

А. П. ГРУДЕВ, Л. К. ЯХОНТОВА

**НОВЫЕ ДАННЫЕ ПО ПРОЦЕССАМ  
ГИПЕРГЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФОАРСЕНИДОВ Co и Ni**

Сульфоарсениды кобальта и никеля (содержащие также изоморфную примесь Fe) — кобальтин, глаукодот, данаит, герсдорфит — типичны для мышьяково-кобальтовых рудных жил (в том числе пятиэлементной формации). Они сопровождаются здесь шмальтином-хлоантитом, кобальтпиритом, скуттерудитом, саффоритом, леллингитом, арсенопиритом, блеклой рудой, а из нерудных минералов — сидеритом, анкеритом, кварцем, хлоритом, турмалином, биотитом, гранатом. В зоне окисления таких месторождений обычно отмечаются эритрин-аннабергит, ховахсит, смольяниновит, гетерогенит, асболан, а также ряд других, совместно с гипергенными минералами железа, меди и серы (Andrusovova, 1957; Баженов, 1958; Крутов, 1959; Яхонтова, 1960; Varček, 1963; Rojkovič, 1971).

Аллоклазит, которому приписывается (Kingston, 1971) идеализированная формула высококобальтистого глаукодота  $Co_{0,75}Fe_{0,25}AsS$ , не относится к числу распространенных минералов. Тем не менее его присутствие отмечается в кобальт-никель-мышьяковых рудах, а в Южно-Дашкесанском месторождении в качестве одного из главных выделяется аллоклазит-кобальтиновый тип руды (Боришанская, Крутов, Махмудов, 1965). На основании только литературных минералогических данных (которые скудны и сводятся к констатации факта образования эритрина по рудам, содержащим аллоклазит) выяснить все детали процессов, протекающих при участии этого минерала в зоне окисления, затруднительно.

Имеющиеся в литературе данные носят слишком общий характер, не позволяют составить представление о закономерностях развития зоны окисления этих месторождений и ограничивают возможности практического использования их при оценке оруденения по выходам.

**Экспериментальная часть**

Для установления возможного механизма гипергенного преобразования сульфоарсенидов кобальта и никеля применялось оправдавшее себя для арсенидов (Яхонтова, Грудев, 1966; Яхонтова, Грудев, Пономарева, 1966) и арсенопирита (Яхонтова, Грудев, 1973) исследование электродных потенциалов (ЭП) первичных минералов в различных условиях. Каждый эксперимент повторялся 2—4 раза для проверки воспроизводимости получаемых результатов. Измерение ЭП, а также окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) и pH среды осуществлялось в специальном стеклянном контейнере потенциометром ЛПУ-01 с использованием магнитной мешалки и соответствующих измерительных электродов. Для контроля состояния стеклянного электрода периодически использовались буферные растворы, соответствующие по величине pH диапазону измерений.

Таблица 1  
Характеристика минеральных электродов

Минерал	Месторождение	Состав	Примечания
Аллоклазит	Оравица, СРР	$Co_{0,9}Fe_{0,2}Ni_{0,0}As_{0,9}S_{1,0}$ (Дэна и др., 1951)	Строго мономинерален. Рентгенограмма соответствует данным Берри и Томпсона (Kingston, 1971)
Герсдорфит	Добшина, ЧССР	$Ni_{0,8}Fe_{0,4}Co_{0,0}As_{1,2}S_{0,8}$ (аналитик Д. И. Габелева, МГУ)	Строго мономинерален. Уд. вес 5,45. Тверд. 5,5. Отражательная сп. 46.
Кобальтин I	Дашкесан, АзССР	$Co_{0,9}Fe_{0,0}Ni_{0,0}As_{1,0}S_{1,0}$ (аналитик Т. И. Стоярова, ВИМС)	Практически мономинерален. Крупнокристаллический. Анизотропен. Уд. вес 6,02. Дырочная проводимость (по данным А. Д. Ракчеева)
Кобальтин II	Дашкесан, АзССР	$Co_{0,9}Fe_{0,1}Cu_{0,0}As_{1,0}S_{1,0}$ (аналитик Т. И. Стоярова, ВИМС)	Практически мономинерален. Корочки мелких кристаллов на роговике. Анизотропен. Отражательная способность около 50. Твердость 5,7—6,0. Дырочная проводимость (по данным А. Д. Ракчеева)

Таблица 2  
Усредненные данные по стабилизации ЭП сульфоарсенидных минералов в дистиллированной воде (непроточный контейнер)

Минерал	Стабилизация ЭП			Стабилизация ОВП			Стабилизация pH		
	Время в час.	ЭП, в		Время в час.	ОВП, в		Время в час.	pH	
		1	2		1	2		1	2
Аллоклазит	0,8	0,33	0,40	1,5	0,33	0,50	1,5	6,2	5,6
Герсдорфит	0,6	0,27	0,25	2	0,33	0,44	1,0	5,4	6,2
Кобальтин I	1,2	0,40	0,42	1,8	0,53	0,54	1,8	6,1	6,0
Кобальтин II	1,5	0,32	0,30	2	0,48	0,52	1,6	6,1	6,8

1 — начальная, 2 — конечная.

Характеристика минеральных электродов приведена в табл. 1. Эксперименты проводились в трех направлениях.

Первая группа экспериментов сводилась к измерению ЭП минералов при выдерживании их в непроточной дистиллированной воде. Известно, что все электроды, ЭП которых менее положительны, чем ЭП так называемого кислородного электрода ( $OH^-/O_2$ , Pt), термодинамически неустойчивы в контакте с воздухом и водой (Леонов, Баранов, 1973). В этих случаях наблюдается самопроизвольное окисление минерала и восстановление кислорода с превращением последнего в воду или перекись водорода. При этом во всех экспериментах ЭП в течение первого часа менялся сравнительно быстро, затем заметно медленнее. По истечении нескольких часов ЭП практически стабилизировался с устойчивостью до погрешности измерения. Характеристики стабилизации ЭП сульфоарсенидов и сопряженных с ним параметров даны в табл. 2.

Таблица 3

Установившиеся потенциалы сульфоарсенидов и кислотность электролита в условиях пространственно разобленных и контактирующих зерен двух минералов

Присоединяемый минерал	Аллоклазит	Арсенопирит	Герсдорфит	Кобальтин I	Кобальтин II	Леллингит	Пирит
	0,40 6,2 — 5,6	0,34 5,5 — 5,9	0,24 5,7 — 6,4	0,42 5,8 — 5,4	0,32 6,3 — 6,7	0,19 5,6 — 5,8	0,50 4,8 — 4,6
Аллоклазит	0,33 5,7 — 5,6	0,24 5,7 — 5,8	0,40 5,4 — 5,6	0,32 5,6 — 5,7	0,18 5,5 — 5,6	0,46 5,4 — 5,7	
Арсенопирит	0,34 5,7 — 5,6	0,24 4,8 — 5,6	0,40 5,3 — 5,6	0,32 5,4 — 5,7	0,24 5,4 — 5,8	0,44 5,2 — 5,5	
Герсдорфит	0,28 5,7 — 5,8	0,31 4,8 — 5,6	0,30 6,2 — 6,4	0,27 5,8 — 6,0	0,16 5,8 — 6,0	0,36 5,8 — 6,2	
Кобальтин I	0,39 5,4 — 5,6	0,36 5,3 — 5,6	0,25 6,2 — 6,4	0,36 5,2 — 5,7	0,18 5,2 — 5,5	0,45 5,4 — 5,6	
Кобальтин II	0,36 5,6 — 5,7	0,33 5,4 — 5,7	0,25 5,8 — 6,0	0,38 5,2 — 5,7	0,18 5,5 — 5,6	0,45 5,4 — 5,6	
Леллингит	0,25 5,5 — 5,6	0,24 5,4 — 5,8	0,24 5,8 — 6,0	0,29 5,2 — 5,5	0,22 5,5 — 5,6		
Пирит	0,44 5,4 — 5,7	0,37 5,2 — 5,5	0,25 5,8 — 6,2	0,41 5,4 — 5,6	0,38 5,4 — 5,6		

Примечательно, что кобальтин I, аллоклазит и арсенопирит (Яхонтова, Грудев, 1973), т. е. сульфоарсениды с содержанием Fe, приближающимся к простым кратным соотношениям с Co (0 : 100 — кобальтин, 25 : 75 — аллоклазит и 100 : 0 — арсенопирит) стабилизируют ЭП повышением от исходного, в то время как у других сульфоарсенидов (кобальтин и герсдорфит) возможно также снижение от исходного значения ЭП. Должна быть отмечена также относительно длительная стабилизация ЭП кобальтина обоих электродов.

Обращает на себя внимание заметный разброс значений стабилизированного ЭП кобальтина — от 0,30 (II) до 0,42 В (I), что, видимо, связано с различной электронной конституцией минерала (различная глубина положения уровня Ферми и различная ширина запрещенной зоны). Герсдорфит, как и арсениды никеля (Яхонтова, Грудев, Пономарева, 1966), отличается существенно низким значением установившегося ЭП. В соответствии с полученными данными в дистиллированной воде (рН 5,5—6) исследованные сульфоарсениды образуют следующий ряд повышения ЭП: герсдорфит (0,25 В) — кобальт II (0,30 В) — аллоклазит (0,40 В) — кобальтин I (0,42 В). Практически это ряд стойкости сульфоарсенидов в обстановке слабо минерализованных вод зоны гипергенеза. Арсенопирит в нем занимает место между кобальтином и аллоклазитом (0,32 В) (Яхонтова, Грудев, 1973).

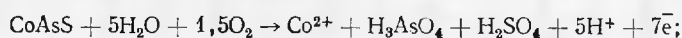
*Вторая группа экспериментов* имела целью изучение зависимости ЭП сульфоарсенидов от рН среды, которое регулировалось добавлением к воде, находящейся в контейнере, необходимого количества концентрированной серной кислоты с последующей постепенной нейтрализацией и переходом в область высоких рН при добавлении концентрированного раствора едкого натра. Объем жидкости в контейнере, а также количество добавленных реактивов не контролировалось. Тем не менее, ЭП для каждого конкретного значения рН воспроизводился с точностью 0,03 В, т. е. проявил мало существенную зависимость от активности ионов в растворе.

Получаемая эмпирическая зависимость ЭП от рН соответствует уравнению Нернста, описывающему окисление минерала в данном диапазоне рН. При этом ЭП для фиксированного значения рН определяется соотношением произведений активностей реагирующих и образующихся компонентов, которые в конкретных условиях определить практически трудно. Напротив, уклон графика ЭП — рН для данного типа реакции представляет собой величину довольно стабильную и сравнительно легко определяемую. Поскольку она непосредственно связана с характером протекающей реакции окисления-восстановления (определяется соотношением количеств образующихся протонов и электронов), то имеется реальная возможность существенно сузить круг уравнений, описывающих окисление данного минерала.

Еще более выведенные уравнения конкретизируются диаграммами состояния химических элементов, входящих в состав окисляющихся минералов (Pourbaix, 1963). Эти диаграммы помогают определить теоретически возможные валентные состояния элементов в начальных продуктах реакций (Павлов, 1973). Наконец, важнейшим критерием правильности расчетов служат минералогические данные, контролирующее представления о протекании природных процессов окисления.

Установленные при помощи описанной методики вероятные уравнения окисления высококобальтистых сульфоарсенидов в среднем (на примере кобальтина) могут быть записаны в следующем виде (коэффициенты приведены к единице окисляющегося минерала и округлены до десятых долей):

1) для интервала рН 2—5



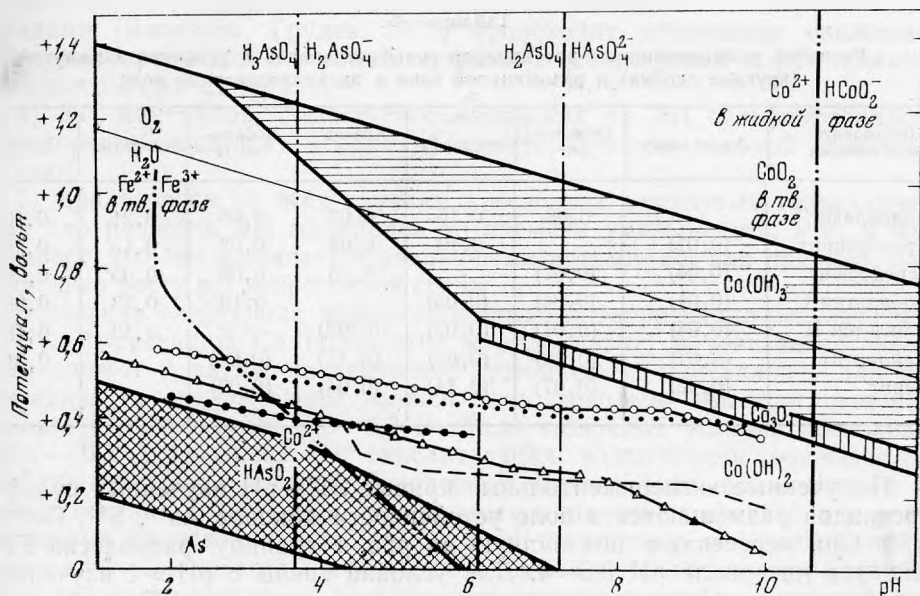


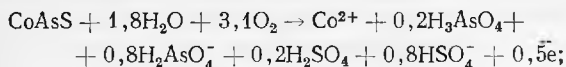
Рис. 1. Диаграмма состояния As, Fe и Co, для некоторых промежуточных значений активностей ионов и температуры  $+25^{\circ}\text{C}$ , совмещенная с результатами измерения ЭП во второй группе экспериментов

— изменение валентности, — — — изменение характера иона при неизменной валентности

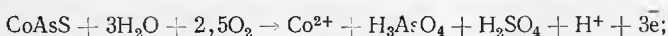
Графики ЭП-рН для сульфоарсенидов:

○—○ — кобальтин I, ··· — аллоклазит, △—△ — арсенопирит, — — — герсдорфит,  
●—● — кобальтин II

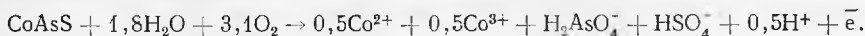
2) для интервала рН 5—6,5



3) для интервала рН 6,5—8



4) для интервала рН 8—10



В третьем и четвертом случаях ЭП сульфоарсенидов, в особенности кобальтина I, на диаграмме состояния (рис. 1) довольно близко подходит к шпинелевому полю ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ). Однако экспериментально полученные величины углового коэффициента формулы Нернста исключают возможность составления такого уравнения реакции, где одним из непосредственных продуктов была бы указанная шпинель.

Естественно, в приведенных вероятных уравнениях коэффициенты в дальнейшем могут быть уточнены. Однако целесообразность расчета их в первом варианте не вызывает сомнений. Действительно, с одной стороны, они, как показано выше, помогают «стехиометрическому» отбору возможных уравнений, а с другой — создают представление о балансе химических элементов. В частности, интересно отметить, что при повышении рН не наблюдается монотонного увеличения расхода кислорода на окисление минерала, что установлено для норильских сульфидов (Яхонтова, Грудев, 1974). В кобальтовых сульфоарсенидах наибольший расход кислорода на окисление единицы минерала имеет место в области рН 5—8, т. е. в близонейтральной среде.

Таблица 4

Разность установившихся потенциалов сульфоарсенидов в условиях замкнутой (круглые скобки) и разомкнутой цепи в дистиллированной воде

Присоединяемый минерал	Аллоклазит	Арсенопирит	Герсдорфит	Кобальтин I	Кобальтин II	Леллингит	Пирит
Аллоклазит		0,06	0,16	0,02	0,08	0,21	0,10
Арсенопирит	(0,01)		0,10	0,08	0,02	0,15	0,16
Герсдорфит	(0,04)	(0,07)		0,18	0,08	0,05	0,26
Кобальтин I	(0,01)	(0,04)	(0,05)		0,10	0,23	0,08
Кобальтин II	(0,04)	(0,01)	(0,02)	(0,02)		0,13	0,18
Леллингит	(0,07)	(0,00)	(0,08)	(0,11)	(0,04)		0,31
Пирит	(0,02)	(0,07)	(0,11)	(0,04)	(0,07)		

Полученные экспериментальные кривые ЭП—рН изученных сульфоарсенидов размещаются в поле устойчивости анионов  $As^{5+}$ ,  $S^{6+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Они пересекают показанную на рис. 1 границу равновесия  $Fe^{2+}$  ( $Fe^{3+}$ ) в интервале рН 3,5—4. Для условий среды с рН > 4 изученные сульфоарсениды образуют следующий ряд понижения ЭП: кобальтин I — аллоклазит — кобальтин II — герсдорфит, практически соответствующий ряду в дистиллированной воде. В кислой среде (рН < 4) герсдорфит становится устойчивее кобальтина II. Следует отметить, что арсенопирит, зависимость ЭП—рН для которого также показана на рис. 1, в этом ряду занимает место между аллоклазитом и кобальтином II.

Особый интерес представляет изучение электрохимического взаимодействия сульфоарсенидных минералов, участвующих в гальванических парах с другими сульфоарсенидами, а также с пиритом и некото-

рыми арсенидами (леллингитом и др.). С этой целью было изучено большое количество пар минералов, соответствующих природным ассоциациям сульфоарсенидов. В качестве среды в этих опытах была использована дистиллированная вода. Результаты представлены в табл. 3 и 4, а также на рис. 2.

Данные таблиц позволяют сделать следующие основные выводы:

1) сульфоарсениды, спаренные друг с другом, за небольшим исключением (пара герсдорфит - аллоклазит) практически не изменяют как собственного ЭП, так и партнера;

2) в парах с пиритом (сульфидом) наблюдается повышение ЭП сульфоарсенидов с соответственным приближением к ЭП пирита;

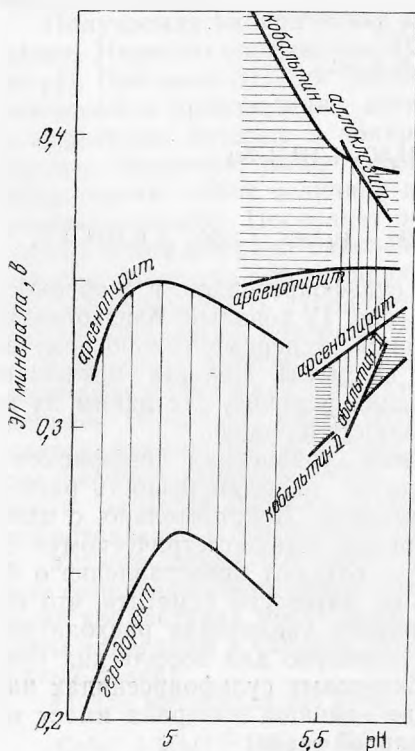


Рис. 2. Изменение ЭП сульфоарсенидов в дистиллированной воде при объединении их в гальванические пары. Показаны области, определяющие разность потенциалов для соответствующих пар

3) в парах с герсдорфитом, а также с леллингитом и другими арсенидами (Яхонтова, Грудев, 1973) происходит отчетливое снижение ЭП сульфоарсенидов с соответствующим приближением к ЭП присоединяемого к ним минерала;

4) ЭП минералов, существенно влияющих на ЭП сульфоарсенидов (герсдорфит, леллингит и пирит), характеризуются высокой стабильностью;

5) практически во всех случаях в условиях замкнутых гальванических пар разность ЭП минералов во времени уменьшается. Рис. 2 показывает, что это достигается различными путями, но, как правило, параллельно росту рН непроточной среды.

Возможна следующая минералогическая интерпретация результатов.

Сульфоарсениды Со (кобальтин и аллоклазит) в зоне гипергенеза принадлежат к числу сравнительно устойчивых минералов — для их окисления потенциал среды должен быть довольно высоким: для интервала рН 2—6 около 0,6—0,3 В и для щелочных условий несколько ниже — 0,2 В и менее. Их окислительная возможность оказывается приближающейся к пириту. Герсдорфит значительно более уязвим в зоне окисления (особенно в нейтральных и щелочных средах) и в этом отношении близок к арсенидам Со и Ni-шмальтину, раммельсбергиту и никелину. Следовательно, в одних и тех же условиях герсдорфитовые руды должны окисляться раньше, интенсивнее и глубже, чем кобальтин-аллоклазитовые.

Обычное содержание в сульфоарсенидных кобальтовых рудах пирита способствует анодному разложению кобальтина и аллоклазита, особенно в начале процесса. Однако в ходе гальванического взаимодействия этих минералов разность их потенциалов существенно уменьшается за счет повышения ЭП сульфоарсенидов и снижения ЭП пирита, в связи с чем интенсивность процесса должна несколько понижаться.

Наоборот, присутствие в рудах арсенидной (леллингит, никелин и др.) и герсдорфитовой минерализации в соответствии с результатами экспериментов в начальной стадии окисления должно стабилизировать сульфоарсениды, занимающие катодное положение. Но в последующем они могут окисляться легче, поскольку при гальваническом взаимодействии с арсенидами их ЭП снижается.

Следует заметить, что контактирование сульфоарсенидов с другими минералами существенно меняет их способность к окислению: в первом отмеченном примере (кобальтин-пирит) процесс окисления оставшегося кобальтина должен осуществляться при более высоком окислительном уровне среды, а во втором (кобальтин-леллингит, кобальтин-герсдорфит) — при более низком.

Проделанная работа позволяет прогнозировать состав начальных растворов зоны окисления и в данном случае свидетельствует о возможности формирования сульфатно-арсенидных вод с преимущественно закисной формой Со, Ni и с окисным железом. Что касается конкретных гипергенных минералов, то условия их образования выходят далеко за рамки электрохимических характеристик сульфоарсенидов.

Результаты, полученные в настоящей работе, показывают, что приуроченность продуктов окисления к конкретным сульфоарсенидам и их сочетаниям, заслуживают несомненно гораздо более детального минералогического исследования, чем принято до сих пор. Вскрытые закономерности электрохимического механизма окисления сульфоарсенидов могут оказаться полезными при оценке месторождений и рудопроявлений по окисленным выходам.

## ЛИТЕРАТУРА

- Баженов А. И.* Минералогия и геология Карагемского месторождения кобальта. Автореф. канд. дисс. Томск, 1958.
- Боришанская С. С., Крутов Г. А., Махмудов А. И.* Аллоклазит Южно-Дашкесанского месторождения.— ДАН СССР, 161, 1965.
- Дэна Д. Д.* и др. Система минералогии, т. 1, полутом 1, ИЛ, 1951.
- Крутов Г. А.* Месторождения кобальта. Госгеолтехиздат, 1959.
- Леонов С. Б., Баранов А. Н.* О термодинамической оценке устойчивости ксантогенатов в водных растворах.— Сб. «Физико-химические и технологические исследования процессов переработки полезных ископаемых». Изд-е Иркутского политехнического ин-та, 1973.
- Павлов А. Л.* Тиосульфидные и гидросульфидные комплексы как возможная форма переноса тяжелых металлов и серы в гидротермальных системах.— Сб. «Физическое и физико-химическое моделирование рудообразующих систем». Новосибирск, изд-во «Наука», 1973.
- Яхонтова Л. К.* Поведение кобальта в зоне окисления Дашкесанского месторождения.— Сб. «Минералы СССР», в. III, 1960.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* Изучение электрохимического взаимодействия арсенидов, контактирующих друг с другом.— Вестник МГУ, серия Геология, № 3, 1966.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Пономарева И. А.* Электрохимическое изучение арсенидных минералов. Сб. «Минералы СССР», в. 17, 1966.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* О механизме окисления арсенопирита.— Новые данные о минералах СССР, вып. 22, 1973.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П.* Проблема электрохимического фактора в зоне гипергенеза рудных месторождений.— Изв. АН СССР, серия Геол., 1974, № 6.
- Andrusovova G. H.* Mineralogia a Paragenéza Co—Ni—žil v Dobšiney.— Geol. práce, zošit, 46, 1957. Bratislava.
- Kingston P. W.* On alloclasite, a Co—Fe sulpharsenide.— Canadian mineralogist, 10, pt. 5, 1971.
- Pourbaix M.* Atlas d'équilibres électrochimiques a 25° C. Paris, 1963.
- Rojkovič I.* Cobal-nickel arsenides and sulpharsenides of some U—Co—Ni—Bi—Ag veins at Great Bear Lake, Canada.— Geol. Zb. 1971, 22, N. 1.
- Varček C.* Ni-minerály z Nižney Slanej. Acta geolog.— Universitatis Comanianaе, N. 8, 1963.