

Л. К. ЯХОНТОВА, И. В. ОСТРОВСКАЯ, А. Н. БУКИНА

К ВОПРОСУ О РАСТВОРИМОСТИ ШМАЛЬТИНА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

Первые лабораторные исследования растворимости в кислотах арсенидов ряда шмальтин — скуттерудит были опубликованы в 1915 г. А. Бейтеллем и Ф. Лоренцем (Beutell u. Lorenz, 1915) с целью выяснения особенностей конституции указанных минералов.

Авторы выдерживали двенадцать образцов шмальтина состава $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{2,85}$, содержащего 10,23% Co и 10,41% Ni, в соляной кислоте разной концентрации (2,4 и 8%). Полученные фильтраты и нерастворимые остатки десяти образцов анализировались через 20 суток. Остальные два образца подвергались более длительной обработке — один 39 дней, а другой — 210 дней. Опыты были повторены с азотной кислотой тех же концентраций и проводились при той же продолжительности.

В результате этих исследований был получен промежуточный остаток шмальтина состава $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{As}_5$ (после 20-суточной обработки), конечный остаток $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$ и раствор, в котором отношение $(\text{Co} + \text{Ni})$ к As оказалось близким 1 : 3.

Авторы сделали из этого исследования следующие выводы.

1. Главными компонентами шмальтина являются $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$ и $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$. Существование самостоятельного компонента $(\text{Co}, \text{Ni})_2\text{As}_5$ было подвергнуто сомнению.

2. Наиболее устойчивой составляющей шмальтина, оказавшейся в остатке после длительной кислотной обработки шмальтина как соляной, так и азотной кислотами, является $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$.

Опыты А. Бейтелля и Ф. Лоренца представляют большой интерес, но к ним следует сделать следующие замечания.

1. Продукты экспериментов — раствор и твердые остатки — исследовались только химически. Твердые остатки, продержанные длительный срок в кислоте, могли содержать не только мышьяк, связанный с Co и Ni, но также и мышьяк в виде трехоксида и пятиоксида (особенно в случае опытов с азотной кислотой). Поэтому их формулы могли быть иными.

2. Как в растворе, так и в остатке проводилось определение лишь мышьяка и суммарного количества кобальта и никеля. Только в двух случаях контролировалось отношение кобальта к никелю в растворе, оказавшееся близким 1 : 1 и свидетельствующее об одинаковом поведении обоих компонентов при растворении шмальтина в кислоте.

В 1921 г. была опубликована работа Т. Уолкера (Walker, 1921), посвященная исследованию устойчивости шмальтина в азотной кислоте. Шмальтин состава $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_{2,5}$, содержащий 1,31% Ni, обрабатывался в тече-

ние трех минут горячей 50% азотной кислотой. Раствор и остаток анализировались. В растворенной части отношение $(\text{Co} + \text{Ni}) : \text{As}$ оказалось равным 1 : 2,2, а в остатке 1 : 2,8.

Автор сделал вывод, что в шмальтине легче растворяется структурный компонент $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_2$ и что наиболее устойчивой является чисто скуттерудитовая составляющая $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$.

Подобную работу повторили в 1935 г. Орсель и Журавский (Orsel, Jouhavsky, 1935), получившие аналогичные результаты. Их исследованиями к тому же было установлено, что из арсенидов ряда шмальтин — скуттерудит никель выщелачивается в первую очередь, и если начальный продукт содержал и кобальт и никель, то конечный оказался исключительно кобальтовым арсенидом.

Таким образом, результаты работ Бейтелля и Лоренца, с одной стороны, и Уолкера и Орсея — с другой, оказались противоположными, хотя их противоречивый характер, возможно, объясняется условиями опытов.

Нас заинтересовал данный вопрос в связи с изучением зоны окисления арсенидных никель-кобальтовых месторождений. Имеющиеся экспериментальные работы не воспроизводили даже в некотором приближении природные процессы. Они не определили скорость выноса As , Co и Ni из арсенида при медленном выветривании минерала в слабо кислой среде, не установили количественных взаимоотношений между всеми тремя элементами в ходе растворения и минералогический характер остатка в конце эксперимента.

Для решения некоторых из этих вопросов был проведен довольно длительный опыт со шмальтином.

Предварительно минерал был исследован с помощью спектрального, химического и рентгеновского анализов. Спектральным анализом (лаборатория кафедры минералогии МГУ, аналитик И. В. Розенберг) в нем установлены следующие элементы: Mg (около 0,01%), Al (следы), Ca (около 0,005%), Mn (около 0,01%), Fe (примерно 1%), Co , Ni и As (значительно больше 1%), Cu (около 0,05%), Sb и Bi (около 0,1%) и Ag (следы).

Результаты химического анализа образца приведены в табл. 1. На основании этого анализа формула минерала может быть написана в виде $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{As}_3$, т. е. исходный материал был сильно никелевым шмальтином с отношением Co к Ni близким 1 : 1,4.

Таблица 1

Химический состав шмальтина

Элементы	Вес. %	Атомное количество	Атомное отношение
As	79,00	1,053	3
Ni	10,38	0,176	
Co	7,63	0,129	
Fe	2,26	0,041	
Сумма	99,29		1

Аналитик А. Н. Букина

Размер элементарной ячейки по данным рентгеновского анализа (лаборатория ВИМС, аналитик Г. А. Сидоренко) оказался равным 8,25Å,

что соответствует величине «а» для богатого никелем шмальтина (Holmes, 1947).

Опыт проводился следующим образом.

Навеска образца в 1,0445 г была помещена в бюкс с фильтрующим дном. Сверху в бюкс редкими равномерными каплями поступала 0,5н. H_2SO_4 , омывавшая порошок шмальтина и фильтровавшаяся в стакан под бюксом. За 7 суток в стакане набиралось около 100 см³ фильтрата, в котором определялись As, Co и Ni.

Опыт длился 140 суток, в течение которых регулярно велось сначала еженедельное, а затем через две недели химическое исследование фильтрата и микроскопическое изучение твердого остатка. Твердый остаток после такой обработки, т. е. постоянной циркуляции через него слабо кислого раствора, был изучен оптически, рентгеновски и химически.

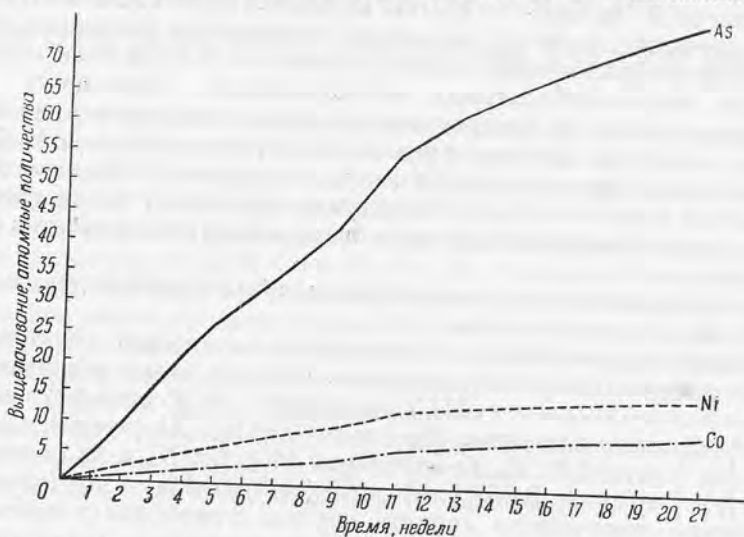


Рис. 1. Кривые выщелачивания мышьяка, никеля и кобальта из шмальтина.

Уже через первые десять недель опыта в шмальтине обнаружился ряд изменений. Массивные и монокристаллические до этого зерна его превратились в тонколистоватые агрегаты, состоящие из почти параллельно ориентированных листочков с крупными полостями между ними. Выщелачивание минерала происходило зонально, слоями.

Пустотки выщелачивания содержали редкие друзочки белого игольчатого минерала, который по оптическим и микрохимическим данным близок к арсенатам типа гайдингерита. Кроме того, обнаружен розовый эритрин, двупреломление и угол угасания которого близки к естественному, но показатель преломления значительно ниже ($N_g' - 1,560$).

Стенки пустот выщелачивания были покрыты плотным налетом черного сажистого материала, отделить который от шмальтина и детально исследовать не удалось.

Через следующие десять недель количество полостей в шмальтине резко увеличилось. Собственно весь материал теперь был представлен тончайшими листочками и скорлупками, поверхность которых по-прежнему была покрыта черным сажистым налетом. К этому времени из шмальтина было выщелочено около 80% всего мышьяка, 75% кобальта и 80% всего никеля. Железо почти не выщелачивалось в течение опыта.

Через 140 суток эксперимент был остановлен, так как вынос большей части компонентов заметно замедлился.

В табл. 2 приведены результаты экспериментальной работы, представленные атомными количествами кобальта, никеля и мышьяка, выщелачиваемыми из шмальтина за равные промежутки времени, а также их отношениями в фильтрате.

Характер выноса кобальта, никеля и мышьяка показан также графически в виде диаграммы (рис. 1).

Таблица 2

Результаты выщелачивания кобальта, никеля и мышьяка из шмальтина

Неделя	Атомн. колич. Co	Атомн. колич. Ni	Co : Ni	Co + Ni	Атомн. колич. As	(Co + Ni) : As
1	0,42	1,27	1 : 3	1,69	4,5	1 : 2,8
2	0,67	1,38	1 : 2	2,05	5,5	1 : 2,7
3	0,55	1,23	1 : 2,3	1,78	5,8	1 : 3,2
4	0,47	1,21	1 : 2,5	1,68	5,7	1 : 3,3
5	0,42	1,27	1 : 3	1,68	5,1	1 : 3
6	0,34	0,72	1 : 2,1	1,06	3,5	1 : 3
7	0,51	0,91	1 : 1,9	1,42	4,0	1 : 2,8
8	0,44	1,00	1 : 2,2	1,44	4,5	1 : 3
9	0,34	0,80	1 : 2,3	1,14	3,8	1 : 3,3
10	1,86	2,65	1 : 1,4	4,50	12,5	1 : 2,8
11						
12	0,78	0,92	1 : 1,2	2,70	6,8	1 : 2,5
13						
14	0,84	0,81	1 : 1	1,65	4,7	1 : 2,8
15						
16	0,67	0,77	1 : 1	1,44	4,3	1 : 3
17						
18	0,31	0,27	1 : 1	0,58	3,3	1 : 5,5
19						
20	0,21	0,19	1 : 1	0,40	3,5	1 : 9
21						

Аналитик А. Н. Букина

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что в течение семнадцати недель опыта в фильтрате в общем сохранялось отношение суммы кобальта и никеля к мышьяку близкое 1 : 3, т. е. отвечающее отношению между указанными элементами в исходном материале.

В ходе опыта поведение кобальта и мышьяка оказалось сравнительно близким. Количество обоих элементов в фильтрате, получаемом за неделю, постепенно уменьшалось, сохраняясь в большей части времени на одном уровне (для кобальта — за неделю 0,4 атомного количества, для мышьяка — 4,5). За последние четыре недели эксперимента недельное содержание обоих элементов в фильтрате сократилось приблизительно в три раза для кобальта и вдвое для мышьяка.

Никель значительно интенсивнее выносился из арсенида в первой половине опыта, а затем выщелачивание его заметно замедлилось и сравнялось со скоростью выноса кобальта. Атомные отношения между Co и Ni в фильтрате достигли 1 : 1.

В то время как катионы (Co и Ni) стали выщелачиваться в значительно меньшем количестве, вынос мышьяка происходил еще довольно интенсивно и отношение (Co + Ni) : As стало близким 1 : 9.

Следует отметить, что резкое увеличение содержания всех трех элементов в фильтрате, полученном за десятую и одиннадцатую недели опыта (см. табл. 2), объясняется небольшим перерывом выщелачивания после девятой недели в связи с высушиванием остатка арсенида, необходимым для его осмотра.

В общем, наблюдения за характером медленного растворения шмальтина слабой серной кислотой показали:

- 1) повышенную скорость выноса никеля в начале кислотной обработки шмальтина;
- 2) последующее выравнивание ее со скоростью выноса кобальта;
- 3) общее замедление выноса кобальта, никеля и мышьяка в конце опыта с одновременным относительным увеличением роли мышьяка в фильтрате;

4) сравнительную близость отношения (Co + Ni) : As в исходном материале и в фильтрах, полученных за равные промежутки времени.

Образование зональных полостей в зернах шмальтина, по-видимому, связано с первоочередным выщелачиванием компонента, обогащенного никелем, в котором отношение между Co и Ni близко к 1 : 2,5, а отношение (Co + Ni) : As равно 1 : 3.

Таким образом, результаты проведенного опыта находятся в соответствии с выводами Бейтелля и Лоренца о выщелачивании из шмальтина компонента (Ni, Co) As₂ и подтверждают данные Орсея и Журавского о первоочередном выносе никеля.

Вопрос о твердом остатке шмальтина в конце опыта оказался довольно сложным. Этот остаток весом около 0,15 г был исследован химическим и рентгеновским методом. Результаты химического анализа (лаборатория кафедры минералогии МГУ, аналитик А. Н. Букина) оказались следующими (вес. %):

As	63,55
Co	9,60
Ni	6,02
Fe	3,70
Сумма	82,87

Отношение между суммой никеля, кобальта и железа к мышьяку в остатке равно 2 : 5.

Формально состав твердого остатка аналогичен составу промежуточного продукта А. Бейтелля и Ф. Лоренца. Однако к результатам анализа следует относиться осторожно. Во-первых, сумма анализа, несмотря на точность определения As, Co, Ni и Fe, сильно отличается от 100%; во-вторых, конечный продукт был явно не однородным: в нем четко выделялись два главных компонента — остаток шмальтина и черный сажаистый материал, в каждом из которых истинные отношения между элементами остаются пока неясными. Неясны также роль кислорода и воды в конечном материале и их количество, а также степень окисления металлов и мышьяка.

Рентгенограмма конечного продукта в общем отвечает исходному материалу, но размер элементарной ячейки увеличился до 8,29 Å. Последнее обстоятельство является очень важным, так как известно (Holmes, 1947), что размер ребра элементарной ячейки в ряду шмальтин — скуттерудит прямо пропорционален содержанию никеля и железа.

Единственно, чем можно объяснить увеличение ребра ячейки, — это таким составом образовавшегося шмальтинового остатка, в котором роль Ni по-прежнему велика.

Возможно, что черный сажистый продукт является водным соединением типа гетерогенита, сорбиравшим часть мышьяка.

Результаты проделанной экспериментальной работы по растворимости шмальтина в слабой серной кислоте, в условиях, приближающихся к природным, позволяют сделать следующие выводы.

1. В условиях медленного растворения в слабой серной кислоте никеленосный шмальтин вначале преимущественно теряет никель, при этом наблюдается зональный характер возникающих полостей в зернах арсенида. Затем скорость выщелачивания никеля уменьшается, в связи с чем возрастает относительная роль кобальта в растворе.

Подобные явления подтверждаются природными наблюдениями.

Почти все кристаллы окисленного шмальтина обнаруживают зональное распределение вторичных продуктов. Ранним по времени образования арсенатом, выделяющимся при окислении шмальтина, обычно является сильно никелевый эритрин («цветение» шмальтиновой руды).

2. Никель и кобальт по истечении некоторого времени окисления шмальтина в общем проявляют близкие свойства, т. е. выщелачиваются примерно с одинаковой и замедленной скоростью.

Такого рода явления широко наблюдаются в зоне окисления шмальтиновых руд, когда по кристаллам шмальтина возникают устойчивые псевдоморфозы желтых арсенатов с близким между собой отношением кобальта и никеля.

3. На поздних этапах растворения шмальтина мышьяк проявляет сравнительно большую активность, так как содержание его в растворах остается еще высоким.

Этим объясняется расширение числа вторичных арсенатов на поздних стадиях окисления арсенида, когда роль Co и Ni заметно снижается и мышьяк образует ряд соединений с медью, кальцием, железом и магнием (розелит, тиролит, фармакосидерит и проч.).

4. Проведенные исследования оказались в соответствии с далеко неполными данными А. Бейтелля и Ф. Лоренца о составе растворов, выщелачивающих Co, Ni и As из шмальтина, а также с данными Орсея и Журавского о первоочередном выносе никеля. Но они их дополнили новыми фактами и расширили наши представления о характере окисления кубического арсенида.

5. Сопоставлять полученные результаты с результатами опытов Т. Уолкера очевидно нельзя, так как условия опытов резко отличаются друг от друга.

ЛИТЕРАТУРА

- Beutell A. u. Lorenz F. Zerlegung des Speiskobalts und Löllingits durch Luftoxydation. *Centralbl. f. Miner.*, 12, 1915.
- Holmes R. Higher mineral arsenides of cobalt, nickel and iron. *Bull. Geol. Soc. of Amer.*, 58, 4, 1947.
- Orcel J. a. Youravsky G. Le minéral de cobalt de Bou-Azzer, sa composition minéralogique et sa structure. *Congr. intern. des mines de la métallurgie*, ч. I, 1935.
- Walker T. L. Skutterudite from Cobalt, Ontario. *Amer. Miner.*, 6, 3, 1921.