

Л. К. ЯХОНТОВА, А. П. ГРУДЕВ, И. А. ПОНОМАРЕВА

*Кафедра Минералогии МГУ***ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АРСЕНИДНЫХ МИНЕРАЛОВ**

В последнее время исследователи гипергенных процессов минералообразования все чаще и чаще оперируют с диаграммами состояния отдельных элементов, построенными в координатах Eh—рН, так как окислительно-восстановительные потенциалы среды и минералов (Eh), а также концентрация ионов водорода в водах зоны окисления являются важнейшими характеристиками, определяющими направление и результат гипергенных процессов минералообразования.

В соответствии с этим экспериментальной моделью процесса окисления рудных минералов, очевидно, может быть гальваническая ячейка, в которой электродами служат проводящие минералы, погруженные в электролиты, а мерой окислительно-восстановительных процессов — электродвижущая сила, возникающая на границах раздела указанных проводников. Отсюда в практической работе величины Eh минеральных систем измеряются как электродные потенциалы минералов, погруженных в тот или иной раствор.

Нет сомнения, что изучение электрохимического поведения минералов представляет большой теоретический и практический интерес. Достаточно указать на ряд работ Дадсона (Dadson, 1932), Щербины (1940), Гаррелса (1962), Свешникова (Свешников, Добычин, 1956; Свешников, 1958; Свешников, Ильин, 1964) и других, как станет очевидно, что электрохимические свойства минералов с успехом используются для парагенетического анализа минералов и элементов зоны гипергенеза, с ними связываются вопросы рассеяния элементов и последовательности отложения минералов, по ним дается оценка вод, циркулирующих в зонах окисления, а также определяется степень устойчивости отдельных минералов в ходе развития гипергенных процессов. Иногда разная электрохимическая активность окисленных руд используется в геофизических поисках и разведке.

В настоящее время электрохимические сведения имеются в основном для сульфидных минералов, которые по своей проводимости приближаются к металлам и для которых в большей мере применимы законы электрохимии. Но из литературных данных видно, что в этой области имеется масса нерешенных вопросов и трудностей. Главными среди них следует считать отсутствие единого представления о природе электродных потенциалов минералов и чрезвычайную сложность сопоставлений имеющихся результатов из-за отсутствия единой методики измерений и разноплановости проводимых исследований.

Тем не менее для многих сульфидных электродов получены диаграммы  $E_h$ — $pH$ , частично выявлена зависимость  $E_h$  от окислительной функции среды различных концентраций (Свешников, Ильин, 1964), от величины  $pH$  и концентрации ионов серы в растворе (Sato, 1960), от концентрации тяжелых металлов в электролитах и отклонений состава сульфидов от идеальной формулы (Rechenberg, 1951; Noddack und Wrabetz, 1955; Noddack, Wrabetz und Herbst, 1955).

В результате этого изучения установлено следующее:

1) рост концентрации окисляющей среды заметно повышает  $E_h$  сульфида, который с дальнейшим ростом концентрации среды становится близким к электродам первого рода, обратимым относительно ионов металла; эта зависимость изучена только для пирита и области  $pH$  1—2;

2) для большинства сульфидов устанавливается обратная зависимость  $E_h$  от  $pH$ , но чаще в области  $pH > 5$ ;

3) в кислых средах  $E_h$  некоторых сульфидов определяется лишь активностями тяжелых металлов, а сами минералы в этих условиях напоминают металлы — электроды первого рода;

4)  $E_h$  сульфидов также зависит от активности восстановленных форм ионов серы в растворе, когда с ростом щелочности последнего происходит переход  $H_2S$ — $HS^-$ — $S^{2-}$ , что постепенно понижает потенциал электрода; но увеличение концентрации сульфидных ионов повышает  $E_h$  сульфидов, которые в дальнейшем начинают вести себя, как электроды второго рода, обратимые относительно ионов серы (Свешников, Ильин, 1964); интересно отметить, что, по мнению Сато (Sato, 1960), сульфат-ион не участвует в потенциалопределяющих электродных реакциях.

Арсениды в электрохимическом отношении почти не изучены. Имеются лишь мало надежные сведения о величине  $E_h$  для образцов, в которых преобладающий шмальтин ассоциировался с другими арсенидами и сульфоарсенидами (Dadson, 1932), а также наши данные по изучению электродного потенциала этого арсенида в сульфатной среде при изменении  $pH$  от 4,2 до 7 (Яхонтова и др., 1965).

В данной работе изложены результаты изучения  $E_h$  некоторых арсенидов, которые проводились в соответствии с тремя главными задачами:

1) установлением зависимости  $E_h$  от  $pH$  в сернокислой среде,

2) определением характера зависимости  $E_h$  арсенидов от состава среды,

3) выяснением влияния на потенциал арсенидов изменения концентрации среды.

Как видно, выполненные эксперименты в большей степени имели методическое значение. В качестве электродов были использованы лёллингит, саффлорит, шмальтин и никелин. Лёллингит из месторождения Дольни Боры (ЧССР) был получен из коллекции Пражского университета от доктора Франтишека Чеха. Минерал оказался мономинеральным и имел состав  $FeAs_{1,91}$ . Никелин из месторождения Бу-Аззер также совершенно однородный, с очень небольшими примесями железа и кобальта (каждого менее 0,01%), подарил авторам К. А. Власов из личной коллекции. Саффлорит и шмальтин были отобраны в виде близких к мономинеральным образцам на одном из месторождений Тувы; их составы:  $(Co_{0,5}Fe_{0,5})As_{1,82}$  и  $(Co_{0,6}Ni_{0,3}Fe_{0,1})As_{2,23}$ .

Электроды из указанных арсенидов были приготовлены в виде аншлифов, рассмотренных под микроскопом. Участки их с обнаруженными примесями других минералов закрыли парафином, а сами аншлифы запечатали в полистироловую оболочку, так что открытой оказалась лишь часть мономинеральной поверхности арсенида. С помощью стеклянной трубки в аншлифе была укреплена платиновая проволока, через которую осуществлялась связь электрода-арсенида с потенциометром.

Измерения потенциалов проводились в стеклянном цилиндрическом сосуде диаметром 11 см и высотой 7,5 см. Сосуд снабжен притертой крышккой с восьмью отверстиями в виде коротких патрубков, позволяющих осуществлять заземление раствора и вставлять на резиновых пробках стеклянный, платиновый и каломельный электроды, минерал-электрод, термометр, микробюретку, а также трубку для отвода газов.

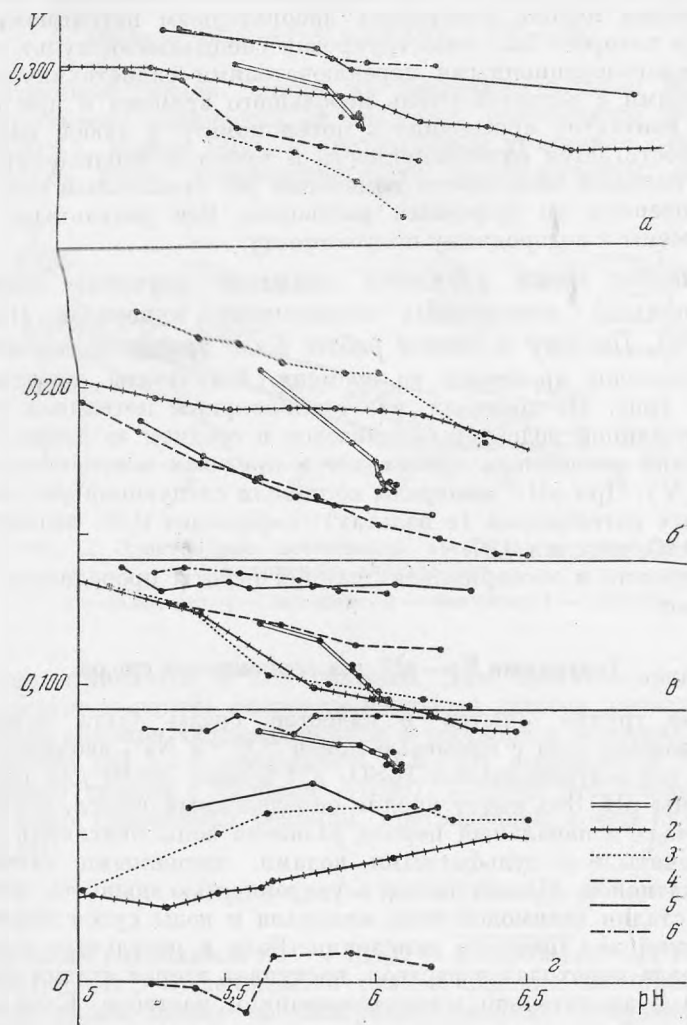


Рис. 1. Электродные потенциалы арсенидов в различных электролитах

*a* — сафлорит, *б* — лёллинит, *в* — шмальтин, *г* — никелин; 1 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ ; 3 —  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ ; 4 — арсенат натрия +  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ ; 5 — сульфаты Co, Ni, Fe +  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ ; 6 — арсенат Co, Ni +  $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH}$ . Двойные линии — установление стационарных потенциалов арсенидов во времени; замеры произведены через 20 мин.

У дна сосуда имеется специальный горизонтальный патрубок с винтовым зажимом, с помощью которого можно менять жидкости в сосуде или вводить газы.

Залитый электролитом описанный сосуд представляет собой гальваническую ячейку, позволяющую в довольно широком диапазоне условий

измерять одновременно ряд величин: электродный потенциал одного из двух минералов, разность потенциалов, а также рН, температуру и потенциал раствора. При измерениях использовалась магнитная мешалка марки ММ-2 для сведения к минимуму градиента содержаний растворенных веществ и газов, вызывающих появление концентрационной электродвижущей силы, искажающей результаты эксперимента.

Потенциалы минералов и другие указанные величины в описанной гальванической ячейке измерялись лабораторным потенциометром типа ЛП-58, для которого был сконструирован специальный пульт управления с двумя многопозиционными переключателями радиотехнического типа, позволяющими с затратой очень небольшого времени и при полной надежности контактов присоединять потенциометр к любой паре электродов, чем достигается одновременность и точность наблюдений и измерений. Для большей надежности измерения рН стеклянный электрод регулярно проверяли по буферным растворам. Все результаты измерений были отнесены к водородному полуэлементу.

В последнее время уделяется внимание изучению стационарных (установившихся) электродных потенциалов минералов (Свешников, Ильин, 1964). Поэтому в данной работе было проведено изучение изменения потенциалов арсенидов во времени. Результаты, представленные на графике (рис. 1), показали, что стационарный потенциал арсенидов в дистиллированной воде устанавливается в среднем за 1 час. Дальнейшие колебания потенциала происходят в пределах погрешности измерений ( $\pm 0,01$  V). При рН 6 минералы составили следующий ряд изменения стационарных потенциалов (в вольтах): саффорит 0,28, лёллингит 0,17, шмальтин 0,10, никелин 0,07.

Все измерения в экспериментах данной работы проводились с интервалом в 1 час.

### Диаграмма Е<sub>р</sub>—рН для сернокислой среды

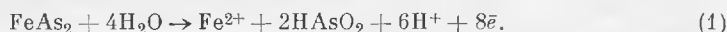
В первой группе опытов в качестве среды была использована дистиллированная вода с примесью ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+$ , вводимых по каплям в виде концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1%-ного  $\text{NaOH}$  для регулирования величины рН. Это имеет вполне определенный смысл, поскольку во многих случаях в начальный период развития зоны окисления арсениды могут встречаться с сульфатными водами, лишенными значительных количеств катионов. Можно также с уверенностью полагать, что именно эта первая стадия взаимодействия минерала и воды существенно влияет на дальнейший ход процесса окисления. Если в результате этой стадии ионы минерала переходят в раствор, наступает вторая стадия окисления, проходящая в значительно минерализованном растворе. Если же в результате первой стадии образуется нерастворимая корка, окисление замедляется или прекращается.

Вследствие изложенного на первом этапе была сделана попытка получить диаграммы зависимости электродных потенциалов арсенидных минералов от величины рН в начальной стадии окисления. Результаты измерений представлены на рис. 2. Во всех случаях для химической интерпретации полученных графиков Е<sub>р</sub>—рН были использованы диаграммы состояния элементов в воде при 25° (Purbaix, 1963), а также уравнение Нернста, отражающее зависимость электродного потенциала (Е<sub>р</sub>) от активности ионов, участвующих в потенциалопределяющих реакциях:

$$E_r = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[D]^d [E]^e}{[B]^b [C]^c}$$

(для реакции  $bB + cC \rightarrow dD + eE + n\bar{e}$ ).

Диаграмма для лёллингита<sup>1</sup> характеризуется тремя резко выделяющимися участками. На первом из них (рН 0—5) потенциал минерала быстро снижается от 0,47 до 0,20 V. При этом угол наклона этой линии характеризуется тангенсом, равным  $-0,054$ . В соответствии с диаграммами состояния железа и мышьяка в растворах такой уклон позволяет предполагать протекание следующей реакции:



Соответственный уклон линии на диаграмме должен быть равен  $-0,044$ , что заметно отличается от значения, полученного экспериментально (на 20%). Может быть, в предлагаемом уравнении следует принять несколько иные стехиометрические коэффициенты; возможно,

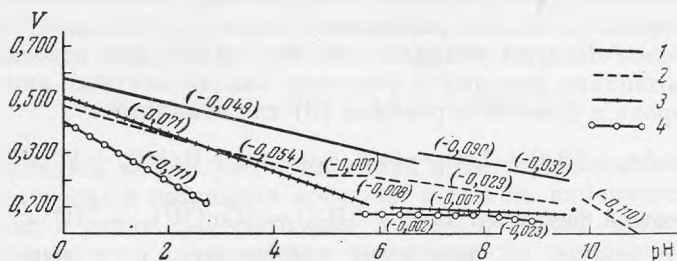


Рис. 2. Электродные потенциалы арсенидов в сульфатно-натриевом электролите

1 — саффорит, 2 — лёллингит, 3 — шмальтин, 4 — никелин

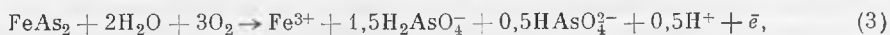
существенно отличается и ход реакции. Для окончательного решения вопроса следует накопить экспериментальные данные, связанные с изучением форм анионов, образовавшихся в растворе в условиях опыта.

На участке рН 5—7 зависимость  $E_h$ —рН выражается значительно выположенной линией с уклоном  $-0,007$ ,  $-0,008$ , что, очевидно, может быть отражено уравнением реакции, протекающей почти независимо от величины рН:



(с последующим гидролизом  $\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \overline{\downarrow} \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ ).

На участке рН  $> 7$  начинается резкое падение потенциала лёллингита, когда уклон линии на диаграмме сначала становится равным  $-0,029$ , а затем достигает величины  $-0,110$ . Предположительно здесь могут быть такие последовательно протекающие реакции:



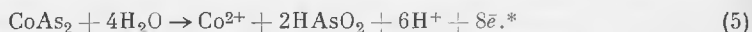
с теоретическими уклонами линий, очень близкими к полученным в опыте и равными  $-0,030$  и  $-0,118$ , а также с последующим гидролизом иона  $\text{Fe}^{3+}$ . Измерения показали, что на третьем участке потенциал лёллингита падает от 0,15 V почти до нуля.

Вероятно, перелом кривой при рН  $\approx 5$  вызван изменением заряда ионов железа, возникающих при окислении минерала, а в последую-

<sup>1</sup> Здесь и в дальнейшем диаграмма построена обработкой опытных данных с помощью метода наименьших квадратов.

щем — изменением соотношения различных форм арсенатного иона, зависящим от рН раствора.

У саффорита диаграмма Eh—рН характеризуется наличием двух участков. Первый из них лежит в пределах изменения рН от 0 до 6,5. Здесь потенциал минерала довольно резко падает от 0,57 до 0,25 V, что соответствует уклону графика —0,049. Возможно, на этом участке протекает реакция окисления, аналогичная предполагаемой для лёллингита в этих же пределах величины рН:



Теоретический уклон линии, отвечающей указанной реакции, составляет —0,044, что близко к данным измерений.

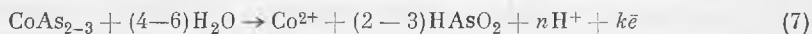
Второй участок диаграммы, на котором при увеличении рН от 6,5 до 9,5 электродный потенциал саффорита падает от 0,25 до 0,20 V, характеризуется более пологим уклоном —0,030, —0,032. Это позволяет предположить протекание реакции с участием как арсенатных анионов, так и ионов водорода и близкой к реакции (3) для лёллингита:



(с последующей реакцией  $\text{Co}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \overline{\text{Co}(\text{OH})_2} + 2\text{H}^+$ ).

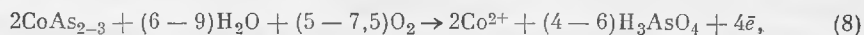
Перелом кривой на диаграмме саффорита, т. е. переход первого участка во второй, очевидно, связан в основном с соотношением различных форм мышьякового аниона. Выпояживание кривой на втором участке в некоторой степени также связано, по-видимому, с определенным участием в реакциях железа, не учтенного здесь, когда процесс окисления минерала может проходить по реакции, близкой к реакции (3), свойственной в этой области лёллингиту.

У шмальтина на диаграмме Eh—рН, подобно саффориту, выделились два участка. Первый участок ограничен величинами изменения рН от 0 до 6. Здесь потенциал минерала снижается довольно резко — от 0,51 до 0,09 V, так что соответствующий уклон линии на диаграмме достигает —0,071. Судить о характере протекающей здесь реакции в связи с очень сложным составом арсенида трудно. Возможно, она в какой-то мере аналогична реакциям (1) и (5), характерным для лёллингита и саффорита в кислой среде, вследствие чего может быть предположена такой в самом общем виде:



(с последующим гидролизом кобальта). Эта реакция в большей степени, чем прочие, отклоняется от реально протекающего процесса окисления арсенида в кислых условиях, так как она чрезвычайно упрощена и даже в таком виде неудовлетворительно согласуется с экспериментом.

На втором участке, в близнейтральной области (рН 6—9,5), электродный потенциал шмальтина практически не изменяется, что видно из весьма малой величины уклона линии на диаграмме (—0,007). Можно предполагать, что здесь должна протекать реакция, характеризующаяся отсутствием ионов водорода, т. е. независимая от величины рН раствора. Этой реакцией может быть реакция

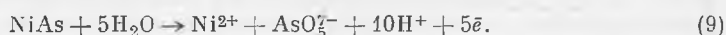


удовлетворительно отвечающая экспериментальному уклону графика.

\* Здесь и в последующем для простоты опущены дополнительные компоненты в составе минерала (Fe, Ni и др.).

Никелин не является исключением в том смысле, что и его диаграмма делится на довольно четко выраженные участки. Первый из них соответствует изменению рН от 0 до 3. Потенциал арсенида здесь падает чрезвычайно резко — от 0,41 до 0,08 V, соответственно чему уклон графика равен  $-0,111$ . Судить о характере протекающей реакции на этом участке, используя простейшие диаграммы состояния мышьяковистой кислоты и ее анионов, с учетом лишь одной формы в виде  $\text{HAsO}_2$  (Purbaix, 1963), трудно. Большой уклон графика показывает, что продукты такой реакции должны иметь сравнительно высокое отношение между количеством ионов  $\text{H}^+$  и отнимаемых электронов, близкое к 2. Описать такую реакцию лишь с помощью катионов  $\text{Ni}^{2+}$  и кислоты  $\text{HAsO}_2$  оказалось невозможным.

С учетом большого разнообразия форм анионов мышьяковистых кислот и возможности преобладания одной из них в области рН 0—3 совершенно условно предлагается реакция окисления никелина с образованием аниона мышьяковистой пентагидрокислоты  $\text{H}_7\text{AsO}_5^-$ :



Второй участок на диаграмме никелина имеет протяженность до рН 8. На нем электродный потенциал арсенида почти не изменяется. Соответственно этому и уклон графика близок к нулю ( $-0,002$ ). Подобно шмальтину и лёллингиту, здесь можно предполагать протекание реакции, в ходе которой не образуются ионы водорода. Она может иметь следующий вид:



с последующим гидролизом  $\text{Ni}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \sqrt{\text{Ni}(\text{OH})_2} + 2\text{H}^+$ .

Наконец, на диаграмме есть и третий, небольшой участок в области рН 8—9 с уклоном графика в  $-0,023$ . Наиболее реальной в этих условиях является реакция, для которой теоретический уклон несколько больше и составляет  $-0,029$ :



Таким образом, в результате выполненных экспериментов выяснилось, что для всех четырех арсенидов наметились общие черты поведения электродного потенциала при изменении рН сульфатного раствора. Действительно, из диаграммы Eh—рН (рис. 2) и таблицы возможных вариантов реакций электрохимического окисления арсенидов с увеличением щелочности раствора видно, что в кислой среде при изменении рН от 0 до 3—5 потенциал арсенидов резко падает. Уклон графиков здесь обычно составляет от  $-0,049$  до  $-0,111$ . Реакции окисления арсенидов на этом участке протекают с накоплением в гальванической ячейке двухвалентных катионов и преимущественно недиссоциированной мышьяковистой кислоты. Некоторое исключение здесь составляют никельсодержащие арсениды — никелин и шмальтин, для которых предлагаются лишь условные реакции. Очевидно, причины отклонений в этих случаях следует искать не только в сложном составе и неясной структуре минералов (шмальтин), но и в особом поведении никеля, отличающемся от поведения железа и кобальта. В частности, можно предполагать различие этих элементов, связанное с возможными в очень кислых условиях явлениями комплексообразования.

Возможен также иной характер диаграммы состояния мышьяковых кислот, но это уже имеет отношение ко всем предложенным реакциям.

## Возможные электрохимические реакции окисления арсенидов в сульфатно-натриевом электролите

|                          | 0   | 2 | 4   | 6   | 8   | 10 | 11  | pH |   |
|--------------------------|---|---|---|---|---|----|---|----|---|
| Саффорит<br>0,58—0,20 v  | $\text{CoAs}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+ + 8\bar{e}$ (-0,049)<br>[-0,044]   |   |   | $\text{CoAs}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + 2,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Co}^{2+} + \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ + 2\bar{e}$ (-0,030)<br>[-0,030] |   |    | ?   |    |   |
| Лёллингит<br>0,48—0,11 b | $\text{FeAs}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 6\text{H}^+ + 8\bar{e}$ (-0,054)<br>[-0,044]   |   | $\text{FeAs}_2 + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{HAsO}_2 + 3\bar{e}$ (-0,007)<br>[0] |   | $\text{FeAs}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1,5\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 0,5\text{HAsO}_4^{2-} + 0,5\text{H}^+ + \bar{e}$ (-0,029)<br>[-0,030] |    | $\text{FeAs}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 2\text{HAsO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + \bar{e}$ (-0,110)<br>[-0,118] |    | ? |
| Шмальтин<br>0,52—0,07 b  | $\text{CoAs}_{2-3} + (4-6)\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Co}^{2+} + (2-3)\text{HAsO}_2 + n\text{H}^+ + k\bar{e}$ (-0,071)   |   |   | $2\text{CoAs}_{2-3} + (6-9)\text{H}_2\text{O} + (5-7,5)\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Co}^{2+} + (4-6)\text{H}_3\text{AsO}_4 + 4\bar{e}$ (-0,007)<br>[0]                           |   |    | ?   |    |   |
| Никелип<br>0,42—0,04 b   | $\text{NiAs} + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{AsO}_4^{3-} + 10\text{H}^+ + 5\bar{e}$ (-0,111)<br>[-0,118] |   | $2\text{NiAs} + \text{H}_2\text{O} + 1,5\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Ni}^{2+} + 2\text{HAsO}_2 + 4\bar{e}$ (-0,002)<br>[0] |   | $\text{NiAs} + 1,5\text{H}_2\text{O} + 1,25\text{O}_2 \rightarrow \text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ + 2\bar{e}$ (-0,023)<br>[-0,030]                           |    | ?   |    |   |

В квадратных скобках — уклон графиков Eh—pH теоретических, в круглых — по данным эксперимента.



В среде нейтральной и близкой к ней (рН 5—8) потенциал минералов с изменением рН раствора изменяется слабо (уклон от  $-0,002$  до  $-0,030$ ). В этой области графики выполаживаются, приближаясь к линиям, параллельным оси рН. Как видно, характер электрохимических реакций становится иным: происходит окисление железа, наступает гидролиз катионов, появляется анион  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  (для минералов с более высокими Eh на этом участке). Окисление арсенидов в близонейтральной среде протекает почти независимо от изменения рН, а потенциалы их определяются главным образом активностями образующихся ионов.

В щелочной среде (рН  $> 8$ ) вновь происходит падение потенциалов арсенидов, и уклон графиков иногда достигает  $-0,110$  (лёллингит). Величина электродных потенциалов здесь определяется рН раствора и активностями анионов  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Сами реакции, как и на предыдущем участке, протекают с участием кислорода.

Выявленный характер диаграммы Eh—рН свидетельствует о том, что характер раствора оказывает непосредственное влияние на величину электродного потенциала арсенидов. Трудно представить, чтобы постепенное изменение щелочности и ионной силы раствора, наблюдавшееся в проведенных опытах, могло привести к скачкообразному изменению природы минералов и соответственно к скачкообразному изменению положения линий на диаграмме. Скорее всего за время опытов минерал изменяется мало, а скачкообразное изменение претерпевает раствор, оказывающий на различных участках рН различное влияние на минерал, а это и приводит к резким перегибам линий на диаграмме. Изменение раствора легко допустить, поскольку с повышением рН раствор переходит из области устойчивости  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{HAsO}_2$  в область устойчивости  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и далее  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , и происходят другие изменения такого рода.

Наибольший интерес для исследований природных минеральных ассоциаций представляет второй участок, где среда является близонейтральной и нейтральной. Здесь арсениды располагаются в следующем порядке по величине потенциала (в вольтах): сафлорит  $0,30-0,20$ , лёллингит  $0,21-0,11$ , шмальтин  $0,09-0,07$ , никелин  $0,07-0,04$ . Этот ряд справедлив для случаев, когда природные воды, омывающие арсениды, представлены ионами  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Na}^+$ . Он в общем выдерживается и при других значениях рН среды, если не считать незначительного перекрытия потенциалов лёллингита и шмальтина в кислых условиях.

### Зависимость потенциалов арсенидов от состава среды

Во второй группе опытов выяснялось влияние на величину электродных потенциалов арсенидов электролитов различного состава, использованных в близких концентрациях ведущих элементов. Потенциал арсенидов измерялся в следующих растворах:

- 1) дистиллированная вода;
- 2) дистиллированная вода +  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaOH}$  для регулирования рН;
- 3) раствор  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $0,02$  г/л);
- 4) раствор соли  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  ( $0,03$  г/л);
- 5) раствор солей  $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  (по  $0,02$  г/л);
- 6) растворы сульфатов  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$  или  $\text{Fe}$  (по  $0,03$  г/л).

В каждом случае, кроме первого, изменение рН достигалось добавлением по каплям концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $1\%$   $\text{NaOH}$ . Для сопоставлений был выбран небольшой интервал изменения рН (от 5 до 6,5) по двум причинам: 1) именно в этом интервале в течение часа устанавливался потенциал арсенидов в дистиллированной воде, с величиной которого в дальнейшем качественно сравнивались электродные потенциалы арсе-

ндов, измеренные в других средах; 2) выбранный интервал изменения рН представляет практический интерес, так как в большей мере отвечает условиям развития зоны гипергенеза кобальт-никелевых арсенидных месторождений.

Таким образом, для использованных четырех арсенидов (саффорита, лёллингита, шмальтина и никелина) измерение электродных потенциалов проводилось в дистиллированной воде, в сернокислой среде, в растворе  $As_2O_3$ , в арсенате натрия, в сульфатах и арсенатах «своих» металлов; для никелина были использованы сульфат и арсенат никеля, для шмальтина и саффорита — кобальтовые соли, для лёллингита — сульфат железа. Тем самым выяснялось влияние на величину  $E_h$  арсенидов мышьяковых анионов, активностей тяжелых металлов — железа, кобальта и никеля, а также сульфатного аниона, действовавших порознь.

Полученные результаты, представленные в виде графиков на рис. 1, прежде всего показывают, что во всех использованных электролитах порядок арсенидов в ряду окисляемости саффорит—лёллингит—шмальтин—никелин не изменился, так что саффорит всегда оставался наиболее электроположительным. На графиках отчетливо видно, что  $E_h$  арсенидов существенно изменяется в различных средах в сторону и снижения, и повышения относительно принятого за исходный потенциала в дистиллированной воде, активность которой принимается за единицу, а ионная сила равна нулю (Гаррелс, 1962). При этом наметилась следующая зависимость потенциала минералов от среды:

1) в сернокислой среде у шмальтина и никелина потенциал уменьшился, у двух других минералов — увеличился;

2) в сульфатах «своих» металлов потенциал шмальтина и саффорита (в сульфате кобальта) значительно повысился, потенциал никелина (сульфат никеля) и лёллингита (сульфат железа) резко снизился;

3) в растворе арсената натрия у всех арсенидов, кроме шмальтина, электродный потенциал уменьшился;

4) в арсенатах «своих» металлов величина  $E_h$  минералов увеличилась;

5) в растворе  $As_2O_3$  все арсениды, кроме лёллингита, оказались значительно менее электроположительными, чем в дистиллированной воде.

Проведенные эксперименты вполне убедительно показали, насколько тесно связана величина электродного потенциала минерала со средой, как она чувствительна к ее изменению. Например, при рН 6 электродный потенциал саффорита, лёллингита и шмальтина с изменением среды в среднем изменился на 0,040—0,050 V, а никелина — почти на 0,100 V, что весьма существенно для оценки устойчивости арсенидов в различных условиях. Тот же никелин по величине электродного потенциала в растворе арсената никеля оказывается очень близким к шмальтину, а саффорит и лёллингит сильно сближаются в растворах мышьяковистого ангидрида.

Причины, которые приводят к изменению потенциала арсенидов в ту или иную сторону, очевидно, достаточно сложны и разнообразны. В общем случае, когда используется какой-либо электролит, ионная сила его будет выше, а активность ионов ниже по сравнению с водой, что приводит к относительному понижению потенциала электрода, погруженного в этот электролит. В этом смысле большинство сред по сравнению с водой являются потенциалпонижающими. Однако здесь могут действовать и другие факторы, снижающие электродный потенциал: 1) образование гидроокислов катионов, дополнительно уменьшающее активность ионов; 2) тенденция некоторых ионов (особенно Co и Ni) к образованию комплексов, с чем связан отвод некоторых ионов из сферы электродных реакций; 3) окислительные реакции электрода с электролитом, когда

потенциал электрода уменьшается на величину, зависящую от активности ионов электролита. Повышать потенциал, очевидно, могут в основном те электролиты, которые содержат ионы, образующиеся в ходе электрохимических реакций, и когда общая активность ионов среды будет увеличиваться.

В случае описываемого эксперимента (рН 5—6,5) в гальванической ячейке образуются следующие продукты электродных реакций: саффорит  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_2$ , лёллинит  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{HAsO}_2$ , шмальтин  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_2$ , никелин  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{HAsO}_2$ .

Среди указанных ионов кобальт и никель являются комплексообразователями; все три катиона в условиях выбранного интервала рН подвержены гидролизу. Кроме того, использованные электролиты в своем большинстве представляли собой среды с анионами, не образующимися в ходе электродных реакций на данном участке рН. Таким образом, преобладающими были потенциалпонижающие факторы, что и отразилось на общем характере графиков (см. рис. 2). Главное же повышающее действие проявили растворы солей «своих» металлов — сульфаты и арсенаты, когда увеличивалась активность катионов в результате образования их при окислении электродов.

Однако, как это видно из графиков, здесь возникает ряд отклонений, которые указывают на неясность некоторых вопросов и на очень сложный характер взаимодействия между повышающими и понижающими факторами, влияющими на величину электродных потенциалов минералов. Например, в явно «понижающих» средах (в арсенате натрия и серноокислом растворе у шмальтина в первой из них и у саффорита и лёллинита во второй) электродный потенциал неожиданно повысился по сравнению с водной средой. В случае шмальтина причина может заключаться в более сложном протекании реакции окисления минерала, чем в предложенном варианте, когда формула минерала была принята в упрощенном виде. При большей устойчивости саффорита и лёллинита и при отсутствии кобальта в составе лёллинита второй понижающий фактор — процесс комплексообразования — здесь свою роль почти не сыграл.

Вызывает также интерес снижение потенциалов у лёллинита и никелина в растворах сульфатов «своих» металлов. В этом случае, по-видимому, следует учесть две возможности: 1) окисление лёллинита с участием иона  $\text{Fe}^{3+}$  и 2) участие никеля в реакциях комплексообразования в достаточно кислой среде.

Наконец, обращает на себя внимание аномальное поведение арсенидов в растворе  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Казалось бы, учитывая образование кислоты  $\text{HAsO}_2$  в ходе электрохимических реакций арсенидов на этом участке рН, что потенциал минералов должен в этой среде повыситься. Однако, как видно из графиков, это оказалось справедливым лишь для лёллинита.

Наиболее вероятным здесь представляется неустойчивость раствора мышьяковистой кислоты в связи с известной легкостью ее окисления в мышьяковую кислоту под влиянием каталитического воздействия платины, кобальта, никеля и, возможно, некоторых минералов-арсенидов. С этой точки зрения можно понять снижение  $E_h$  саффорита, шмальтина и никелина, а также повышение его в случае с лёллинитом, в составе которого указанные катализаторы отсутствуют.

Нужно еще раз подчеркнуть, что указанные причины наблюдаемых отклонений величин потенциалов арсенидных электродов высказаны лишь предположительно, как возможные. Для окончательных объяснений необходимо прежде всего получить данные о точных формах ионов в растворах, участвовавших в экспериментах, чем мы, к сожалению, пока не располагаем.

Главный смысл проделанных опытов, помимо их методического значения, заключается в том, чтобы показать невозможность и неправильность сопоставлений диаграмм  $Eh-pH$ , построенных без учета среды, в которой проводились измерения. В частности, для величин электродных потенциалов минералов не безразлично, с помощью каких электролитов создавалась среда с определенным значением  $pH$ . Особенно это ощутимо в случаях, когда два или несколько минералов-электродов контактируют друг с другом и когда влияние различных вод, омывающих зону гипергенеза, может привести к совершенно неожиданным и противоположным результатам.

### Зависимость потенциалов арсенидов от концентрации электролита

Измерение электродных потенциалов проводилось последовательно, в условиях постепенного увеличения концентрации раствора соли  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$  от 0,0014 до 3 г/л. После очередного измерения потенциала, установившегося в растворе данной концентрации в течение часа, в ячейку добавлялась навеска соли, увеличивающая концентрацию

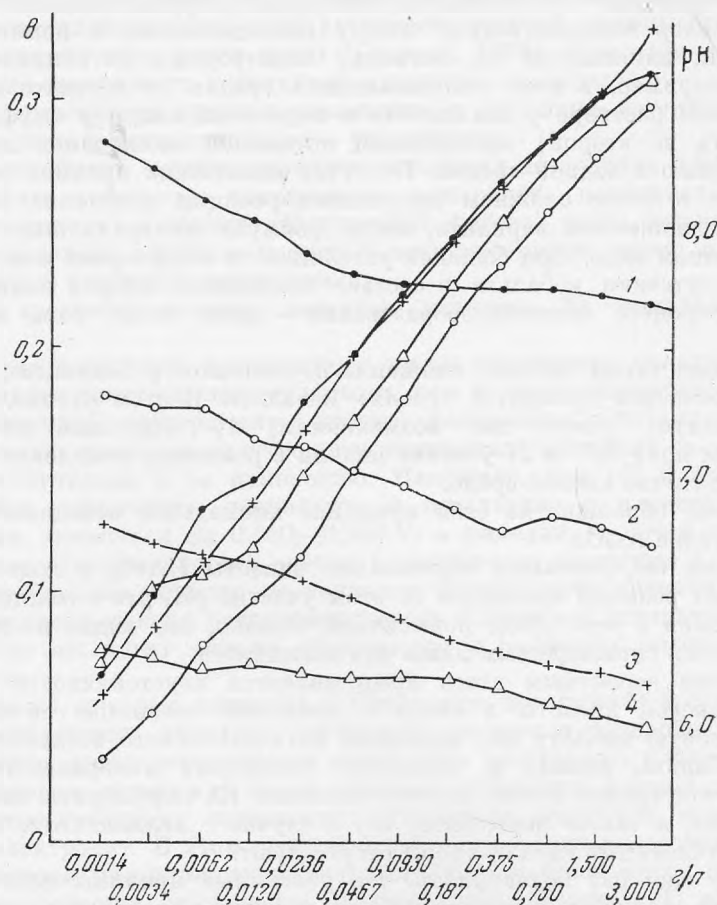


Рис. 3. Зависимость потенциала арсенидов и  $pH$  среды от концентрации раствора соли  $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$

Пологие линии — изменение потенциала, крутые линии — изменение  $pH$ :  
1 — саффорит, 2 — лезлингит, 3 — шмальтин, 4 — никелин

электролита вдвое. Никакие другие ионы в гальваническую ячейку не добавлялись. За время опытов величина рН раствора изменялась от 6 до 8,5. Результаты измерений, показанные на рис. 3, оказались следующими.

При сохранении ряда окисляемости саффорит—лёллингит—шмальтин—никелин арсениды постепенно уменьшали  $E_h$  с ростом концентрации электролита. Это уменьшение у никелина составило около 0,03 V, а у остальных минералов по 0,06 V у каждого. При этом наиболее резкое падение потенциала наблюдалось до тех пор, пока в ячейке были кислые условия (рН 6—7), т. е. когда концентрация среды не превышала 0,05 г/л. Затем снижение величины потенциала минералов замедлилось и снова несколько увеличилось в сильно щелочных условиях (рН > 8).

Такие результаты, собственно, можно было ожидать, так как в кислых условиях, как показали опыты второй группы, раствор арсената натрия представляет собой потенциалпонижающую среду и при увеличении ее концентрации понижение  $E_h$  минералов должно носить прогрессирующий характер. В условиях роста рН арсениды окисляются с образованием ионов пентавалентного мышьяка, поэтому понижающая функция использованного электролита должна исчезать и величины потенциалов арсенидов должны сначала стабилизироваться, а затем могут повышаться.

В нашем случае повышения потенциалов минералов не произошло, и сам характер снижения  $E_h$  в каждом отдельном случае был глубоко индивидуален. Очевидно, кроме общих, здесь действовал ряд частных факторов, связанных и с природой отдельных минеральных электродов, и с состоянием ионов в растворе, и с явлениями высаливания электролита, происходящего с ростом концентрации, когда отдельные частицы отводятся из сферы электродных реакций.

В задачу на первом этапе исследований не входило полное объяснение всех явлений, которые происходили в гальванической ячейке. Проведенные опыты отчетливо показали, что при оценке возможных потенциалопределяющих факторов следует учитывать не только характер электролита, но и изменения его концентрации.

Учитывая результаты второй группы опытов, можно полагать, что увеличение концентрации раствора, в который погружены минеральные электроды, может оказать и понижающее, и повышающее действие на величину  $E_h$  минерала. Для раствора соли  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в области рН 6—8,5 наметилась обратная зависимость между концентрацией электролита и электродным потенциалом использованных в этих опытах арсенидов. Эти эксперименты еще раз показали, что если в случае с сульфидами не предполагается участия сульфатного аниона в потенциалопределяющих реакциях (Sato, 1960), то для арсенидных электродов с нейтральной ролью арсенатного аниона согласиться нельзя.

## Выводы

1. Экспериментальное изучение зависимости электродных потенциалов некоторых арсенидов (саффорита, лёллингита, шмальтина и никелина) от рН сернокислой среды показало, что в кислых (рН 0—5) и щелочных (рН > 8) средах  $E_h$  арсенидов находится в обратной зависимости от рН. В нейтральной или близкой к ней области (рН 5—8), в большей мере свойственной водам зоны гипергенеза, потенциал минералов зависит в основном не от рН, а от активности образующихся ионов.

2. Для наиболее важной в практическом отношении средней области рН изученные арсениды образуют следующий ряд уменьшения элект-

родных потенциалов: саффорит (0,30—0,20 V) — лёллингит (0,21—0,11 V) — шмальтин (0,09—0,07 V) — никелин (0,07—0,04 V). Он соответствует ряду стационарных потенциалов этих минералов, полученному для дистиллированной воды при рН 6 (в вольтах): саффорит 0,28, лёллингит 0,17, шмальтин 0,10, никелин 0,07.

3. В соответствии с предполагаемым характером электрохимических реакций на начальной стадии окисления арсенидов образуются: в кислых условиях двухвалентные катионы и недиссоциированная мышьяковистая кислота  $\text{HAsO}_2$ , в нейтральных и далее щелочных средах  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  (с последующим гидролизом) и арсенат-ионы преимущественно в виде  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{HAsO}_4^{2-}$ . Изменением состояния электролита, когда он переходит из области устойчивого иона  $\text{Fe}^{2+}$  и недиссоциированной формы мышьяковистой кислоты в области устойчивости  $\text{Fe}^{3+}$  и анионов  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{HAsO}_4^{2-}$ , а также гидролиза катионов, можно объяснить переломы графиков на диаграмме Eh—рН.

4. Сопоставление диаграммы Eh—рН, полученной для арсенидов, с имеющимися диаграммами такого рода для сульфидных минералов показывает, что главное различие здесь заключается в перемещении области зависимости Eh только от активностей ионов. Если у сульфидов эта область сдвинута в кислые среды (рН 0—5), то у арсенидов она приходится на близонейтральные условия.

5. Экспериментально установлено, что при одном и том же значении рН, но в разных средах Eh арсенидов изменяется существенно. При этом арсениды, значительно различающиеся по величине потенциалов в одних электролитах, в других заметно сближаются (например, шмальтин и лёллингит в растворах сульфатов и арсената натрия; лёллингит и саффорит в растворе  $\text{As}_2\text{O}_3$  и др.), что в рудах, где минералы контактируют друг с другом, должно привести к резкому замедлению процесса окисления арсенидов.

Опытами установлено, что наиболее определенными потенциаловышающими средами для арсенидов служат растворы солей «своих» металлов, особенно растворы арсенатов, т. е. среды, обычные для зон гипергенеза месторождений.

6. Арсенатные анионы для арсенидов — потенциалопределяющие ионы, так как они образуются в ходе электродных изменений минералов. Арсенатные и арсенитные воды по-разному влияют на величину электродных потенциалов арсенидов. Их влияние, как и форма анионов, определяется величиной рН среды. Здесь также намечается различие арсенидов и сульфидов, так как у последних сульфат-ион не определяет течения и хода электродных реакций.

Специально проделанный опыт показал, что потенциал арсенидного электрода также зависит от концентрации электролитов, в частности от концентрации раствора арсената натрия, в котором и проводились измерения.

7. Эксперименты показали, что для одного и того же минерала в близкой области рН, но в различных средах наклон графиков Eh—рН сильно изменяется. Это свидетельствует о большом разнообразии электрохимических реакций у электродов (возможно, при сохранении некоторых общих тенденций) и о тесной связи их характера со средой.

## ЛИТЕРАТУРА

- Гаррелс Г. Минеральные равновесия. ИЛ, 1962.
- Свешников Г. Б. Электродные потенциалы минералов и их роль в растворении сульфидных руд. — Уч. записки ЛГУ, 1958, № 249.
- Свешников Г. Б., Добычин С. Л. Гальваническое растворение сульфидов и ореол рассеяния тяжелых металлов. — Геохимия, 1956, № 4.
- Свешников Г. Б., Ильин Ю. Т. Стационарные электродные потенциалы рудных минералов. — Уч. записки ЛГУ, 1964, № 324.
- Щербина В. В. Парагенезис гипергенных минералов в зависимости от степени окисленности. — Труды ИГиН АН СССР, вып. 39 (8), 1940.
- Яхонтова Л. К., Грудев А. П., Пономарева И. А. Влияние пирита на характер окисления шмальтина. — Записки Всес. мин. об-ва, 1965, вып. 6.
- Dadson A. S. A potential series of some minerals from the Timiskaming district, Ontario. — Univ. Toronto Studies, geol. ser., 1932, 40.
- Noddack W., Wrabetz K. Über das electrochemische Verhalten einiger Schwermetallsulfide. — Z. Electrochem., 1955, 59, 2.
- Noddack W., Wrabetz K., Herbst W. Die electrochemische Spannungsreihe der Sulfide. — Z. Electrochim., 1955, 59, 7—8.
- Purbaix M. Atlas d'Equilibres electrochimiques à 25° C. Paris, 1963.
- Rechenberg H. Untersuchungen über die electrochemische Spannungsreihe der Erzminerale. — Neues Jahrb. Mineral. Abt. A. 1951, H. 4—5.
- Sato M. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25° C. — Econ. Geol., 1960, 55, N 6.
- Wells R. C. Electrochemical activity between solutions and ores. — Econ. Geol., 1913, 8, 6.