

Л. К. ЯХОНТОВА, З. Я. ИСАЕВ

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ВИСМУТИНА УСТАРАСАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Рудные тела Устарасайского месторождения (Западный Тянь-Шань) локализуются в породах так называемого переходного горизонта, которые залегают на песчанистой толще среднего яруса верхнего девона и перекрываются известняками и доломитами фамена. Месторождение характеризуется висмутовой минерализацией, представленной висмутином, самородным висмутом и различными сульфосолями (козалит, кобелит и др.) и развитой в массе сложных пластовых залежей преимущественно кварц-пирротинового состава, а также в виде кварцевых жил.

Месторождение имеет глубоко проработанную трещинного типа зону окисления, приуроченную к тектоническим нарушениям. Судя по материалам, относящимся к истории формирования рельефа местности рудного поля Устарасая, вывод оруденения в сферу действия поверхностных вод произошел в неогеновое время [2]. Развитие гипергенных процессов протекает и в настоящее время. Оно контролируется сульфатно-гидрокарбонатными водами с общей минерализацией 0,1—0,3 г/л [3] со средним и довольно низким окислительным потенциалом 0,15—0,25 В и значением рН около 7—8 [4].

Основную массу окисленных руд месторождения составляют бурые железняки различного текстурно-структурного рисунка (массивные, рыхлые, натечные и др.), являющиеся продуктом гипергенного изменения пирротина и менее распространенных в рудах арсенопирита и пирита. Фазовый анализ проб лимонита свидетельствует о присутствии висмута в нем в основном в сульфирной (висмутин) форме. Подобные сведения известны и из литературных источников [1]. В составе кварцевых жил, подвергнувшихся выветриванию, висмутин, наоборот, окислен и чаще псевдоморфно замещен бисмитом  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , бисмутитом  $\text{Bi}_2\text{CO}_3(\text{OH})_4$  и их охристыми смесями.

В настоящей работе вопросы окисления висмутина рассмотрены в электрохимическом аспекте. Моделирование процесса окисления висмутина проводилось с учетом мономинерального выделения этого сульфида в кварцевых жилах месторождения и главной ассоциации его с пирротинном. В качестве основной методики экспериментов был использован метод измерения электродных потенциалов (ЭП), ранее разработанный на арсенидах [6]. Он включает: 1) измерение ЭП висмутина в натрий-сульфатном электролите в условиях изменения рН (1—9); 2) измерение в тех же условиях ЭП висмутина и пирротина при их контактировании; 3) химическую интерпретацию полученных графиков ЭП—рН с обработкой экспериментальных результатов методом наименьших квадратов и с использованием известных диаграмм состояния  $\text{Bi}$  и  $\text{S}$  в  $\text{H}_2\text{O}$  [7]. При составлении уравнений окисления висмутина в данном интервале рН учитывались не только угловые коэффициенты графиков и диаграммы состояния элементов, но также и данные наблюдений природного окисления висмутина.

Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке.

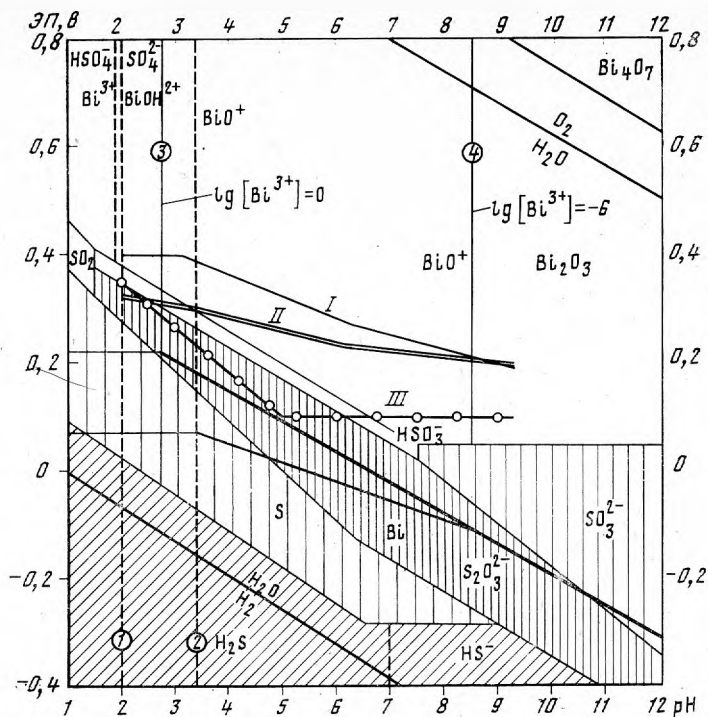
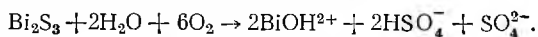


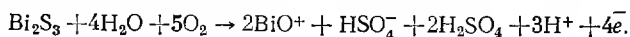
Диаграмма состояния висмута и серы в воде при 25° С по Пурбаху [7] с наложенными на нее экспериментальными результатами измерения электродных потенциалов индивидуализированного висмутита (*I*), висмутита, контактирующего с пирротинном (*II*), и пирротина в контакте с висмутитом (*III*)

### Результаты экспериментов

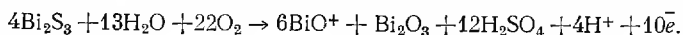
График зависимости ЭП—рН для висмутита делится на три участка. На первом из них (рН 1—3) процессы окисления висмутита протекают вне зависимости от концентрации водородных ионов, так как при изменении рН величина ЭП висмутита остается постоянной и равной 0,40 В. Наиболее вероятное уравнение реакции окисления сульфида на данном интервале будет иметь следующий вид:



На втором участке (рН 3—6) потенциал исследуемого минерала снижается до 0,28 В, и угол наклона графика характеризуется тангенсом, равным  $-0,041$ . В соответствии с диаграммой состояния висмута и серы, такой наклон позволяет предполагать протекание окислительной реакции:

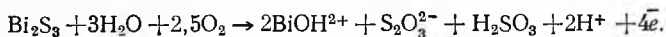


Для третьего участка (рН 6—9), где наклон графика более пологий, процесс окисления висмутита будет протекать по следующей реакции:

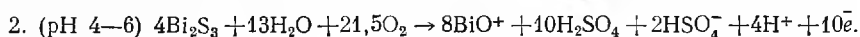
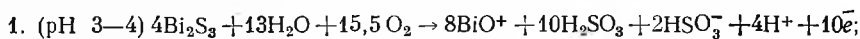


При изучении зависимости ЭП—рН висмутита, спаренного с пирротинном, прежде всего было установлено ощутимое снижение ЭП минерала практически на всем интервале рН (см. графики ЭП—рН). И в этом случае график изменения ЭП четко делится на три участка с теми же интервалами рН.

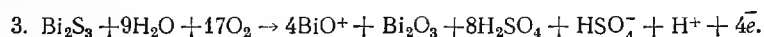
В интервале рН 2—3 тангенс наклона графика равен  $-0,026$ , электродный потенциал висмутита постепенно снижается и уравнение реакции имеет вид:



Второй участок (рН 3—6) характеризуется дальнейшим снижением потенциала висмута до  $0,23$  В. Наложенная на диаграммы состояния висмута и серы эта часть графика проходит через поля распространения четырех- и шестивалентных ионов серы. В связи с этим представляется возможным протекание двух последовательных реакций:



В интервале рН=6—9 происходит заметное выполаживание графика (тангенс= $-0,013$ ), и уравнение реакции окисления висмутита приобретает новый вид:



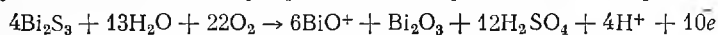
Таким образом, окисление висмутита в первом и во втором случае характеризуется преимущественным образованием подвижного висмутин-иона  $\text{BiO}^+$ . В нейтральных и щелочных условиях (рН $>6$ ) развития окислительного процесса появляется возможность частичного закрепления висмута на месте в форме окисла. С увеличением рН окислительные реакции совершаются с возрастающим расходом кислорода.

Примечательно, что график ЭП—рН пирротина, находящегося в контакте с висмутином, оказался расположенным значительно ниже графика висмутита и большей своей частью отвечает уровню ЭП всего в  $0,1$  В. Следует также заметить, что он почти целиком разместился в поле форм низковалентной серы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HSO}_3^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ).

### Обсуждение экспериментальных результатов

Результаты, полученные экспериментально и выполненные в условиях, приближающихся к обстановке развития процесса окисления руд на Устарасайском месторождении, могут быть оценены как моделирующие характер окисления собственно висмутиновых и пирротин-висмутиновых руд.

В первую очередь следует отметить, что мономинеральные выделения висмутита (в кварце) характеризуются довольно высоким значением ЭП, лишь при рН $>6$  постепенно снижающемся до  $0,2$  В. Этот факт свидетельствует о сравнительной трудности окисления минерала в обстановке зоны гипергенеза Устарасая, воды которой как уже отмечалось, характеризуются средним окислительным потенциалом  $0,15-0,25$  В. Учитывая величину рН этих вод (7—8), можно уверенно полагать, что нелегко протекающий процесс окисления висмутита совершается преимущественно по типу третьей экспериментальной реакции



с образованием на месте висмутовых охр (бисмит и др.) и серной кислоты, а также частичным выносом  $\text{Bi}$  в виде висмутин-иона  $\text{BiO}^+$ . Значительная часть висмутита в этом случае может остаться неокисленной, особенно когда потенциал среды будет  $<0,2$  В.

Анализ диаграммы состояния висмута, особенно очень узкие области перехода  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{BiOH}^+$  в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (граница 3 на диаграмме), позволяет полагать, что при окислении висмутита в порах и микротрещинах, где концентрация  $\text{Bi}$  в кислых водах может достигать высокого значения (1 и более 1%), сульфид почти непосредственно переходит в  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (бисмит),

минуя стадию образования растворимого висмутин-иона  $\text{BiO}^+$ . В этих условиях висмутин непосредственно замещается окисью. В обстановке нейтральных и разбавленных вод ряд превращений висмутин включает стадию образования  $\text{BiO}^+$ . Происходит более интенсивный вынос висмута из сферы окислительных реакций.

Присутствие в руде пирротина меняет характер окисления висмутин самым сильным образом. В паре с пирротин висмутин, если несколько и снижает свой электродный потенциал, то устойчиво занимает катодное положение. Анодный (окислительный) процесс в этом случае перемещается на пирротин, разрушение которого в условиях нейтральной и щелочной среды, как известно, приводит к образованию гидроокислов железа (лимонита). Потенциал окисления пирротина, как видно из приведенных экспериментальных материалов, довольно низкий, что особенно благоприятно для его гипергенного изменения. В числе продуктов окисления пирротина в этом случае господствуют (особенно в участках снижения рН вод) формы четырехвалентной серы, в том числе и сернистый газ, что следует учитывать при эксплуатационных работах на месторождении, особенно в подземных выработках.

Висмутин в случае электрохимического воздействия с пирротин, т. е. в составе пирротиновых руд, остается неизменным или мало измененным. Содержание  $\text{Bi}$  в лимоните в сульфидной форме на Устарасайском месторождении служит положительным критерием экспериментальных результатов и показателем высокой роли электрохимического фактора в развитии зоны окисления висмутовых руд.

Применительно к зоне окисления висмутовых месторождений до сих пор используется универсальная схема, согласно которой при окислении висмутин возникает легко гидролизующаяся соль  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ , на месте преобразующаяся в слабо растворимые окислы и карбонаты висмута [5].

Эксперименты, согласующиеся по своим результатам с природными данными, убедительно показали, что в случае окисления даже мономинеральных агрегатов висмутин происходит существенное изменение характера реакций окисления сульфида с переменной щелочности-кислотности раствора — с ростом рН при различном расходе кислорода в этих реакциях наблюдается различное количественное соотношение между подвижными ( $\text{BiOH}^{2+}$  и  $\text{BiO}^+$ ) и неподвижной ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) формами гипергенного висмута и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Более того, окись висмута оказывается характерной лишь для нейтрально-щелочных сред. Таким образом, висмут в этих условиях нельзя рассматривать как полностью неподвижный компонент, а процесс окисления рудного минерала не может описываться реакцией только одного типа.

Картина окисления висмутин полностью изменяется, когда в руде появляется другой сульфид, контактирующий с ним. В случае присутствия в контакте с висмутин пирротин окислительный процесс практически реализуется на сульфиде железа, т. е. висмутин оказывается защищенным от действия окисляющих агентов. Другие минералы (например, пирит) будут способствовать ускорению разложения висмутин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андреева Л. Н., Э. Ф. Минцер. О висмуте в бурых железняках.— В кн.: Исследования в области рудной минералогии. «Наука», 1973.
2. Геология СССР, т. 23, кн. 2. «Недра», 1971.
3. Гриненко Л. Н., Н. И. Еникеев, В. А. Гриненко. О возможности использования соотношения изотопов серы для поисков скрытых рудных тел в пределах Бурчмуллинского рудного поля (Средняя Азия).— Изв. вузов. Геология и разведка, 1974, № 9.
4. Еникеев Н. И. К миграции висмута в природных водах.— Узб. геол. журн., 1973, № 2.
5. Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1951.
6. Яхонтова Л. К., А. П. Грудев, И. А. Пономарева. Электрохимическое изучение арсенидных минералов.— В кн.: Минералы СССР, вып. 17, 1966.
7. Pourbaix M. Atlas d'équilibres électrochimiques à 25° C. Paris, 1963.