

Л. К. Яхонтова

**ОБ УЧАСТИИ СОЕДИНЕНИЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО МЫШЬЯКА
В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗО-КОБАЛЬТ-НИКЕЛЕВЫХ
АРСЕНИДОВ**

Вопрос об участии соединений трехвалентного мышьяка в зоне окисления арсенидов железа, кобальта и никеля в литературе специально до сих пор не обсуждался. Главнейшие из этих соединений представляют собой чрезвычайно редкие образования и обнаружены лишь в виде нескольких минеральных видов — солей меди, свинца, марганца и цинка главным образом в шведском месторождении Лангбан, среди марганцевых руд и гематит-карбонат-баритовых жил, содержащих сульфиды и арсениды. Другие два минерала — арсенолит и клаудетит, являющиеся соответственно кубической и моноклинной модификациями As_2O_3 , в единичных находках отмечались как вторичные продукты по самородному мышьяку, реальгару, арсенопириту, теннантиту и шмальтину. Эти минералы редки в связи с очень высокой растворимостью в воде и легкостью дальнейшего окисления.

На одном из месторождений железо-кобальт-никелевых арсенидов были проведены исследования по выявлению роли соединений трехвалентного мышьяка в ходе формирования зоны окисления.

Месторождение представлено кварц-карбонатными жилами, секущими скарнированные известняки и песчаники и несущими шмальтин-сафлоритовую и шмальтин-никелин-раммельсбергитовую минерализацию. Помимо указанных арсенидов, в первичных рудах содержатся скуттерудит, лёллинит, теннантит, самородное серебро и вистут.

С поверхности и местами до глубины в 30—40 м рудные жилы месторождения окислены и в достаточно проработанной зоне окисления широко распространены такие гипергенные минералы, как эритрин, аннабаргит, арсенаты и карбонаты меди, магния и кальция (тиролит, пикроформаколит, арсенат-беловит, малахит и др.), сажистые продукты окисления арсенидов, а также сложные по составу арсенатные смеси из группы ховахита (Яхонтова, 1961).

Процесс формирования зоны окисления протекал так, что на месторождении отчетливо различаются первичные, полуокисленные и полностью окисленные руды. Полуокисленные руды характерны для ранних этапов развития зоны окисления и содержат 50—70 % того количества арсенидов, которое обычно отвечает соответствующим первичным рудам. В полностью окисленных рудах первичные рудные минералы практически отсутствуют.

Для детальных исследований были отобраны типичные образцы из различных рудных тел месторождения. Оптическое (подсчеты в иммерсионных препаратах) и химическое изучение их на предмет содержания соединений трехвалентного мышьяка показало, что во многих из них

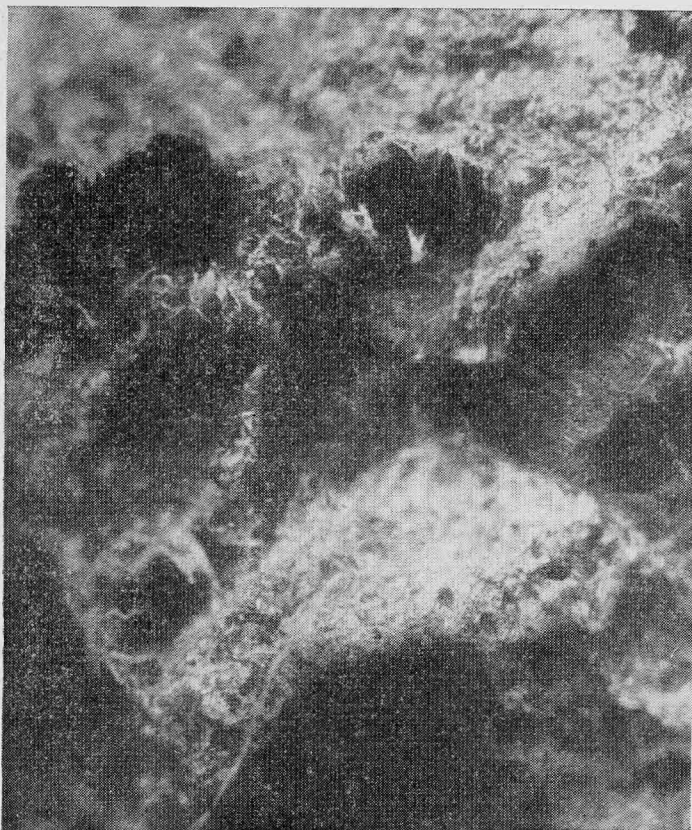


Рис. 1. Пустоты выщелачивания в лёллините, выполненные арсеником. Увел. 20

присутствует арсенолит. В более редких случаях были обнаружены арсеничные соединения.

Выяснилось, что арсенолит распространен главным образом в полуокисленном типе руд, т. е. свойствен начальным этапам развития зоны окисления. Химическое определение его количества в 20 типовых пробах методом получения содовых вытяжек на водяной бане показало, что среднее содержание As_2O_3 в полностью окисленных рудах составляет 0,3—0,5%, а в полуокисленных оно колеблется от 1,5 до 6%. Эти цифры находятся в близком соответствии с результатами оптического изучения проб.

Главными минеральными ассоциациями полуокисленных руд, в которых концентрируется арсенолит, являются:

1. Эритрин-аннабергитовая, представляющая собой порошокатые, окрашенные в светлые розовые или зеленые тона «цветы», развивающиеся непосредственно по арсенидам (чаще шмальтину и саффориту) на раннем этапе их окисления. Арсенат в этой ассоциации обычно представлен никелевыми разностями, плохо кристаллографически оформлен и выделяется в виде чрезвычайно тонковолокнистых агрегатов.

2. Ассоциация так называемых «сажистых» продуктов, образующихся в начальный период окисления раммельсбергит-никелиновых смесей и представленных тонкодисперсным никелином, аннабергитом и арсенолитом (Яхонтова и Раудонис, 1957).

В первой из указанных ассоциаций арсенолит легко обнаруживается под микроскопом, особенно в иммерсионных препаратах, и иногда составляет

5—6% от веса пробы. Он представлен бесцветными октаэдрическими кристалликами размером 0,1—0,01 мм и меньше, имеющими сечение в виде ромбов или квадратов. Реже наблюдаются ритмично-зональные коллоидные агрегаты, являющиеся в отличие от кристаллов слабоанизотропными, особенно во внутренних зонах.

В сажистых продуктах арсенолит составляет 1—1,5%. Здесь он кристаллографически оформлен плохо и выделяется в виде очень мелких (0,002 мм и менее) неправильных зерен, тесно ассоциирующихся с аннабергитом и остаточными арсенидами. Во всех случаях средний показатель преломления арсенолита близок к известному для него в литературе и колеблется от 1,735 до 1,755.

По сравнению с арсенатами арсенолит образуется раньше. Наблюдения показывают, что его зерна и прекрасно оформленные кристаллы в дальнейшем интенсивно замещаются эритрином и аннабергитом. При этом происходит зарождение мельчайших волоконцев арсенатов внутри кристаллов арсенолита, которые лишь по контурам ромбов и квадратов узнаются в мелкозернистой арсенатной массе. Аналогичные явления также наблюдались при проведении экспериментов по окислению арсенидов в обстановке, близкой к природным условиям (Яхонтова, Раудонис, 1956).

Таким образом, арсенолит, образуясь в начальный период окисления арсенидов, составляет промежуточную ступень между первичными минералами и арсенатами. Тем самым полностью подтверждается предположительное высказывание академика С. С. Смирнова о возможности арсенолитового этапа в ходе окисления многих арсенидов (Смирнов, 1951).

В связи с тем, что арсенолит очень легко растворяется в воде (15,6 г/л при 15°) и является амфотерным химическим соединением, его устойчивость и, следовательно, существование зависит от изменения рН среды в сторону кислотности или щелочности и обводненности данного участка зоны окисления. Поэтому с развитием процессов окисления этот минерал быстро исчезает.

Меньшую роль в составе описываемого месторождения, как выяснилось, играют арсенидные соединения, обнаруженные в небольшом количестве в глубоких горизонтах зоны окисления (около 40 м от поверхности) преимущественно дёллингитовых руд. Они настолько своеобразны и так мало обычны для процессов окисления арсенидов, что заслуживают отдельного рассмотрения.

Описываемые образования в виде очень ярких оранжевых корочек толщиной до 1 мм устилают пустоты выщелачивания в рудной массе, представляющей смесь из тонкозернистого дёллингита (65—70%), небольших зональных агрегатов хлоантита и раммельсбергита (обоих 25—30%), теннантита (2—3%) в виде прожилков, самородного висмута (0,1—0,2%) и вкрапленников кварца (5—7%). Очень часто на этих корочках или близ них на поверхности арсенидов наблюдается бледно-зеленый порошок аннабергит. Какие-либо другие гипергенные минералы в этой ассоциации отсутствуют.

Оранжевые корочки, гелевидные по своему характеру, имеют губчатое строение и изобилуют внутренними полостями и трещинами усыхания, заполненными тонковолокнистыми кристалликами (рис. 1). Твердость их около трех. Кристаллики длиной в десятые доли миллиметра характеризуются шелковым блеском, продольной спайностью и коленчатой формы сростками. Под лупой и под микроскопом отчетливо видно, что они как бы вырастают из субстрата корочек и, по-видимому, являются продуктами его раскристаллизации. С поверхности весь агрегат корочек и кристалликов подвергается выветриванию, выражающемуся в легком обохривании.

О низкой степени раскристаллизации вещества можно судить по трудности рентгеновского изучения образцов. Дебаеграмму, содержащую

только шесть слабых линий, удалось получить лишь для нерастертого материала, обогащенного кристалликами (ВИМС, аналитик Г. А. Сидоренко).

Результаты расчета порошкограммы арсенитных корочек следующие:

(Cu-излучение, $D = 57$ мм, $d = 0,6$ мм)

I	d/n
10	9,24
8	6,69
7	4,61
2	3,20
2	3,08
3	2,77

Описываемый продукт, не растворяясь в воде, легко растворяется в разбавленных кислотах (соляной и азотной) на холоду. Удельный вес его, определенный с помощью тяжелых жидкостей, оказался колеблющимся в пределах 2,8 (отдельные волокна) — 2,85 (материал непосредственно из корочек).

Под микроскопом основная масса корочек представлена буровато-коричневыми неравномерно окрашенными зернами неправильной формы, снаружи интенсивно обрастающими игольчатыми кристалликами. Зерна очень слабо просвечивают, не плеохроируют и в скрещенных николях обнаруживают намечающееся волокнистое строение. Средний показатель преломления их близок к 1,89. Воплне возможно присутствие в них аморфных гидрокислов железа, вызывающих пятнистую окраску, или возможна на неравномерность в распределении железа.

Находящиеся в резком подчинении кристаллики-волокна двуосны, и в отличие от зернистой массы характеризуются прямым угасанием, положительным удлинением и ясным плеохроизмом по схеме: Ng — розовато-коричневый, Nm — светло-коричневый и Np — светло-желтый. Показатели преломления их оказались следующими: $N_g' = 1,955 \pm 0003$; $N_m' = 1,920 \pm 0003$; $N_p' = 1,820 \pm 0003$.

Оптический знак прямым методом надежно определить не удалось.

Трудно судить о принадлежности кристаллов и слабодвупреломляющих зерен к одному или двум разным минеральным видам. Учитывая их очень тесную связь друг с другом и несомненность перехода одного вещества в другое путем раскристаллизации, очевидно, правильное их рассматривать в виде единой минеральной системы, находящейся в неустойчивом метастабильном состоянии с частичной раскристаллизацией вещества по трещинкам усыхания.

Качественными испытаниями в исследованных образцах установлены высокие содержания Fe, As и H_2O , а спектроскопическим методом — примеси Ca, Mg и следы Co и Ni. Для тщательно отобранных двух проб были проделаны полные химические анализы (табл. 1) и для двух — неполные контрольные определения мышьяка, валового железа и кальция. Для большей уверенности в точности мышьяк, помимо приведенных в таблице четырех анализов, определялся из четырех дополнительных навесок различными методами и различными аналитиками. Отклонения были незначительными и составили 0,5—1,5% As_2O_5 .

Результаты анализов, оказавшиеся очень близкими между собой, свидетельствуют о химической сопоставимости проб, однако отличаются суммами, значительно превышающими 100% (на 11—12%). Эта их особенность позволила предположить, что в данном случае имеется не арсенатное, как считалось вначале, а арсенитное соединение и что закономерно высокие суммы анализов явились следствием расчета содержания мышьяка на пентокись.

Результаты химических анализов (в %)*

Компоненты	Неполные анализы		Полные анализы и их расчет					
	1	2	3	4	среднее	при рас- чете на As ₂ O ₃	молеку- лярные кол-ва	молеку- лярные отноше- ния
As ₂ O ₅	72,40	70,67	71,59	71,26	71,42	61,51	311	12
Fe ₂ O ₃	23,02**	22,44**	17,11	16,26	16,68	16,68	104	4
FeO			5,08	6,20	5,64	5,64	78	3
Al ₂ O ₃	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	Нет	—	—
CaO	4,35	5,37	5,57	5,49	5,49	5,49	110	4
MgO	Не опр.	Не опр.	0,82	0,62	0,72	0,72		
CoO	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	Следы	—	—
NiO	»	Не опр.	»	»	»	»	—	—
H ₂ O	Не опр.	» »	12,29	12,19	12,24	12,24	680	27

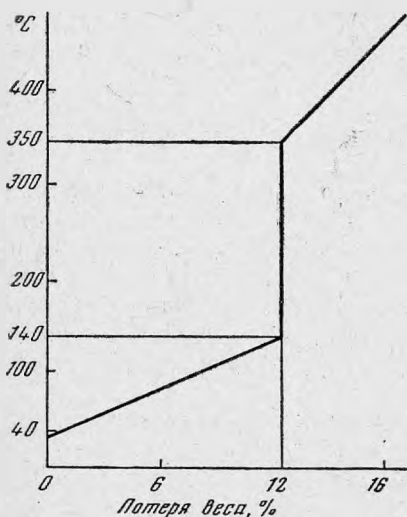
* 1, 4 — аналитик В. В. Бонц; 2, 3 — аналитики А. Н. Букина и В. А. Кудрякова.

** Определялось валовое Fe₂O₃.

Действительно, качественными испытаниями пяти проб было установлено, что весь мышьяк в нем трехвалентный. Реакция была проделана по методу, рекомендованному в известном учебнике В. Н. Алексеева (1953), и проведена в щелочной среде (концентрированная NaOH) с участием 1%-ного AgNO₃ раствора и порошка металлического Al. В качестве эталонных веществ были использованы чистые соли арсената и арсенита Na, а также минералы с заведомо пятивалентным мышьяком (эритрин и скородит).

Окончательный пересчет количества As на As₂O₃ привел к сумме среднего анализа, близкой к 100% (101,98%), которую можно вполне принять с учетом, что вся работа проводилась с очень маленькими навесками (20—40 мг), а объект исследования по существу представлял метакolloидную систему с неравномерным содержанием компонентов, особенно воды, которую удалось определить лишь для двух анализируемых образцов.

Рис. 2. Кривая потери веса при нагревании



Таким образом, качественные и количественные химические исследования позволяют рассматривать описываемый продукт в виде водного арсенита трех- и двухвалентного железа и кальция с общей формулой $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{FeO} \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$. В пользу арсенита говорят некоторые из его свойств, характерные для солей мышьяковистых кислот. К ним прежде всего следует отнести очень высокие по сравнению с соответствующими арсенатами показатели преломления и легкость разложения образцов при повышении температуры. В последнем случае после дегидратации материала, происходящей в температурном интервале 40—140° (рис. 2), наблюдается резкая потеря в его весе уже при 350°, сопро-

вождаемая выделением белого дыма с характерным чесночным запахом (потеря мышьяка). Арсенаты железа, а также железа и кальция при нагревании устойчивы почти до 800—1000°.

Встает вопрос о природе описываемого вещества, т. е. о принадлежности его к тому или иному типу арсенидных соединений. Очевидно, при резко ограниченной изученности солей мышьяковистых кислот (Paskal, 1958) и не вполне однородном характере данного материала этот вопрос решить очень трудно. Тем не менее некоторые свойства арсенидного продукта позволяют высказать следующие соображения.

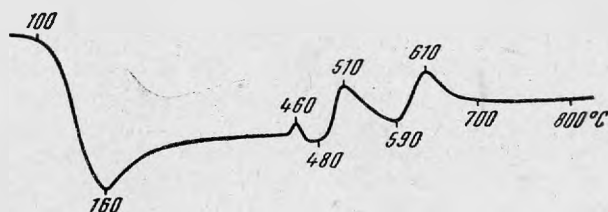


Рис. 3. Дифференциальная кривая нагрева

1. Кривая изменения веса при нагревании образцов (см. рис. 2) показала одноэтапный характер их дегидратации, так как потеря в весе в первом интервале 40—140° (около 12%) полностью совпала с результатами прямого определения воды. Второй этап изменения веса (свыше 350°), очевидно, связан с диссоциацией образцов, т. е. с выделением мышьяка. Отдача воды в один этап и при сравнительно низкой температуре свидетельствует об адсорбционном или кристаллогидратном типе воды в изучаемом материале. Она также позволяет считать, что только один (первый) эндотермический эффект на дифференциальной кривой можно считать дегидратационным.

2. Довольно сложный вид полученной дифференциальной кривой (рис. 3), вероятно, связан с многократной перестройкой описываемой минеральной системы. Наблюдения за ходом этого процесса показали, что он протекает с выделением газообразного As_2O_3 .

Известно (Guérin, 1953), что полиарсенаты при нагревании теряют As_2O_5 и переходят в формы с более высоким отношением XO/As_2O_5 (X — металл). Так, метаарсенаты сначала переходят в пиро-, а затем в ортосоединения. Чем ниже указанное отношение, тем многократнее должны быть превращения арсенатов с потерей As_2O_5 при нагревании, тем сложнее должен быть вид их дифференциальных кривых. Действительно, наиболее простые кривые нагрева в указанном ряду превращений имеют ортоарсенаты, а более сложные — метаформы.

Аналогичное поведение при нагревании имеют и полиарсениды, и в ряду постепенно увеличивающегося отношения XO/As_2O_3 метаарсенид типа $X[AsO_2]_2(XO \cdot As_2O_3)$ перейдет сначала в тетраарсенид $X_3[As_4O_{11}]$ ($1,5XO \cdot As_2O_3$), затем в пироарсенид $X_2[As_2O_5]$ ($2XO \cdot As_2O_3$) и, наконец, в ортоарсенид $X_3[AsO_3]$ ($3XO \cdot As_2O_3$).

В нашем случае кривая нагрева, кроме дегидратационного эндотермического эффекта при 160°, имеет три дополнительных экзотермических (460, 510, 610°). Один из них, очевидно, последний, следует связать с процессом одновременного полного распада арсенидов из окиси и окисления двухвалентного железа, тем более, что в конечном продукте содержались чешуйки, похожие на гематит. Следовательно, при нагревании описываемый арсенид претерпел изменения с потерей As_2O_3 не менее двух раз, т. е. скорее всего он мог быть водной системой тетраарсенидного типа.

3. Если в эмпирической формуле описываемого арсенита $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \times 3\text{FeO} \cdot 4\text{CaO} \cdot 12\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ все катионы пересчитать на двухвалентные, то получится состав $19\text{XO} \cdot 12\text{As}_2\text{O}_3 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$ с отношением $\text{XO}/\text{As}_2\text{O}_3$, равным 1,5 : 1 и отвечающим также тетраарсенитному радикалу $[\text{As}_4\text{O}_9]$. Последний в формуле полиарсенита является наиболее благоприятным по сравнению с прочими арсенитными формами также потому, что он хорошо согласуется с числом и валентностью имеющих в нем катионов [38 (+) против 36 (-)]. Во всех остальных случаях возникает огромный дефицит зарядов катионов или анионов, заставляющий конструировать основные или кислые соли.

Таким образом, рассчитанная тетраарсенитная формула описываемого продукта $\text{Fe}_8^{3+} \cdot \text{Fe}_3^{2+} \text{Ca}_4 [\text{As}_4\text{O}_9]_6 (\text{OH})_2 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$ как будто лучше других увязывается с его свойствами. Правда, в нее пришлось вписать две гидроксильные группы и тем самым показать воду двух типов, хотя дегидратационный процесс не был двухэтапным. Может быть было бы правильнее отнести очень небольшую часть катионов (например, один кальций или одно железо) к механическому или сорбированному примесям, которые вполне могут быть, и тем самым упростить формулу. Но это вызовет необходимость новых количественных обоснований, невозможных без фазовых и структурных исследований, применимость которых в данном случае пока представляется мало вероятной.

В целом, приходится отметить, что полученные результаты исследований, безусловно не претендующие на абсолютную полноту изучения данного природного образования по разным причинам (ограниченное количество материала; легкость термического разложения и невозможность использования, например, электронной оптики, полная невозможность каких-либо сопоставлений), дают представление о существовании в зоне окисления неизвестного до сих пор природного арсенитного продукта, в основе состава которого лежит очень низкое отношение $\text{XO}/\text{As}_2\text{O}_3$, не позволяющее рассматривать его в виде, хотя и очень редких, но все же более характерных для природных процессов арсенитных ортоформ. Предлагаемую для него тетраарсенитную формулу можно принять только условно, выражая ею лишь ту общую основу, которая в большей степени согласуется с характером рассматриваемой минеральной системы.

Вызывает интерес процесс образования исследованного полиарсенита. Нужно отметить, что аналогичные гипергенные образования были также обнаружены при просмотре образцов окисленных лёллингитовых руд корейского месторождения Саннон (коллекция аспиранта Лим Дон Зун). Следовательно, генетически рассматриваемая минеральная система во всех известных случаях связана с окислением лёллингита — арсенида железа, поставляющего в этом процессе мышьяковистую кислоту и гидроксиды железа.

Сам механизм и условия этого процесса, очевидно, можно считать близкими к условиям лабораторного синтеза полиарсенитов железа, в частности мета- и пироформ, которые легко получаются при взаимодействии раствора мышьяковистой кислоты со свежеприготовленными гидроксидными железами (Mellor, 1947; Gmelins Handbuch ..., 1952). К сожалению, синтетические арсениды детально не изучены.

В природе аналогичный процесс, но с образованием соединений закисного и окисного железа, вероятно, может протекать в условиях пониженного окислительного потенциала среды. Не случайно описанный полиарсенит был обнаружен в глубоких, слабофильтруемых горизонтах зоны окисления, где общая обстановка была такова, что «недоокисленным» оказалось не только железо, но и мышьяк. В результате арсенит, содержащий Fe^{2+} и Fe^{3+} , оказался в ассоциации с аннабергитом — соединением пятивалентного мышьяка.

В возникшей геохимической ассоциации элементов $As^{3+} - As^{5+} - Fe^{2+} - Fe^{3+}$ их сосуществование можно объяснить близостью окислительно-восстановительных потенциалов пар $As^{3+} - As^{5+}$ (+ 0,57) и $Fe^{2+} - Fe^{3+}$ (+0,75), в которых As^{3+} является более сильным восстановителем, чем Fe^{2+} , а Fe^{3+} — более сильным окислителем, чем As^{5+} . «Недоокисленное» состояние одного элемента в паре явилось чрезвычайно благоприятным для существования другой пары.

Данный случай интересен и тем, что он существенно дополняет гипергенную минералогическую фацию трех- и двухвалентного железа, выделенную В. В. Щербиной (1939), в которую, помимо известных уже соединений с Mn^{2+} , Ti^{4+} , V^{4+} , Cr^{3+} , Co^{2+} и Ni^{2+} , следует включить также арсениды и арсенаты или, очевидно, продукты с мышьяком в разных степенях окисления.

* * *

Таким образом, изучение зоны окисления месторождения железокобальт-никелевых арсенидов с целью определения в ней роли соединений трехвалентного мышьяка показало:

1. В процессе формирования зоны окисления месторождения заметную роль играют гипергенные соединения трехвалентного мышьяка, среди которых были обнаружены арсенолит и полиарсенит железа и кальция, являющиеся мало устойчивыми образованиями начального этапа окисления арсенидов.

2. Арсенолит свойствен раннему «доарсенатному» этапу развития гипергенного процесса и своим присутствием указывает на существование в ходе окисления переходной, мало устойчивой ступени от арсенидов к соединениям с пентавалентным мышьяком.

3. Обнаруженный водный полиарсенитный продукт связан также с начальным этапом окисления арсенидных руд преимущественно лёллинитового состава в условиях пониженного окислительного потенциала. Проведенные детальные исследования показали метастабильный характер этой системы и возможность рассмотрения ее основы в виде тетраарсенита Ca , Fe^{2+} и Fe^{3+} .

4. Парагенетическая ассоциация арсенита закисного и окисного железа с аннабергитом, отвечающая геохимической ассоциации элементов $As^{3+} - As^{5+} - Fe^{2+} - Fe^{3+}$, существенно дополняет известную гипергенную минералогическую фацию двух- и трехвалентного железа.

ЛИТЕРАТУРА

- Алексеев В. Н. Качественный анализ. М., Госхимиздат, 1953.
Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1951.
Щербина В. В. Окислительно-восстановительные потенциалы в применении к изучению парагенезиса минералов.— Докл. АН СССР, 1939, 22, № 8.
Яхонтова Л. К., Раудонис П. А. Об окисляемости некоторых арсенидов кобальта, никеля и железа.— Геохимия, 1956, № 8.
Яхонтова Л. К. Бурые и желтые продукты окисления шмальтина и саффорита.— Труды Мин. музея АН СССР, 1961, вып. 12.
Яхонтова Л. К., Раудонис П. А. Продукты окисления раммельсбергита из ассоциации со шмальтином и никелином.— Вестник МГУ, 1957, № 1.
Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8 Aufl., 17. Berlin, 1952.
Guérin H. Sur l'action de la chaleur sur les arsénites.— Bull. Soc. chim. France, 4, 1953.
Mellor J. W. A comprehensive treatise on inorganic and theoretical chemistry, 9. London, 1947.
Paskal P. Nouveau traité de chimie minérale, t. II. Paris, 1958.