

Л. К. ЯХОНТОВА, А. П. ГРУДЕВ

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ АРСЕНОПИРИТА

Имеющиеся сведения о гипергенном изменении арсенопирита касаются таких природных ассоциаций, в которых он является одним из главных минералов. Прежде всего это пирит-арсенопиритовые гидротермальные жилы с самородным золотом и висмутовыми сульфидами и сульфосолями. Для них установлено, что арсенопирит устойчивее, чем многие сульфиды, и уступает в этом отношении лишь пириту и марказиту. Замечено, что в условиях вод, содержащих сульфат железа, устойчивость сульфоарсенида намного ниже (Смирнов, 1955).

Универсальным продуктом окисления арсенопирита считается скородит, в дальнейшем подвергающийся лимонитизации и питтицитизации, особенно если руды обогащены пиритом. Реже встречаются симплезит (Талдыкин, 1931) и фармаксидерит (Дубинина, 1966), но, кроме очень общих представлений, механизм гипергенного изменения арсенопирита в упомянутых случаях и условия, в которых протекает этот процесс с тем или иным результатом, во многом остаются невыясненными.

Еще меньше данных об окислении арсенопирита в рудах кобальт-никелевых месторождений, где он ассоциируется с рядом сульфидов, арсенидов и сульфоарсенидов кобальта, никеля и железа (пирит, шмальтин, саффорит, никелин, леллингит, герсдорфит, кобальтин, аллоклазит и др.). В зоне окисления этих месторождений обычно стмечаются разнобразные арсенаты Co и Ni (эритрин, аннабергит), Co, Ni, Fe, Ca и Mg (ховахсит, феррисимплезит и др.), смеси из гидроокислов Fe, Mn и Co (лимонит, асболан, гетерогенит и пр.), сульфаты и ряд других соединений. Скородит в этом случае указывается редко, а характер изменения арсенопирита и влияние его на процесс окисления сопутствующих минералов не изучены.

Авторами была предпринята попытка рассмотреть механизм окисления арсенопирита, находящегося в обособленных выделениях и в составе массивных руд, где он находится в контакте с зернами пирита, ксбальтина, леллингита, шмальгина, саффорита, герсдорфита, никелина и аллоклазита.

В основу экспериментальных исследований было положено электрохимическое изучение арсенопирита. Эта работа носила в известной мере методический характер, так как сведения по электрохимии рассматриваемого минерала очень скудны. Для него определен стационарный электродный потенциал в однонормальном растворе KCl (+0,35 в). Установлена обратная линейная зависимость этого параметра от величины pH среды. Показано место арсенопирита в так называемом ряду напряжения сульфидных минералов, где более электроположительными оказываются лишь марказит, пирит, ковеллин и халькопирит. Высказано предположение, что электрохимическое окисление арсенопирита сопровождается образованием свободной серной кислоты и сульфатов железа (Свешниксв, 1967).

Эксперименты осуществлялись по методу, уже использованному авторами в связи с электрохимическим изучением арсенидов (Яхонтова, Грудев, Пономарева, 1966). Формулы минералов, из которых были изготовлены электроды, приведены в табл. 1. Всего было выполнено три группы экспериментов:

1) определение характера стабилизации (установления) электродного потенциала арсенопирита в дистиллированной воде;

2) выяснение влияния на величину электродного потенциала арсенопирита указанных в табл. 1 минералов, находящихся с ним в контакте;

Т а б л и ц а 1

Минералы-электроды

Минерал	Формула	Месторождение
Арсенопирит	FeAsS	Шерлова Гора (Забайкалье)
Пирит	FeS_2	Березовск (Урал)
Кобальтин (обр. 15)	$(\text{Co}_{0,3}\text{Fe}_{0,7})\text{AsS}$	Дашкесан (Азербайджан)
Кобальтин (обр. 25)	$(\text{Co}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{AsS}$	Там же
Леллингит	$\text{FeAs}_{1,91}$	Дольни Боры (Чехословакия)
Шмальтин	$(\text{Co}_{0,6}\text{Ni}_{0,3}\text{Fe}_{0,1})\text{As}_{2,23}$	Хову-Аксы (Тува)
Саффорит	$(\text{Co}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{As}_{1,82}$	Там же
Герсдорфит	$(\text{Ni}_{0,7}\text{Fe}_{0,3})\text{As}_{1,6}\text{S}_{0,3}$	Добшина (Чехословакия)
Никелин	NiAs (Co и Fe < 0,01%)	Бу-Аззер (Марокко)
Аллоклазит	$(\text{Fe}_{0,15}\text{Co}_{0,85})\text{As}_{0,91}\text{S}_{1,02}$	Банат (Югославия)

3) построение для арсенопирита диаграммы изменения электродного потенциала и ее минералогическая и химическая интерпретация.

Каждый эксперимент повторялся 2—4 раза для проверки воспроизводимости результатов. Опытные данные при построении диаграммы изменения электродного потенциала обрабатывались по способу, известному в математической статистике под названием метода наименьших квадратов. Потенциалы и кислотность — щелочность среды измерялись в специальной гальванической ячейке потенциометром ЛП-58 с использованием магнитной мешалки и соответствующих электродов. Для контроля состояния стеклянного электрода периодически использовались буферные растворы, по величине рН соответствующие области проведения измерений.

Полученные результаты

Первая группа экспериментов показала, что электродный потенциал арсенопирита в дистиллированной воде стабилизируется сравнительно быстро (примерно в течение часа). Достигнув 0,32 в, в дальнейшем он практически не изменяется. Величина рН воды составила 5,9—6,0 (при рН использованной воды 5,8—6,3) или 5,4—5,5 (при рН использованной воды 5,2—5,5). Таким образом, равновесная с арсенопиритом вода обладает слабо выраженными кислотными свойствами. Стационарный потенциал арсенопирита, помещенного в дистиллированную воду, заметно выше соответствующих потенциалов арсенидных минералов.

Интересные результаты были получены при проведении экспериментов второй группы, когда арсенопирит образовывал гальванические пары с другими минералами — арсенидами, сульфоарсенидами и сульфидами. В каждом случае измерение потенциалов минералов и рН среды проводилось через неравные промежутки времени (от 5 до 150 мин)

и в течение различных отрезков времени (от 5 до 8 час, редко более), что обуславливалось моментом и характером стабилизации совокупности измеряемых характеристик. Результаты измерений представлены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2

Электродный потенциал арсенопирита, контактирующего с другими минералами, и время его установления

Минерал, контактирующий с арсенопиритом	Электродный потенциал арсенопирита, в	Время установления электродного потенциала, час	Минерал, контактирующий с арсенопиритом	Электродный потенциал арсенопирита, в	Время установления электродного потенциала, час
Пирит	0,37	1	Герсдорфит	0,29	4
Аллоклазит	0,34	2	Саффорит	0,32	4
Кобальтин (обр. 15)	0,33	2	Шмальтин	0,31	4—5
Кобальтин (обр. 25)	0,32	2—3	Леллингит	0,23	2
			Никелин	0,20	>6

Как видно из табл. 2, электродный потенциал арсенопирита сравнительно быстро (за 1—2 час) устанавливался, когда минерал находился в контакте с пиритом, леллингитом, высокожелезистым кобальтином и аллоклазитом. В других опытах (маложелезистый кобальтин, саффорит, герсдорфит, шмальтин и никелин) время стабилизации измерялось уже 3—4 час. При этом в случае никелина достаточная степень стабилизации практически не была достигнута — на протяжении многих часов электродный потенциал арсенопирита монотонно снижался.

В результате определилась зависимость величины электродного потенциала арсенопирита от того, какой минерал образует с ним гальваническую пару. Так, контактное соседство кобальтина, аллоклазита и саффорита удерживает электродный потенциал арсенопирита на уровне, близком к стационарному в дистиллированной воде (+0,32 в). Работа гальванической пары пирит—арсенопирит повышает его до +0,37 в, в то время как никелевые минералы (герсдорфит и особенно никелин), а также леллингит заметно снижают его до +0,2 в. Более того, стабилизация потенциала арсенопирита, находящегося в контакте с последними минералами, протекает медленно и неровно.

Несомненно, что результаты эксперимента, отраженные в табл. 2, могут быть уточнены и детализированы дополнительными опытами. Однако рассмотрение уже имеющихся данных позволяет сделать следующие важные выводы.

Прежде всего главная тенденция, которая проявилась в ходе экспериментов, заключается в том, что каждый из минералов, составляющих гальваническую пару с арсенопиритом, смещал электродный потенциал последнего в свою сторону. При этом разность потенциалов минералов в гальванической паре заметно уменьшалась, что вполне объяснимо с позиций термодинамики (например, с точки зрения принципа Ле-Шателье).

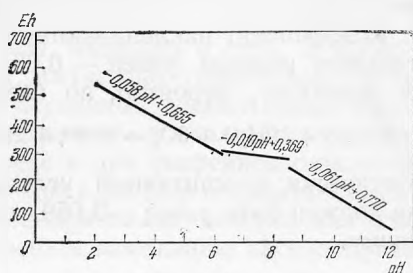
Далее привлекает внимание то обстоятельство, что чем больше различие в составе минералов, образующих гальваническую пару, тем длительнее процесс установления потенциала. Примером могут служить пары арсенопирит — герсдорфит и особенно арсенопирит — никелин.

Наконец, общий обзор данных, содержащихся в табл. 2, позволяет рассмотреть воздействие на электродный потенциал сульфидов (пирит), сульфоарсенидов (аллоклазит, кобальтин, герсдорфит) и арсенидов (шмальтин, саффорит, никелин). Пирит повышает электродный потенциал арсенопирита со стабилизацией в очень короткий срок (0,5 час). Влияние суль-

фоарсенидных партнеров проявляется в небольшом снижении электродного потенциала за сравнительно малый промежуток времени. Наконец, воздействие арсенидных минералов проявляется в снижении электродного потенциала, нередко значительном с длительным затягиванием стабилизации.

Несколько особое положение среди арсенидов по воздействию на электродный потенциал арсенопирита занимает леллингит. Он значительно снижает этот потенциал, но стабилизация последнего протекает в значительно более короткие сроки, чем у остальных арсенидов. В настоящее время затруднительно достаточно удовлетворительно истолковать этот факт. Однако не исключено, что здесь не последнюю роль играют особенности распределения плотности электронного облака в структуре леллингита. Этот минерал отличается повышенной структурной устойчивостью, поскольку в нем атом железа имеет только 4 несвязанных электрона, в то время как в структуре типа арсенопирита (арсенопирит, саффорит) таких электронов 5, в структуре типа марказита (марказит, раммельсбергит) 6 и, наконец, в структуре типа пирита (пирит, каттиерит, ваэсит, кобальтин, герсдорфит) 6 или более (Nickel, 1968).

Изменение электродного потенциала арсенопирита в зависимости от щелочности — кислотности среды



В результате третьей группы экспериментов для арсенопирита построена диаграмма электродного потенциала, связывающая эту величину с pH среды. Кислотность — щелочность среды в измерительной гальванической ячейке изменялась концентрированной серной кислотой и 1%-ным раствором едкого натра. Получены достаточно воспроизводимые кривые зависимости электродного потенциала арсенопирита от pH среды, которые показаны на рисунке. На графике определились два перелома, разделяющие его на три неравные части, для каждой из которых рассчитаны уравнения соответствующих зависимостей:

- 1) для pH 2—6 $Eh = -0,058 \text{ pH} + 0,655 \text{ в}$
- 2) для pH 6—8 $Eh = -0,010 \text{ pH} + 0,369 \text{ в}$
- 3) для pH 8—10 $Eh = -0,061 \text{ pH} + 0,770 \text{ в}$

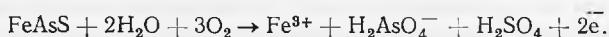
В первой области, соответствующей кислой среде, угловой коэффициент уравнения достаточно велик, что свидетельствует о существенной зависимости электродного потенциала минерала от щелочности — кислотности среды. Исходя из диаграмм состояния железа, мышьяка и серы в воде, построенных в координатах Eh — pH (Pourbaix, 1963), можно полагать, что наиболее вероятным уравнением окисления арсенопирита в рассматриваемом диапазоне pH будет следующее:



Теоретический коэффициент при pH, рассчитанный на основании этого уравнения, равен $-0,055$, что очень близко к экспериментально найденному $-0,058$. Наличие в составе продуктов реакции недиссоциированной серной кислоты вполне возможно вследствие высокой кислотности среды.

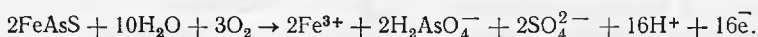
Второй участок диаграммы характеризуется небольшим угловым коэффициентом при pH уравнения электродного потенциала. Это должно быть

связано с протеканием во время эксперимента реакции окисления арсенопирита независимо от величины рН в указанном диапазоне ее изменения. В соответствии с упомянутыми диаграммами состояния уравнение этой реакции может быть представлено в следующем виде:



Угловой коэффициент графика, отражающего эту реакцию, теоретически должен быть равен нулю. Полученный в результате эксперимента небольшой уклон диаграммы может быть связан с накоплением продуктов реакции в ограниченном объеме гальванической ячейки и, следовательно, с изменением отношения активностей восстановленной и окисленной форм кислорода и мышьяка. Дополнительные опыты по изучению поведения арсенопирита в рассматриваемой области рН действительно показали, что чем дольше проводится эксперимент и, следовательно, чем дольше накапливаются продукты окисления минерала, тем больше коэффициент при рН отличается от нуля.

Наконец, когда рН раствора превышает 8, снова устанавливается отчетливая зависимость электродного потенциала арсенопирита от величины рН. Коэффициент наклона соответствующей части диаграммы по экспериментальным данным равен $-0,061$. Окисление арсенопирита в этой области протекает, вероятно, по следующему уравнению:



Теоретически рассчитанный угловой коэффициент при рН для этой реакции должен быть равен $-0,059$, что весьма близко к экспериментально найденному.

Обсуждение результатов

На основании результатов исследования можно попытаться объяснить некоторые примеры, касающиеся характера окисления арсенопирита в природных условиях.

Стационарный электродный потенциал арсенопирита в воде достаточно высок. Он больше, чем у подавляющей части арсенидов и сульфидных минералов. Это объясняет сравнительно высокую устойчивость арсенопирита в зоне окисления. Действительно, вследствие относительно высокого электродного потенциала в гальванических парах с другими проводящими минералами он играет роль катода.

Следует отметить также, что электродный потенциал арсенопирита значительно ниже, чем пирита. Таким образом, при гальваническом взаимодействии этих минералов арсенопирит играет роль анода, что и приводит к его быстрому окислению в зоне гипергенеза. При этом чем больше удельная поверхность контакта арсенопирита и пирита, тем шире развивается процесс окисления. Последнее наиболее характерно для руд, в которых оба минерала образуют мелкую вкрапленность один в другом, что создает сравнительно большую площадь контактной поверхности. Если эрозионный срез обнажит оруденение такого типа, то при соответствующих условиях произойдет образование по арсенопириту гипергенных минералов.

Так, в Южно-Покровском месторождении (Забайкалье) арсенопирит является господствующим рудным минералом. Пирит в общем имеет незначительное распространение, но отмечается в виде мелкой рассеянной вкрапленности в руде. В зоне окисления этого месторождения широко развит скородит, замещающий арсенопирит. Последний сначала покрывается тончайшей скородитовой оболочкой, затем окаймляется скородитовыми оторочками и, наконец, полностью замещается скородитом (Озеров, 1934).

Выше было показано, что гальваническое взаимодействие арсенопирита с сульфюарсенидами (кобальтином, аллоклазитом) и некоторыми арсенидами

(шмальтином, саффоритом) кобальта и никеля «удерживает» электродный потенциал минерала на свойственном ему высоком уровне, в то время как леллингит, никелин и герсдорфит заметно снижают его. Это приводит к тому, что при прочих равных условиях вероятность окисления арсенопирита в составе леллингит-герсдорфит- и никелинсодержащих руд выше, чем в составе минеральных ассоциаций, содержащих кобальтин, аллоклазит, шмальтин и саффорит. Тем не менее в обоих случаях арсенопирит, находясь в контакте с отмеченными минералами, будет играть роль катода, что приведет к его относительно большей устойчивости.

Действительно, материалы по минералогии ряда арсенопиритсодержащих месторождений и рудопоявлений кобальта и никеля показывают незначительное гипергенное изменение арсенопирита при одновременном существенном окислении сопутствующих арсенидов. Примерами могут служить Северное Дашкесанское месторождение, где арсенопирит находится в ассоциации с кобальтином и глаукодом; Абаканское месторождение, в котором арсенопирит в ассоциации со шмальтином и саффоритом известен в карбонатных жилах, секущих магнетитовую залежь; рудный район Добшина в ЧССР, где арсенопирит в карбонатных жилах ассоциируется с никелином, герсдорфитом и леллингитом.

Изучение диаграмм состояния железа, мышьяка и серы, а также обобщение экспериментального материала достаточно убедительно свидетельствуют о том, что состав и характер первичных элементарных продуктов окисления арсенопирита прежде всего зависят от кислотности-щелочности среды. Так, в относительно кислой среде и при умеренном окислительном потенциале железо арсенопирита переходит в раствор в закисном состоянии. Параллельно появляется слабо диссоциированная мышьяковая кислота. Подобная обстановка может способствовать замещению арсенопирита симплезитом.

Однако этот арсенат в зоне гипергенеза образуется очень редко и только тогда, когда обеспечивается быстрый отвод продуктов окисления, которые должны препятствовать дальнейшему протеканию процесса разложения арсенопирита. Ярким образцом этого является кавказское месторождение Курранан с отчетливым симплезитовым типом окисления арсенопирита, где отсутствие карбонатных пород в разрезе и содержание в руде пирита способствуют созданию кислой среды в зоне гипергенеза, а значительная расчлененность микрорельефа обуславливает быстрое удаление окисленных продуктов (Талдыкин, 1931).

В то же время в нейтральной и особенно щелочной среде железу уже при умеренном окислительном потенциале свойственно трехвалентное состояние, а мышьяку — ионы диссоциированной мышьяковой кислоты. В таких условиях более вероятным продуктом гипергенного изменения арсенопирита становится скородит. При этом чем выше и устойчивее щелочность среды, тем больше возможность скородитизации минерала. Большое значение в данном случае должна иметь общая обстановка развития зоны окисления и прежде всего характер вмещающих оруденение пород. Так, при высокой кислотной емкости вмещающих пород, представленных, например, карбонатными отложениями, можно ожидать экстенсивного развития скородита по арсенопириту.

Действительно, в месторождениях, ставших уже классическими в смысле широкого развития скородита (Южно-Покровское в Забайкалье, Масриф в Таджикистане, Брич-Муллинское в Узбекистане), имеются все условия, благоприятствующие скородитизации арсенопирита, — карбонатные вмещающие породы и явно щелочные воды в зоне окисления, так как одновременно с образованием скородита здесь происходит растворение кварца, а в составе самого скородита (особенно в слабо раскристаллизованных его разновидностях) содержится заметное количество щелочей, видимо, сорбционной природы (Татарский, 1937).

Попутно заметим, что щелочность среды и наличие в водах зоны окисления ионов окисного железа и пентавалентного мышьяка еще не определяют полностью возникновение скородита, хотя без этого рассматриваемый арсенат не образуется. Главным условием скородитообразования, видимо, остается наличие арсенопирита, но в чем суть природной связи арсенопирит — скородит, пока неясно.

В заключение отметим, что проведенное исследование позволило получить первые сведения по механизму окисления арсенопирита. Последующие работы позволяют уточнить и дополнить эти результаты.

Литература

- Дубина В. Н.* Мышьяковые руды зоны окисления полиметаллических месторождений Восточного Забайкалья. — В сб. «Вопросы генезиса и закономерности размещения эндогенных месторождений». Изд-во «Наука», 1966.
- Озеров И. М.* Алгачинская группа мышьяковых месторождений. — Труды ЦНИГРИ, 1934, вып. 15.
- Свешников Г. Б.* Электрохимические процессы на сульфидных месторождениях. Изд-во ЛГУ, 1967.
- Смирнов С. С.* Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1955.
- Талдыкин С. И.* Мышьяковое месторождение Курранан в Верхней Балкарии на Северном Кавказе. — Изв. Всес. геол.-разв. объедин., 1931, 50, вып. 67.
- Татарский В. Б.* К минералогии и геохимии Брич-Муллинского месторождения скородита. — Ученые записки ЛГУ, 1937, 16, вып. 4.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Пономарева И. А.* Электрохимическое изучение арсенидных минералов. — В сб. «Минералы СССР», вып. 17. М., 1966.
- Nickel E. H.* Structural stability of minerals with the pyrite, marcasite, arsenopyrite and löllingite structures. — Canadian mineralogist, 1968, 9, pt 3.
- Pourbaix M.* Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C. Paris, 1963.