

Л.К. ЯХОНТОВА, Л.Г. НЕСТЕРОВИЧ, А.П. ГРУДЕВ

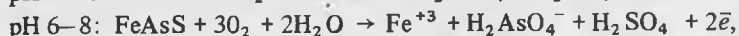
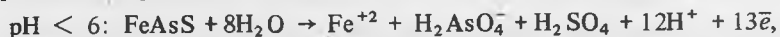
ХИМИЧЕСКОЕ И БАКТЕРИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АРСЕНОПИРИТА

В гипергенной зоне месторождений, в рудах которых имеется арсенопирит, наиболее широко распространен скородит $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Для окисленных арсенопиритовых руд также характерны, хотя и более редки, симплезит $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, фармакосидерит $\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot (\text{OH})_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, буковскит $\text{Fe}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4) \cdot \text{OH} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и арсенолит As_2O_3 .

Среди перечисленных минералов только три — скородит, симплезит и арсенолит как образующиеся непосредственно по арсенопириту могут свидетельствовать об условиях его окисления. При этом возможность формирования по арсенопириту, с одной стороны, скородита-арсената с предельно окисленными Fe и As, а с другой — симплезита с Fe^{+2} и арсенолита с As^{+3} указывает на очевидные вариации устойчивости арсенопирита в гипергенном процессе, т.е. на существование относительно легко и более трудно окисляющихся разновидностей этого минерала.

По аналогии с пиритом [1] сложилось представление о существенном значении для процесса природного окисления арсенопирита его полупроводниковых свойств, когда в одних и тех же условиях дырочный арсенопирит (*p*-тип) по сравнению с электронным (*n*-тип) должен окисляться при более высоком окислительном потенциале среды и когда единственным продуктом окисления становится скородит. При окислении разновидностей арсенопирита с электронной проводимостью вероятно образование арсенолита и симплезита — показателей низкопотенциальной окислительной обстановки в этом процессе. В результате окисления арсенопирита, как и всякого другого минерала-полупроводника, представляется протекающим в тесной связи с физико-химическими условиями растворов зоны гипергенеза и с тонкой структурно-химической конституцией сульфоарсенида, обеспечивающей его полупроводниковые свойства.

Специальное изучение химического окисления арсенопирита методом измерения его электродного потенциала и учетом представления о коррозионной (электрохимической) природе механизма окисления проводящих минералов [2] показало невозможность описания этого процесса общеизвестным уравнением $\text{FeAsS} + 3,5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4$ [3]. По экспериментальным данным для арсенопирита возможны три окислительные реакции, отвечающие трем диапазонам pH сернокислого раствора:



Параллельно проведенными экспериментами было определено влияние на величину электродного потенциала арсенопирита, а следовательно, на степень его окисляемости, контактирующих с ним кобальтина, герсдорфита, шмальтина, лёллингита и никелина. Исследования были выполнены на одном образце арсенопирита с Шерловой Горы. Вопрос о влиянии тонких конституционных особенностей минерала на процесс его окисления не рассматривался.

В настоящей работе приведены результаты экспериментального изучения химического и бактериального окисления семи образцов арсенопирита, обладающих различной проводимостью (табл. 1).

На рис. 1 приведены графики ЭП—pH электродов арсенопирита, полученные в соответствии с ранее описанной методикой измерения электродных потенциалов минералов в сернокислой среде [2] и наложенные на диаграммы состояния As, S и Fe в H_2O при $+25^\circ\text{C}$. Как и предполагалось, графики ЭП—pH арсенопирита с дырочной проводимостью, у которого энергия выхода электронов больше, чем у элект-

Таблица 1
Характеристика образцов арсенипирита

Образец	Месторождение	Результаты изучения аншлифов под микроскопом	Тип проводимости	Кристаллохимическая формула	Примеси по химическим и спектральным анализам
1	Тырныаузское (Северный Кавказ)	Крупнозернистый агрегат. Травлением в HNO_3 выявлена двойниковая структура	<i>n</i>	$\text{FeAs}_{0,95}\text{S}_{0,94}$	Не обн.
2	Дарасунское (Восточное Забайкалье)	Крупнозернистый агрегат. Травлением в HNO_3 выявлена двойниковая структура. Двойники имеют неровные границы	<i>n</i>	$\text{FeAs}_{0,92}\text{S}_{0,92}$	Cu 0,10 Bi 0,09 Pb 0,13 Sb 0,09
3	Там же	То же	<i>n</i>		Анализа нет
4	Устарасайское (Узбекистан)	Крупнозернистый агрегат; зерна сдвойникованы	<i>n</i>	—	Co до 0,6 Ni до 0,1 Cu, Pb, Bi и Sb до 0,02 каждого
5	Шерловогорское (Восточное Забайкалье)	Крупнозернистый агрегат. Травлением в HNO_3 не выявлено зональности строения	<i>p</i>	$\text{FeAs}_{0,96}\text{S}_{0,88}$	Cd 0,07
6	Иульсинское* (Дальний Восток)	Мелкозернистый агрегат	<i>p</i>		Анализа нет
7	Тырныаузское (Северный Кавказ)	Мелкозернистый агрегат. Зерна сильно сдвойникованы	<i>p</i>	$\text{FeAs}_{1,01}\text{S}_{0,90}$	Cu 0,12 Pb 0,24 Sb 0,01, Cd 0,11

* Образец любезно предоставлен Е.В. Розовой (ЦНИГРИ).

ронного полупроводника [4], разместились выше соответственных графиков арсенипирита с электронной проводимостью. В результате с небольшим перекрытием наметилось два поля возможного расположения графиков ЭП—рН для арсенипирита, позволяющие дать химическую интерпретацию процесса окисления этого минерала.

Размещение графиков ЭП—рН в пределах обоих полей позволяет составить представление о верхних и нижних границах этих полей. Характерно наклонное положение этих границ в кислых условиях (наклон графиков здесь варьирует от $-0,016$ до $-0,049$), некоторое выполаживание их в близонейтральной среде и, наконец, новое отклонение от горизонтального положения для растворов с $\text{pH} > 8$, когда уклон графиков достигает $-0,060$.

В связи с тем, что уклон экспериментального графика однозначно связан с отношением числа выделяемых ионов H^+ к количеству отдаваемых электронов в уравнениях окисления минерала, он вместе с диаграммами состояния элементов в воде составляет основу контроля при выводе этих уравнений в каждом интервале рН раствора, приходящемся на участок стабильного уклона графика ЭП—рН. К примеру, в диапазоне рН 2–6, где уклон графика для обр. 5 составляет $-0,016$ (рис. 1), окисление дырочного арсенипирита может описываться реакцией $4\text{FeAsS} + 12,75\text{O}_2 + 6,5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Fe}^{+3} + \text{Fe}^{+2} + 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}_2\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + 4\bar{e}$, а в том же диапазоне рН окисление электронного арсенипирита 4 (уклон графика $-0,049$) контролируется уравнением $2\text{FeAsS} + 4,5\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}^{+2} + \text{SO}_4^{2-} + \text{HAsO}_2 + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{HSO}_4^- + 5\text{H}^+ + 6\bar{e}$. В результате продукты окисления образцов арсени-

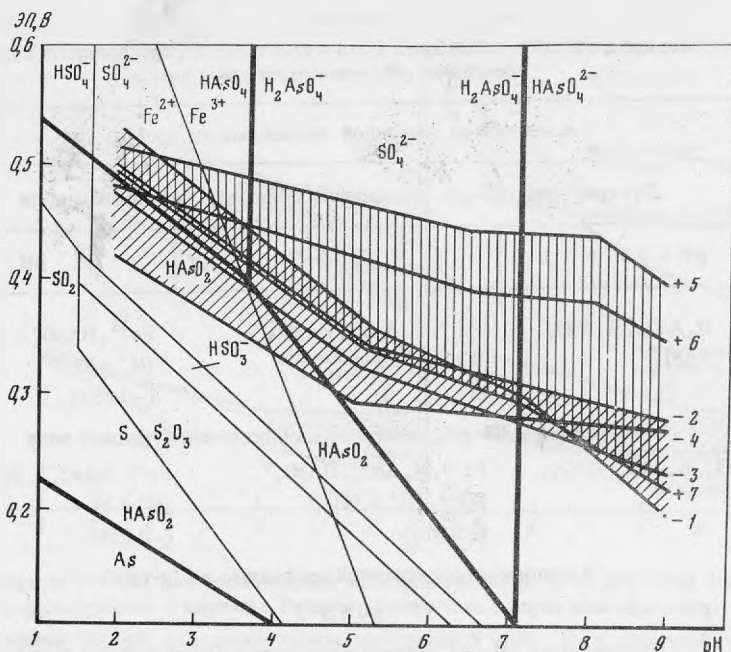


Рис. 1. Диаграммы ЭП–рН для арсенопирита

Вертикальной штриховкой выделено поле ЭП–рН для дырочного арсенопирита, косой — для образцов электронного

пирита, отличающиеся друг от друга деталями внутреннего строения и, следовательно, типом проводимости, ощутимо различны. Если в первом случае среди них более реален скородит (при достаточном отводе кислых компонентов) и в меньшей мере симплезит, то во втором вполне возможно образование симплезита и арсенолита.

Нет необходимости в написании всех вариантов реакций окисления арсенопирита — их негрудно вывести. Мы ограничились табл. 2, в которой показали для интервалов рН возможные продукты реакций, наклоны графиков ЭП–рН, характерные для границ полей дырочного и электронного арсенопирита, количество ионов водорода и электронов в вероятных реакциях. Пользуясь этой таблицей, можно, когда известен тип проводимости минерала и характер размещения графиков ЭП–рН относительно границ поля, легко установить наиболее вероятные продукты реакции его окисления в заданном интервале рН, т.е. возможный состав формирующегося при окислении раствора и ожидаемые гипергенные образования.

Из приведенных материалов видно, что при химическом окислении арсенопирита с дырочной проводимостью в основном создаются условия для образования скородита (ионы Fe^{+3} и As^{+5}). С повышением рН в этом случае образующиеся кислотные анионы сменяют друг друга в следующем порядке: $H_3AsO_4 \rightarrow H_2AsO_4^- \rightarrow HAsO_4^{2-}$ и $HSO_4^- \rightarrow SO_4^{2-}$. Лишь в ультракислых условиях наиболее низкпотенциальный арсенопирит с дырочной проводимостью может при окислении замещаться симплезитом и арсенолитом.

Окисление арсенопирита с электронной проводимостью ощутимо шире, поскольку происходит при значительно более низком окислительном потенциале среды. В растворах с рН < 3,5 сульфурарсенид *n*-типа может замещаться симплезитом, арсенидами и собственно арсенолитом. С ростом величины рН сначала исчезает симплезит, затем арсенолит (рН < 5) и далее наиболее вероятным становится скородит (рН > 5).

Выведенные ранее уравнения, описывающие процесс окисления арсенопирита с Шерловой Горы [2], отвечают окислению арсенопирита с дырочной проводимостью. В настоящей работе график ЭП–рН этого образца [5] ограничил поле арсенопирита *p*-типа сверху. Среди изученных шерловогорский образец принадлежит к наиболее высокопотенциальным, т.е. наиболее стойким в процессе развития зоны гипергене-

Таблица 2

Вероятные продукты окисления дырочного и электронного арсенопирита в интервалах изменения pH сернокислого раствора

Арсенопирит дырочной проводимости (<i>p</i> -тип)		
Для графиков ЭП–рН, размещенных близ верхней границы поля		
pH < 3,5	pH 3,5–7	pH > 7
Fe ⁺² , Fe ⁺³ , H ₃ AsO ₄ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HSO ₄ ⁻ , [H ⁺ + 4ē] (–0,016)	Fe ⁺³ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [nē] (0)	Fe ⁺³ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [H ⁺ + ē] (–0,059)
Для графиков ЭП–рН, размещенных близ нижней границы поля		
Fe ⁺² , HAsO ₂ , H ₃ AsO ₄ , HSO ₄ ⁻ , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺³ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [H ⁺ + 4ē] (–0,016)	Fe ⁺³ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [H ⁺ + ē] (–0,059)
Арсенопирит электронной проводимости (<i>n</i> -типа)		
pH < 3,5	pH 3,5–5	pH > 5
Для графиков ЭП–рН, размещенных близ верхней границы поля		
Fe ⁺² , HAsO ₂ , H ₃ AsO ₄ , HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ⁻² , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺² , Fe ⁺³ , HAsO ₂ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , SO ₄ ⁻² , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺³ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , [H ⁺ + 3ē] (–0,019)
Для графиков ЭП–рН, размещенных близ нижней границы поля		
Fe ⁺² , HAsO ₂ , H ₃ AsO ₄ , HSO ₄ ⁻ , SO ₄ ⁻² , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺² , Fe ⁺³ , HAsO ₂ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , SO ₄ ⁻² , [5H ⁺ + 6ē] (–0,049)	Fe ⁺³ , H ₂ AsO ₄ ⁻ , HAsO ₄ ⁻² , SO ₄ ⁻² , от [nē] до [H ⁺ + ē] от (0) до (–0,059)

за. Вновь полученные и прежние данные по величине ЭП совпали друг с другом с точностью до ±0,01 В.

При изучении влияния на окисление арсенопирита контактирующих с ним кобальт-никелевых арсенидов и сульфоарсенидов установлено, что арсенопирит, находясь в гальванической паре с никелином, герсдорфитом и лёллингитом, имеет более высокую вероятность окисления, чем в паре с кобальтином, шмальтином и саффлоритом [2]. В продолжение этих работ исследовалось значение контактирования с арсенопиритом различной проводимости пирита и халькопирита (оба *n*-типа, наиболее характерного для природных условий). Результаты экспериментов представлены в виде графиков ЭП–рН отдельно для изолированных друг от друга и контактирующих минералов (рис. 2 и 3).

Для дырочного арсенопирита (рис. 2) присутствие пирита имеет преимущественно стабилизирующее значение – потенциалы обоих минералов в различных интервалах pH близки друг к другу. Гальваническая пара арсенопирит *n*-типа–пирит благоприятнее для окисления арсенопирита, который в этом случае занимает устойчивую анодную позицию. Арсенопирит с дырочной проводимостью, находясь на катоде, интенсифицирует окисление халькопирита, в то время как арсенопирит с электронной проводимостью катодную роль выполняет лишь в весьма кислой среде (pH < 5), а в щелочных условиях (pH > 8) сам становится уязвимым для окисления, так как переходит в положение анода. В типичном для зоны гипергенеза интервале pH 5–8 арсенопирит *n*-типа и халькопирит практически не взаимодействуют друг с другом в электрохимическом аспекте.

Эксперименты, моделирующие процесс химического окисления арсенопирита

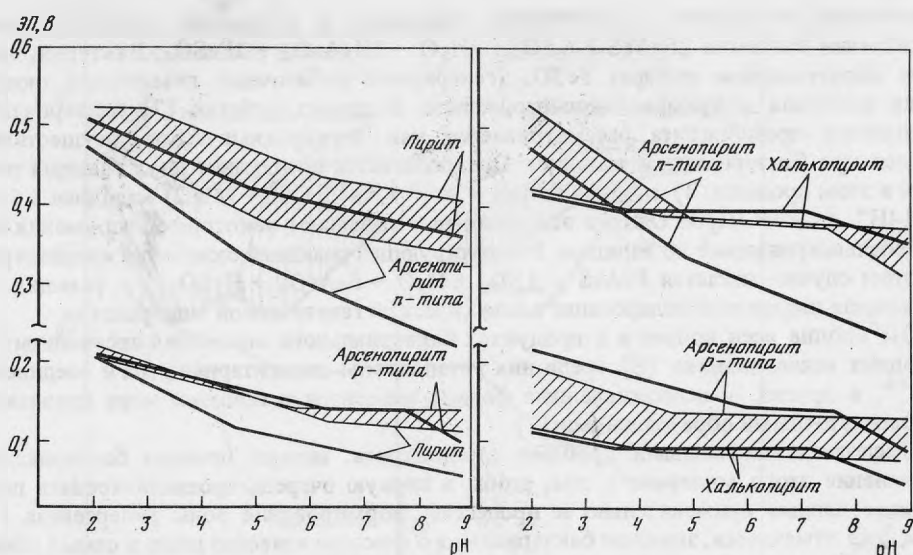


Рис. 2. Графики ЭП–рН для арсенопирита электронной (обр. 3) и дырочной (обр. 5) проводимости, контактирующего с пиритом. Разница потенциалов в парах заштрихована

Рис. 3. Графики ЭП–рН для арсенопирита электронной (обр. 3) и дырочной (обр. 5) проводимости, контактирующего с халькопиритом. Разница потенциалов в парах заштрихована

как для мономинеральных электродов, так и для арсенопирита, контактирующего с пиритом и халькопиритом, в первую очередь показали теснейшую связь этого процесса с величиной рН раствора. С изменением рН последнего ощутимо меняется состав растворов, формирующихся при окислении минерала. С увеличением их щелочности вместо ионов Fe^{+2} , HSO_4^- , AsO_2^- становятся устойчивыми ионы трехвалентного железа, а также формы As^{+5} и сульфатная сера.

В процессе окисления арсенопирита весьма существенное значение также имеют его полупроводниковые свойства. Электронный арсенопирит при равных условиях менее устойчив, чем дырочный, — необходимый окислительный потенциал среды для него может быть всего 0,25–0,3В, т.е. почти в два раза менее, чем для арсенопирита *p*-типа, а среди продуктов его разрушения при низком окислительном потенциале раствора становятся весьма характерными закисное железо и трехвалентный мышьяк (см. табл. 2). Контактное окисление арсенопирита с пиритом интенсифицирует окисление сульфосолепирита (особенно *n*-типа). Дырочный арсенопирит как более высокопотенциальный, т.е. выполняющий роль катода, в паре с халькопиритом повышает свою устойчивость. Поведение же разностей арсенопирита *n*-типа, т.е. относительно низкопотенциальных, контактирующих с халькопиритом, полностью зависит от величины рН раствора.

Микробиологическое выщелачивание арсенопиритовых руд осуществлено в промышленном масштабе, однако теоретическая и экспериментальная разработка вопроса о бактериальном разрушении арсенопирита пока остается на недостаточно высоком уровне. Далеко не ясен бактериальный процесс, развивающийся в зонах гипергенеза арсенопиритсодержащих рудных месторождений. Отсутствуют данные о значении минералогических особенностей арсенопирита (примеси, дефекты, полупроводниковые свойства) в бактериальном процессе; не изучено поведение арсенопирита, контактирующего с другими сульфидными — его спутниками в рудах; нет единого представления о механизме окисления арсенопирита с помощью бактерий.

В известных работах, посвященных бактериальному выщелачиванию арсенопирита [5, 9], рассматриваемая проблема экспериментально исследовалась не на мономинеральных пробах, обеспечивающих получение корректных результатов, а на смесях арсенопирита со сфалеритом, пирротинном и другими минералами или на флотационном золотосодержащем концентрате.

Механизм бактериального разложения арсенопирита биологами и технологами оценивается по-разному. Так, в одном случае [5, 8] этот процесс признается про-

текающим сопряженно с химическим процессом. В результате главной реакцией окисления считается $2\text{FeAsS} + 6,5\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{FeSO}_4$. Бактерии, окисляя образующийся сульфат FeSO_4 , генерируют добавочный химический окислитель минерала — сульфат окисного железа. В других работах [7] бактериальное окисление арсенопирита рассматривается как электрохимическое, осуществляющееся при бактериальном катализе. Предполагается протекание двух главных реакций в этом процессе: 1) анодная $\text{FeAsS} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + \text{As}^{+3} + \text{S}^0 + 7\bar{e}$ и 2) катодная $3,5\text{O}_2 + 14\text{H}^+ + 7\bar{e} \rightarrow 7\text{H}_2\text{O}$. Однако эти уравнения вызывают некоторые недоумения как не сбалансированные по зарядам. Результирующей реакцией окисления арсенопирита в этом случае считается $\text{FeAsS} + 3,5\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeAsO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, т.е. реакция, получившая широкое использование в классической генетической минералогии.

Не вполне ясен вопрос и о продуктах бактериального окисления арсенопирита — в одних исследованиях [8] среди них установлены элементарная сера и соединения As^{+3} , в других — недоокисленные формы элементов в большей мере признаются промежуточными образованиями [7].

Располагая изученными пробами арсенопирита, авторы провели бактериальное окисление этого минерала с тем, чтобы в первую очередь проанализировать полученные данные применительно к процессам формирования зоны гипергенеза, где, как уже отмечалось, значение бактериального фактора известно лишь в самых общих чертах. Полученные результаты представляют интерес также для теории и практики бактериального выщелачивания арсенопиритовых руд.

Условия экспериментов были обычными — стаканы с суспензией арсенопирита на безжелезистой серноокислой среде 9К* с бактериями *Thiobacillus ferrooxidans* в концентрации 10^5 клеток в 1 мл раствора и без бактерий (холостые опыты); содержащие в обоих случаях электроды арсенопирита, были размещены на качалке в термостатическом шкафу (+28°C). Объектами окисления послужили образцы 5 и 7 арсенопирита с дырочной и обр. 1 и 3 — с электронной проводимостью. Продолжительность опытов составила 7 сут. Дальнейшее проведение опытов затруднилось из-за видимого изменения всей системы — на стенках сосудов и на электродах образовались твердые фазы в виде мути и желто-бурых осадков. Контроль за процессом окисления минерала осуществлялся путем ежедневного замера окислительного потенциала (ОП) и pH суспензии, а также электродного потенциала (ЭП) арсенопирита. Через 7 сут. в стаканах определялось валовое содержание As, содержание Fe^{+2} , Fe^{+3} и SO_4^{2-} . Образовавшиеся на стенках стаканов и на электродах осадки исследовались рентгенографически и химическим анализом.

Результаты опытов, показанные на рис. 4 в виде графиков изменения ОП, ЭП и pH, в первую очередь показали высокий окислительный потенциал культурального раствора — около 0,6В, т.е. большие окислительные возможности бактериальной среды, в которой железо, сера и мышьяк, несмотря на низкое значение pH, должны быть в растворе в высших валентных состояниях (Fe^{+3} , S^{+6} и As^{+5} ; см. диаграмму состояния элементов на рис. 1). За 7 суток экспериментов масса дырочного арсенопирита уменьшилась за счет перехода его вещества в раствор приблизительно на 25%, а электронного — на 35%. Соответствующие уменьшения массы (4 и 5%) в холостых опытах позволяют сопоставить скорость бактериального и химического процесса. Бактериальное окисление арсенопирита протекало в 6–7 раз интенсивнее собственного химического.

В культуральном растворе обе разновидности арсенопирита по отношению к бактериальным клеткам, стимулирующим окисление минерала, имели анодное положение. Тем не менее арсенопирит электронного типа окислялся интенсивнее даже при меньшей разнице между ОП среды и ЭП минерала (см. рис. 4), вероятной причиной чего могла служить меньшая по сравнению с дырочным полупроводником энергия выхода электронов из частиц минерала электронной проводимости.

Периодические определения Fe, As и S в растворе не производились, т.к. из малых навесок минерала (0,5 г) и погрешностей в химических определениях могли возникнуть большие ошибки. Но даже из валовых данных можно получить уверенность в том, что вещество электронного арсенопирита интенсивнее экстрагировалось

* Среда 9К — серноокислый раствор с pH 2,9, содержащий $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgSO_4 , K_2HPO_4 , KCl и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

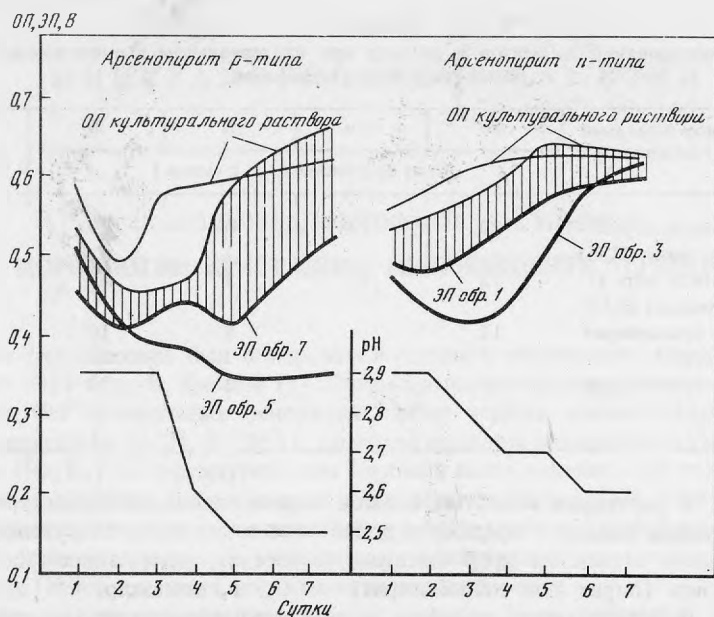


Рис. 4. Поведение электродного потенциала (ЭП) минерала и окислительного потенциала (ОП) и величины рН культурального раствора при бактериальном окислении арсенопирита дырочной и электронной проводимости

в начале эксперимента, при большой разнице между ОП раствора и ЭП минерала, а дырочного несколько позднее, т.е. с более длительной фазой адаптации бактериальных клеток к минеральным частицам, труднее "отдающим" электроны. Об этом косвенно свидетельствуют не только обратные по своему характеру графики ОП и ЭП, но и особенности изменения рН, т.е. подкисление растворов с развитием окислительного процесса. Нужно заметить, что здесь проявились закономерности, установленные для пирита с различной проводимостью [1].

Исходя из единой для природного процесса коррозионной (электрохимической) модели окисления проводящих минералов, развивающегося как химическим, так и бактериальным путем, можно полагать, что бактериальный способ окисления, протекая более интенсивно, заключается, как и всякий окислительный процесс, в переходе электронов от анода (минерала) к катоду (другому минералу, некоторому компоненту раствора или бактериальной клетке). Различия в бактериальном окислении минералов или их разностей (в первую очередь по типу проводимости) заключаются в том, насколько легко минерал отдает электроны. Электронные полупроводники, обладающие меньшей энергией выхода электронов, в этом отношении благоприятнее для жизнеобеспечения бактерий, но в закрытых системах они благоприятнее лишь в начале процесса, который при быстром начальном окислении и накоплении на месте продуктов реакции быстро тормозится. Дырочные минералы начинают бактериальное (видимо, и собственно химическое) окисление медленнее, но развивается этот процесс длительнее и в ряде случаев, когда в растворе накапливаются не опасные для живых клеток вещества, он становится продуктивнее.

Из сказанного вытекает, что нет нужды в написании специальных уравнений бактериального окисления арсенопирита. Схематически этот процесс выражает

общая анодная реакция $\text{FeAsS} \xrightarrow{\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}} \text{Fe}^{+3} + \text{As}^{+5} + \text{S}^{+6} + 14\bar{e}$, где железо, сера и мышьяк в своих высших валентностях могут образовывать в растворе различные простые и комплексные ионы. Таким образом, при бактериальном окислении арсенопирита непосредственное образование арсенолита и симплезита исключается.

Определение в каждом из четырех опытов экстрагированных из арсенопирита Fe, As и S показало, что в большинстве случаев отношение этих элементов в растворе было близким к 1:1:1, т.е. экстракция элементов протекала относительно равномерно. Ни в одном случае закисное железо в культуральном растворе обнаружено не было, так же как и элементарная сера. Закисный мышьяк в нем не

Таблица 3
 Экстрагирование элементов в раствор при бактериальном выщелачивании контактирующих минералов

Пары минералов и средний электродный потенциал в вольтах	Fe	Cu	As	S	Сумма, %
	% от содержания в 1 г смеси				
Арсенопирит <i>p</i> -типа, обр. 5 (0,45) – халькопирит (0,35)	20	12	8	20	60
Арсенопирит <i>n</i> -типа, обр. 3 (0,55) – халькопирит (0,45)	15	15	5	15	50
Пирит (0,60) – арсенопирит <i>p</i> -типа, обр. 5 (0,55)	12	—	8	10	30
Пирит (0,60) – арсенопирит <i>n</i> -типа, обр. 3 (0,55)	10	—	3	12	25

определялся. В растворах холостых опытов, как и следовало ожидать, установилось лишь закисное железо – мышьяк и добавочная сера в них обнаружены не были.

Бактериальное окисление проб смешанного состава, содержащих арсенопирит и минерал-партнер (пирит или халькопирит) по 0,5 г, показало, что повышенной активностью окислительного процесса отличались арсенопирит-халькопиритовые гальванические пары (табл. 3). Арсенопирит в этих парах, имея более высокий электродный потенциал, выполнял своеобразную роль второго катода, дополнительного к главному катоду – культуральному раствору с живыми бактериальными клетками. В результате процесс бактериального окисления, в основном перенесенный на халькопирит, что видно по повышенной экстракции меди в раствор, вдвое превысил интенсивность химического окисления арсенопирит-халькопиритовой пары. В период эксперимента между обоими минералами наблюдалась устойчивая разность потенциалов (0,1В).

Пирит-арсенопиритовые пары в культуральном растворе имели весьма малую разницу между потенциалами минералов-партнеров (всего около 0,05В) и в целом несущественно отклонялись от окислительного потенциала культурального раствора, близкого к 0,6–0,65В. В итоге "работа" этих гальванических пар была сравнительно слабой.

Результаты, полученные в опытах по бактериальному окислению арсенопирита, смешанного с халькопиритом и пиритом, имеют прямое отношение к практике бактериального извлечения металлов из руд и концентратов. В частности, они соотносятся с промышленным методом селективного бактериального выщелачивания арсенопиритовых концентратов, основанным на образовании гальванических пар из минералов, входящих в состав концентратов [6]. Проведенные эксперименты показали, что рассматриваемые процессы осуществляются по электрохимическим (коррозионным) законам, единым для природных и производственных систем с минералами-полупроводниками и водными растворами-электролитами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л.К. Яхонтова, А.П. Грудев, Л.Г. Нестерович. Механизм окисления пирита. – Геология рудных месторождений, 1978, № 6.
2. Л.К. Яхонтова, А.П. Грудев. О механизме окислений арсенопирита. – Тр. Минералогического АН СССР, 1973, вып. 22.
3. С.С. Смирнов. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1951.
4. П.С. Киреев. Физика полупроводников. М.: Высшая школа, 1975.
5. Г.И. Каравайко, Г.И. Кузнецов, А.И. Голомзик. Роль микроорганизмов в выщелачивании металлов из руд. М.: Наука, 1972.
6. Г.И. Каравайко, С.И. Полькин, В.В. Панин, Э.В. Адамов. Основы микробиологического выщелачивания металлов и перспективы его использования. – В кн.: Гидрометаллургия. М.: Наука, 1976.
7. Э.В. Адамов, В.В. Панин. Бактериальное и химическое выщелачивание металлов из руд. – Обогащение полезных ископаемых. 1974, т. 8.
8. В.Г. Кулебакин, В.С. Мешкова, В.К. Разловская, О.Ф. Пурвинский. О механизме бактериального выщелачивания арсенопирита. – Физико-химические проблемы разработки полезных ископаемых, 1974, № 1.
9. Н.А. Божко. Микробиологическое выщелачивание мышьяка из золотомышьяковых руд месторождений Казахстана. Автореф. канд. диссертации, Инст. микробиологии АН КазССР, 1977.