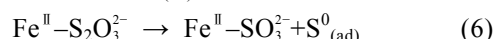
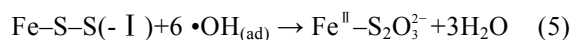
Fig.10 Schematic illustration of water dissociation on defective pyrite (100) surfaces

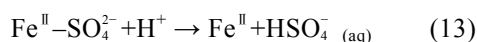
2.4 黄铁矿-水界面的自氧化过程

原位漫反射红外傅里叶变换光谱和准原位 X 射线光电子能谱实验结果中均观察到无氧条件下黄铁矿表面的氧化现象, DFT 计算结果也与之前的推测相符(Xian et al., 2019)。因此通过实验现象和计算结果, 结合已有对黄铁矿表面氧化过程的认识, 本研究提出无氧条件下黄铁矿表面自氧化反应。在之前的研究中(Xian et al., 2019), 黄铁矿表面缺陷处的铁被定义为 Fe(+2.5), 当 H₂O 与含缺陷黄铁矿(100)面发生作用时, 它首先在黄铁矿表面缺陷位处 Fe(+2.5) 解离吸附形成羟基(式 2), 吸附的羟基形成羟基自由基(•OH), 并将缺陷态的 Fe 从+2.5 价还原到+2 价(式 3)。与此同时, 2 个•OH 可以结合生成双氧水(Zhang et al., 2016)(式 4)。



无氧条件下产生的 ROS 可进一步将黄铁矿氧化。推测的具体氧化反应过程为: 无氧条件下黄铁矿-水界面产生的羟基自由基和双氧水等 ROS 首先与黄铁矿表面对硫离子(S₂²⁻)发生反应, 产生硫代硫酸根(S₂O₃²⁻); 随后产生的 S₂O₃²⁻ 可发生歧化反应生成亚硫酸根(SO₃²⁻)和单质硫(S⁰), SO₃²⁻ 再进一步与 ROS 反应, 生成硫酸根(SO₄²⁻), 可能发生的反应方程式如下:





由上述反应式可见,所有氧化产物的氧原子均来自于水分子,无氧条件下黄铁矿表面的氧化产物可能继承了流体中水的同位素组成。因此,黄铁矿与水作用自氧化产物的氧同位素组成可用于指示发生反应的氧化还原条件。

3 结 论

(1) 无氧条件下黄铁矿-水界面反应会引起黄铁矿表面铁和硫的氧化,生成更高价态的硫化物和铁氧化物,该过程伴随表面羟基的产生和消耗。

(2) 表面缺陷促进水分子在黄铁矿表面解离形成表面羟基,表面羟基消耗可能为无氧条件下黄铁矿-水界面反应产活性氧提供物源。

(3) 水在黄铁矿表面的解离取决于表面几何构型及由表面功函数决定的表面与水分子的作用,控制该反应的物理化学本质可能是水分子与矿物表面相互作用后的键能变化。

(4) 无氧条件下,黄铁矿-水界面反应产生的ROS可氧化黄铁矿产生 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 等氧化产物,氧化产物中的氧原子均来自于水,其氧同位素组成可用于指示发生反应的氧化还原条件。

致谢: 谨以此文献礼中国科学院青年创新促进会十周年!中国科学院地球化学研究所万泉研究员和另一位匿名审稿人对本文提出了建设性修改建议,在此一并致以特别感谢。

参考文献(References):

- An L, Zhao T S, Chen R, Wu Q X. 2011. A novel direct ethanol fuel cell with high power density. *Journal of Power Sources*, 196(15): 6219–6222.
- Andersson K J, Nyberg M, Ogasawara H, Nordlund D, Kendelewicz T, Doyle C S, Brown G E, Pettersson L G M, Nilsson A. 2004. Experimental and theoretical characterization of the structure of defects at the pyrite $\text{FeS}_2(100)$ surface. *Physical Review B*, 70(19), 195404.
- Borda M J, Elsetinow A R, Schoonen M A, Strongin D R. 2001. Pyrite-induced hydrogen peroxide formation as a driving force in the evolution of photosynthetic organisms on an early earth. *Astrobiology*, 1(3): 283–288.
- Borda M J, Elsetinow A R, Strongin D R, Schoonen M A. 2003a. A mechanism for the production of hydroxyl radical at surface defect sites on pyrite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 67(5): 935–939.
- Borda M J, Strongin D R, Schoonen M A. 2003b. A vibrational

- spectroscopic study of the oxidation of pyrite by ferric iron. *American Mineralogist*, 88(8–9): 1318–1323.
- Borda M J, Strongin D R, Schoonen M A. 2004. A vibrational spectroscopic study of the oxidation of pyrite by molecular oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(8): 1807–1813.
- Buckley A N, Woods R. 2015. Can sulfide minerals oxidize water to hydrogen peroxide during grinding in the absence of dissolved oxygen? *Minerals & Metallurgical Processing*, 32(1): 59–61.
- Cabán Acevedo M, Kaiser N S, English C R, Liang D, Thompson B J, Chen H E, Czech K J, Wright J C, Hamers R J, Jin S. 2014. Ionization of high-density deep donor defect states explains the low photovoltage of iron pyrite single crystals. *Journal of the American Chemical Society*, 136(49): 17163–17179.
- Chandra A P, Gerson A R. 2010. The mechanisms of pyrite oxidation and leaching: A fundamental perspective. *Surface Science Reports*, 65(9): 293–315.
- Chandra A P, Gerson A R. 2011. Pyrite (FeS_2) oxidation: A sub-micron synchrotron investigation of the initial steps. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75(20): 6239–6254.
- Cohn C A, Borda M J, Schoonen M A. 2004. RNA decomposition by pyrite-induced radicals and possible role of lipids during the emergence of life. *Earth and Planetary Science Letters*, 225(3–4): 271–278.
- Cohn C A, Fisher S C, Brownawell B J, Schoonen M A A. 2010. Adenine oxidation by pyrite-generated hydroxyl radicals. *Geochemical Transactions*, 11(2), 2.
- Evangelou V P, Zhang Y L. 1995. A review-Pyrite oxidation mechanisms and acid-mine drainage prevention. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 25(2): 141–199.
- Gleisner M, Herbert R B, Kockum P C F. 2006. Pyrite oxidation by acidithiobacillus ferrooxidans at various concentrations of dissolved oxygen. *Chemical Geology*, 225(1–2): 16–29.
- Guevremont J M, Elsetinow A R, Strongin D R, Bebie J, Schoonen M A A. 1998. Structure sensitivity of pyrite oxidation: Comparison of the (100) and (111) planes. *American Mineralogist*, 83(11–12): 1353–1356.
- Hazen R M, Papineau D, Leeker W B, Downs R T, Ferry J M, McCoy T J, Sverjensky D A, Yang H. 2008. Mineral evolution. *American Mineralogist*, 93(11–12): 1693–1720.
- Herbert F W, Krishnamoorthy A, Ma W, Van Vliet K J, Yildiz B. 2014. Dynamics of point defect formation, clustering and pit initiation on the pyrite surface. *Electrochimica Acta*, 127: 416–426.
- Holmes P R, Crundwell F K. 2000. The kinetics of the oxidation of pyrite by ferric ions and dissolved oxygen: An electrochemical study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 64(2): 263–274.
- Hu J, Zhang Y N, Law M, Wu R Q. 2012. First-principles

- studies of the electronic properties of native and substitutional anionic defects in bulk iron pyrite. *Physical Review B*, 85(8), 085203.
- Jerz J K, Rimstidt J D. 2004. Pyrite oxidation in moist air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(4): 701–714.
- Kresse G, Joubert D. 1999. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59(3): 1758–1775.
- Lindsay M B J, Moncur M C, Bain J G, Jambor J L, Ptacek C J, Blowes D W. 2015. Geochemical and mineralogical aspects of sulfide mine tailings. *Applied Geochemistry*, 57: 157–177.
- Luo Y R. 2007. Comprehensive handbook of chemical bond energies. Boca Raton, CRC Press: 255.
- Marakushev S A, Belonogova O G V. 2019. Ideas and perspectives: Development of nascent autotrophic carbon fixation systems in various redox conditions of the fluid degassing on early earth. *Biogeosciences*, 16(8): 1817–1828.
- Mukherjee I, Large R R. 2020. Co-evolution of trace elements and life in Precambrian oceans: The pyrite edition. *Geology*, 48(10): 1018–1022.
- Murphy R, Strongin D R. 2009. Surface reactivity of pyrite and related sulfides. *Surface Science Reports*, 64(1): 1–45.
- Nesbitt H W, Muir I J. 1994. X-ray photoelectron spectroscopic study of a pristine pyrite surface reacted with water-vapor and air. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 58(21): 4667–4679.
- Nooshabadi A J, Larsson A C, Kota H R. 2013. Formation of hydrogen peroxide by pyrite and its influence on flotation. *Minerals Engineering*, 49: 128–134.
- Nooshabadi A J, Rao K H. 2014. Formation of hydrogen peroxide by sulphide minerals. *Hydrometallurgy*, 141: 82–88.
- Osborne O D, Pring A, Lenehan C E. 2010. A simple colorimetric FIA method for the determination of pyrite oxidation rates. *Talanta*, 82(5): 1809–1813.
- Ostrander C M, Johnson A C, Anbar A D. 2021. Earth's first redox revolution. *Annual Review of Earth and Planetary Sciences*, 49: 337–366.
- Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. 1996. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18): 3865–3868.
- Schoonen M A A, Harrington A D, Laffers R, Strongin D R. 2010. Role of hydrogen peroxide and hydroxyl radical in pyrite oxidation by molecular oxygen. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 74(17): 4971–4987.
- Stirling A, Bernasconi M, Parrinello M. 2003. Ab initio simulation of water interaction with the (100) surface of pyrite. *Journal of Chemical Physics*, 118(19): 8917–8926.
- Stirling A, Bernasconi M, Parrinello M. 2007. Defective pyrite (100) surface: An ab initio study. *Physical Review B*, 75(16), 165406.
- Sun H Y, Chen M, Zou L C, Shu R B, Ruan R M. 2015. Study of the kinetics of pyrite oxidation under controlled redox potential. *Hydrometallurgy*, 155: 13–19.
- Uhlig I, Szargan R, Nesbitt H W, Laajalehto K. 2001. Surface states and reactivity of pyrite and marcasite. *Applied Surface Science*, 179(1–4): 222–229.
- Wacey D, Saunders M, Brasier M D, Kilburn M R. 2011. Earliest microbially mediated pyrite oxidation in similar to 3.4 billion-year-old sediments. *Earth and Planetary Science Letters*, 301(1–2): 393–402.
- Wang W, Qu Y P, Yang B, Liu X Y, Su W H. 2012. Lactate oxidation in pyrite suspension: A Fenton-like process in situ generating H₂O₂. *Chemosphere*, 86(4): 376–382.
- Wijenayaka L A, Rubasinghe G, Baltusaitis J, Grassian V H. 2012. Surface chemistry of alpha-FeOOH nanorods and microrods with gas-phase nitric acid and water vapor: Insights into the role of particle size, surface structure, and surface hydroxyl groups in the adsorption and reactivity of alpha-FeOOH with atmospheric gases. *Journal of Physical Chemistry C*, 116(23): 12566–12577.
- Wu D L, Chen Y F, Zhang Y L, Feng Y, Shih K M. 2015. Ferric iron enhanced chloramphenicol oxidation in pyrite (FeS₂) induced Fenton-like reactions. *Separation and Purification Technology*, 154: 60–67.
- Xian H Y, Zhu J X, Tan W, Tang H M, Liu P, Zhu R L, Liang X L, Wei J M, He H P, Teng H H. 2019. The mechanism of defect induced hydroxylation on pyrite surfaces and implications for hydroxyl radical generation in prebiotic chemistry. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 244: 163–172.
- Xu J, Sahai N, Eggleston C M, Schoonen M A A. 2013. Reactive oxygen species at the oxide/water interface: Formation mechanisms and implications for prebiotic chemistry and the origin of life. *Earth and Planetary Science Letters*, 363: 156–167.
- Zhang P, Huang W, Ji Z, Zhou C G, Yuan S H. 2018. Mechanisms of hydroxyl radicals production from pyrite oxidation by hydrogen peroxide: Surface versus aqueous reactions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 238: 394–410.
- Zhang P, Yuan S H, Liao P. 2016. Mechanisms of hydroxyl radical production from abiotic oxidation of pyrite under acidic conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 172: 444–457.
- Zhao Z H, Zhang P, Chen Y H, Yao Y, Wu Y J, Geng X H, Deng X Z. 2010. Study on oxidation of pyrite by *in situ* absorption spectroscopy. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 30(12): 3375–3378.
- Zhu J X, Xian H Y, Lin X J, Tang H M, Du R X, Yang Y P, Zhu R L, Liang X L, Wei J M, Teng H H, He H P. 2018. Surface structure-dependent pyrite oxidation in relatively dry and moist air: Implications for the reaction mechanism and sulfur evolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 228: 259–274.