

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Выпуск 59

ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕХНИЧЕСКОЙ
ПЕТРОГРАФИИ И МИНЕРАЛОГИИ

IV

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

1 9 6 1

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ,
ПЕТРОГРАФИИ, МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ

Выпуск 59

ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ
И ТЕХНИЧЕСКОЙ
ПЕТРОГРАФИИ И МИНЕРАЛОГИИ

IV

И. И. ГИНЗБУРГ, Я. И. ОЛЬШАНСКИЙ,
В. В. БЕЛЯЦКИЙ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПО ОКИСЛЕНИЮ СУЛЬФИДОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

МОСКВА 1961

Ответственный редактор
К. М. ФЕОДОТЪЕВ

ВВЕДЕНИЕ

Экспериментальные исследования в области окисления сульфидов, особенно при высоких температурах и повышенных давлениях, а также в газовой среде или в области гидрометаллургии при высоких концентрациях растворов, имеют многолетнюю давность. Однако несмотря на многочисленные исследования, произведенные даже в последние годы, имеется ряд недостаточно выясненных моментов в кинетике процесса окисления при нормальном давлении и обычных низких температурах, взаимодействия при окислении отдельных сульфидов, влияния отдельных факторов, способствующих или тормозящих процесс окисления, в механизме самого процесса окисления и т. д. Точно также отсутствуют или недостаточно развиты методы комплексного исследования, где физико-химическая часть сочеталась бы с микроскопической, рентгеноструктурной и т. д.

Современное развитие физической химии и минералогии делает возможным более детальное решение проблем, связанных с процессами окисления, чем это делалось раньше при изучении зон окисления и условий образования их минералов.

Развитие гидрохимических поисков вызвало новые вопросы, связанные с содержанием в водах металлических компонентов (свинец, медь, цинк и др.), заимствованных из зон окисления. Нами поставлена задача: систематически изучать процесс окисления минералов прежде всего сульфидов при помощи комплекса существующих методов исследования с одновременными наблюдениями их в природных условиях в целях лучшего познания физико-химической части механизма образования зон окисления и их минералов.

В настоящей работе мы излагаем полученные результаты опытов по окислению кислородом синтетически полученных минералов: пирротина, пирита, ковеллина, халькозина, сфалерита (каждого в отдельности) и смесей их с пиритом и пирротином как без введения катализаторов и восстановителей, так и в присутствии последних.

Проведенные исследования были начаты под руководством И. И. Гинзбурга, затем продолжены Я. И. Ольшанским и И. И. Гинзбургом, а после скоростной смерти Я. И. Ольшанского — И. И. Гинзбургом.

Аппаратура и методы исследования во время проведения работы менялись. Сначала они проводились над естественными минералами в экстракционной аппаратуре, сконструированной В. Т. Пальвелевым, затем в ори-

гинальной аппаратуре, сконструированной Я. И. Ольшанским, над синтетическими минералами новыми методами и приемами исследований.

В работе принимали участие лаборанты Т. С. Нужденковская, З. С. Рождественская и В. М. Кожина.

Оптические исследования исходных сульфидов и осадков проводились И. В. Витовской, Н. П. Гурьяновым и А. А. Филимоновой. Рентгенометрические исследования проведены А. Д. Ласьковой.

1. АППАРАТУРА И МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ

Для систематического изучения процесса окисления сульфидов Я. И. Ольшанским был сконструирован специальный прибор (фиг. 1). Общий вид установки представлен на фиг. 2.

В основу прибора положен принцип изоляции опыта от всех привходящих обстоятельств, связанных с периодическим взятием проб на анализ и непрерывным перемешиванием. Были приняты меры для очистки пропускаемого газа, а также для улавливания в отходящих газах сероводорода, который мог бы выделиться при проведении опытов.

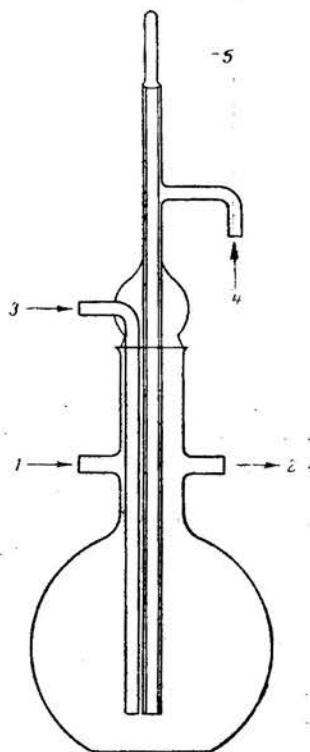
На дно колбы помещалась навеска изучаемого минерала и магнитная мешалка. Колба закрывалась фигурной пришлифованной стеклянной пробкой с двумя длинными трубками: для подводки газа в раствор и для взятия проб на анализ, а также двумя короткими трубками — для подводки газа во время отстаивания колбы и при взятии проб на анализ и для отвода газа.

В первых опытах работа велась в конических колбах, снабженных всеми четырьмя трубками, а затем опыты велись в обычных плоскодонных колбах, в пробку которых были впаяны только длинные трубки, а короткие непосредственно в горлышко колбы.

Для получения зерен приблизительно одного размера исследуемые минералы, во избежание окисления при размельчении, растирались со спиртом в агатовой ступке и просеивались через сито № 200. Таким образом, получались зерна минералов меньше 0,074 мм.

При проведении опытов в колбы загружалось по 1900 мг каждого минерала и заливалось по 1900 мл воды или соответствующего раствора, который затем насыщался кислородом, пропускаемым со скоростью 15—25 пузырьков в минуту.

Кислород, проходя через поглотители с едкой щелочью и водой, до поступления в реакционные колбы очищался от возможной примеси углекислоты.

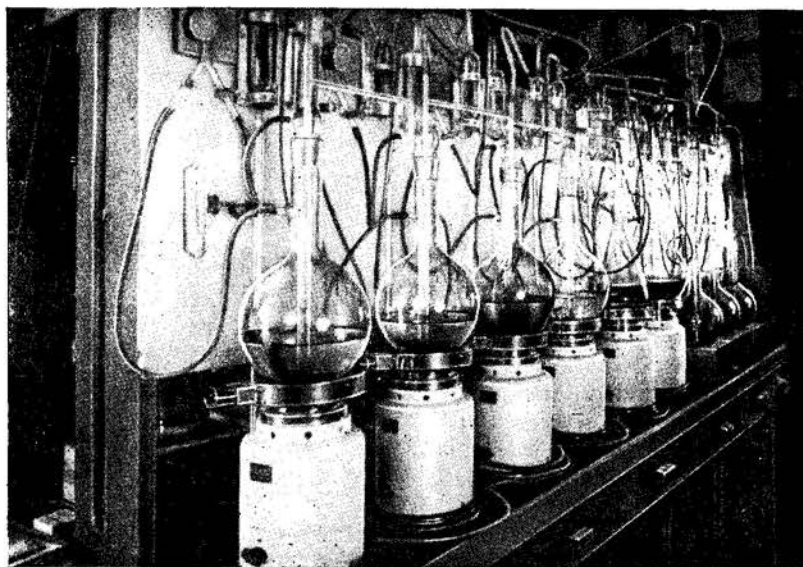


Фиг. 1. Схема реакционной колбы.

1 — трубка для входа газа при отстаивании и при взятии пробы на анализ; 2 — трубка для выхода газа; 3 — трубка для входа газа во время опыта; 4 — трубка для взятия пробы на анализ; 5 — стеклянный затвор

Избыток газа из колбы проходил через поглотитель с 10%-ным раствором уксуснокислого свинца для улавливания сероводорода, но во всех случаях при работе с пиритом и пирротином сероводород не был обнаружен.

Содержимое реакционных колб постоянно перемешивалось магнитными мешалками в течение недели при температуре 20°; кроме того, периодическое перемешивание от руки осуществлялось 1—2 раза в сутки.



Фиг. 2. Общий вид установки окисления сульфидов.

Перед отбором проб на анализ колбы ставились на отстаивание, длившееся 1,5—2 суток, при этом перекрытием соответствующих кранов вместо пробулькивания кислорода через раствор газ пропускаться над жидкостью. Для отбора пробы каучук газоотводной трубки зажимался винтовым зажимом и в колбе создавалось давление. При открывании стеклянной пробки трубки для взятия проб раствор передавлялся из реакционной колбы в склянку для проб.

Обычно в растворе определялись рН (позже Eh), железо, медь, цинк и периодически сера (формы серы и вся сера).

При обычном анализе отбиралось по 50 мл; в тех же случаях, когда кроме катионов определялась и сера — по 300 мл раствора. После отбора пробы раствор в колбы не добавлялся, и к концу опыта (длительность каждого опыта — 8—11 недель) в колбе оставалось около 900—1000 мл раствора. Осадок исследовали только после окончания всего опыта.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ МИНЕРАЛОВ И ИХ СОСТАВ

Все природные сульфиды содержат примеси других сульфидов, что создает электрические пары, которые в сильнейшей мере влияют на результаты опытов. Я. И. Ольшанским и И. И. Гинзбургом было предложено проводить опыты окисления с синтетическими сульфидами¹ — применение последних гарантировало от побочных процессов при окислении сульфидов. Синтез сульфидов был разработан Я. И. Ольшанским.

СИНТЕЗ ПИРРОТИНА

Для синтеза пирротина бралась стружка железа «Армко», как содержащего минимальное количество примесей углерода, марганца, кремния и прочих веществ, обычно присутствующих в разных сортах железа. Оно содержит, кроме железа, не более 0,15—0,20% других элементов. По данным института им. Байкова АН СССР, во взятом нами железе содержится 0,06% углерода.

После промывания стружки эфиром для ее обезжиривания, железо обрабатывалось сероводородом при нагревании до получения пирротина. В трубчатую печь вставлялась фарфоровая трубка, в которую помещалась фарфоровая или кварцевая лодочка с навеской стружки железа в 20—40 г. Из аппарата Киппа пропускался сильный ток сероводорода, который осушался, проходя через трубку с фосфорным ангидридом, и затем поступал в фарфоровую трубку, где находилась лодочка с железом. Избыток сероводорода из фарфоровой трубки проходил через промывную склянку с водой и уходил в атмосферу. Фарфоровая трубка с обоих концов была плотно закрыта резиновыми пробками и сообщалась с промывными склянками посредством каучуковых трубок.

По внесении лодочки со стружкой железа в трубчатую печь и сборки прибора, в течение часа через систему пропускался сероводород для полного вытеснения воздуха из реакционного пространства и затем печь нагревалась. Через 2 час. достигалась температура 700—800°, при которой железо выдерживалось 3—4 час. Охлаждение печи длилось 2,5—3 час. при непрерывном пропускании сероводорода до полного охлаждения и извлечения лодочки с пирротином.

¹ Все же полностью освободиться от ничтожных количеств примеси не удалось, так как исходные для синтеза реактивы содержали примеси: в железе—медь (менее тысячной доли процента), кобальт, никель и хром (менее сотой доли процента), титан (менее одной сотой процента); в медном порошке—тысячные доли свинца и серебра; в сере—десятитысячные доли меди; в медной проволоке—сотые доли процента серебра и свинца и тысячные доли процента олова. В синтетическом сульфиде — менее одной тысячной доли процента свинца и меди и десяти тысячной доли процента железа.

Контроль за процессом производился взвешиванием полученного пирротина. При недостаточном привесе обработка сероводородом продолжалась до получения нужного веса. Полученный пирротин по расчету должен содержать 60—61 % железа и соответственно 40—39 % серы.

Валовой химический анализ пирротина дал 60,17 % железа, 38,83 % серы и 0,50 % воды (наличие воды, по-видимому, связано с негерметичным хранением порошка сульфида). Всего 99,50 %. Фазовый химический анализ дал: 1 % элементарной серы, 37,83 % связанной серы в виде FeS, 59,12 % связанного железа в виде FeS, 1,05 % металлического железа.

Таким образом, при синтезе пирротина часть сероводорода разложилась с выделением элементарной серы, и не все металлическое железо прореагировало; все же надо считать, что полученный пирротин был довольно чист — так как в нем содержалось 96,95 % чистого пирротина.

СИНТЕЗ ПИРИТА

В кварцевую ампулу вносилось 9—12 г перекристаллизованной серы, которая расплавлялась, охлаждалась и взвешивалась. Туда же добавлялся пирротин по расчету, чтобы получить пирит состава 46,6 % железа и 53,4 % серы. После вакуумирования и запаивания ампулы, последняя нагревалась в муфеле и выдерживалась последовательно при 400° и при 600° по 5 час. и при 800° 8 час. до получения однородного на вид сплава. Валовой химический анализ сплава дал 45,50 % железа, 52,33 % серы, 0,57 % воды, 0,06 % углерода. Всего 98,46 %. Фазовый химический анализ дал:

	%	мг-ат
Железо металлическое	1,50	—
Железо сульфидное	44,00	0,788
Сера элементарная	4,97	—
Сера сульфидная	47,36	1,477
Углерод	0,06	—
Вода	0,57	—

Таким образом, в сплаве обнаружено, кроме указанных в анализе примесей, 82,66 % пирита и 8,70 % пирротина.

Отношение $S_{\text{сульфид}} : Fe_{\text{сульфид}}$ в грамм-атомах равно 1,87 : 1, а $S_{\text{сульфид}} : Fe_{\text{общ}}$ — 1,82, вместо заданных 2 : 1.

Кроме элементарной серы из пирротина, добавилась непрореагировавшая сера при синтезе пирита. Как и в пирротине оказалось в наличии металлическое железо.

Составив два уравнения: 1) $x + y = 0,788$ для железа, содержащегося в пирите и пирротине, и 2) $2x + y = 1,477$ для серы, пирита и пирротина и решив их, находим, что $x = 0,689$ молек. пирита, а $y = 0,099$ молек. пирротина. Иначе говоря, в нашем пирите содержится в молярных процентах: пирита — 87,44, пирротина — 12,56; а в весовых процентах: пирита — 99,48, пирротина — 9,52.

СИНТЕЗ КОВЕЛЛИНА

Ковеллин синтезировался из медной проволоки диаметром 0,8 мм. Проволока хорошо очищалась шкуркой, нарезалась на кусочки и хорошо промывалась эфиром для обезжиривания. Синтез минералов проводился в кварцевой ампуле, в которую насыпалось около 15 г перекристаллизованной из сероуглерода серы, которая осторожно расплавлялась, чтобы удалить остатки сероуглерода и другие возможные летучие примеси, содержащиеся в сере. По охлаждении ампула с серой снова взвешивалась и в нее засыпалась медь с таким расчетом, чтобы получить ковеллин, содер-

жащий 66,5% меди и 33,5% серы (CuS). Из ампулы выкачивался воздух, ампула запаивалась и помещалась в муфель, где она нагревалась при 400° в течение 10—12 час. Валовой анализ синтезированного ковеллина дал 66,75% меди и 33,40% серы (в том числе 0,38% серы элементарной), таким образом, синтез ковеллина дал вполне хорошие результаты.

СИНТЕЗ ХАЛЬКОЗИНА

Халькозин синтезировался в основном так же, как и ковеллин. При синтезе халькозина серу брали в небольшом избытке (0,3%) против формулы (Cu₂S). После выкачивания воздуха и запаивания ампулы нагрев ампулы производился в муфельной печи: при 400°— 2 час., 500°— 1 час, 600°— 1 час, 700°— 6 час. Заданные для халькозина величины составляли для меди 79,8% и для серы 20,2%. Данные валового анализа дали 79,69% для меди и 20,16% для серы (в том числе 0,34% серы элементарной).

СИНТЕЗ СФАЛЕРИТА

Сфалерит синтезировался аналогично пирротину действием газообразного сероводорода на химически чистую окись цинка. В трубчатую печь вставлялась фарфоровая трубка, в которую помещалась фарфоровая лодочка с навеской окиси цинка в количестве около 3 г. По внесении лодочки в печь и сборки прибора в течение часа через систему пропускался сероводород для полного вытеснения воздуха и только после этого включалась печь. Окись цинка выдерживалась в течение двух часов при температуре 600—700°, затем нагрев прекращался. Но до полного охлаждения и извлечения лодочки с навеской из фарфоровой трубки через систему пропускался ток сероводорода со скоростью один пузырек в секунду. Остывшая лодочка взвешивалась. Заданные для сфалерита величины составляли 67,0% цинка и 33,0% серы; по данным валового анализа мы имеем 67,04% цинка и 32,97% серы (сера элементарная в сфалерите не обнаружена).

Таким образом, мы можем сказать, что кроме пирита, синтез всех остальных минералов дал вполне удовлетворительные результаты и мы получили чистые или почти чистые минералы. Это подтвердилось химическими, оптическими и рентгенометрическими данными.

При синтезировании минералов были случаи взрыва ампул, поэтому необходимо принимать меры предосторожности и работать в защитных очках при загрузке и разгрузке муфеля, запаивании и вскрытии ампул.

3. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ pH И E_h РАСТВОРОВ

pH и E_h в растворах определяли потенциометром ЛП-5. pH замеряли с помощью стеклянного электрода согласно инструкции, приложенной к прибору. E_h измеряли шестью платиновыми электродами. Для определения E_h брали среднее арифметическое из 6 измерений.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА

Для определения железа нами применялся колориметрический сульфосалициловый метод, дающий суммарное количество железа в растворе¹. В присутствии меди раствор предварительно обрабатывался тиосульфатом натрия для осаждения меди в виде Cu₂S, так как медь мешает определению железа.

Закисное железо определялось колориметрически с α - α' -дипиридиллом.

Фотоколориметрирование растворов мы проводили на фотоколориметре ФЭК-М.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА СУЛЬФОСАЛИЦИЛОВЫМ МЕТОДОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДИ

К горячему солянокислому раствору, содержащему железо и медь, прибавлялся по каплям раствор тиосульфата, в результате чего выпадают черные хлопья сульфида меди. Находящееся в растворе трехвалентное железо при взаимодействии с тиосульфатом переходит в двухвалентное. Дается только небольшой избыток тиосульфата до появления слабой мути, так как избыток тиосульфата в кислом растворе разлагается с образованием серы. При большом содержании меди тиосульфат добавляется до просветления раствора.

Раствор кипятят 1—2 мин., затем охлаждают и фильтруют через плотный фильтр. Фильтрат должен быть совершенно прозрачным. В нем определяют железо сульфосалициловым методом.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА С α - α' -ДИПИРИДИЛЛОМ

Метод разработан Лабораторией гидрогеологических проблем им. Саваренского и основан на способности Fe²⁺ при значении pH раствора от 3,5 до 8,5 образовывать с органическим основанием α - α' -дипиридиллом окрашенное в красный цвет комплексное соединение.

¹ «Анализ минерального сырья» под ред. Ю. Н. Книповича и Ю. В. Морачевского. Л., 1956.

Реактивы:

1) α - α' -дипиридил (0,5%-раствор); 2) серная кислота (10%-ный раствор); 3) серная кислота (2%-ный раствор); 4) уксуснокислый натрий (3%-ный раствор); 5) буферно-ацетатная смесь (100 мл 2%-ной уксусной кислоты смешивают с 100 мл 3%-ного уксуснокислого натрия); 6) фтористый натрий (1%-ный раствор); 7) стандартный раствор железа Fe^{2+} .

0,7022 г соли Мора растворяют в 2%-ной серной кислоте, переносят в мерную колбу на 1 л и добавляют 2%-ную серную кислоту до метки. 1 мл такого раствора содержит 0,1 мг железа (100 γ в мл). Рабочий стандартный раствор № 1 готовится непосредственно перед употреблением разведением основного стандартного раствора в 10 раз (10 γ в мл), а рабочий раствор № 2 — разведением в 10 раз рабочего раствора № 1 (1 γ в мл). В качестве разбавителя при приготовлении рабочих растворов используется ацетатная буферная смесь.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

В мерную колбу на 50 мл наливают пипеткой аликвотное количество исследуемого раствора, вносят маленький кусочек бумажки «конго» и перемешивают содержимое колбы. Если бумажка «конго» будет иметь красный цвет, то прибавляют по каплям 10%-ную серную кислоту до посинения бумажки. Затем по каплям при постоянном перемешивании добавляют 3%-ный раствор уксуснокислого натрия до перехода синего цвета бумажки в фиолетово-красный. К подготовленной таким образом жидкости добавляют 0,5 мл (10 капель) 0,5%-ного раствора α - α' -дипиридила, доливают до метки ацетатную буферную смесь и снова перемешивают. При наличии иона двухвалентного железа окраска раствора становится розовой. Через час раствор колориметрируют. Если в исследуемом растворе присутствует более 6 мг/л иона окисного железа, раствор предварительно разбавляют с таким расчетом, чтобы в исследуемом растворе окисного железа содержалось не более 6 мг/л. Если же в исследуемом растворе содержится окисного железа более 0,5 мг/л, то до прибавления раствора α - α' -дипиридила на каждые 10 мл исследуемой жидкости следует прибавить 3 капли 1%-ного раствора NaF. Калибровочная кривая строится на рабочих стандартных растворах, содержащих 10 γ в мл и 1 γ Fe^{2+} в мл. Светофильтр применяется зеленый.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ

Медь определялась колориметрически диэтилдитиокарбаматным или дитизионовым методами. Диэтилдитиокарбаматный метод применим для определения сравнительно больших количеств меди, дитизионный — для очень малых.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТОМ НАТРИЯ

Соли меди образуют с диэтилдитиокарбаматом натрия в слабокислом или аммиачном растворе бурый осадок.

Реактивы:

1) диэтилдитиокарбамат натрия — 0,1%-ный раствор; 2) 25%-ный аммиак, не содержащий меди (лучше употреблять перегнанный); 3) 30%-ный раствор лимонной кислоты; 4) 1%-ный раствор крахмала; 5) стандартный раствор $CuSO_4$.

0,3930 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ растворяют в 1 л воды и 20 мл этого раствора разбавляют в мерной колбе на 100 мл. 1 мл раствора содержит 0,02 мг Cu^{2+} (20 γ).

ХОД АНАЛИЗА

Несколько миллилитров исследуемого раствора с содержанием меди от 10 до 100 γ вносят в мерную колбу на 50 мл. Затем прибавляют 2,5 мл лимонной кислоты и 2,5 мл аммиака и хорошо перемешивают. К полученному раствору приливают 2 капли крахмала и 1 мл раствора диэтилдитиокарбамата. Все это перемешивают и разбавляют водой до метки и снова перемешивают. В присутствии меди раствор окрашивается в желтый цвет. Его измеряют в фотоколориметре с синим светофильтром и калибровочную кривую строят по стандартному раствору меди.

КОЛОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ ДИТИЗОНЫМ МЕТОДОМ

Реактивы:

- 1) раствор дитизона в четыреххлористом углероде 0,002% (вес./объем.);
- 2) буферный раствор: 38 г лимонной кислоты и 21 г двузамещенного фосфата натрия растворяют в воде и доводят в мерной колбе до 250 мл. Для очистки буферный раствор переносят в делительную воронку и взбалтывают с 2—3 мл 0,003—0,004%-ного раствора дитизона. Слои четыреххлористого углерода сливают после каждого встряхивания. Операцию очистки буферного раствора продолжают до тех пор, пока раствор дитизона не станет зеленым. Избыток дитизона удаляют встряхиванием с четыреххлористым углеродом;
- 3) стандартный раствор меди. Для приготовления 0,01%-ного раствора 0,1965 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (отбирают прозрачные невыветрившиеся кристаллы) растворяют в воде, прибавляют соляной (или серной) кислоты до конечной концентрации ее 0,1 н. и затем разбавляют до 500 мл;
- 4) рабочий стандартный раствор: 1 мл 0,01%-ного раствора меди разбавляют до 100 мл водой в мерной колбе (в 1 мл этого раствора содержится 1 γ меди);
- 5) аммиак 1 : 1;
- 6) 1%-ный раствор метилоранжа.

ХОД АНАЛИЗА

Аликвотную часть раствора с содержанием меди от 1 до 5 γ помещают в делительную воронку емкостью 100 мл и добавляют воды до объема ~10 мл, 1 каплю метилоранжа и осторожно по каплям нейтрализуют аммиаком (1 : 1) до перехода окраски индикатора от красной к желтой. Затем добавляют 2 мл буфера. К подготовленному таким образом раствору приливают из бюретки 6 мл 0,002%-ного раствора дитизона в четыреххлористом углероде и встряхивают в течение двух минут. После отстаивания раствора вытирают носик воронки фильтровальной бумагой и переносят окрашенный дитизоновый раствор в кювету на 10 мм и колориметрируют с зеленым светофильтром. Во вторую кювету заливается вода. Показания фотоколориметра сравниваются с калибровочной кривой, сделанной по стандартным растворам.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА

Цинк определялся колориметрически дитизоновым методом.

Реактивы:

- 1) 0,001%-ный раствор дитизона (вес./объем.) в чистом четыреххлористом углероде;
- 2) ацетатный буфер с рН около 4,75 получался путем смешивания равных объемов 2 н. уксуснокислого натрия и 2 н. уксусной кислоты, удалением реагирующих с дитизоном металлов взбалтыванием с 0,005 или 0,01%-ным раствором дитизона и фильтрованием через небольшой беззольный фильтр для удаления капелек четыреххлористого углерода;

3) тиосульфат натрия: 25 г тиосульфата натрия растворяют в 100 мл бидистиллята. В случае надобности очистку тиосульфата от тяжелых металлов производят так же, как и очистку буферного раствора при определении меди дитизионовым методом; 4) стандартный раствор цинка — 0,01 %-ный раствор приблизительно в 0,1 н. соляной кислоте. Химически чистый гранулированный цинк растворяют в небольшом избытке соляной кислоты и разбавляют до определенного объема. Разбавляя этот исходный раствор, готовят 0,001 %-ный раствор цинка в 0,01—0,02 н. соляной кислоте (100 мг цинка растворяют в 10 мл соляной кислоты с прибавлением небольшого количества бидистиллята и разбавляют до 1 л. Получают 0,01 %-ный раствор цинка).

ХОД АНАЛИЗА

10 мл исследуемого слабокислого раствора (0,01—0,03 н.), содержащего меньше 5 γ цинка, вливают в небольшую делительную воронку, добавляют 5 мл буферного раствора и 1 мл тиосульфата натрия, перемешивают и сильно взбалтывают (две минуты) с 6 мл 0,001 %-ного раствора дитизона в четыреххлористом углеороде. Высушивают трубку воронки фильтровальной бумагой и сливают прозрачный окрашенный слой четыреххлористого углеорода в кювету. Измеряют раствор в фотоколориметре при 510—540 мμ (зеленый светофильтр) в кювете 10 мм. Одновременно готовят (или во всяком случае проверяют несколько точек) калибровочную кривую на 1, 2, 3, 4, 5 γ цинка. Вторая кювета фотоколориметра заливается нулевым раствором или 0,001 %-ным раствором дитизона в четыреххлористом углеороде.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ

Сульфатная сера определялась сразу после взятия пробы на анализ весовым методом с осаждением сульфат-иона хлористым барием. Общая сера определялась после окисления всех форм серы, находящихся в исследуемом растворе, перекисью водорода до сульфата и осаждением последнего хлористым барием.

Формы серы (сульфидная, сульфитная, тиосульфатная, полиитионаты) определяли по методу Куртенакера (Kurtenacher, Goldbach, 1927) и Ризенфельда (Riesenfeld, Sydow, 1928).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ СЕРЫ

К 100 мл испытуемого раствора добавляется раствор едкого натра до щелочной реакции и 6 мл перекиси водорода для окисления всей растворенной серы до сульфата. После 10—15 мин. стояния раствор кипятят в течение 10—15 мин. К горячему раствору приливают соляную кислоту до кислой реакции и 6 мл 10 %-ного солянокислого гидроксилamina для восстановления железа. Перекись водорода разлагается кипячением подкисленного раствора в течение 15—20 мин. При кипячении необходимо следить, чтобы раствор не выпаривался и добавлять дистиллированную воду по мере уменьшения объема раствора. В дальнейшем поступают так же, как и при определении сульфатной серы, и по полученному прокаленному осадку $BaSO_4$ высчитывают всю S. Необходимо заметить, что перекись водорода берется в строго определенных количествах, так как сам реактив содержит некоторое количество серы. Поэтому при определении общей серы необходимо поставить холостой опыт с перекисью водорода и вводить поправку при расчете серы.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ СУЛЬФИДОВ, СУЛЬФИТОВ И ТИОСУЛЬФАТОВ

Определение основано на взаимодействии иода с сульфидом, сульфидом и тиосульфатом согласно реакции: $S^{2-} + J_2 = S + 2J^-$; $SO_3^{2-} + H_2O + J_2 = SO_4^{2-} + 2H^+ + 2J^-$; $2S_2O_3^{2-} + J_2 = S_4O_6^{2-} + 2J^-$. В коническую колбу с притертой пробкой вносится около 1 г КJ, добавляется 1—2 мл дистиллированной воды, подкисляется несколькими каплями уксусной кислоты и добавляется 10—25 мл 0,1 н. раствора иода (зарядка), затем приливают в зарядку аликвотную часть исследуемого раствора, взбалтывают, дают постоять 2—3 мин. в темном месте. Титруют иод 0,1 н. или 0,01 н. титрованным раствором тиосульфата до появления бледно-желтой окраски. Затем прибавляют 1 мл 1%-ного раствора крахмала и дотитровывают раствор до обесцвечивания. Определяют количество тиосульфата, идущее на титрование зарядки иода. Разность в количестве тиосульфата, пошедшего на титрование зарядки без исследуемого раствора и на титрование зарядки с исследуемым раствором, равная В мл 0,1 н. тиосульфата, соответствует сумме всей титруемой серы, т. е. сумме указанных выше анионов. Если титруемой серы нет, то это значит, что в исследуемом растворе нет сульфидов, сульфитов и тиосульфатов.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИОСУЛЬФАТА И СУЛЬФИТА

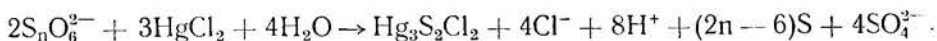
После определения всей титруемой серы, в случае, если в растворе нет сульфида, определяем тиосульфат и сульфит. Формалин связывает SO_3^{2-} ион, который в связанном виде не титруется иодом. Аликвотная часть исследуемого раствора смешивается с 5 мл 40%-ного формалина. Если раствор кислый, то осторожно добавляют разбавленную щелочь до красного окрашивания фенолфталеина. Через 5 мин. подкисляют его 20 мл 10%-ной уксусной кислоты и титруют титрованным раствором иода до голубого окрашивания крахмала. Если расход 0,1 н. иода = А мл, то миллимоли тиосульфата $\frac{A}{10} = a$, а миллимоли сернистой кислоты (сульфита) $\frac{B-A}{20}$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СУММЫ ПОЛИТИОНОВЫХ КИСЛОТ

Политионовые кислоты $H_2S_nO_6$ могут быть определены двумя способами: 1) сулемовым методом; 2) сульфидным методом.

СУЛЕМОВЫЙ МЕТОД

Сулемовый метод основан на том, что все политионовые кислоты, взаимодействуя с сулемой, дают 4 миллиграмм-атома (мг-ат) H^+ иона на миллимоль политионата по уравнению:



Титрованием кислоты (H^+ ионов) можно определить сумму политионовых кислот. Но так как тиосульфат с $HgCl_2$ тоже дает $2H^+$ по уравнению $2S_2O_3^{2-} + HgCl_2 + 2H_2O \rightarrow Hg_3S_2Cl_2 + 4Cl^- + 4H^+ + 2SO_4^{2-}$, то необходимо вычесть из общего количества количество кислоты, образующееся при наличии тиосульфата

$$2a + 4d = H^+ \text{ мг-ат,}$$

где a — миллимоли тиосульфата,

d — миллимоли политионовых кислот.

ХОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ

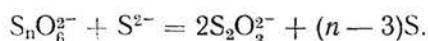
25 мл испытуемого раствора (если раствор концентрированный, то брать меньше, но водой обязательно довести до 25 мл) смешивают на холоду с 20 мл 10%-го раствора BaCl_2 . Выпавший осадок отфильтровывают через двойной фильтр. Фильтрат в присутствии метилоранжа нейтрализуется и к нему добавляется 20 мл насыщенного на холоду раствора сулемы, взбалтывается и выстаивается 5 мин., затем разбавляется водой до 100 мл и нагревается до кипения в течение 20 мин. После охлаждения к раствору прибавляется 30 мл 4 н. NH_4Cl , чтобы избежать выделения HgO при титровании. Полученный раствор титруется 0,1 н. щелочью с метилоранжем до желтой окраски. Расчет суммы полиотионовых кислот производится по формуле:

$$d = \frac{\lambda - 2A}{40},$$

где d — миллимоли полиотионовых кислот; λ — мл 0,1 КОН; A — мл 0,1 н. иода, пошедшего на титрование тиосульфата.

СУЛЬФИДНЫЙ МЕТОД

Сульфидный метод основан на том, что при взаимодействии полиотионов со щелочными сульфидами образуется 2 моля тиосульфата из каждого моля любого полиотионата:



ХОД АНАЛИЗА

Аликвотная часть исследуемой воды вносится в 200 мл мерную колбу и титруется иодом, чтобы окислить находящиеся в растворе сульфит и тиосульфат. Определив в предварительной пробе необходимое для нейтрализации количество щелочи, исследуемый раствор нейтрализуется и к нему добавляется 20 мл 0,4 н. Na_2S (48 г $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в 1 л) и в течение 10 мин. нагревается почти до кипения. После охлаждения приливают 15 мл 10%-ного уксуснокислого цинка и доводят до метки. Фильтруют через сухой складчатый фильтр. Аликвотная часть фильтрата подкисляется 20 мл 10%-ной уксусной кислотой и титруется иодом. Необходимо также определить содержание тиосульфата в растворе сульфида, для чего ставится холостой опыт с 20 мл раствора сульфида, и расход иода вычитается из ранее найденного для исследуемого раствора.

Расчет суммы полиотионовых кислот производится по формуле $d = \frac{D - A}{20}$ миллимоли полиотионовых кислот, где D — мл 0,1 н. иода, пошедшего на титрование полиотионовых кислот; A — мл 0,1 н. иода, пошедшего на титрование тиосульфата.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ЖЕЛЕЗА

Определение основано на том, что при обменной реакции $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ металлическое железо переходит в раствор в виде закисного сернокислого железа с одновременным выделением металлической меди.

Металлическое железо определяется затем в фильтрате после отделения неразложившегося остатка вместе с выделившейся медью путем титрования раствором бихромата или перманганата калия¹.

¹ «Анализ минерального сырья» под ред. Ю. Н. Книповича и Ю. В. Морачевского Л., 1956.

МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРЫ В ПИРИТЕ

Элементарная сера определялась по способу П. М. Исакова и Л. Г. Потылицыной (1956) с некоторыми изменениями. Навеска измельченного пирита помещается в фарфоровую чашку и к ней добавляется 10-кратное по отношению к навеске пирита количество твердого безводного сульфита натрия. Смесь растирается, затем помещается в пробирку небольших размеров, где уплотняется при помощи стеклянной палочки, сверху засыпается тонким слоем сульфита натрия и нагревается в термостате при 140° в течение одного часа. В результате вся элементарная сера переходит в тиосульфат. После охлаждения содержимое пробирки переводится теплой водой на воронку с фильтром, где несколько раз промывается теплой водой. В результате образовавшийся тиосульфат натрия переходит в фильтрат. Чтобы оттитровать тиосульфат в присутствии сульфита, нужно к исследуемому раствору прибавить 2 капли фенолфталеина и 5 мл 40%-ного формалина. При этом раствор делается темно-красным. Через 5 мин. добавляют до обесцвечивания 10%-ную уксусную кислоту и еще избыток ее в 20 мл и тотчас же титруют раствором иода в присутствии крахмала.

$2\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{S} = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{J}_2 = \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{NaJ}$. 1 мл 0,1 н. иода соответствует 0,0032066 г элементарной серы, отсюда S соответствует $\frac{\text{J}_2}{2} = \text{J}$, т. е. атом серы соответствует атому иода. Процент S = $\frac{(a-b) \cdot 0,32066}{n}$,

где a — мл 0,1 н. иода, пошедшего на титрование, b — мл 0,1 н. иода, пошедшего на холостой опыт, n — навеска пирита в граммах. Формалин добавляется для перевода избытка Na_2SO_3 в альдегидбисульфитное соединение, которое не титруется иодом.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЩЕГО ЖЕЛЕЗА И ОБЩЕЙ СЕРЫ В ПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ

Это определение мы проводили по методу Аллена и Бишофа (окисление минералов бромом в четыреххлористом углеводе)¹.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОРОДА

Определение растворенного кислорода производилось по Винклеру. Метод основан на окислении Mn^{2+} до Mn^{4+} растворенным в воде кислородом. При растворении Mn^{4+} в соляной кислоте выделяется хлор в количестве, эквивалентном количеству кислорода. Содержание хлора определяется иодометрически.

АНАЛИЗ ОСАДКОВ

100 мг осадка обрабатывали 100 мл 2%-ной HCl и кипятили в течение 5 мин. Отфильтровывали через плотный фильтр в мерную колбу на 100 мл, промывали фильтр небольшим количеством воды, доводили раствор водой до метки. Полученная солянокислая вытяжка анализировалась на металлы, сульфатную и общую серу. Результаты сравнивались с данными, полученными от обработанных таким же образом исходных минералов и их смесей.

¹ Кольтгоф и Сендэл. Количественный анализ. ГНТИ хим. лит., 1948.

4. ОКИСЛЕНИЕ СЕРНОКИСЛОГО ЗАКИСНОГО ЖЕЛЕЗА И ЕГО СМЕСЕЙ С ЭЛЕМЕНТАРНОЙ СЕРОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЖЕЛЕЗОМ

При окислении сульфидов железа происходит образование FeSO_4 с последующим окислением железа. Синтезированные нами сульфиды железа содержали примесь серы и металлического железа. Поэтому возникла необходимость изучить процесс окисления FeSO_4 в их присутствии, а также выяснить влияние этих примесей на окисление сульфидов железа. С этой целью были поставлены опыты по окислению серноокислого закисного железа как такового, так и в присутствии примеси металлического железа и элементарной серы, и по окислению естественного пирита без и в присутствии указанных примесей. Результаты опытов приведены в табл. 1.

ОКИСЛЕНИЕ ЗАКИСНОГО СЕРНОКИСЛОГО ЖЕЛЕЗА

Полученные нами данные позволяют сделать следующие выводы. Добавление серы к раствору FeSO_4 не вызывало изменения ни в содержании железа в растворе, ни в форме, в которой оно находилось. Добавление 25 мг металлического железа всегда несколько увеличивало концентрацию железа в растворе. Но во всех случаях металлическое железо за время опытов полностью не растворялось. При добавлении раствора щелочи содержание железа в растворе снижалось. В подкисленном растворе, несмотря на непрерывное пропускание кислорода, на 2—3 сутки определены только следы Fe^{3+} . Практически все железо даже на 46-е сутки находилось в двухвалентной форме. Закись железа (по Б. В. Грому) в зависимости от ее концентрации в растворе начинает выпадать с рН 6,46. Поэтому естественно, что при наших рН она не выпадает. Что касается Fe^{3+} , то оно появлялось при рН от 1,70 до 3,12 (при концентрации железа в растворе от 200—240 мг/л) и во всех случаях находилось в виде следов. В наших опытах Fe^{2+} обнаруживало значительную стойкость против окисления. Но достаточно было дать небольшую затравку в виде выпавшего хотя бы в небольшом количестве Fe^{3+} (повышая рН до 4,42), как происходило быстрое окисление Fe^{2+} и выпадение $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ряд факторов влияет на окисление Fe^{2+} : 1) первоначальная концентрация в растворе ионов Fe^{2+} ; 2) рН и Eh растворов; 3) влияние присутствующих в растворе ионов Fe^{3+} ; 4) температура; 5) примесь других веществ.

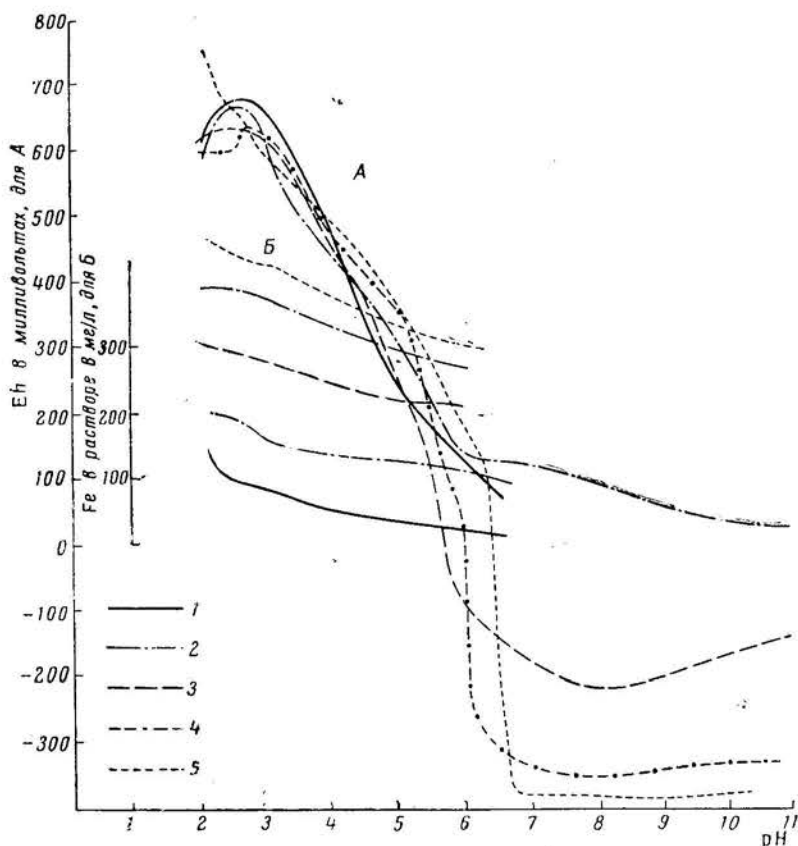
На фиг. 3 мы даем результаты наших исследований — зависимость осаждения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ от рН и Eh в растворах закисного серноокислого железа разной концентрации. Полученные результаты хорошо соответствуют теоретическим представлениям. Из приведенных данных следует, что окисление Fe^{2+} начинается в наших условиях с рН 2,12—2,35 (последнее в более концентрированных растворах). Появление заметной на глаз мути

Результаты опытов по окислению закисного сернокислого железа

Окисление кислородом воздуха в стакане без перемешивания				Окисление кислородом воздуха с перемешиванием в присутствии HCl				Окисление кислородом воздуха с перемешиванием в присутствии HCl и S				Окисление кислородом воздуха в стакане в присутствии Fe ²⁺ .															
время, сут-ки	pH	Fe ²⁺ , мг/л	Fe ^{общ.} , мг/л	время, сутки	pH	Fe ²⁺ , мг/л	Fe ^{общ.} , мг/л	время, сутки	pH	Fe ²⁺ , мг/л	Fe ^{общ.} , мг/л	время, сут-ки	pH	Fe ²⁺ , мг/л	Fe ^{общ.} , мг/л												
Опыт 130																											
—	1,71	198	198	—	2,72	200	200	—	2,71	200	200	—	2,71	200	200												
1	1,70	198	198	10	2,72	200	200	10	2,72	200	200	6	3,01	224	224												
3	1,71	198	198	16	2,80	200	200	16	2,81	200	200	10	3,02	224	224												
20	1,72	198	198	23	2,93	207	208+	31	2,58	204	204+	18	3,05	228	228												
39	1,70	198	198	31	2,50	207	208+	46	2,50	208	208+	23	2,58	234	234+												
45	1,69	206	206	46	2,45	208	208+	Добавлено 108 мл 0,1 н. NaOH								31	2,58	240	240+								
53	1,69	208	208	Добавлено 72 мл 0,1 н. NaOH												46	2,45	208	208+	34	2,58	240	240+				
67	1,70	208	208+	Добавлено 97				—	—	—	—	46	3,00	240	240+												
83	1,75	218	218+	Добавлено 89				97	97	—	—	—	—	—	—	—											
Опыт 131																											
В присутствии 100 мг серы																											
—	1,71	198	198	4	3,50	88	88	4	4,42	60	60	4	4,42	60	60												
1	1,70	198	198	9	3,19	89	88	9	3,12	60	60	9	3,12	60	60												
3	1,71	198	198	16	3,80	88	88	16	3,50	57	57	16	3,50	57	57												
20	1,71	198	198	26	3,28	81	81	26	3,39	53	53	26	3,39	53	53												
39	1,71	198	198	39	3,38	57	57+	39	3,30	49	49	39	3,30	49	49+												
Добавлено 26,4 мг Fe мет.																											
45	1,70	216	216	Добавлено 108 мл 0,1 н. NaOH												—	—	—									
53	1,70	220	220													4	3,69	60	60	4	3,69	60	60	4	3,69	60	60
67	1,50	223	224+													9	3,12	60	60	9	3,12	60	60	9	3,12	60	60
83	1,48	232	232+													16	3,50	57	57	16	3,50	57	57	16	3,50	57	57

Примечание: Fe²⁺ присутствует (+);
Fe²⁺ отсутствует (-).

отмечается при рН 2,40—2,58, образование хлопьев при рН 2,70—2,76. При рН 2,80 начинается выпадение осадков, заканчивающееся при рН 3,95—3,11 (в условиях более концентрированных растворов). При рН 3,95 раствор становится совершенно прозрачным. Повышение концентрации железа при рН выше 5 снижает Eh до отрицательных величин. При взятых

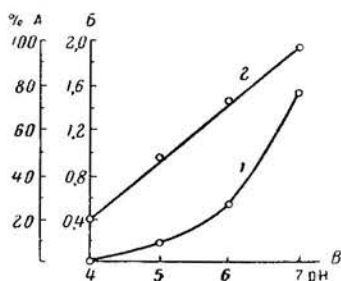


Фиг. 3. Осаждение $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в растворах закисного сернокислого железа разной концентрации.

А — зависимость Eh от рН; Б — содержание железа в растворе. Начальные концентрации железа в растворе, мг/л: 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 1,5; 4 — 2,0 и 5 — 2,5

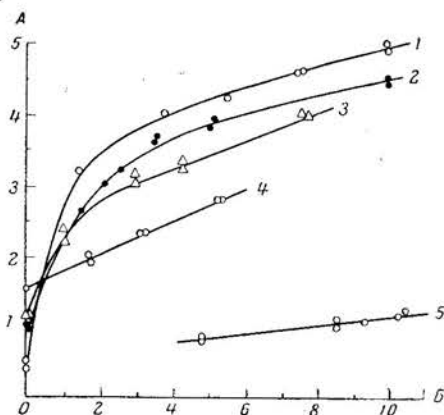
нами концентрациях железа следует считать, что даже до рН 3,5 окисление Fe^{2+} происходит в столь незначительной степени, что с ним можно не считаться. Выше и в особенности при рН 4,2 в осадок выпадает от 50 до 70% железа и в дальнейшем в связи с изменениями концентрации Fe^{2+} в растворе и понижением рН выпадение железа резко снижается. При нейтрализации кислоты щелочью окисление ускоряется и образующийся $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ гидролизует с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Чем больше кислотность раствора, тем меньше возможность образования Fe^{3+} и, наоборот, чем она меньше, тем более благоприятные условия для образования соли окисного железа и ее последующего гидролиза. По данным А. Б. Белопольского и В. Ф. Урусова (1948), H_2SO_4 оказывает депрессирующее действие на реакцию окисления кислородом воздуха $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$. Эти авторы установили, что с повышением концентрации FeSO_4 скорость окисления кислородом воздуха возрастает, и, наоборот, она понижается с уменьшением концентрации. Повидимому, в некоторых наших опытах следует учесть низкие концентра-

ции FeSO_4 , небольшие температурные колебания в лаборатории, очень низкие рН (до 1,48). В этих условиях окисление FeSO_4 идет с трудом и только при сильно повышенном значении рН. Зависимость степени окисления Fe^{2+} от начального рН выражается логарифмической кривой (фиг. 4) и носит диффузионно-кинетический характер. При большом расходе воздуха



Фиг. 4. Зависимость степени окисления Fe^{2+} от начального значения рН раствора (по Л. С. Гецкину и В. О. Пономареву, 1956).

А — степень окисления Fe^{2+} (1);
Б — \lg % окисления (2); В — начальное значение рН раствора



Фиг. 5. Влияние содержания меди на окисление железа при различной кислотности раствора (по И. Н. Кузьминых, М. Д. Бабушкину, 1955).

А — накопление Fe^{2+} (в г/л час); Б — содержание меди (в г/л).
Кислотность раствора (в г/л): 1 — 100; 2 — 75; 3 — 50; 4 — 25; 5 — 75.
Начальное содержание Fe^{2+} (в г/л): 1, 2, 3, 4 — следы; 5 — 30

скорость окисления тормозится главным образом химической стадией процесса, а при малом — диффузионной стадией. Окисление и гидролиз сопровождают друг друга, но гидролиз увеличивает кислотность раствора, что постепенно начинает тормозить реакцию окисления. Повышение концентрации кислорода усиливает скорость окисления, однако количество прореагировавшего железа не пропорционально содержанию кислорода. Адсорбция кислорода выпадающими осадками гидроксида железа носит каталитический характер. Присутствие меди усиливает накопление Fe^{2+} в растворе (фиг. 5).

ОКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ ЕСТЕСТВЕННОГО ПИРИТА С СЕРОЙ И МЕТАЛЛИЧЕСКИМ ЖЕЛЕЗОМ

В нашем синтетическом пирите, как показал фазовый анализ, обнаружена элементарная сера (4,97%) и металлическое железо (1,5%). Следовало узнать насколько присутствие этих элементов могло повлиять на результаты наших опытов. Поэтому кроме приведенных выше опытов были проведены соответствующие опыты и с естественным пиритом из Березовского месторождения (Урал), содержащим 47,90% железа и 52,00% серы. Естественный пирит был смешан с порошком железа «Армко», применявшимся нами для изготовления синтетического пирита и пирротина. Порошок железа был добавлен в таком количестве, которое содержится в 1,9 г синтетического пирита, т. е. 25,9—26,0 мг (опыт 141 и 142). Серы же было прибавлено не 95 мг, которые находятся во взятой нами навеске синтетического пирита, а 500 мг, чтобы усилить влияние серы на процесс окисления и точнее провести соответствующие анализы.

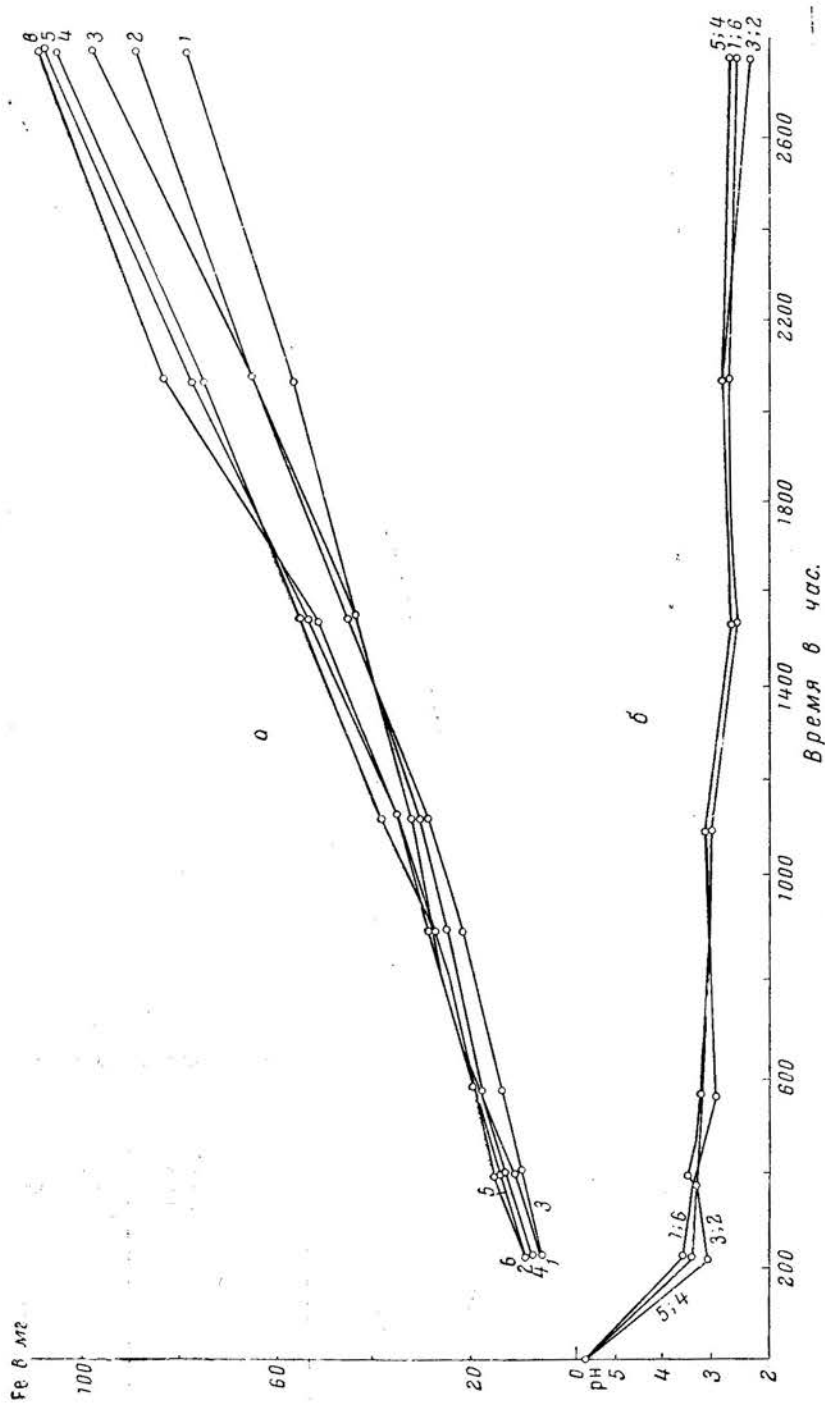
Кроме опытов со смесью пирита с серой и металлическим железом, пирит был смешан также только с одной серой в том же количестве — 500 мг (опыт 139 и 140). Чистый пирит (опыт 137 и 138) и его смеси с одной серой (опыт 139 и 140) или с серой и металлическим железом (опыт 141 и 142) подвергались окислению кислородом в водной среде в условиях, тождественных опытам с синтетическим пиритом. Везде была взята одна и та же навеска пирита в 1900 мг и добавлено 1900 мл воды. Результаты опытов представлены в табл. 2 и на фиг. 6. Окисление природного пирита происходило в 2—3 раза слабее синтетического. Добавление 500 мг серы к природному пириту практически не повлияло на переход железа в раствор. Из смеси природного пирита с серой и железом перешло железа в раствор после 2660 час. на 1,65% больше, чем в опытах с тем же пиритом без примесей. Разницу в 1,65% следует отнести за счет растворения металлического железа. В абсолютных количествах в опытах 141 и 142 за 1000 час. излишек железа в растворе составил 3,2 мг, за 1500 час. — 6,5 мг и только после 2500 час. достиг 13,9 мг. Металлическое железо «Армко» в условиях опыта переходит в раствор в небольших количествах. Только после того, как в растворе образуется большое количество кислоты, растворение железа идет более энергично. Эти результаты близки к результатам опытов с одним FeSO_4 . Однако следует иметь в виду, что в этих опытах железо было добавлено в виде тонкого порошка, в наших же дальнейших опытах оно находится в виде сплава с пиритом и нельзя ожидать в этих условиях более сильного растворения железа. Поэтому в дальнейшем будем принимать те же величины растворения металлического железа, т. е. 3,2 мг за 1000 час. и 6,5 мг за 1500 час. Что касается влияния элементарной серы, то как наши предыдущие опыты с FeSO_4 , так и приведенные здесь показывают, что она на окисление никакого влияния в любых средах не оказывает. Тем более, что серы для этих опытов было взято в 10 раз больше, чем ее находится в синтетическом пирите, и она была более доступна окисляющему действию кислорода, чем в сплаве сульфида с небольшим количеством серы. Сказанное еще в большей степени применимо к нашим дальнейшим опытам с пиротином, где содержание элементарной серы всего 1%, а металлического железа 1,05%.

Исходя из приведенных выше соображений, в наших экспериментах мы будем учитывать металлическое железо в количествах, указанных выше, не принимая во внимание влияния серы, так как в наших опытах она не окисляется.

Таблица 2

Усредненная кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления кислородом естественного пирита в водном растворе
(вынос железа, мг)

Продолжительность опыта, час	Естественный пирит (опыт 137 и 138)	Естественный пирит с примесью серы (опыт 139 и 140)	Естественный пирит с примесью серы и железа (опыт 141 и 142)	Синтетический пирит
125	5,0	4,8	5,5	18,5
250	9,9	9,7	10,9	35,5
500	17,6	16,0	18,3	52,0
750	24,3	21,4	24,3	61,4
1000	30,8	28,0	34,0	77,4
1250	38,5	35,0	42,5	91,1
1500	46,5	44,7	53,0	107,7
1750	54,2	52,8	61,8	126,3
2000	68,0	69,2	75,6	—
2500	89,4	90,5	103,3	—

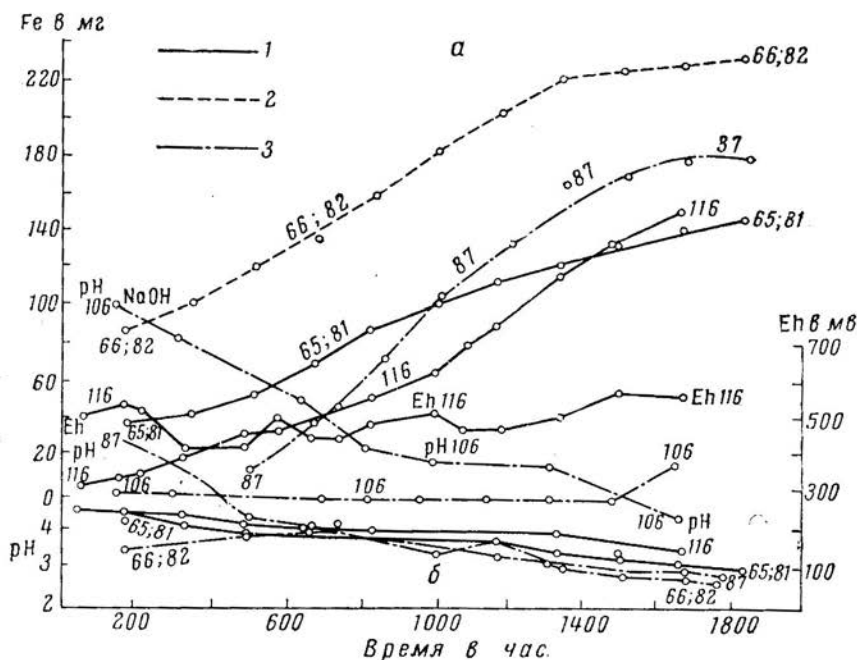


Фиг. 6. Кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления естественного пирита.

а — содержание железа; б — рН растворов. 1 — опыт 137 (2 г пирита, 2000 мл воды); 2 — опыт 140 (1900 мг пирита, 500 мг серы в порошке, 1900 мл воды); 3 — опыт 139 (1900 мг пирита, 500 мг серы в порошке, 1900 мл воды); 4 — опыт 142 (1900 мг пирита, 500 мг серы в порошке, 25,3 мг металлического железа, 1900 мл воды); 5 — опыт 141 (1900 мг пирита, 500 мг серы порошке, в 26 мг металлического железа, 1900 мл воды); 6 — опыт 138 (1900 мг пирита, 1900 мл воды).

5. ОКИСЛЕНИЕ ПИРРОТИНА

Для окисления был применен синтезированный пирротин, в котором содержалось 96,98% FeS, остальное — примеси (железо металлическое и сера элементарная). Отношение сульфидных серы и железа составляет 1,11:1. Состав нашего пирротина совпадает с составом естественных образцов, у которых наиболее часто эмпирическая формула выражена в



Фиг. 7. Кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления синтетического пирротина.

a — содержание железа; *б* — pH растворов. 1 — пирротин в воде (опыты 65, 81 и 116); 2 — пирротин в 0,001 н. HCl (опыт 66, 82); 3 — пирротин в 0,001 н. NaOH (опыты 87, 106)

виде Fe_7S_8 , т. е. отношение $S : Fe = 1,11$. Результаты опытов по окислению пирротина приводятся на фиг. 7. Полного совпадения результатов окисления и выщелачивания железа и серы во всех проведенных опытах не наблюдается вследствие следующих причин:

1. Размеры частиц в порошках пирротина определялись только размером сита меньше 0,074 мм, следовательно, суммарная (эффективная) поверх-

ность, подверженная действию воды, кислорода и других компонентов раствора, не могла быть точно одинаковой. В отдельные пробы могли попасть частицы разной величины.

2. Интенсивность перемешивания, вызываемая магнитными мешалками и пузырьками кислорода, не всегда везде одинакова и равномерна.

3. В колбах образовывались мертвые пространства, трудно доступные действию перемешивания, хотя раствор перемешивался магнитными мешалками.

4. Температура растворов подвергалась в лаборатории некоторым колебаниям. Однако, длительность самого перемешивания (непрерывно в течение 2—3 месяцев), добавочное встряхивание руками, взятие проб и т. д., приводили к тому, что полученные результаты, выраженные в форме кривых (фиг. 7), и их величины относительно близки друг к другу и расхождение результатов отдельных опытов одного и того же типа находятся в пределах допустимых величин.

Прежде всего окислялись наиболее тонкие и мелкие частицы, имеющие относительно большую поверхность по сравнению со своей массой, а затем и более крупные. Однако время опытов настолько велико (до 2000 и более часов, а при стоянии до 16000 час.), что процесс окисления затрагивал в достаточной степени все частицы, хотя, вероятно, в разной степени.

Изучение кинетики окисления производилось в трех средах: в дистиллированной воде, кислой (0,001 н. и 0,0001 н. HCl) и щелочной (0,001 н. NaOH), так как теоретически можно было предположить, что интенсивность окисления в этих трех средах должна отличаться. При этом HCl должна снизить начальное pH среды, а NaOH увеличить ее, что могло отразиться на качественном и количественном составе продуктов окисления. Все это особенно важно в начальных стадиях окисления. Затем pH во всех средах выравнивается. В растворах определялись pH, Eh и содержание кислорода как при пропускании кислорода, так и при стоянии растворов.

Изменение Eh, как показывает табл. 3, находится в зависимости не столько от времени нахождения суспензии пирротина в токе кислорода, сколько от времени стояния раствора в закрытой бутылки, т. е. от последующих процессов окисления после того, как ток кислорода прекращен.

Таблица 3

Eh растворов опытов с пирротином

№ опыта	Продолжительность опыта, час.			Eh, мв
	в токе кислорода	стояния	всего	
Дистиллированная вода				
65	1797	6339	8136	633
81	1848	4320	6168	627
116	1675	869	2544	568
0,001 н. HCl				
66	1797	6439	8136	630
82	1848	4320	6168	628
0,001 н. NaOH				
87	1848	4306	6154	635
106	1654	2366	3960	482

Состав раствора (вода, слабокислый, слабощелочной) не играет существенной роли. При измерении после 8136 час. или после 6154 час. во всех растворах Eh одинаков, колебания очень незначительные. Но при меньшем времени стояния в слабокислых и слабощелочных растворах Eh снижается. Это особенно заметно в растворе 0,001 н. NaOH, что находится в согласии с неустановившимся составом водного раствора, его неполным окислением.

Содержание кислорода в растворах со временем уменьшается, особенно в водном и слабощелочном растворах (табл. 4).

Таблица 4

Содержание кислорода в растворах опытов с пирротином

№ опыта	Раствор	Продолжительность опыта, час		Содержание кислорода, мг/л	pH
		в токе кислорода	стояния		
81	Вода	1848	13672	3,62	3,16
82	Слабокислый	1848	13728	5,39	2,62
87	Слабощелочной	1848	13728	3,68	2,72
106	То же	1654	11496	0,79	4,50

Примечание. Вода, насыщенная кислородом, содержит 40,31 мг/л кислорода. Вода дистиллированная — 8,84 мг/л кислорода.

На фиг. 7 изображены результаты окисления пирротина в разных средах: количества перешедшего в раствор железа, а также pH и Eh растворов.

Растворимость железа по мере окисления во всех опытах возрастает различно. Наибольшее количество железа растворяется в 0,001 н. HCl, наименьшее — в дистиллированной воде, среднее положение занимает растворение в 0,001 н. NaOH. Отмечается выполаживание кривых содержания железа в растворе по мере окисления, что указывает на наличие какого-то добавочно развивающегося процесса, который после 1200—1400 час. начинает тормозить процесс окисления. По-видимому, образуется оболочка гидроокиси железа, обволакивающая отдельные зерна сульфидов. pH растворов к концу опытов становится одинаковым; максимальное расхождение — 0,6.

Наиболее высокий pH имеет водный раствор, наиболее низкий — солянокислый; Eh, измеренный в опыте 87, показывает колебание от 440 до 580 мв.

ОКИСЛЕНИЕ ПИРРОТИНА В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ

В опытах окисления пирротина в дистиллированной воде (опыт 65, 81 и 116) pH дистиллированной воды 5,70, максимальные pH после первого цикла¹ — 4,66, а в конце опытов — 3,18 (см. фиг. 7). Пробы на анализ брались один раз в неделю (примерно через каждые 168 час.). В каждой пробе производилось определение Fe. Трудоемкость определения $S_{общ.}$ и $S_{сульф.}$ заставляла проводить эти определения не из каждой взятой пробы, а периодически (табл. 5).

Колебания в последних трех отдельных опытах составляют 17—19 мг (опыт 116 и 81) или около 11—13%, что следует считать вполне нормальным.

¹ Циклом в работе называем периодичность отбора проб на анализ. Обычно цикл равнялся неделе.

Усредненная кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления пирротина кислородом в воде

Продолжительность опыта, час	Вынос железа, мг				рН
	опыт 65	опыт 81	опыт 116	среднее	
0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,70
125	16,66	16,44	8,00	13,60	4,50
250	33,68	25,55	16,44	25,32	4,25
500	57,06	50,39	33,89	47,09	4,13
750	71,81	73,48	48,54	64,60	4,05
1000	106,58	103,96	68,34	93,00	3,88
1250	117,65	111,00	111,27	112,60	3,80
1500	136,65	126,28	137,44	133,46	3,44
1750	146,95	144,09	162,80	151,29	3,40

Фазовый анализ растворов системы пирротин — вода и некоторые расчетные данные представлены в табл. 6. Согласно реакции $\text{FeS} + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{FeSO}_4$ количество атомов железа, переходящее в раствор, должно быть равно количеству атомов серы. Однако, как показывают результаты анализов растворов, в наших опытах в ряде циклов количество атомов серы, перешедшей в раствор, более чем в два раза больше, чем количество атомов железа, и по мере продолжения окисления и понижения рН раствора это отношение приближается к 1 : 1, но за 2000 час., т. е. почти в течение трех месяцев окисления оно еще не достигло этой величины.

Теоретическое содержание атомов серы в опыте 65 (цикл 5) должно составлять на один атом железа 1,11 атома серы, фактически же обнаружено 2,41 $S_{\text{общ.}}$; иначе говоря, в растворе содержится $0,73\text{FeSO}_4$ и, кроме того, еще остаток состава: $\text{Fe}(1,01-0,73) + \text{S}(2,41-0,73) = 0,28\text{Fe} + 1,68\text{S}$ или $\text{S} : \text{Fe} = 6 : 1$, т. е. какой-то политионат или смесь нескольких политионатов. В опыте 81 (цикл 6) в растворе содержится $0,90\text{FeSO}_4 + 0,16\text{Fe} + 1,13\text{S}$ или политионат, где отношение $\text{S} : \text{Fe} = 7,1$; в том же опыте (цикл 11) — соответственно: $1,75\text{FeSO}_4 + 0,25\text{H}_2\text{SO}_4 + 0,37\text{S}$. В последнем случае, количество сульфата в растворе больше, чем железа, следовательно, имеется свободная серная кислота. Если в начале окисления образуются, кроме небольшого количества сульфатов в основном более богатые серой кислоты, то по мере продолжающегося окисления последние все более окисляются, и все больше железа переходит в форму FeSO_4 . Принимая во внимание возможность последовательного и ступенчатого окисления от низших форм к высшим (непосредственными определениями доказанное нами существование ионов политионатов, тиосульфата и сульфата), мы можем со значительным основанием полагать, что окисление серы в наших растворах идет в направлении: тиосульфат, политионат, сульфат. Мы даем только схему процесса, в действительности могут существовать и другие промежуточные формы окисления серы. Схемы процессов окисления в наших растворах могут быть представлены в следующем виде (табл. 7).

Согласно приведенным схемам окисления после 10 и 11 циклов тиосульфат исчезает, уменьшается количество политионата, увеличивается содержание FeSO_4 и появляется свободная серная кислота. Ионы SO_4^{2-} появились за счет окисления ионов тиосульфата и политионатов. В опыте 65 (цикл 7) за счет окисления FeS_2O_3 увеличиваются политионаты. Исходя из данных табл. 6, мы отмечаем недостаток железа, которое к концу опыта уменьшается.

Таблица 6

Фазовый анализ растворов системы пирротин — водная среда

Номер опыта	Цикл	pH	Содержание						Сульф. Fe	Сообщ.	Сообщ. Fe	Расчетное содержание по железу, мг-ат	Избыток S к расчетному, мг-ат	Недостаток Fe, мг-ат
			мг/л		мг-ат		Сообщ.	Сообщ.						
			Fe	Сульф.	Fe	Сульф.								
Дистиллированная вода														
65	} 5 } 7 } 40	3,80	56,5	23,4	77,4	1,01	0,73	2,41	0,72	2,39	1,12	+1,29	-1,16	
		3,55	71,2	37,3	87,7	1,27	1,16	2,73	0,91	2,15	1,41	+1,32	-1,19	
		3,30	100,0	61,0	97,1	1,79	1,90	3,03	1,06	1,69	1,99	+1,04	-0,94	
		3,88	59,3	28,8	65,2	1,06	0,90	2,03	0,85	1,92	1,18	+0,85	-0,77	
81	} 41	3,18	98,0	64,0	75,9	1,75	2,00	2,37	1,14	1,35	1,94	+0,43	-0,39	
0,001 н. HCl														
66	} 5 } 7 } 10	3,78	100,0	43,1	75,9	1,79	1,34	2,37	0,75	1,32	1,99	+0,38	-0,34	
		3,62	124,0	62,1	83,9	2,22	1,94	2,62	0,87	1,18	2,46	+0,16	-0,14	
		3,42	154,0	81,8	58,7	2,76	2,55	3,08	0,93	1,12	3,06	+0,02	-0,02	
		3,82	110,0	51,0	66,5	1,97	1,59	2,07	0,81	1,05	2,19	+0,12	+0,11	
82	} 7 } 11	2,62	145,0	105,1	105,1	2,60	3,28	3,28	1,26	1,26	2,89	+0,39	-0,35	
0,001 н. NaOH														
87	} 3 } 7 } 11	4,48	8,4	11,3	47,5	0,15	0,35	1,48	2,33	9,85	0,17	+1,31	-1,18	
		3,48	90,0	77,0	107,5	1,62	2,40	3,35	1,48	2,06	1,80	+1,55	-1,40	
		2,72	141,0	131,0	140,2	2,52	4,08	4,37	1,61	1,73	2,80	+1,57	-1,42	
		6,40	—	3,4	40,2	—	0,10	1,25	—	—	0	0	+1,25	-1,13
106	} 5 } 10	4,50	13,6	8,5	79,4	0,24	0,27	2,48	1,12	10,33	0,27	+2,21	-2,0	

Из данных табл. 6 видно, что в цикле 5 (опыт 65) имеется всего 2,41 мг-ат серы, 0,73 мг-ат $S_{\text{сульф.}}$ и 1,01 мг-ат железа. Таким образом, 0,73 мг-ат железа связано с 0,73 мг-ат $S_{\text{сульф.}}$ в $FeSO_4$; $1,01 - 0,73 = 0,28$ мг-ат железа дают FeS_2O_3 чему соответствует $0,28 \times 2 = 0,56$ мг-ат серы. На политионовые кислоты приходится: $2,41 - (0,73 + 2 \times 0,28) = 1,12$ мг-ат серы, или $1,12 : 3 = 0,37$ мг-мол. $H_2S_3O_6$ (см. табл. 7).

Таблица 7

Продукты окисления пирротина в воде, в миллимолях

№ опыта	Цикл	$Fe_2S_2O_3$	$H_2S_3O_6$	$FeSO_4$	H_2SO_4
65	5	0,28	0,37	0,73	—
	7	0,11	0,45	1,16	—
	10	—	0,37	1,79	0,11
81	6	0,16	0,27	0,90	—
	11	—	0,12	1,75	0,25

Следует отметить одну небольшую неточность, которую мы до сих пор допускали в наших расчетах. В нашем растворе находилось не только Fe от окисления пирротина, но и Fe от растворения металлического железа, которое в количестве 19 мг, если не меньше (1% от навески в 1,9 г пирротина) находилось в нашем опыте.

Как показали предыдущие опыты, не следует полагать, что это металлическое железо полностью растворяется, тем более, что pH в опытах с пирротинном 3,18 и выше. Все же следует сделать поправку на растворение металлического железа, отчего недостаток железа, образовавшийся от окисления пирротина, несколько увеличится. Недостаток железа объясняется его выпадением из раствора в осадок в виде пленок, на зернах пирротина, вероятно, в виде гидрата окиси железа. В начале окисления при pH около 4 недостаток железа больше, затем при pH 3,12 он уменьшается.

Иначе говоря, освободившееся в результате гидролиза железо снова начинало растворяться. В общем за время опытов (750—1000 час.) перешло в раствор около 72—80 мг железа, т. е. 3,5—3,7% от содержания железа в навеске.

Недостаток железа в растворе со временем уменьшается, но все же он весьма велик. В цикле 5 (опыт 65) он даже превышает количество железа в растворе (114,5% к содержанию железа в растворе). В опыте 65 он падает по мере продолжения окисления до 52%, а в опыте 81 с 72 до 25%.

После длительного стояния в закрытых бутылках наблюдается дальнейшее изменение состава осадков и растворов (табл. 8).

При продолжительном стоянии подкисление раствора, т. е. падение pH продолжалось, количество железа, переходящего в раствор, увеличивалось, сера почти полностью окислялась в сульфат, в отличие от опытов с меньшей продолжительностью окисления, где расхождение между $S_{\text{общ.}}$ и $S_{\text{сульф.}}$ было значительно. Однако отношение $S_{\text{общ.}} : Fe$ везде было больше, чем в исходном пирротине, следовательно, часть серы в растворе находится в избытке.

Можно подсчитать недостаток Fe по $S_{\text{общ.}}$. Подобный подсчет показывает, что 15% из 43% Fe в растворе переходит в осадок. С течением времени промежуточных продуктов окисления S образуется все меньше и меньше; в силу продолжающегося увеличения кислотности железо, переходившее раньше в осадок в большом количестве, начинает постепенно растворяться.

Таблица 8

Фазовый анализ растворов системы пирротин — водная среда после длительного стояния

Номер опыта	Продолжительность опыта, час.		РН	Ен, мв.	Содержание						$\frac{S}{Fe}$	Расч. содерж. S _{общ.} по железу, мг-ат	Избыток серы к расчету, мг-ат	Недостаток, гат. Fe, мг-ат	
	под током кислорода	стояния			всего	мг			мг-ат						
						Fe _{общ.}	Fe ²⁺	Fe ³⁺	S _{сульф.}	S _{общ.}					Fe _{общ.}
81	1848	—	1848	—	98,0	—	—	64,0	75,9	1,75	4,99	2,37	1,35	+0,43	-0,39
	1848	12864	14812	—	142,0	142,0	сл.	129,9	128,4	2,54	4,03	4,03	1,59	+1,21	-1,09
	1675	869	2544	508	200,0	—	—	135,8	144,4	3,58	4,23	4,50	1,26	+0,58	-0,48
116	1675	6000	7675	—	189,0	186,0	3,0	165,6	168,9	3,38	5,16	5,27	1,56	+1,52	-1,37
Дистиллированная вода															
82	1848	—	1848	—	145,0	—	—	105,1	105,1	2,59	3,28	3,28	1,27	+0,41	-0,37
	1848	41016	12864	628	233,0	233,0	0,0	150,0	192,9	4,17	5,97	5,97	1,43	+1,34	-1,21
0,001н. HCl															
87	1848	—	1848	—	141,0	—	—	131,0	140,2	2,52	4,08	4,37	1,73	+1,57	-1,41
	1848	11016	12864	635	268,0	266,0	2,0	243,1	4,80	7,58	7,58	1,58	1,58	+2,25	-2,03
	1654	—	1654	—	13,6	—	—	79,4	0,24	0,27	2,48	10,33	10,33	+2,21	-1,99
106	1654	9002	10656	482	76,0	76,0	0,0	110,9	1,36	1,72	3,46	2,54	+1,95	-1,76	
0,001н. NaOH															

ОКИСЛЕНИЕ ПИРРОТИНА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Для выяснения хода процесса окисления пирротина в кислой среде был взят раствор 0,001 н. HCl (опыты 66; 82) с начальным рН 2,9. Интенсивность окисления в этих опытах значительно больше, чем в опытах с дистиллированной водой (табл. 9).

Таблица 9

Усредненная кинетика выщелачивания железа (мг) из продуктов окисления кислородом пирротина в кислой среде

Продолжительность опыта, час	0,001 н. HCl (среднее опытов 66 и 82)		Вода	
	рН	Железо	рН	Железо
0	3,0	0,0	5,70	0,0
125	3,89	48,5	4,50	13,6
250	3,96	77,2	4,25	25,1
500	3,86	114,9	4,13	47,1
750	3,71	138,2	4,05	64,6
1000	3,69	179,3	3,88	93,0
1250	3,72	207,6	3,80	112,6
1500	3,10	228,6	3,44	133,4
1750	3,13	235,9	3,40	151,3

Первое время в кислой среде железа переходит в раствор в три раза больше, чем при окислении в дистиллированной воде, затем интенсивность перехода несколько уменьшилась: после 750 час. в два, а после 1750 час. несколько больше чем в 1,5 раза. В начале соляная кислота действовала, вероятно, на пирротин согласно реакции $\text{FeS} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$, а затем по мере развития процесса окисления влияние HCl уменьшалось и усиливалось окисление кислородом. Качественный характер процесса аналогичен тому, что происходило в дистиллированной воде, т. е. общей серы в растворе в начале окисления было больше, чем сульфатной.

По сравнению с окислением пирротина в воде (см. табл. 6), мы отмечаем в опыте 66 не только увеличение содержания железа в растворе, но и сульфатного иона и уменьшение отношения S : Fe. Следовательно, в солянокислом растворе образуется меньше промежуточных соединений серы, чем в дистиллированной воде. Поэтому здесь нет того значительного превышения содержания общей серы над расчетным. По мере окисления, это превышение сходит почти на нет, т. е. вся сера переходит в сульфатную форму, что сопровождается увеличением содержания железа в растворе. Это не значит, что в начальной стадии окисления не образуется и не выпадает гидроксид железа, но ее образуется меньше, кислотность увеличивается интенсивнее (рН снижается до 2,62 вместо 3,11), чем в воде и выпавшая ранее гидроксид растворяется. Здесь не наблюдается таких случаев, чтобы содержание сульфатной серы (в мг-ат) было больше, чем железа. Отсюда следует, что промежуточные соединения серы гораздо быстрее окисляются в солянокислой среде, чем в дистиллированной воде, и в конце опытов целиком превращаются в сульфатную форму (однако опыт 82 дал противоположный результат). Следует обратить внимание на то, что в основном окисляется сера, а не железо, которое в условиях низких рН вообще остается в той же закисной форме, в которой оно было в пирротине.

ОКИСЛЕНИЕ ПИРРОТИНА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Пирротин окисляли в растворе, содержавшем 0,001 н. NaOH (рН—11,22). Опыты (87 и 106) ставились в условиях, аналогичных предыдущим (см. фиг. 7). В опыте 87 уже после 1 цикла рН раствора снизился до 6,42, но

первое появление железа в растворе было отмечено после третьего цикла (рН 4,48, Fe 15,1 мг). В опыте 106 (цикл 1) рН раствора равнялся 10,05, железо появилось в растворе после цикла 10 при рН 4,50. Отсюда следует, что при рН больше 4,48—4,50 железо в раствор не переходит или переходит в очень небольших количествах. Во всех предыдущих опытах железо обнаруживалось в растворе при рН равном 4,50 или ниже. Выше этого рН окислившееся железо не остается в растворе, а выпадает, образуя пленки гидроокислов железа вокруг отдельных зерен сульфидов. Эти пленки не растворимы и при рН выше 4,5. Разное время появления пленок и разная толщина их в опытах 87 и 106, по-видимому, связаны с размерами зерен окисляющегося сульфида и величиной его поверхности. Сначала в раствор переходит меньше железа, чем в воде, а затем при понижении рН, количество растворенного железа увеличивается. Отсюда не следует полагать, что окисление пирротина остановилось; оно все время продолжалось, но только железо не переходило в раствор. Когда рН снизился до 4,5, осевшая на зернах пирротина гидроокись железа стала быстро растворяться. О правильности наших предположений свидетельствует опыт 106. Так, в цикле 5 в растворе железа не оказалось, но сера присутствовала в основном в форме тиоокислот.

Следовательно, процесс окисления происходил, но пленка гидроокиси железа затрудняла диффузию кислорода, отчего SO_4^{2-} почти не образовывалась и сера находилась только в форме полиитионовых кислот. Даже в цикле 10 общей серы было в 9 раз больше, чем сульфатной. рН раствора был повышен (4,5), в то время как в опыте 87 уже в цикле 7 рН понизился до 3,48, что дало возможность перейти в раствор 90 мг железа с образованием 77 мг сульфатной серы. Общей серы при этом оказалось только в 1,5 раза больше сульфатной (см. табл. 6).

Фазовый анализ обнаружил в растворе (опыт 106, цикл 5) 0,34 мг-мол. тиосульфата или 0,68 мг-ат серы и 0,30 мг-мол. полиитионата (0,90 мг-ат серы); в сумме 1,58 мг-ат серы вместо 1,14 мг-ат, получаемой при вычитании из серы общей серы сульфатной.

По данным табл. 6 видно, что гидроокись железа выпадает в виде пленок на зернах сульфидов. Железо в цикле 10 (опыт 106) составляет 6,6% от оставшихся сульфидов. В опыте 87 содержание $S_{\text{сульф.}}$ превышает количество железа. Эта сера находится в виде серной кислоты. В цикле 7 H_2SO_4 — 0,78 мг-мол. в цикле 11—1,56 мг-мол. Образовалась она за счет окисления тиосульфата и полиитионатов и за счет гидролиза $Fe_2(SO_4)_3$.

Сравним теперь результаты окисления пирротина в воде, в 0,001 н. HCl и в 0,001 н. NaOH (табл. 10).

Окисление до сульфата увеличивается от воды к 0,001 н. HCl и 0,001 н. NaOH (в опыте 106 окисление началось после цикла 10). Общее окисление.

Таблица 10

Сравнительная таблица окисления пирротина в разных средах

Номер опыта	Цикл	Среда								
		H ₂ O			HCl			NaOH		
		$S_{\text{сульф.}}$, мг-ат	$S_{\text{общ.}}$, мг-ат	Избыток $S_{\text{общ.}}$ над расчетной, мг-ат	$S_{\text{сульф.}}$, мг-ат	$S_{\text{общ.}}$, мг-ат	Избыток $S_{\text{общ.}}$ над расчетной, мг-ат	$S_{\text{сульф.}}$, мг-ат	$S_{\text{общ.}}$, мг-ат	Избыток $S_{\text{общ.}}$ над расчетной, мг-ат
65; 66; 87	3—5	0,73	1,34	0,35	2,41	2,37	1,48	1,29	0,38	1,31
	7	1,16	1,94	2,40	2,73	2,62	3,35	1,32	0,16	1,55
	10—11	1,90	2,55	4,08	3,02	3,07	4,37	1,03	0,02	1,57
81; 82; 106	5—6—7	0,89	1,59	0,10	2,03	2,07	1,25	0,85	-0,12	1,25
	10—11	1,99	3,28	0,27	2,36	3,28	2,48	0,42	0,41	2,21

серы идет так же в этом направлении (но и в этом случае в опыте 106 окисление запаздывает). По мере продолжительности окисления превышение содержания $S_{\text{общ.}}$ над содержанием железа в растворе уменьшается, так как сульфатов образуется все больше и больше. В начале окисления преобладает образование промежуточных продуктов окисления серы, которые больше всего образуются в щелочных растворах и меньше в кислых, а затем при продолжающемся окислении их образуется все меньше за счет более полного окисления серы. В связи с образованием в растворе богатых серой и бедных железом промежуточных продуктов окисления, значительное количество железа, образующегося при окислении серы, выпадает из раствора целиком при рН 6,4 (цикл 5, опыт 106) и почти целиком при рН 4,5 (цикл 10, опыт 106). С другой стороны в условиях дальнейшего подкисления при рН 3,42 количество железа, выпадающего из раствора, постепенно падает почти до нуля (цикл 10, опыт 66). Таким образом, наличие в растворе щелочной среды в начале опыта усиливает образование промежуточных форм окисления серы с одновременным выпадением железа из раствора. Наличие кислой среды в начале опыта усиливает окисление серы, уменьшает недостаток железа в растворе и его выпадение. Процесс окисления в воде занимает промежуточное положение между обоими крайними случаями. Рассмотрим результаты окисления пирротина при стоянии осадка под насыщенной кислородом водой в закрытых бутылках в течение продолжительного времени. О процессе окисления осадка в дистиллированной воде мы говорили выше.

Фазовый анализ растворов, длительно стоявших закрытыми (см. табл. 8), дополняет данные, полученные для тех же опытов под током кислорода.

В 0,001 н. HCl (опыт 82) отмечается значительное превышение содержания $S_{\text{общ.}}$ по сравнению с циклами 7 и 11 в токе кислорода (см. табл. 6) и в связи с этим большой недостаток железа в растворе при одновременном полном окислении серы до сульфата. Результаты опыта противоположны данным, полученным в опыте 66, где наблюдается уменьшение со временем разности между расчетной и общей серой и падение недостатка железа почти до нуля.

Eh обоих растворов одинаковы (+630 мв в опыте 66, 8136 час. и 628 мв в опыте 82, 6168 час.), рН в опыте 82 меньше, чем в опыте 66 (2,62 и 2,30 в опыте 82 и 3,42 в опыте 66). Отсюда в раствор переходит больше железа, но параллельно больше его и выпадает. Всего в опыте 82 за 1848 час. растворилось 238 мг железа, а за 13368 час.— 313 мг. Очевидно, гидролиз сернистой окиси железа в этом опыте, несмотря на низкий рН, происходит очень энергично.

Несмотря на сильное окисление, концентрация кислорода в растворе после 13728 час. стояния равна 5,39 мг. Причины столь различного поведения железа и серы в обоих опытах не ясны.

В щелочном растворе, как и в других опытах, недостаток железа в растворе и избыток серы продолжают увеличиваться. И, хотя рН снижается до 2,26, в осадок выпадает много железа. Если в воде и в 0,001 н. HCl растворе по мере продолжения окисления количества $S_{\text{сульф.}}$ и $S_{\text{общ.}}$ выравниваются, то в щелочном растворе $S_{\text{общ.}}$ обычно больше, чем $S_{\text{сульф.}}$, и полное окисление S в сульфатную форму достигается не всегда. Различное поведение серы в этих опытах объясняется разным количеством оставшегося кислорода. В опыте 87 кислорода оставалось в бутылки 3,68 мг/л, а в опыте 106 — 0,79 мг/л.

Очевидно, как в опытах 87 и 106, так и в опытах 66 и 82 первоначальное содержание кислорода и суммарная поверхность порошков были различны, что и привело к получению разных результатов.

До наших опытов окисление кислородом коллоидного сульфида железа FeS — троилита, полученного путем осаждения из водных растворов

солей железа сульфидами калия, аммония или сероводородом и по составу аналогичного пирротину, проводила Т. И. Дробашева (1958).

В ее опытах окисление продолжалось 9 дней. За это время в раствор перешло 38% серы от взятой навески, сульфатной серы образовалось 89%, а промежуточных форм окисления серы 11%. У нас в опыте 65 с дистиллированной водой за 1797 час. (75 дней) перешло в раствор 14% серы от навески, в том числе 8,7% серы сульфатной. Распределение серы сульфатной и других видов составляло в наших опытах соответственно 63 и 37%.

Таким образом, если в коллоидном пирротине у Т. И. Дробашевой (троилите или гидротроилите) в течение 9 дней окислилось 38% серы, то окисление у нас синтетического пирротина происходило в 540 раз медленнее, хотя в нашем опыте разбавление было более сильное, а кислород пропускался непрерывно в течение всего опыта.

Т. И. Дробашева из промежуточных продуктов окисления серы определила только ионы SO_3^{2-} (сернистой кислоты) и $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (тиосерной кислоты). Расчет коэффициента $\frac{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}{\text{SO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}}$ показал его постоянство на протяжении всей серии опытов. Нами в наших опытах были обнаружены наряду с $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ еще и политионаты $\text{S}_n\text{O}_6^{2-}$.

Кроме того Т. И. Дробашева определила присутствие небольших количеств H_2S и HS^- . Нам не удалось обнаружить сероводород, хотя были поставлены поглотители с раствором уксуснокислого свинца для улавливания сероводорода.

Возможно, что в опытах Дробашевой, в результате большой поверхности коллоидного сульфида и периодического пропуска кислорода (0,5 часа в сутки), выделяющийся сероводород не успевал окислиться. У нас же реакция окисления пирротина шла в 540 раз медленнее, кислород пропускался непрерывно и образующийся сероводород успевал полностью окислиться.

СОСТАВ ОСАДКОВ И БАЛАНС ОКИСЛЕНИЯ ПИРРОТИНА

Полученные нами синтетические пирротин и пирит несколько растворимы в 2%-ной HCl и, как показали анализы, при хранении этих сульфидов их растворимость увеличивается. Так, табл. 11 показывает сколько из 100 мг исходного вещества в среднем выщелачивается железа.

Однако, при этом не происходит окисления железа синтетических сульфидов и вся растворимая часть железа относится к Fe^{2+} самого сульфида. Увеличение растворимости железа сульфидов со временем, особенно в пирротине, указывает на происходящие в них молекулярные перегруппировки.

Отсюда следует, что если при анализе осадка обнаруживается Fe^{2+} , то его следует отнести к сульфиду. Так как рН выпадения $\text{Fe}(\text{OH})_2$ около 7, в наших же условиях рН около 3—3,5 и до 5, следовательно, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в осадке быть не может. рН выпадения основных сульфидов закиси железа также больше 3,5, и они не могут выпасть в осадок.

Разность между тем, что растворилось из осадка и тем, что растворилось из исходного минерала, дает количество выпавших продуктов окисления сульфидов.

Содержание растворимого Fe^{3+} в 2%-ной HCl соответствует количеству имеющегося в осадке $\text{Fe}(\text{OH})_3$, за исключением части, находящейся в осадке в виде основных солей.

Согласно анализу раствора опыта 81, произведенного спустя 13368 час., в 1 л раствора содержалось 142 мг Fe^{2+} .

Все железо было в закисной форме. Всего перешло в раствор, с учетом вынесенного ранее железа, 189,8 мг Fe, в осадке осталось 953,4 мг Fe. В раствор перешло 172,5 мг серы, в осадке осталось 565,3 мг серы. Подсчитав

Таблица 11

Выщелачивание железа из исходных сульфидов 2%-ной HCl (мг на 100 мг сульфида)

Пирит			Пирротин		
Fe _{общ.}	Fe ²⁺	% от всего железа	Fe _{общ.}	Fe ²⁺	% от всего железа
5,17	5,17	11,8	22,35	22,35	37,8
через 3300 час.			через 3360 час.		
6,80	6,80	15,5	34,0	34,0	57,6

количество железа во всех растворах, а также соответствующее ему количество серы, мы можем узнать, сколько железа и серы осталось в растворе и в осадке и процент выноса обоих элементов. Эти данные приведены в табл. 12.

За время опытов в раствор переходит 10—30% пирротина. Характерно, что отношение S : Fe в осадках меньше, чем 1,11, и колеблется от 0,99 до 1,03. Это означает накопление в осадке железа и соответственное уменьшение содержания серы.

Расчетное содержание железа и серы (опыты с пирротин)

Номер опыта	Среда	Раствор			Вынос Fe и S, %	Оса	
		мг		Fe		S	
		Fe	S				
81	Вода	189,8	172,5	19,2	953,4	565,3	
82	0,001н. HCl	312,7	258,9	30,4	830,5	478,9	
87	0,001н. N ₂ O ₄ H	260,0	235,8	26,4	883,2	502,0	
106	»	76,3	111,3	10,0	1066,9	626,5	
116	Вода	225,0	201,1	22,7	918,2	536,7	

Для определения количества Fe³⁺, которое выпало в осадок, последний подвергался действию 2%-ной HCl. В вытяжках определялось Fe, а также в некоторых опытах S_{сульф.} и S_{общ.}

Изменение содержания Fe³⁺ в осадках видно из данных табл. 13.

Несмотря на то, что при длительном стоянии растворов пирротин долгое время находился под водой без доступа кислорода, он окислился в 2—3 раза больше, чем за 1700—1800 часов под током кислорода. Очевидно не только концентрация кислорода, но и длительность опыта имеет значение. Накопление Fe³⁺ и S в осадке происходит не только за счет непосредственного окисления самого пирротина, но и за счет окисления находящихся в растворе полиитионатов, пока имеется кислород, способный окислять эти соединения в сульфат. В этом отношении характерно содержание кислорода в растворах, приведенное в табл. 4.

В опыте 82 с наименьшим количеством окислившегося железа (14,2%) содержится 5,39 мг/л кислорода, а в опыте 106 (24,2% Fe). Оставшееся железо

вряд ли в состоянии больше окислиться; опыты 81 и 87 содержат равное количество оставшегося кислорода и дают одинаковый процент окисления железа.

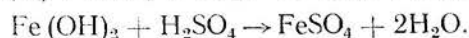
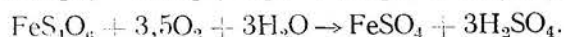
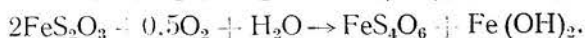
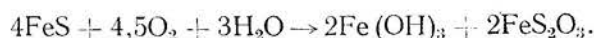
Баланс окисления пирротина. Приведем в качестве примера баланс опыта 116, окисление пирротина в воде (табл. 14).

Солянокислая вытяжка для определения Fe^{2+} , Fe^{3+} и S сульф. была сделана спустя 6792 час., а для определения серы элементарной спустя 9024 часа после начала опыта.

Так как определение элементарной серы сделано значительно позже проведения анализов осадка и раствора, то пирротин продолжал окисляться, и количество серы элементарной в действительности во время анализа раствора и осадков могло быть несколько иным.

Окисление FeS, по-видимому, происходит через реакции образования тиосульфата, полиитионата и сульфата.

Реакции окисления пирротина



Часть FeS окисляется до серы элементарной:



Таблица 12

серы в растворах и в осадках пирротинном)

доп		S Fe	Расчетное содержание S _{общ.} по Fe, мг-ат	Недостаток S к расчетному, мг-ат	Избыток Fe, мг-ат
Fe	S				
17,07	17,63	1,03	18,95	-1,32	1,19
14,87	14,93	1,00	16,51	-1,58	1,42
15,81	15,66	0,99	17,55	-1,89	1,70
19,19	19,54	1,02	21,20	-1,66	1,50
16,44	16,74	1,02	18,25	-1,51	1,36

Таблица 13

Содержание Fe^{3+} в осадках опытов спирротинном, (мг на 100 мг осадка)

Продолжительность опыта, час.	Вода		0,001 н. HCl		0,001 н. NaOH		
	опыт 116	опыт	опыт 81	опыт 66	опыт 82	опыт 106	опыт 87
1675	10	—	—	—	—	6,2	—
1800	—	—	4,3	0,7	4,3	—	4,9
2500	13,7	—	—	—	—	—	—
6000	30,3	—	—	—	—	—	—
10654	—	—	—	—	—	24,2	—
12864	—	—	27,4	—	14,2	—	25,7
14800	—	26,8	—	23,0	—	—	—

Баланс окисления пирротина

Вынос в раствор				Осадок		
мг		S Fe	Вынос Fe и S, %	солянокислая вытяжка, мг		
Fe	S			Fe ²⁺	Fe ³⁺	S сульф.
225,0	201,1	1,56	22,7	68,4	440,8	17,5

Рентгенограммы пирротина

Образцы снимались методом Дебля в камерах диамет

№ п/п	hkl	Синтетический исходный		Стандартный эталон		Троилит стандартный		116		81		81-а и 87			
								В H ₂ O							
								8976 час.		6792 час.		15072 час.			
								6		7		8			
2		3		4		5		d		I		d		I	
d		I		d		I		d		I		d		I	
1	—	—	—	—	—	5,11	2	5,68	2	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	4,72	3	4,96	1	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—	—	4,56	2	—	—	—	—	—	—
4	—	—	—	—	—	—	—	4,19	10	4,20	10	4,20	10	—	—
5	—	—	—	—	—	3,82	3	3,82	9	3,86	9	3,84	10	—	—
6	—	—	—	—	—	—	—	3,56	1	3,55	2	—	—	—	—
7	—	—	—	—	—	—	—	3,44	3	3,44	4	3,43	5	—	—
8	—	—	—	—	—	3,294	1	3,21	5	3,21	5	3,21	5	—	—
9	—	—	—	—	—	—	—	3,10	4	3,12	4	3,12	4	—	—
10	—	3,00	7	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	1120	2,94	3	2,97	6	2,968	6	2,98	1	—	—	—	—	—	—
12	—	2,72	4	—	—	—	—	2,83	3	—	—	—	—	—	—
13	1122	2,66	8	2,63	8	2,644	7	2,69	8	2,69	10	2,70	10	—	—
14	—	—	—	—	—	2,531	1	2,57	3	—	—	—	—	—	—
15	1014	2,44	5	2,45	1	—	—	2,44	10	2,43	10	2,42	10	—	—
16	1124 β	2,21	5	(2,26)	1	—	—	2,27	5	2,25	3	2,25	5	—	—
17	—	—	—	—	—	—	—	2,19	5	2,21	5	2,20	6	—	—
18	—	—	—	—	—	—	—	2,11	3	2,11	5	2,11	3	—	—
19	1124	2,06	10	2,062	10	2,085	10	2,01	2	—	—	—	—	—	—
20	—	1,914	6	—	—	1,921	4	1,900	6	1,919	6	1,910	8	—	—
21	—	—	—	—	—	1,755	2	1,787	2	—	—	—	—	—	—
22	3030—2025	1,725	9	1,718	7	1,720	9	1,725	9	1,729	8	1,707	9	—	—
23	—	1,641	3	—	—	1,637	5	1,653	1	1,635	7	1,631	8	—	—
24	1126—2134	1,620	3	1,612	4	—	—	1,603	3	—	—	—	—	—	—
25	—	—	—	—	—	—	—	1,560	6	1,564	8	1,564	8	—	—
26	—	—	—	—	—	—	—	1,506	6	1,512	5	1,503	7	—	—
27	2244 β	1,454	3	—	—	1,472	5	1,465	4	1,451	5	1,451	5	—	—
28	0008	1,437	2	1,428	5	1,448	3	1,419	3	1,422	3	—	—	—	—
29	—	—	—	—	—	—	—	1,401	1	—	—	—	—	—	—
30	—	1,336	4	—	—	1,328	8	1,356	5	—	—	—	—	—	—
31	2244	—	—	1,315	6	1,319	6	1,319	5	—	—	—	—	—	—
32	—	—	—	—	—	1,279	2	1,299	1	—	—	—	—	—	—
33	—	—	—	—	—	—	—	1,248	3	1,247	3	—	—	—	—
34	—	—	—	—	—	1,223	3	1,204	3	—	—	—	—	—	—
35	2246—4044	—	—	1,170	3	1,182	4	—	—	1,185	4	—	—	—	—
36	—	—	—	—	—	1,134	2	1,153	3-4	—	—	—	—	—	—
37	—	—	—	—	—	—	—	1,136	5	—	—	—	—	—	—
38	—	—	—	—	—	1,117	6	—	—	—	—	—	—	—	—
39	3038	—	—	1,10	9	1,106	3	—	—	1,097	4	—	—	—	—
40	—	—	—	—	—	1,090	2	—	—	—	—	—	—	—	—
41	—	—	—	—	—	—	—	1,078	1	—	—	—	—	—	—
42	4154	—	—	1,045	8	1,051	6	1,059	1	1,044	10	—	—	—	—
43	—	—	—	—	—	—	—	1,027	5	—	—	—	—	—	—
44	—	—	—	—	—	—	—	1,012	5	1,008	4	—	—	—	—
45	3360	—	—	0,990	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
46	4261	—	—	0,968	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

В основном железо выпадает в осадок, а сера остается в растворе. Подобные реакции могли иметь место еще задолго до 6000 час., о чем свидетельствуют линии серы на рентгенограмме, которые к этому времени были ярко выражены.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Полученные осадки, как и исходные образцы, были просмотрены под микроскопом в проходящем и отраженном свете.

Исходный пирротин в отраженном свете представлял собой обломки зерен пирротина.

Пирит, равно как и другие минералы, не был обнаружен.

Осадки пирротина из всех растворов состояли из изъеденных зерен пирротина (опыты 65 и 81). В проходящем свете в осадке водного раствора обнаружен изотропный желтый минерал с показателем преломления, равным 2,15, который мы относим к сере. Кроме того, виден в небольшом количестве гидротетит.

В осадках кислых и щелочных растворов имеется изотропный желтый минерал с показателем преломления равным 2,2, соответствующий сере (опыты 81; 87; 66 и 65).

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИРРОТИНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Полученный нами синтетический пирротин не совсем сходен с эталонным образцом (табл. 15). В нем имеется несколько линий, отсутствующих в эталоне: 3,00—7, 2,72—4, 1,914—6, 1,641—1,454—3, 1,336—4. С другой стороны ряд линий эталона-пирротина (31, 35, 39, 42, 45, 46) отсутствует в синтетическом пирротине. Некоторые линии синтетического пирротина сильнее выражены, чем линии эталона. При окислении пирротина появляются линии, которые отсутствуют в исходном синтетическом пирротине, но имеются в эталонном образце (линии 31, 35, 39, 42, 45). Линии, отсутствующие в эталонном пирротине, присутствуют в метеорном троилите (20, 21, 27, 30). В продуктах окисления появляется также ряд линий близких к троилиту (1, 2, 14, 21, 30, 32, 34), но часто не полностью тождественных ему. Таким образом, изучаемый синтетический пирротин, хотя и близок к эталонному, но имеет ряд линий, сближающих его с троилитом. Возможно, что он представляет собой смесь обоих минералов. Усиление интенсивности некоторых линий пирротина, возможно, связано с присутствием небольшого количества пирита. Продукты окисления пирротина представлены тремя видами: продуктами окисления в воде, в 0,001н. HCl и в 0,001н. NaOH. Первые показаны рентгенограммами опытов 116 и 81. Эти рентгенограммы одинаковы за исключением того, что в рентгенограмме опыта 81 выпал ряд линий: 11; 24; 32; 34; 38; в рентгенограмме опыта 116, снятой при большей чувствительности, проявился ряд линий, близких к троилиту (линии 1; 2; 31; 32; 34), не отраженных в образце 81. Продукты окисления в HCl (опыт 66) отличаются отсутствием линий 19; 27; 28; 29 и всех остальных линий с большими углами (за исключением линии 42). У проб с более длительным окислением (опыты 66 и 87) отсутствуют линии 12 и 21. Пробы, окисленные в NaOH (опыт 62), отличаются меньшим отсутствием линий, чем пробы, окисленные в HCl, и ближе стоят к окисленным в воде пробам. При этом проба 62 с более длительным временем окисления отличается большим числом линий.

Если присмотреться к индексам, которые принадлежат к отсутствующим линиям, то нельзя не отметить, что к ним относятся линии 11 (1120), 13(1122), 19(1124), 24(1126), 27(22443), 31(2244), 35(2246), т. е. намечается плоскость,

по которой разложение пирротина происходит наиболее часто, это плоскость I.

Кроме отсутствующих линий, в рентгенограммах продуктов окисления появляется ряд новых линий: серы, гидрогётита и, возможно, пирита.

Линии серы: 3,85—10; 3,45—5; 3,21—7; 3,10—6; 2,11—3. Остальные линии серы имеют меньшую интенсивность, и поэтому не являются характерными.

Линии гидрогётита представлены линией 4,18—10, которая отмечена, как и линии серы, во всех продуктах окисления пирротина. Линия 2,69—8, по-видимому, отразилась увеличением своей интенсивности с 8 до 10 в большинстве продуктов окисления. Появлению гидрогётита обязана также линия 2,19—2,21, 5—6 (17), отсутствующая в исходном образце и в эталоне, а также у серы и пирита.

Возможно, что с гидрогётитом связаны линии близкие к 1,80—4 (21).

Наложение на линиях исходного пирротина линий пирита, а иногда и гидрогётита, усиливает интенсивность линий исходного пирротина и продуктов его окисления: линии 13 (пирит и гидрогётит) 15; 16; 22; 26.

При длительном окислении пирротина (опыт 116) обнаружено в оставшейся нерастворенной части пирротина 24,57% элементарной серы за 9024 час. окисления, или 357,5 мг и 440,8 мг Fe^{3+} (в сумме 798,3 мг). Отсюда понятно то большое участие, которое принимает в рентгенограммах продуктов окисления пирротина сера и гидрогётит.

6. ОКИСЛЕНИЕ ПИРИТА

Синтетический пирит, согласно данным фазового анализа содержит пирита 82,66%, пирротина 8,70%, металлического железа 1,5%, элементарной серы 4,97%, углерода 0,06%.

Сложный состав синтетического пирита затрудняет и усложняет интерпретацию полученных экспериментальных данных, но элементарная сера, как нами было доказано, не принимает участия в окислении. Влияние пирротина нами изучено, а значение металлического железа легко учесть. Но и природный пирит не всегда представлен стехиометрически в виде FeS_2 ; весьма часто в нем встречаются примеси пирротина, а в некоторых случаях элементарная сера и металлическое железо. К сожалению, фазовый анализ пирита в литературе обычно не приводится. В нормальном валовом анализе на недостаток или избыток небольших количеств серы или железа не обращают особого внимания и они приписываются погрешностям анализа или примесям других сульфидов. Таким образом, и в природе наряду с пиритами, соответствующими формуле FeS_2 , имеются пириты более или менее отличающиеся по своему составу от теоретического состава идеального пирита.

Для сравнения полученных результатов с синтетическим пиритом было поставлено небольшое количество опытов и с природным пиритом.

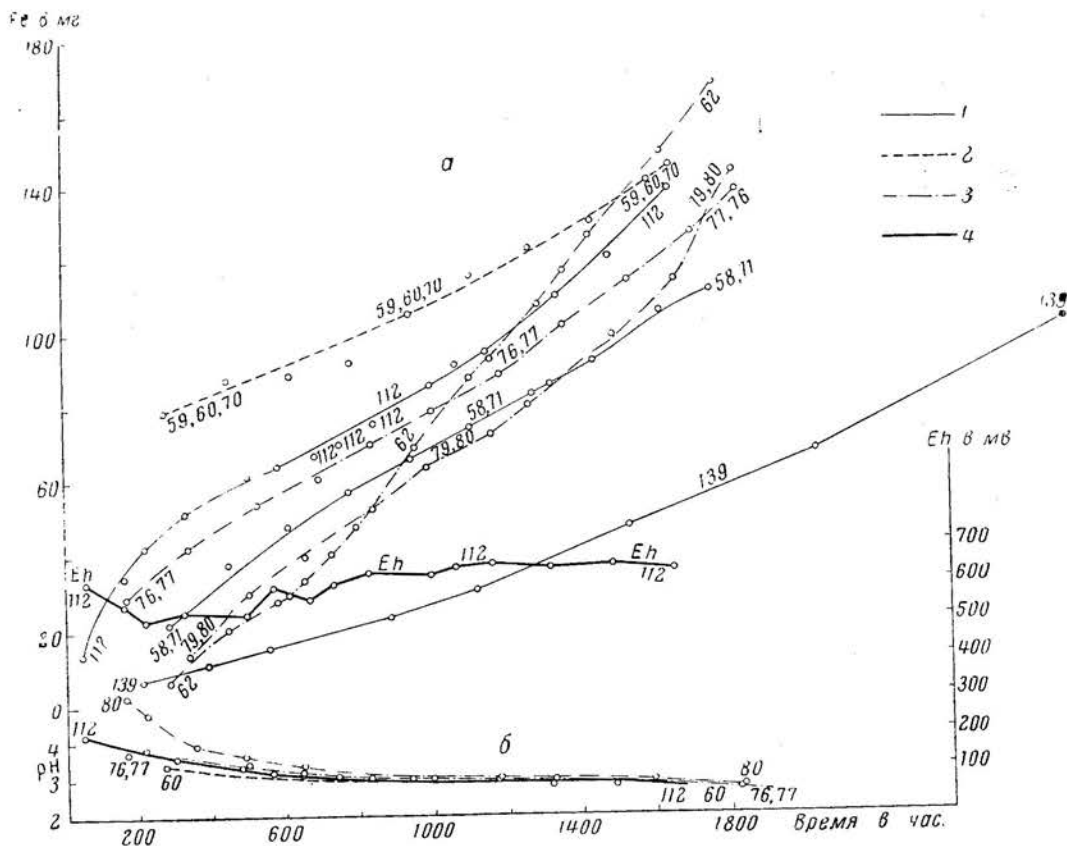
ОКИСЛЕНИЕ ПИРИТА В ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЕ

Для изучения процесса окисления синтетического пирита поставлены опыты 58, 71 и 112.

Как и в опытах с пирротинном, по мере продолжительности окисления рН быстро снижается с 5,7 до 4,2 после 44 час. и до 4,00—3,72 спустя 1642 часа.

Полной воспроизводимости результатов получить не удалось. Причина была выяснена выше при изложении результатов опытов с пирротинном в воде. Разброс точек невелик и сходимость результатов относительно хорошая.

Нельзя, однако, обратить внимания, что рН после цикла I оказался у пирита ниже (4,20—3,70), чем у пирротина (4,66—3,88), также ниже и конечные рН после циклов 10 и 11; у пирита рН колеблется в пределах 2,78—2,95, у пирротина 3,28—3,98. Пирит образует при окислении больше серной кислоты, чем пирротин, так как он содержит почти в два раза больше серы. Если в начале процесса окисления переход в раствор железа у пирротина несколько отстает от пирита, то начиная с 1000 час. картина изменяется.



Фиг. 8. Кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления синтетического пирита.

a — содержание железа; *b* — pH растворов. 1 — пирит в воде (опыты 58, 71, 112); 2 — пирит в 0,001 н. HCl (опыты 59, 60, 70) и пирит в 0,0001 н. HCl (опыты 76, 77); 3 — пирит в 0,001 н. NaOH (опыты 62, 79, 80); 4 — Eh раствора

На фиг. 8 приведены данные по окислению пирита в условиях разных сред. Здесь, как и в пирротине, максимальные величины перехода Fe в раствор связаны с 0,001 н. HCl, а минимальные с 0,001 н. NaOH. В отличие от окисления пирротина кривые (за исключением опыта 112) носят характер, более близкий к прямой линии. Замедление перехода Fe в раствор к концу опытов слабо выражено, что означает, что этот переход зависит только от времени. Eh изменяется в начале окисления, в дальнейшем он почти не изменяется.

Значение pH растворов после 800—1000 час. сближаются и почти сливаются, что обуславливается выравниванием кислотности сред, в которых происходит процесс окисления.

Данные по кинетике перехода в раствор железа при окислении синтетических пирита и пирротина и естественного пирита в водном растворе даны в табл. 16.

У естественного пирита, хотя он и был измельчен в той же степени, как и синтетический, растворимость железа меньше. Это нельзя приписать присутствию в навеске синтетического пирита 26 мг металлического железа. Оно больше зависит от наличия в синтетическом пирите примеси пирротина (8,7%).

Сравнительная кинетика выщелачивания железа пирита и пирротина в воде

Продолжительность опыта, час.	Пирит синтетический		Пирротин синтетический		Пирит природный	
	Опыт 58, 71, 112		Опыт 65, 81, 116		Опыт 137, 138	
	pH	железо в растворе, мг	pH	железо в растворе, мг	pH	железо в растворе, мг
0	5,70	0,0	5,70	0,0	5,70	0,0
125	3,86	18,5	4,50	13,6	—	5,15
250	3,66	35,5	4,15	25,32	3,82	9,25
500	3,35	52,0	4,13	47,04	3,50	18,05
750	3,17	61,4	4,12	64,60	3,30	24,90
1000	2,96	77,4	3,88	93,00	3,32	31,10
1250	3,08	91,1	3,85	112,60	3,32	38,00
1500	2,83	107,7*	3,44	133,46	2,61	47,80
1750	2,75	126,3**	3,40	151,29	—	61,20
2000	—	—	—	—	2,81	65,00
2500	—	—	—	—	2,76	86,00

* из опытов 58 и 112;

** из опыта 112.

Детали окисления синтетического пирита выяснены фазовым анализом растворов (табл. 17).

За исключением цикла 7 (опыт 71) всюду сульфатная сера равна или почти равна сере общей, т. е. имеет место полное или почти полное окисление серы. При этом pH растворов все время понижается. Отношение S : Fe в синтетическом пирите равно 1,87. В наших опытах (кроме цикла 2, опыт 71) оно меньше 1,87, следовательно, серы в растворе не хватает. Произведенный подсчет по железу в растворе, исходя из отношения 1,87, показывает небольшой недостаток серы в опыте 58 и более значительный в циклах 3—7 опыта 71. Следовательно, часть серы из раствора или выпала или находится не в форме сульфат-иона. Избыток железа больше всего в начале окисления и уменьшается по мере хода процесса. При pH 2,78—2,92 предполагать присутствие в растворе большого количества Fe^{3+} нельзя, так как оно при этих условиях не образуется в значительных количествах, а при более высоких pH подвергалось бы гидролизу, и сульфатной серы было бы больше, чем железа.

Железо в растворе находится здесь только в форме Fe^{2+} . При проверке некоторых циклов Fe^{3+} не было обнаружено.

Поведение пирита и пирротина при окислении в водном растворе противоположны; в пирротине наблюдается избыток в растворе серы и недостаток железа, в пирите обратное, хотя исходное содержание серы в пирите в 1,7 раза больше, чем в пирротине. Это различие частично объясняется более низким pH. Но между крайними величинами pH наблюдаются промежуточные pH, одинаковые у обоих минералов, а поведение железа и серы в том и другом случае все же разное.

Следовательно, дело не только в усилении кислотности, но и в еще одном добавочном факторе — в формах присутствия серы в исходных пирите и пирротине.

После пропуска тока кислорода через жидкость растворы были переведены в бутылки с притертыми пробками и оставлены стоять в таком виде в течение продолжительного времени, прежде чем растворы были снова исследованы.

Фазовый анализ растворов системы пирит—водная среда

Номер опыта	Цикл	рН	Содержание						S сульф. Fe	S общ. Fe	Расчетное содержание S _{общ.} по Fe, мг-ат	Недостаток S к расчетно- му, мг-ат	Избыток Fe, мг-ат
			мг/л			мг-ат							
			Fe	S сульф	S общ.	Fe	S сульф.	S общ.					
Дистиллированная вода													
58	8	2,88	55,2	55,1	55,1	0,99	1,72	1,72	1,74	1,74	1,85	-0,13	0,07
	10	2,78	75,2	77,0	77,2	1,35	2,41	2,41	1,78	1,78	2,52	-0,11	0,06
	1	3,72	9,1	8,6	8,6	0,16	0,27	0,27	1,69	1,69	0,30	-0,03	0,00
71	2	3,52	19,4	19,4	21,3	0,35	0,60	0,66	1,71	1,88	0,66	-0,00	0,00
	3	3,20	30,0	24,6	26,6	0,54	0,77	0,83	1,43	1,54	1,01	-0,18	0,10
	4	3,18	39,4	33,8	34,6	0,70	1,06	1,08	1,52	1,54	1,31	-0,23	0,12
	7	2,91	84,5	67,0	80,0	1,51	2,09	2,49	1,38	1,65	2,82	-0,33	0,18
0,001н. и 0,00001н. HCl													
59	5	3,02	56,7	30,4	30,4	1,01	0,94	0,94	0,93	0,93	1,89	-0,95	0,51
	8	2,82	73,6	50,7	52,4	1,32	1,58	1,63	1,21	1,24	2,45	-0,82	0,44
	10	2,82	93,5	71,5	71,5	1,67	2,23	2,23	1,33	1,33	3,12	-0,89	0,48
60	5	3,02	59,3	33,5	33,5	1,06	1,04	1,04	0,98	0,98	1,98	-0,94	0,50
	8	2,82	74,0	53,5	54,8	1,32	1,67	1,71	1,26	1,30	2,47	-0,76	0,41
70	10	2,78	97,0	73,2	73,2	1,74	2,28	2,28	1,31	1,31	3,25	-0,97	0,52
	4	3,02	54,0	31,4	30,5	0,97	0,97	0,95	1,02	0,99	1,81	-0,86	0,46
	7	2,82	70,9	50,8	52,3	1,27	1,58	1,63	1,24	1,28	2,37	-0,74	0,40
76	10	2,71	99,5	74,7	81,0	1,78	2,33	2,52	1,31	1,41	3,33	-0,81	0,43
	6	3,05	45,3	35,8	42,4	0,81	1,12	1,32	1,38	1,63	1,51	-0,19	0,10
77	11	2,60	100,0	97,3	97,5	1,79	3,04	3,04	1,70	1,70	3,35	-0,31	0,17
	6	3,05	41,0	38,0	38,0	0,73	1,18	1,18	1,62	1,62	1,36	-0,18	0,10
	11	2,62	82,0	78,6	78,6	1,47	2,45	2,45	1,67	1,67	2,75	-0,30	0,16
0,001н. NaOH													
62	5	3,12	38,4	53,9	53,9	0,69	1,68	1,68	2,44	2,44	1,29	+0,39	-0,21
	8	2,80	82,5	91,6	91,6	1,48	2,86	2,86	1,93	1,93	2,77	+0,09	-0,05
	10	2,70	122,7	132,9	146,9	2,20	4,14	4,58	1,88	2,08	4,11	+0,47	-0,25
79	6	3,08	37,2	47,2	59,6	0,67	1,47	1,86	2,20	2,78	1,25	+0,61	-0,33
	11	2,60	98,0	117,4	117,4	1,75	3,66	3,66	2,09	2,09	3,27	+0,39	-0,21
80	17	3,02	42,3	56,0	59,9	0,76	1,75	1,87	2,30	2,46	1,42	+0,45	-0,24
	11	2,75	78,4	90,3	90,3	1,40	2,82	2,82	2,01	2,01	2,62	+0,20	-0,11

Приводим полученные результаты анализа в водной среде в условиях длительного стояния (табл. 18).

Из данных табл. 18 следует:

1. Процесс окисления продолжается еще долго после того, как пропускание кислорода прекратилось. Это время окисления исчисляется годом и более.

2. Как в опытах при токе кислорода, так и при длительном стоянии в растворе Fe^{3+} почти не образуется.

3. Окисление серы доходит до конца, т. е. до образования сульфата. Превышение $S_{общ.}$ над $S_{сульф.}$ незначительно, всего 8—9 мг и объясняется как погрешностями анализа, так и возможным очень небольшим содержанием других форм серы.

4. Как в опытах под током кислорода, так и при длительном стоянии наблюдается недостаток $S_{общ.}$ в растворе над серой, рассчитанной по железу ($S : Fe = 1,87$), но здесь этот недостаток достигает не единиц миллиграммов, как в более кратковременных опытах, а десятков, который со временем увеличивается. Это значит, что в данном случае часть серы выпадает.

Фазовый анализ растворов системы пирит — водная среда после длительного стояния

Номер опыта	Продолжительность опыта, час.		pH	Eh	Содержание						Сообщ. Fe	Расчетное содержание Сообщ. по Fe, мг-ат	Недостаток Сообщ. к расчетному, мг-ат	Избыток Fe, мг-ат
	в токе кислорода	стояния			мг/л			мг-ат						
					Fe ³⁺	Сульф.	Сообщ.	Feобщ.	Сульф.	Сообщ.				
Дистиллированная вода														
112	1675	—	1675	2,72	685	137,7	—	—	2,46	—	—	4,60	—4,60	2,46
112	1675	797	2472	2,40	640	238,0	—	233,0	4,26	—	7,27	7,97	—0,40	0,21
112	1675	4325	6000	2,22	—	436,0	8	443,3	7,81	442,2	13,81	14,60	—0,79	0,42
58	1797	—	1797	2,78	—	75,2	—	77,0	1,35	77,2	2,40	2,52	—0,11	0,06
58	1797	13515	15312	2,37	634	240,0	8	227,4	1,30	235,7	7,09	8,04	—0,69	0,37
0,001 н. HCl														
70	1797	—	1797	2,71	—	99,5	—	74,7	1,78	81,0	2,33	3,33	—0,81	0,43
70	1797	6330	8136	—	—	130,0	—	110,0	2,33	110,0	3,43	4,36	—0,93	0,50
70	1797	13515	15312	2,12	633	472,0	20,0	426,4	8,45	424,8	13,27	15,80	—2,53	1,35
0,0001 н. HCl														
77	1848	—	1848	2,62	—	82,0	—	78,6	1,47	78,6	2,45	2,75	—0,30	0,16
77	1848	11520	13368	2,22	637	246,0	сл.	236,2	4,40	239,5	7,42	8,23	—0,81	0,43
0,001 н. NaOH														
79	1848	—	1848	2,60	—	98,0	—	117,4	1,75	117,4	3,66	3,27	+0,39	—0,21
79	1848	12960	14808	2,18	640*	372,0	сл.	333,7	6,66	341,2	10,62	12,45	—1,83	+0,98
62	1797	13515	15312	2,10	—	530,0	—	479,3	9,49	492,1	14,95	17,75	—2,40	+1,28

* После 6168 час. с начала опыта

Процесс окисления продолжается в том же направлении, что и в токе кислорода, хотя и с несколько меньшей интенсивностью.

5. Окислительно-восстановительный потенциал Eh во время стояния сульфидов в бутылках мало изменяется (во время пропускания кислорода он выше на 40 мв) и в среднем равен в водном растворе 636 мв. рН все время, хотя и слабо, но все же заметно понижается.

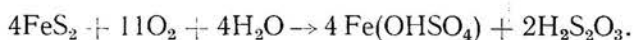
В воде, насыщенной кислородом, содержание кислорода колеблется от 36 до 33 мг/л (для природного пирита). В опыте 112 после 7152 час. стояния в закрытой бутылки раствор содержал 9,39 мг кислорода, т. е. столько, сколько его содержится в дистиллированной воде — 8,84 мг/л; в опыте 58 при стоянии раствора в течение 13704 час. содержание кислорода уменьшилось до 3,18 мг/л.

Кислород был израсходован на окисление пирита.

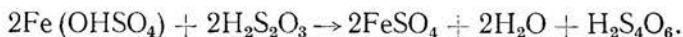
Полученные данные доказывают стойкость в условиях опытов (низкая концентрация железа в растворе) $FeSO_4$ в среде с рН от 3,72 до 2,22. Несмотря на присутствие кислорода, при окислении пирита и пирротина происходит образование почти исключительно одного двухвалентного железа.

В растворе образуется избыток Fe^{2+} . Надо отметить, что в водном растворе концентрация Fe^{2+} весьма небольшая. Низкое значение рН (2,2—2,4) позволяет Fe^{2+} удерживаться в растворе и препятствует образованию Fe^{3+} в больших количествах. Происходящие в условиях низких рН реакции окисления пирита можно изобразить в виде следующей схемы, носящей ступенчатый (стадийный) характер.

1. При окислении пирита образуется основная соль Fe^{3+} и тиосерная кислота



2. Затем часть Fe^{3+} с тиосульфатом дает соль Fe^{2+} и политионовую кислоту.

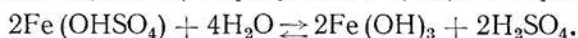


3. Политионовая кислота затем окисляется до серной кислоты.



Сера пирита окисляется почти исключительно до сульфата. При окислении политионовых кислот может также образоваться элементарная сера $H_2S_4O_6 \rightarrow S + H_2S_3O_6$ и т. д.

При гидролизе $Fe(OHSO_4)$ образуются $Fe(OH)_3$ и серная кислота.



В зависимости от количества H_2SO_4 (концентрации ионов H^+) эта реакция идет в том или ином направлении. При малой концентрации серной кислоты образовавшийся $Fe(OH)_3$ преобладает, при повышенной концентрации серной кислоты происходит растворение $Fe(OH)_3$, уменьшение рН и образование Fe^{3+} . Чем больше образуется Fe^{3+} и чем больше уменьшается концентрация ионов водорода, тем больше и быстрее будут выпадать осадки $Fe(OH)_3$.

При небольших концентрациях $FeSO_4$ и небольших рН железо в форме Fe^{2+} долго сохраняется в растворе и способно длительно мигрировать в воздушно-водной и водной среде, не окисляясь до Fe^{3+} . Но в природе не меньше, если не больше, известны другие случаи значительного окисления Fe^{2+} до Fe^{3+} и выпадения последнего в осадках значительной мощности (железные шляпы). Очевидно в подобных случаях рН растворов и концентрация железа в растворе выше, чем у нас, и железо в растворах непосредственно не соприкасается с сульфидами, как это имеет место в наших опытах.

ОКИСЛЕНИЕ ПИРИТА В КИСЛОЙ СРЕДЕ

Окисление пирита в кислой среде производилось в 0,001 н. растворе HCl с рН 2,90 (опыты 59, 60 и 70) и в 0,0001 н. растворе HCl с рН 4,19 (опыты 76 и 77). По сравнению с окислением пирита в воде переход железа в раствор в присутствии HCl при той же продолжительности опытов усиливается. Так, количество железа, переходящее в раствор уже в цикле 1, вместо 1,95—3,92% составляет 9,01—9,23% в опытах с 0,001 н. HCl и 3,13—3,24% в опытах с 0,0001 н. HCl. Конечное количество в цикле 10 составляет в условиях 0,001 н. HCl 17,37—16,68%, в условиях 0,0001 н. HCl в цикле 11 16,89—14,08%, вместо 12,6% в цикле 10.

Количественная сторона опытов перехода в раствор железа при окислении пирита в подкисленной воде представлена на фиг. 8.

Сравнительная кинетика окисления пирита в дистиллированной воде и в 0,001 н. HCl, получаем следующие данные (табл. 19).

Раствор с концентрацией 0,001 н. HCl влияет на растворимость железа при окислении пирита значительно больше, чем дистиллированная вода, но значительно меньше, чем для пирротина в 0,001 н. HCl. За 1250 час. это составляет (в процентах от навески) соответственно 4,5—6, 2- 10,8.

Таблица 19

**Сравнительная кинетика выщелачивания
железа пирита и пирротина
(вынос железа в раствор, мг)**

Продолжи- тельность опы- та, час.	Пирит		Пирротин
	в воде	в 0,001 н. HCl	в 0,001 н. HCl
	опыты 58, 71, 112	опыты 59, 60, 70	опыты 76, 82
125	18,5	35,5	48,6
250	35,5	70,8	77,2
500	52,0	97,3	114,9
750	61,4	88,6	138,0
1000	77,4	111,4	179,3
1200	91,1	118,8	207,6
1550	107,1	135,0	228,6
1750	126,3	147,2	236,0

Однако качественная сторона окисления носит совершенно иной характер. Если при окислении пирротина в воде и в 0,001 н. HCl в растворе было больше серы, чем выходило по расчету на железо, то при окислении пирита повторяется, только еще в более резкой форме, чем в воде, обратная картина: недостаток в растворе серы, которая колеблется в пределах от 3 до 5 и 8 мг на 1 л раствора. Иначе говоря, часть серы выпадает из раствора при рН от 3,05 до 2,62. В 0,0001 н. растворе HCl количество выпавших в осадок соединений серы меньше, чем в 0,001 н. растворе HCl. Характер процесса окисления пирита в кислых условиях см. в табл. 17.

Недостаток серы общей в солянокислом растворе при окислении пирита больше, чем при окислении в дистиллированной воде, в связи с этим в растворе имеется больший избыток железа, и больше серы должно выпадать в осадок.

Поправки на металлическое железо должны быть те же, что и в опытах с дистиллированной водой или чуть больше. Величины отношений $S_{\text{сульф.}} : \text{Fe}$ и $S_{\text{общ.}} : \text{Fe}$ показывают избыток железа. Так, в опыте 59, цикл 5 для 0,96 мг-ат $S_{\text{сульф.}}$ требуется 0,51 мг-ат железа (0,96 : 1,87),

а для цикла 10 — 1,2 мг-ат железа (2,23 : 1,87), избыток железа соответственно составляет 0,5 и 0,53 мг-ат. В растворе 0,0001 н. HCl количество $S_{\text{сульф.}}$ и $S_{\text{общ.}}$ приближается к растворам дистиллированной воды и избыток железа в них меньше.

Отношение $S_{\text{общ.}} : \text{Fe}$ и $S_{\text{сульф.}} : \text{Fe}$ (исключение цикл 7 и 10) равны или близки, иначе говоря, вся сера в растворе находится в сульфатной форме. Отношение S : Fe в растворе в опыте 59 колеблется в пределах 1 : 1; 5 : 4; 4 : 3. В опыте 60 — 1 : 1; 5 : 4; 4 : 3. В опыте 70 — 1 : 1; 5 : 4; 3 : 2. В опыте 76 — 5 : 3. В опыте 77 — 4 : 3. Как и в опытах в дистиллированной воде, в растворе имеются ионы комплексных солей с ядром Fe^{2+} . По мере продолжительности опытов избыток Fe^{2+} (количество комплексных солей) уменьшается и все больше образуются сульфаты нормального состава ($\text{Fe} : \text{S} = 2 : 3$). Наибольшее количество комплексных солей в 0,001 н. соляной кислоте, несколько меньше в 0,0001 н. кислоте и еще меньше в воде.

Длительное стояние в закрытой бутылки осадка в насыщенном кислородом растворе (0,001 н. HCl) приводит к дальнейшему переходу в раствор железа, причем процесс продолжается довольно долго, вплоть до 1400 час. (почти 1 $\frac{3}{4}$ года). Окисление серы в растворе полное, т. е. вся сера раствора находится в сульфатной форме, но если рассчитать серу по железу, которая должна перейти в раствор ($\text{S} : \text{Fe} = 1,87$), то обнаруживается большая нехватка серы, которая по мере продолжения окисления или выпадает из раствора или не вся переходит в раствор. Продолжается тот же процесс, который был при окислении в токе кислорода в течение 1800 час. в 0,001 н. растворе HCl и в водном растворе, но недостаток серы увеличивается.

В более разбавленном растворе соляной кислоты (0,0001 н.) процесс окисления идет также как в 0,001 н. кислоте, только недостатка серы и избытка железа меньше, чем в более кислом растворе, но больше чем в воде. При окислении в течение 15312 час. в растворе (опыт 70) обнаружено

Таблица 20

Еh растворов опытов с пиритом в 0,001 н. и 0,0001 н. HCl

Номер опыта	Среда	Время стояния, час.	Еh, мв
59	0,001 н. HCl	6339	632
60	То же	6339	633
70	»	4230	633
76	0,0001 н. HCl	4320	627
77	То же	4320	637

20 мг железа, которого не было обнаружено раньше (опыт 77, 0,0001 н. раствор HCl, спустя 13368 час., см. табл. 18).

Измерение окислительно-восстановительного потенциала раствора пирита в 0,001 н. HCl и в 0,0001 н. HCl показало, что Еh не изменяется и остается таким же, как и в водном растворе (634 и 640 мв), несмотря на различное время стояния (табл. 20).

ОКИСЛЕНИЕ ПИРИТА В СЛАБОЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

Опыты окисления пирита были поставлены в щелочном растворе (0,001 н. NaOH) с начальным pH растворов 10, 19 и 11,22. Результаты опытов приведены на фиг. 8 (опыты 62, 79, 80). Усредненные данные кинетики растворения железа пирита в условиях щелочной среды и сопоставление их с ре

зультатами окисления в кислой среде и дистиллированной воде приводятся в табл. 21.

В щелочной среде железо в раствор в первые 125 час. не переходит, затем по мере подкисления раствора оно весьма медленно выщелачивается и к 1250—1500 час. почти достигает концентрации железа в дистиллированной воде. Но даже за 1750 час. в кислой среде переходит в раствор больше железа, чем в щелочной, хотя рН раствора снижается до 2,6—2,75. Между тем, количество перешедшей в раствор серы больше, чем в опытах с водой, следовательно, процесс окисления идет, железо освобождается, но не переходит в раствор. В первое время железо выпадает из раствора, затем по мере усиления кислотности раствора оно начинает растворяться.

Т а б л и ц а 21

Сравнительная кинетика выщелачивания железа пирита в разных средах (вынос железа, мг)

Продолжительность опыта, час	Вода	Кислая среда	Щелочная среда
125	18,5	35,5	0,0
250	35,5	70,8	8,6
500	52,0	97,3	29,4
750	61,4	88,6	46,0
1000	77,4	111,4	66,8
1250	91,1	118,8	82,8
1500	107,7	135,0	109,3
1750	126,3	147,2	133,2

Сравнивая результаты опытов в дистиллированной воде и в щелочном растворе, отмечаем:

1. При одном и том же содержании железа в растворе содержание $S_{\text{сульф.}}$ и $S_{\text{общ.}}$ в щелочном растворе выше, чем в дистиллированной воде.

2. Отношение $S_{\text{сульф.}} : \text{Fe}$ с увеличением продолжительности опыта уменьшается, а в дистиллированной воде увеличивается.

3. В обоих случаях расхождение между $S_{\text{сульф.}}$ и $S_{\text{общ.}}$ незначительно или отсутствует.

4. В щелочном растворе отмечается избыток серы по отношению к железу. Как вывод следует: а) окисление серы в щелочном растворе идет интенсивнее, чем в дистиллированной воде; б) имеет место небольшое выпадение железа из раствора, особенно в первом цикле, а в дистиллированной воде — выпадение серы; в) образование промежуточных форм окисления серы происходит в слабой степени и уменьшается по мере длительности опыта. По сравнению с окислением в солянокислом растворе серы переходит в раствор больше при одном и том же содержании железа в растворе. В связи с этим отношение $S_{\text{сульф.}}$ и $S_{\text{общ.}}$ к железу в опытах с NaOH выше; сера находится в избытке, а железо в недостатке, т. е. мы наблюдаем явление обратное тому, которое имеет место в солянокислом растворе. В обеих средах расхождение между $S_{\text{сульф.}}$ и $S_{\text{общ.}}$ или отсутствует или незначительно, но в солянокислом растворе отношение $S_{\text{сульф.}} : \text{Fe}$ всегда меньше 1,87, а в растворах с содержанием NaOH — больше. Таким образом, подтверждается более интенсивное окисление серы в щелочном растворе и небольшое присутствие промежуточных форм окисления серы. Несомненно, что присутствие NaOH усиливает окисление, связанное с тем, что в щелочной среде окислительные потен-

циалы ниже. Отсюда и повышенное содержание в растворе ионов SO_4^{2-} и повышенное отношение S:Fe. Образующиеся кислоты нейтрализуют щелочь.

Длительное стояние (12960 час.) в закрытой бутылки в растворе 0,001 н. NaOH после предварительного пропуска тока кислорода в течение 1848 час. продолжило окисление пирита и переход в раствор FeS_2 (см. табл. 18).

При этом в растворе обнаружены лишь следы Fe^{3+} , хотя опыт продолжался 14800 час. и окисление серы было полным. Вместо избытка серы в токе кислорода при стоянии наблюдается недостаток серы и избыток железа в растворе. С течением времени избыток железа и недостаток серы в растворе уменьшаются.

Eh раствора с течением времени почти не изменяется. Так, Eh слабо щелочного раствора после стояния 6339 час. (опыт 62) + 631 мв, а после 4320 час. + 640 мв (опыт 79) и 637 мв (опыт 80), иначе говоря разница Eh во всех трех средах равна нескольким мв, что находится уже в пределах точности измерений.

Содержание кислорода составило: в опыте 62—4,42 мг/л (15672 час.) и опыте 79 — 2,76 мг/л (13728 час.), т. е. как и в других средах оно снижается.

СОСТАВ ОСАДКОВ И БАЛАНС ОКИСЛЕНИЯ ПИРИТА

Данные о составе осадков в опытах с окислением пирита приведены в табл. 22.

Отношение S:Fe в осадках колеблется от 2,11 до 2,38 вместо 1,87 для нашего синтетического пирита. Таким образом, в осадке больше серы, чем

Таблица 22

Расчетное содержание железа и серы в растворах и в осадках опытов с пиритом

Номер опыта	Среда	Раствор			Осадок							
		Fe	S	Вынос Fe:S, %	мг		мг-ат		$\frac{\text{Fe}}{\text{S}}$	Расчетное содержание S общ. по Fe, мг-ат	Избыток S к расчетному, мг-ат	Недостаток железа, мг-ат
					Fe	S	Fe	S				
58	Вода	218,9	215,0	23,3	645,6	779,3	11,56	24,30	2,11	21,62	2,67	-1,43
70	HCl	395,9	356,3	40,5	468,6	638,0	8,39	19,90	2,38	15,69	4,21	-2,25
77	HCl	262,4	257,5	28,0	602,1	736,8	10,78	22,93	2,13	20,16	2,82	-1,57
62	NaOH	429,8	400,6	44,7	434,7	593,7	7,80	18,51	2,37	14,59	3,92	-2,10
79	NaOH	373,0	342,1	38,5	491,5	652,2	8,80	20,34	2,31	16,46	3,88	-2,07

ее было в исходном пирите. В опыте 76 из 100 мг осадка растворяется в 2%-ной HCl 0,60 мг $\text{S}_{\text{сульф}}$. Если мы условно распространим данные опыта 76 на опыт 77, то увидим, что во всем осадке (1338,9 мг) находится очень малое количество $\text{S}_{\text{сульф}}$ — 8,0 мг, т. е. 0,60% осадка, или 1,1% от содержания серы в осадке. Кроме избытка серы, в осадке имеется и Fe^{3+} , выпавшее из раствора. 2%-ная HCl вытяжка извлекает из 100 мг осадка, как это видно из табл. 23, следующие количества железа.

Количество Fe^{3+} в осадке невелико и колеблется от 0,3 до 4,8 мг от взятой навески (в опытах с пиритином оно колеблется от 14 до 30 мг). Содержание Fe^{2+} связано с растворением железа пирита. Что касается отношения Fe^{3+} к $\text{Fe}_{\text{общ.}}$, растворяющемуся в 2%-й HCl, то оно в два и более раза меньше, чем в пиритине. Отношение $\text{Fe}^{3+} : \text{S}$ равно 26,1, т. е. имеем смесь гидроокиси и небольшого количества основной соли окиси

Выщелачивание железа из продуктов окисления пирита 2%-ной HCl
(мг на 100 мг осадка)

Среда	Вода			0,001 н. HCl			0,0001 н. HCl		0,001 н. NaOH		
	112	112	58	59	60	70	76	77	62	79	80
Номер опыта											
Возраст осадка, час.	2472	6000	14 830	14 830	14 520	14 520	12 600	14 568	14 568	12 960	12 050
Fe _{общ.}	7,1	5,7	3,9	4,8	5,0	6,8	6,6	7,7	6,8	8,1	10,2
Fe ²⁺	7,1	5,4	3,3	4,3	2,1	4,0	4,7	4,8	4,1	4,2	5,4
Fe ³⁺	0,0	0,3	0,6	0,5	2,9	2,8	1,9	2,9	2,7	3,9	4,8
Fe ³⁺ , % от Fe _{общ.}	0,0	5,3	14	10	58	40	29	38	40	48	47

железа. Поражает относительно малое содержание в солянокислой вытяжке растворимых сульфатов.

В ряде опытов образование Fe³⁺ в осадке начинается не во время пропускания кислорода, а лишь при длительном стоянии осадка под водой. Несомненно существует зависимость между количеством кислорода, оставшимся в растворе, и количеством Fe³⁺ в осадке. Она не пропорциональна концентрации кислорода в растворе, но чем больше в воде остается кислорода, тем меньше будет в растворе Fe³⁺ (табл. 24).

Таблица 24

Содержание кислорода в растворах опытов с пиритом

Номер опыта	Длительность стояния, час.	Количество кислорода в растворе, мг/л	Количество Fe ³⁺ , мг в 100 мг осадка
112	7152	9,39	0,3 (6000 час.)
58	15672	3,18	0,35
59	15672	3,31	0,48
77	13720	3,83	2,9
62	15672	4,42	2,7
79	13728	2,76	3,9

Одинаковое количество оставшегося кислорода дает примерно одинаковую степень окисления пирита (опыты 58 и 59).

Баланс окисления пирита. Приводим баланс опыта 77. Пирит—0,0001 н. HCl (табл. 25).

Таблица 25

Баланс окисления пирита (опыт 77)

Вынос в раствор				Осадок									
мг		$\frac{S}{Fe}$	Вынос, % Fe и S	солянокислая вытяжка, мг			нерастворимый остаток, мг			весь осадок, мг			$\frac{S}{Fe}$
Fe	S			Fe ²⁺	Fe ³⁺	S _{сульф}	Fe	S _{связ}	S _{элем.} *	Fe	S _{связ}	S _{элем.}	
262,4	257,5	1,71	28,0	64,3	38,8	8,0	499,0	502,5	226,3	602,1	510,4	226,2	2,13

* Элементарная сера была определена в осадке опыта 76. Ее оказалось 16,9% от веса осадка

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Пирит синтетический в отраженном свете состоит из пирита, сростков пирита с пирротином или отдельных зерен (обломков) последнего. Таким образом, мы имеем механическую смесь двух сульфидов, образовавшихся при синтезе из пирротина: преобладающего пирита и остатков пирротина. В осадках из опытов с водным, солянокислым и щелочным растворами имеются те же два минерала, но более или менее изъеденные. В проходящем свете в осадке из водного раствора (опыт 112) светлых зерен не обнаруживается, из 0,001 н. раствора HCl (опыт 70) обнаружен изотропный минерал с показателем преломления равным 1,909, с сильно изъеденными краями и точечными включениями сульфида; в осадке из 0,001 н. NaOH раствора (опыт 62) обнаружен светло-серый минерал, пластинчатый, с малым двупреломлением, с $n_g = 1,830$ и $n_p = 1,820$ (?) натроярозит ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и светло-серый минерал изотропный, обломочной формы с показателем преломления 1,908, по-видимому, разновидность серы, а также гидроокислы железа.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПИРИТА И ПРОДУКТОВ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

Исходная рентгенограмма пирита отличается от эталонного присутствием линий (синтетического) пирротина (3,00—7, 2,06—10, 1,725—9) и двух линий эталонного пирротина 1,612—4, и 1,10—9. Содержание элементарной серы в пирите 4,97%. Присутствие серы совершенно не сказалось на рентгенограмме пирита (табл. 26).

Рентгенограмма показывает устойчивость решетки пирита в продуктах окисления синтетического пирита, несмотря на то, что окисление продолжалось в течение 16 658 час. под током кислорода и при стоянии под водой, насыщенной кислородом. Из 26 линий исходного пирита только в некоторых опытах наблюдается их исчезновение. Не только остаются все линии пирита, но и их интенсивность остается или неизменной или даже несколько усиливается в силу наложения линий серы или гидрата окиси железа. Необходимо отметить, что 4 исчезающие линии относятся к пирротину. Если линии 1,328 и 1,093 исчезают в продуктах окисления пирита, то только потому, что их интенсивности очень слабые ($I = 1$).

Таким образом, видимое основное разрушение решетки синтетического пирита связано с исчезновением линий входящего в пирит пирротина. Содержание последнего по нашим расчетам составляет 8,7%. Весьма любопытно, что в опыте 70, который продолжался в два раза дольше (16656 час.), чем опыт 59 (8760 час.), все линии пирита оказались такими же и по величине и по интенсивности. Отмечается небольшое усиление линий серы и появление линий гидрогетита (4,26—2). Содержание элементарной серы в исходном пирите составляло 95 мг, а в опыте 77 оно возросло до 226 мг.

Количество всего Fe^{3+} в опыте 70 составило около 40 мг, т. е. видимое окисление весьма слабое. Наибольшее окисление серы связано с теми опытами, в которых был добавлен 0,001 н. раствор N_2OH (опыт 62 и др.) и которые продолжались более продолжительное время. Рентгенограммы показывают, что сера стала выделяться в наших образцах задолго до 7000 час., когда была произведена их съемка, так как в противном случае линии серы не проявились бы так отчетливо. Через 13 363 час. содержание серы элементарной в исследованном остатке составило в среднем 16,9%. Отсюда следует, что, кроме разрушения пирротина, несомненно шло и разрушение части пирита, так как в пирротине, включенном в пирите (133 мг), содержалось после его длительного окисления около 45 мг серы, остальные 88 мг серы образовались за счет пирита, для чего потребо-

Рантгенограммы пирита и продуктов его окисления

№ п/п	Исходный		Стандарт эталон		Опыт 58 в H ₂ O и 59 в HCl 8760 час.		Опыт 62 в 0,001 н. NaOH 8560 час.		Опыт 112 в воде и опыт 91 в воде + глицерин 8784 час.		Опыт 70 в 0,001 н. HCl 16 656 час.		Опыт 62 в 0,001 н. NaOH 16 512 час.	
	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l
1	—	—	—	—	—	4	4,27	7	4,26	2	4,26	2	4,27	6
2	—	—	—	—	3,86	3	3,86	6	3,86	7	3,86	7	3,86	5
3	—	—	—	—	3,24	—	—	—	3,24	3	3,24	3	3,24	3
4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6
5	3,13	4	3,102	2	3,13	5	3,13	4	3,13	7	3,13	7	(3,13)	5
6	2,98	4	(2,97)	2	2,98	4	2,88	4	3,02	—	3,02	—	3,01	6
7	2,71	8	2,696	8	2,71	8	2,71	8	2,73	9	2,73	9	2,72	9
8	2,43	8	2,417	8	2,43	8	2,43	8	2,44	9	2,44	9	2,44	9
9	2,21	8	2,206	7	2,21	8	2,21	4	2,23	9	2,23	9	2,21	8
10	2,072	4	—	—	2,11	5	2,07	4	2,13	5	2,13	5	2,03	4
11	1,922	8	1,908	6	1,922	8	1,922	8	1,931	9	1,931	9	1,922	9
12	1,905	7	1,796	4	1,802	7	1,802	7	1,817	6	1,817	6	1,802	7
13	1,727	7	—	—	—	—	1,725	7	—	—	—	—	—	—
14	1,631	10	1,629	10	1,637	10	1,637	10	1,641	10	1,641	10	1,637	10
15	1,605	4	—	—	1,601	4	1,601	4	—	—	—	—	—	—
16	1,56	5	1,560	3	1,565	7	1,565	4	1,572	7	1,572	7	1,565	6
									1,569	8	1,569	8		
									1,559	3	1,559	3		
17	1,506	6	1,498	4	1,506	6	1,506	6	—	—	—	—	1,504	7
18	1,452	8	1,444	8	1,452	8	1,452	8	1,454	9	1,454	9	1,451	8
19	1,328	1	—	—	1,328	1	1,328	1	—	—	—	—	—	—
20	1,247	5	1,239	3	1,247	5	1,247	5	1,248	7	1,248	7	1,243	6
21	1,216	8	1,208	4	1,216	8	1,216	8	1,215	9	1,215	9	1,212	6
22	1,187	8	1,179	4	1,187	8	1,187	8	1,186	4	1,186	4	1,183	8
23	1,159	7	1,153	2	1,159	7	1,159	7	1,160	7	1,160	7	—	—
24	1,155	7	—	—	1,155	7	1,155	7	1,154	7	1,154	7	1,155	3
25	1,108	7	1,103	5	1,108	8	1,108	8	1,109	8	1,109	8	1,105	8
26	1,093	1	—	—	1,093	1	1,093	1	—	—	—	—	1,10	9
27	1,059	6	—	—	1,059	6	1,059	6	1,058	4	1,058	4	1,055	2
28	1,045	10	1,040	9	1,045	10	1,045	10	1,044	10	1,044	10	1,043	10
29	1,008	—	1,013	5	1,008	9	1,008	9	1,007	8	1,007	8	1,006	8
30	0,987	—	0,990	5	0,987	8	0,987	8	0,987	8	0,987	8	0,987	7

валось окисление около 161 мг пирита, не содержащего пирротина (т. е. около 8,5%). Это, понятно, не сказалось на рентгенограмме, так как 91,5% пирита осталось нетронутым окислением. Расчетное содержание Fe³⁺ в осадке (40 мг) не совпадает с данными рентгеновских снимков. Линия гидрогётита (4,26 — 2) вряд ли могла появиться при таком незначительном содержании Fe³⁺ (2,9%).

7. ВЛИЯНИЕ НА ОКИСЛЕНИЕ ПИРИТА ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ, CoCl_2 , CuSO_4 и ZnSO_4

Чтобы изучить влияние на окисление пирита некоторых веществ, были взяты CoCl_2 и платиновая чернь, а также такие обычные примеси в сульфидных месторождениях, как CuSO_4 , ZnSO_4 . Медь, как элемент с переменной валентностью, могла содействовать окислению, а цинк обладает другими свойствами, речь о которых будет ниже.

Для опытов было взято 1,9 г пирита, платиновая чернь и хлористый кобальт добавлены по 200 мг, сернокислых солей цинка и меди по 2 г. Опыты проводились в тех же условиях, что и опыты по окислению пирита (фиг. 9).

Сравнительные данные по кинетике окисления пирита и переходу в раствор железа видны из табл. 27.

Таблица 27

Кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления пирита кислотом с добавками

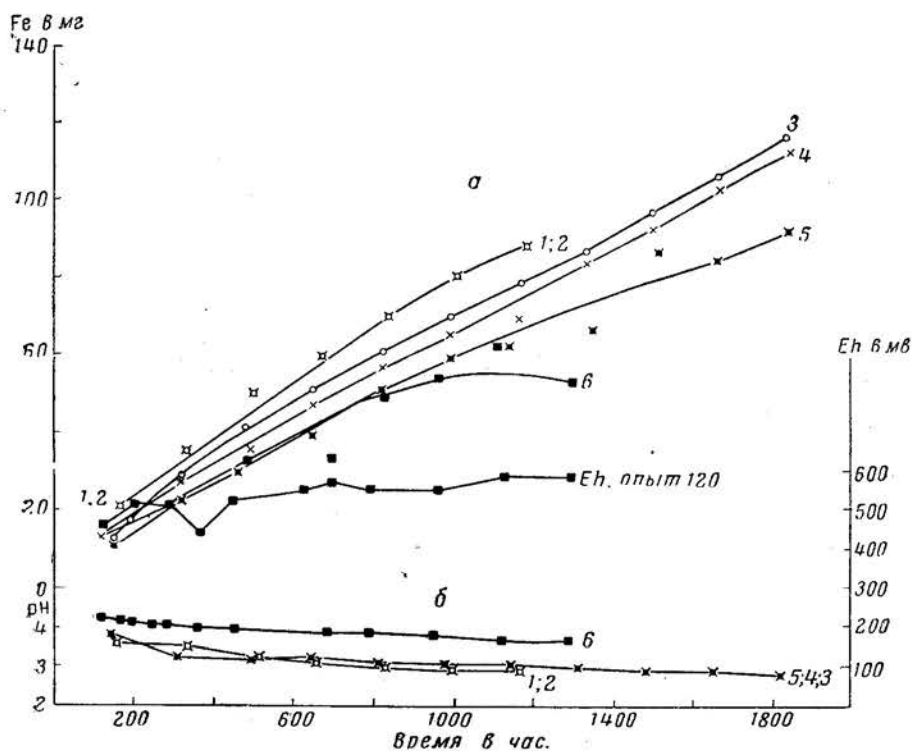
Продолжительность опыта, час	Опыт 73 (Pt)	Опыт 72 (CoCl_2)	Опыт 89 (CuSO_4)	Опыт 90 (ZnSO_4)	Среднее из опытов 58, 71, 112 (пирит без добавок)
125	14,5	15,2	9,6	13,9	18,5
250	26,3	27,4	18,4	21,7	35,5
500	44,0	50,5	34,6	37,5	52,0
750	66,2	66,9	46,7	52,1	61,4
1000	81,8	78,5	63,0	66,2	77,4
1250	98,6	94,6	62,0	80,0	91,1
1500	—	—	96,0	93,8	107,7
1750	—	—	89,0	108,2	126,3

Из табл. 27 видно, что окисление пирита и переход железа в раствор в опытах с платиновой чернью и хлористым кобальтом того же порядка, как и в случае окисления одного пирита. Фазовый анализ дает результаты, аналогичные опытам пирит + вода (см. табл. 28). Отмечается аналогичный недостаток $S_{\text{общ}}$ в растворе в количествах, близких тем, которые получались при окислении одного пирита.

Eh, измеренный после 6340 час. стояния раствора с платиновой чернью, дает величину 646 мв, а с CoCl_2 — 633 мв, т. е. эти величины такие же, как и для опытов пирит + вода (634 и 640 мв).

Добавление к пириту сернокислых солей цинка и меди не только не увеличивает содержание железа в растворе, но даже уменьшает его, причем сернокислая медь несколько больше уменьшает переход железа в раствор, чем сернокислый цинк.

Но в поведении цинка и меди наблюдается некоторое различие, обнаруженное при фазовом анализе растворов их серноокислых солей. Табл. 28 показывает, что при окислении пирита в растворе серноокислой меди происходит ряд весьма интересных процессов. Так, 2 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ должны содержать 508,4 мг меди (или 267 мг/л), между тем, обнаружено в растворе всего 180 мг/л меди в первых циклах окисления и 284—290 мг/л в конечном цикле. Следовательно, в первых циклах медь осаждается из раствора,



Фиг. 9. Кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления синтетического пирита с различными добавками.

а — содержание железа, *б* — pH растворов. 1 — опыт 72, в присутствии хлористого кобальта; 2 — опыт 73, в присутствии платиновой черни; 3 — опыт 91, в присутствии глицерина (2 г); 4 — опыт 90, в присутствии серноокислого цинка; 5 — опыт 89, в присутствии серноокислой меди; 6 — опыт 120, в присутствии глицерина (380 г)

а затем при дальнейшем окислении она снова растворяется. Окисление сульфидной серы полное, так как $S_{\text{сульф.}}$ и $S_{\text{общ.}}$ равны. В опыте 89, цикл 3 имеется за счет окисления FeS_2 0,60 мг-ат серы и за счет растворения $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — 2,82 мг-ат серы; всего же серы в растворе обнаружено 4,73 мг-ат.

Следовательно, имеется избыток серы : $4,73 - (0,60 + 2,82) = 1,31$ мг-ат. В цикле 8 и 11 того же опыта обнаружен недостаток серы. Любопытно, что аналогичные результаты получены и в опытах смеси пирита с ковеллином и халькозином в водных растворах, где первые циклы показывают избыток серы, а последние недостаток по мере того, как начинается окисление пирита и pH раствора начинает падать. Отметим, что значительный избыток серы в первых циклах окисления смеси пирита и сульфата меди можно объяснить не только одним выпадением окислившегося железа, но и частично выпавшей вместе с ним медью.

Фазовый анализ растворов системы пирит + вода с добавками

Номер опыта	Цикл	Продолжительность опыта, час.	pH	Содержание										Сульфид	Собщ. Ме	Расчет. содержание по Собщ. Ме, мг-ат	Недостаток или избыток серы, мг-ат	Примечание
				мг/л					мг-ат									
				Fe	Me	Сульфид	Собщ.	Fe	Me	Me (сумма)	Сульфид	Собщ.						
72	1	164	3,30	10,5		9,5	10,3	0,19	0,19	0,30	0,32	1,58	1,68	0,35	-0,03	1900 мг пирита + 200 мг CoCl ₂ + 1900 мл H ₂ O		
	2	332	3,51	20,8		15,1	28,0	0,37	0,37	0,47	0,69	1,27	1,87	0,69	0,00			
	3	500	3,28	31,6		24,6	27,5	0,57	0,57	0,59	0,68	1,03	1,19	1,07	-0,39			
	4	668	3,20	40,7		33,5	33,6	0,73	0,73	1,04	1,05	1,43	1,44	1,36	-0,31			
	7	1172	2,92	85,5		73,9	75,5	1,53	1,53	2,30	2,35	1,50	1,53	2,86	-0,51			
	1	164	3,68	10,0		8,0	8,0	0,18	0,18	0,25	0,25	1,39	1,39	0,34	-0,09		1900 мг пирита + 200 мг Pt (чернь) + 1900 мл H ₂ O	
	2	332	3,48	20,0		18,9	22,9	0,36	0,36	0,59	0,71	1,64	1,97	0,67	+0,04			
3	500	3,28	30,0		26,4	27,2	0,54	0,54	0,82	0,85	1,52	1,57	1,01	-0,16				
4	668	3,20	41,0		29,4	35,1	0,73	0,73	0,92	1,09	1,26	1,49	1,36	-0,27				
7	1172	2,92	90,0		80,9	80,9	1,61	1,61	2,52	2,52	1,56	1,56	3,01	-0,49				
3	481	3,28	18,0		151,9	151,9	0,32	0,32	4,74	4,74	1,50	1,50	3,43	+1,31	1900 мг пирита + 2000 мг CuSO ₄ ·5H ₂ O + 1900 мг H ₂ O			
8	1321	2,00	41,0		284,0	181,3	3,73	4,47	5,65	5,65	1,09	1,09	5,83	-0,18				
11	1825	2,68	68,5		290,0	215,4	4,23	4,56	6,72	6,72	1,16	1,16	6,86	-0,14				
4	649	3,26	42,7		143,2	147,5	0,76	0,76	4,47	4,47	4,60	0,97	1,00	5,24	-0,64	1900 мг пирита + 2000 мг ZnSO ₄ ·7H ₂ O + 1900 мл H ₂ O		
8	1321	2,90	53,0		240,0	170,1	3,67	3,67	5,30	5,30	1,15	1,15	5,45	-0,15				
11	1825	2,70	83,0		210,0	205,5	4,49	3,21	6,41	6,43	1,36	1,36	6,00	+0,43				
1	164	3,72	9,1		8,6	8,6	0,16	0,16	0,27	0,27	1,69	1,69	0,30	-0,03	1900 мг пирита + 1900 мл воды			
2	332	3,52	19,4		19,4	21,3	0,35	0,35	0,61	0,66	1,74	1,89	0,65	+0,01				
3	500	3,20	30,0		24,6	26,6	0,54	0,54	0,77	0,83	1,42	1,54	1,01	-0,18				
4	668	3,18	39,4		33,8	34,6	0,71	0,71	1,05	1,08	1,48	1,52	1,33	-0,25				
7	1172	2,91	84,5		67,0	80,0	1,51	1,51	2,09	2,50	1,38	1,65	2,82	-0,32				

В опытах с добавлением сернокислого цинка отмечается обратное явление — недостаток серы в первых и средних циклах и избыток в последних.

В опытах с сульфатом цинка наблюдается со временем уменьшение содержания цинка в растворе, т. е. его выпадение в осадок.

Следует отметить, что добавление 2 г сульфата цинка не изменило Ен раствора, он остался таким же, как в случае одного пирита (640 мв). При добавлении сульфата меди Ен раствора поднялся до 656 мв. Время стояния обоих растворов 4320 час. Исследование растворов не показывает заметного усиления растворения железа по сравнению с одним пиритом, но исследование осадков указывает на несколько большую интенсивность окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} . Отметим разницу в поведении меди и цинка. Добавление Cu^{2+} снижает наличие в растворе Fe^{2+} по сравнению с окислением того же пирита без добавления медной соли, частично за счет выпадения из раствора Fe^{3+} ; в отличие от меди цинк, не обладающий переменной валентностью, не способствует окислению Fe^{2+} .

Нами раньше было показано, что наличие серной кислоты препятствует окислению Fe^{2+} . Исследования гидрометаллургов (Лошкарев, 1947; В.И.Смирнов, 1947; Левченко, 1950; Форвард и Халперн 1957; Кагановский и др., 1957; Доброхотов, 1959) доказали, что наличие меди, в присутствии серной кислоты интенсифицирует окисление железа. Так, согласно исследованиям И. Н. Кузьминых и М. Д. Бабушкина (1955), в присутствии меди свободная серная кислота не только не препятствует окислению Fe^{2+} кислородом воздуха, а, наоборот, способствует более сильному ходу реакции окисления (см. фиг. 5). Окисление же закисного железа в водном растворе сернокислого цинка, по данным Б. В. Громова (1948), практически не происходит ни в кислой, ни в нейтральной среде, но если в растворе присутствует хотя бы и небольшое количество меди при наличии минимальной кислотности, окисление протекает весьма успешно.

Этими причинами в значительной степени объясняется интенсивное окисление медноколчеданных месторождений и частое присутствие в их водах повышенного содержания Fe^{3+} , в то время как в водах полиметаллических месторождений значительное содержание Fe^{3+} наблюдается реже.

8. ВЛИЯНИЕ ГЛИЦЕРИНА НА ОКИСЛЕНИЕ ПИРИТА

Опыты 120 и 91 были поставлены с целью изучения влияния глицерина на процесс окисления пирита. Опыты эти проведены при двух концентрациях глицерина. К 1898 мл воды было добавлено 2 г (опыт 91) и к 1900 мл—380 г глицерина (опыт 120). Глицерин имел двойное значение; он мог играть роль восстановителя, препятствующего окислению, и как вещество, увеличивающее вязкость раствора и тем самым задерживающее процессы диффузии. Результаты этих опытов приведены на фиг. 9. Сравнительная кинетика процессов окисления видна из следующих данных: перехода в раствор железа (табл. 29).

Таблица 29

Усредненная кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления пирита кислородом в водной среде с глицерином

Продолжительность опыта, час	Железо в растворе, мг/л		
	пирит + вода	пирит + вода + глицерин	
	опыт 58, 71, 112	опыт 91	опыт 120
125	18,5	11,6	13,8
250	35,5	22,9	19,1
500	52,0	42,5	32,8
750	61,4	58,3	45,7
1000	77,4	72,5	56,4
1250	91,1	83,7	51,7
1500	107,7	98,0	81,5
1750	126,3	112,4	96,0

Наличие двух граммов глицерина в растворе не оказывает или почти не оказывает влияния на переход железа пирита в раствор, а большее количество глицерина влияет на процесс окисления и снижает переход железа в раствор (за 1000 час. почти в 1,5 раза). Характерно, что в первые 118—143 час. влияние глицерина на процесс окисления в обоих опытах мало заметно и не отличается от окисления в чистой воде, но с течением времени оно все более и более увеличивается. Кривые окисления, если не считать первые 100—150 час., носят почти прямолинейный характер, что свидетельствует о прямой зависимости от времени, т. е. наличие одного химического процесса.

Из приведенных в табл. 30 данных фазового анализа видно, что в опыте с добавлением 2 г глицерина (опыт 91) имеется избыток серы в первом цикле и недостаток в последних циклах (8—9), если рассчитать серу по железу.

Фазовый анализ растворов системы пирит + вода + глицерин

Номер опыта	Цикл	Продолжительность опыта, час	pH	Содержание						Расчетное содержание SO_4 , по общ. мг-ат	Недостаток серы к расчетному, мг-ат	Избыток железа, мг-ат	
				мг/л		мг-ат		Собщ.	Ссульф.				
				Fe	Сульф.	Fe	Сульф.						
91	4	647	3,26	27,3	23,9	30,9	0,49	0,75	0,96	1,53	0,92	+0,04	-0,02
	8	1319	2,96	55,0	49,3	56,4	0,99	1,54	1,76	1,55	1,85	-0,09	+0,05
	11	1823	2,84	85,5	77,3	83,5	1,53	2,41	2,60	1,57	2,86	-0,26	+0,14
120	—	2208	3,30	76,0	40,1	44,6	1,36	1,25	1,39	0,92	1,02	-1,15	+0,62
После длительного стояния	—	6408	2,81	124,0	76,8	82,7	2,22	2,40	2,58	1,08	1,16	-15,7	+0,84

Фазовый анализ растворов опытов 112 и 120 после длительного стояния

Номер опыта	Стояние, час	pH	Содержание						Расчетное содержание серы по железу, мг-ат	Недостаток серы к расчетному, мг-ат	Избыток железа, мг-ат	
			мг/л		мг-ат		Собщ.	Ссульф.				
			Fe^{2+}	Fe^{3+}	Fe	Сульф.						
112	2472	2,40	238,0	—	233,0	242,6	4,26	7,27	7,57	1,78	-0,40	+0,21
112	6792	2,22	436,0	8,0	442,8	442,8	7,81	13,81	13,81	1,77	-0,79	+0,42
120	2208	3,30	76,0	—	40,1	44,6	1,36	1,25	1,39	1,02	-1,15	+0,62
120	6408	2,81	124,0	6,0	76,8	82,7	2,22	2,40	2,58	1,16	-1,57	+0,84

В опыте 120 с большим количеством глицерина (380 г) за 2208 час. перешло в раствор 76 мг железа, а за 6408 час. — 124 мг.

Сравнивая опыт с глицерином (опыт 120) с опытом без глицерина (опыт. 112; табл. 31), отмечаем, что примерно за одно и то же время в опыте с глицерином в раствор перешло в 3 раза меньше железа и в 5 раз меньше серы. Недостаток серы, рассчитанный по железу, больше в 2—3 раза и во столько же раз больше избыток железа.

В присутствии глицерина происходит более слабое окисление железа, а также еще более слабое окисление серы. При этом сера не окисляется до сульфата, как в опытах без глицерина. В растворе присутствуют основные соли железа в большем количестве, чем в опыте без глицерина.

Весьма характерно, что в осадке опыта 120 за 2260 час. стояния при обработке 2%-й HCl обнаружено 2 мг Fe^{3+} на каждые 100 мг осадка. Следовательно, имеет место гидролиз окисного железа с образованием $Fe(OH)_3$. Eh раствора с малым содержанием глицерина (опыт 91) после 4320 час. стояния равен 657 мв, а с большим содержанием глицерина (опыт 120) 591 мв.

Одновременно с окислением пирита происходит окисление глицерина. Так, в опыте 121 после 6768 час. стояния содержание кислорода в растворе понизилось до 1,16 мг/л, в то время как за 7152 час. в опыте без глицерина содержание кислорода составляло 9,39 мг/л. Этим объясняется тормозящее действие глицерина на окисление пирита.

9. СОСТАВ РУДНИЧНЫХ ВОД И ОБРАЗОВАНИЕ ЖЕЛЕЗНЫХ ШЛЯП

Полученные данные позволяют подойти к решению задачи, связанной с составом рудничных вод и образованием железных шляп. Прежде всего обращает на себя внимание несоответствие наших опытов с природными данными. В опытах слабо выражено выпадение гидроокислов железа, нет большого числа основных сульфатов железа, имеются промежуточные продукты окисления в растворах, появляется в осадках сера и т. д., то есть все то, что в природе как будто не встречается или встречается очень редко. Попытаемся внимательно разобраться в этих противоречиях.

Прежде всего о примеси пирротина в синтетическом пирите. Случаи перехода пирротина в пирит по мере исследования этих минералов наблюдаются в природе все более часто, они известны под именем «дисульфидизации» пирротина. Поэтому примесь пирротина в пирите для некоторых генетических типов пирита является закономерной. Имеются пириты такого же состава, как и наш синтетический пирит ($S:Fe = 1,87-1,84$). Но имеются пириты, где отношение $S:Fe$ равно не 2, а 2,02—2,11, т. е. с избытком серы. Приводя подобные анализы, авторы не задумываются о причине этих ненормальных отношений и никогда не производят соответствующего фазового анализа. Что касается нашего пирротина, то его валовой состав обычен для пирротина Fe_7S_8 . К сожалению, фазовых анализов природных пирротинов также не производилось.

О СОСТАВЕ РУДНИЧНЫХ ВОД

О составе рудничных вод имеется значительное количество работ и анализов, приводимых в работах Эммонса (1935), В. М. Крейтера (1958), Ф. В. Чухрова (1950), Е. П. Муликовской (1947) и др. Обращаясь к этим источникам, мы можем отметить три типа вод: окисленные, неокисленные и смешанные. Первые содержат почти исключительно Fe^{3+} , вторые — Fe^{2+} , третьи — Fe^{3+} и Fe^{2+} . Обычно свежевскрытые воды являются неокисленными, воды перемещенные с места их вскрытия — окисленными или смешанными. Все окисленные воды, содержащие в растворе повышенное содержание Fe^{3+} , непосредственно не соприкасаются с сульфидами. Воды неокисленные очень часто соприкасаются с последними через сульфидную сыпучку или через зону просачивания в сульфидах. В наших опытах мы имеем непосредственное соприкосновение водного раствора с сульфидами не только при пропускании кислорода, но и при их длительном стоянии. При длительном стоянии последних мы имеем случаи появления в растворе Fe^{3+} , правда, в небольшом количестве (до 8—20 мг/л).

Другой характерной чертой наших опытов является их непрерывное подкисление в результате продолжающегося окисления. Это тот же про-

цесс, который характернее всего выражен в горизонте сульфидной сыпучки. Обычно же подкисление раствора в природных условиях встречает противодействие в виде грунтовых вод, содержащих щелочные земли и щелочи или в виде примеси силикатов среди сульфидов и во вмещающих породах, которые в большей или меньшей степени нейтрализуют подкисленные растворы и направляют процесс в сторону образования сульфатов, окиси железа и последующего гидролиза его.

В рудах колчеданных и медноколчеданных месторождений, где имеется сплошная масса колчедана, постоянное подкисление вод более выражено, чем в водах полиметаллических месторождений, где процессы большей или меньшей нейтрализации образующейся серной кислоты весьма обычны.

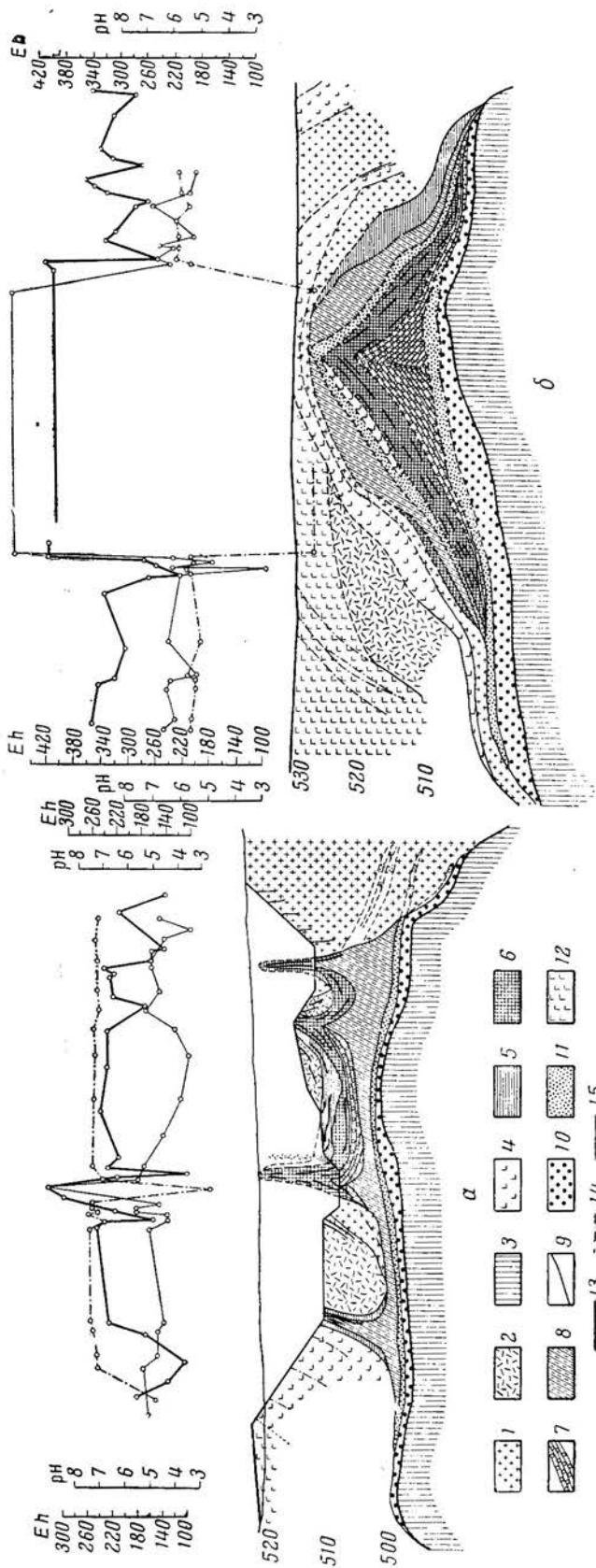
Случаи рудничных вод с преобладанием Fe^{2+} и подчиненным значением Fe^{3+} не так уж редки и, по-видимому, встречаются довольно часто, особенно в водах рассольного типа. К сожалению, в старых анализах нет определения рН. Наши исследования и литературные данные указывают предел рН 2,4—3,2, в котором начинается переход Fe^{2+} в Fe^{3+} при различных концентрациях. В природных условиях рН окисленных вод в результате частичной нейтрализации несколько выше: от 3,5 и больше (фиг. 10).

Другой вопрос, который возникает, это наличие в растворах обнаруженных при экспериментировании промежуточных продуктов окисления: тиосульфата и полиитионатов, которые обычно в анализах рудничных вод не указывают. Наши данные показывают, что они образуются при окислении сульфидов и длительно существуют (в течение нескольких месяцев и до 1 года). Особенно много их должно образоваться при окислении пирротина. Вероятно, их можно обнаружить, если воды анализировать недалеко от источников окисления. Можно считать, что если наше предположение оправдается, то в ряде случаев обнаружение в водах промежуточных продуктов окисления серы могло бы служить поисковым признаком, указывающим степень близости этих вод от источника их окисления.

Наши опыты показывают значительное выпадение железа при окислении пирротина и более легкое окисление пирротина по сравнению с пиритом, что многими отмечается и в природных условиях. При окислении пирротина, кроме более повышенной концентрации железа, рН раствора всегда выше, чем в случае окисления пирита. Это, несомненно, способствует выпадению железа пирротина.

Но отчего же тогда окисление пирита даже в отсутствие пирротина создает мощные железные шляпы, несмотря на несколько большую подвижность раствора железа при окислении пирита? В данном случае большое значение приобретает состав грунтовых вод. Как несколько капель 0,001 н. раствора NaOH вызывает выпадение гидроокиси железа из кислого раствора серноокислой окиси железа, так и приток грунтовой воды, содержащей Ca, Mg, K, Na с рН более 2,5—3,5 вызывает слабое подщелачивание раствора и выпадение гидроокиси железа. Уже дождевая вода с рН равным 5,7—6,0 может вызвать этот процесс, тем более минерализованные в той или иной степени грунтовые воды.

Надо указать и на еще одну очень важную причину. Это колебание уровня грунтовой воды в зонах окисления: чередование периодов выпадения осадков с засушливыми периодами. Водные растворы, образовавшиеся при окислении сульфидов в дождливое время, в сухой период года концентрируются и становятся более щелочными и доступными для выпадения гидратов окиси железа. При падении уровня воды обнажаются поверхности сульфидов, они вместе с ранее образовавшимися закисными формами железа легко сорбируют на своей влажной поверхности кислород воздуха и быстрее окисляются. В отсутствие воды или при малом ее содержании легко образуются и коллоидные формы окиси железа. Особенно быстро выпадение гидроокислов железа происходит при притоке щелочных вод. Надо



Фиг. 10. pH и Eh зоны окисления железной шляпы на одном из месторождений Урала (а, б)

1 — альбитовые порфиры, их вулканические брекчи и туфы; 2 — туфы смешанного состава; 3 — колчедан; 4 — плагиоклазовые порфиры; 5 — бурые железняки по сульфидной вкрапленности в породах; 6 — «ячеистые бурые железняки по колчедану»; 7 — «шлаковидные» бурые железняки по колчедану; 8 — лимонит-баритовая порода; 9 — натечные образования бурых железняков; 10 — сульфидная сыпучка; 11 — баритовая сыпучка; 12 — диабазы, диабазовые порфиры и их туфы; 13 — E₁ — полевое измерение окислительно-восстановительного потенциала; 14 — pH — кислотность водных вытяжек; 15 — E₂ — лабораторные изменения окислительно-восстановительного потенциала.

заметить, что усиливающаяся щелочность вод в сухое время года так же влияет на выпадение и накопление осадков гидроокислов железа или их основных солей.

Тропики и субтропики дают наибольшие контрасты в течение года, и здесь создаются наиболее благоприятные климатические условия как для процесса окисления сульфидов, так и для выпадения и концентрации гидроокислов и солей железа.

Нам хотелось бы обратить внимание еще на то обстоятельство, что мощные шляпы обычно больше всего образуются на колчеданных и медноколчеданных месторождениях. Здесь имеет значение, кроме массы концентрированных толщ сульфидов, также и то обстоятельство, что присутствие некоторых сульфидов (меди) способствует переходу закисных форм железа в окисные.

10. ОКИСЛЕНИЕ КОВЕЛЛИНА

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ

Предварительные опыты по окислению синтетического ковеллина в токе кислорода в водном растворе проводились в колбе, содержащей 500 мл дистиллированной воды (рН 5,7) и 500 мг ковеллина. Результаты опытов приведены в табл. 32.

Таблица 32

Кинетика выщелачивания меди из продуктов окисления ковеллина в воде

Циклы	Продолжительность, час	рН	Cu ²⁺ , мг/л	Циклы	Продолжительность, час	рН	Cu ²⁺ , мг/л
1	250	5,58	1,0	7	1750	5,68	7,8
2	500	5,89	4,1	8	1900	5,61	7,8
3	750	5,65	5,8	9	2064	5,50	8,1
4	1000	6,05	6,4	10	2232	5,50	14,4
5	1250	4,75	7,6	11	2800	5,50	23,7
6	1500	6,62	8,1	12	4200	5,0	31,2

Обращает на себя внимание: 1) рН раствора остается почти неизменным и близок или равен рН дистиллированной воды, т. е. при окислении ковеллина почти не происходит подкисления раствора; 2) переход в раствор меди происходит за первые 1200 час., в дальнейшем он приостанавливается; 3) количество перешедшей в раствор меди незначительно.

Мы предположили, как и в случае со сфалеритом, что замедление, а затем и прекращение окисления ковеллина, связано с образованием вокруг отдельных зерен ковеллина защитной пленки, затруднившей диффузию кислорода и окисление минерала. Для проверки этого предположения нами был поставлен следующий опыт. Порошок ковеллина из раствора был отфильтрован и растерт в ступке для разрушения предполагаемой защитной пленки, после чего опыт был снова продолжен. Спустя 164 и 350 час. после 8 цикла раствор снова подвергся анализу. Выяснилось, что окисление возобновилось (см. табл. 32, цикл 9 и 10) как за счет разрушения пленки, так и за счет измельчения и увеличения суммарной поверхности порошка. В связи с этим обстоятельством рН раствора несколько понизился. После прекращения пропускания кислорода раствор через 552 часа снова был проанализирован. Получен следующий результат (см. табл. 32, цикл 11). Как видно, окисление продолжалось и даже сильнее, чем раньше. Очевидно, при рН 5,5 не образуется новая защитная пленка и окисление ковеллина продолжается.

Через 1416 час. раствор был снова проанализирован (см. табл. 32, цикл 12).

Хотя скорость окисления вследствие ослабления диффузии кислорода понизилась, окисление все же продолжалось, следовательно, начали образовываться какие-то новые продукты окисления или количество ранее образовавшихся стало увеличиваться. За 4200 час. в раствор перешло 0,49 мг-ат меди; в растворе оказалось 49 мг, или 0,5 мг-ат SO_4^{2-} . Отношение S : Cu = 1,04, т. е. после длительного окисления в растворе образуется в основном $CuSO_4$ и очень небольшое количество свободной кислоты.

ОСНОВНЫЕ ОПЫТЫ

ОКИСЛЕНИЕ КОВЕЛЛИНА В СМЕСИ С ПИРРОТИНОМ

Проводилось окисление кислородом смеси синтетических пирротина и ковеллина (по 1,9 г каждого минерала) в дистиллированной воде (опыты 92, 109 и 117), в 0,001 н. HCl (опыты 93, 99 и 100) и в 0,001 н. NaOH (опыт 107). Результаты опытов приведены на фиг. 11 и 12.

Между однородными опытами наблюдаются расхождения, иногда довольно значительные. Так, опыты 92 и 109 отличаются от опыта 117 по количеству выщелоченной меди (в первых двух за 1657—1825 час. 27,7—31,0 мг меди, в опыте 117 за 1675 час. — 40,0 мг), а железо сильнее выщелачивается в опыте 92, чем в опыте 117 (126,9 против 99,1 мг), особенно велики расхождения в растворах 0,001 н. HCl, что видно из табл. 33.

Таблица 33

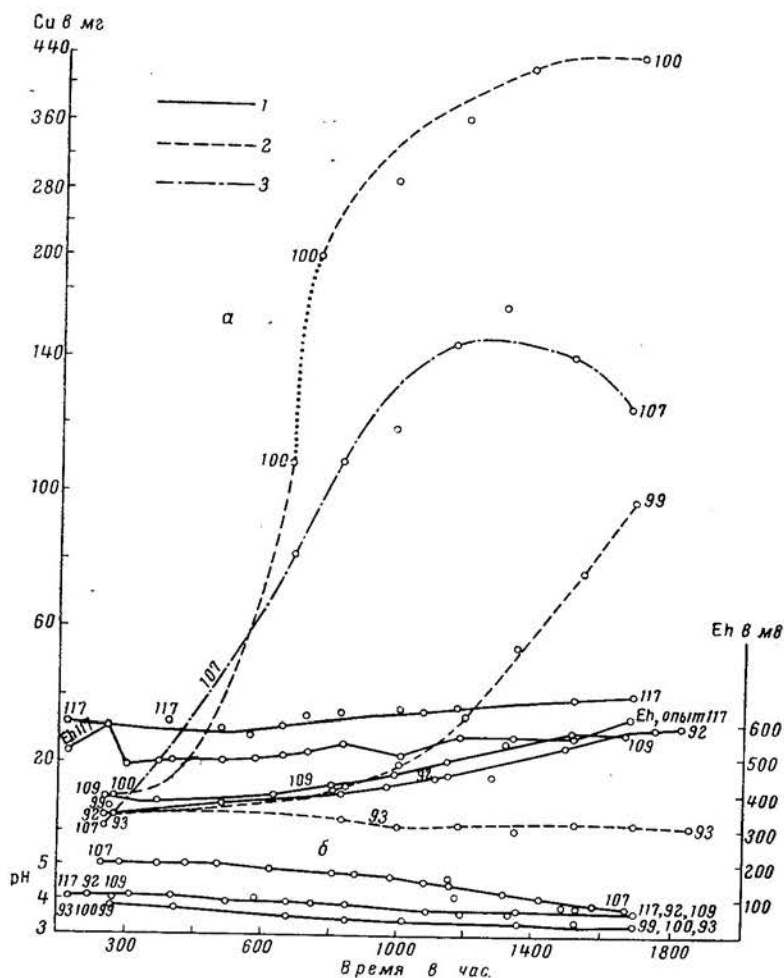
Выщелачивание меди и железа при окислении смеси ковеллин + пирротин в слабокислой среде (медь и железо, мг)

Продолжительность опыта, час.	Опыт 93			Опыт 99			Опыт 100		
	pH	Cu	Fe	pH	Cu	Fe	pH	Cu	Fe
166	3,92	5,1	68,0	3,82	6,8	61,2	3,78	9,9	75,2
1678—1848	4,12	1,5	43,6	3,21	97,8	111,7	3,72	441,1	0,0

Окисление пирротина снизило pH раствора по сравнению с окислением одного ковеллина, вместо pH 5,8 — 5,5, в случае одного ковеллина, имеем 3,92 — 3,78 в начале и 3,21 — 3,72 в конце опытов для смеси пирротина с ковеллином.

В опыте 93 из раствора выпали медь и железо, в опыте 100 после 500 час. выпадает железо, а медь накапливается в растворе. В опыте 99 в растворе наблюдается непрерывное увеличение обоих металлов. В опыте 99 pH с 3,82 снизился до 3,21, а в опыте 93 pH раствора или оставался без изменения или даже несколько повысился, железо и медь стали выпадать. В опыте 100 после цикла 2 (334 часа) содержание железа в растворе 104 мг, а к концу опыта в цикле 10 (1678 час.) оно все выпало. В данном случае $FeSO_4$ окислилось до $Fe_2(SO_4)_3$, которая, гидролизуясь, дает осадок $Fe(OH)_3$. Опыт 99 занимает среднее положение между двумя крайними, в растворе железо находится в закисной форме, гидролиз солей железа незначителен, медь растворяется меньше, чем в опыте 100. В опыте 93 продуктов окисления образуется хотя мало, но достаточно для образования защитной пленки; свободной кислоты образуется весьма мало. Защитная пленка не только не растворяется (повышение pH), а даже утолщается (выпадение меди и железа). В опыте 100, содержащем, вероятно, более тонкие порошки обоих минералов, поверхность весьма велика; за единицу времени окисляется больше

сульфидов и вместе с тем больше гидролизуеться $Fe_2(SO_4)_3$. Пленка медных соединений или совсем не образуется или тут же растворяется, образуя сульфат меди, интенсивность окисления возрастает. В природе сплошные руды представляют весьма слабо развитую поверхность, отчего окисление



Фиг. 11. Кинетика выщелачивания меди из продуктов окисления смеси синтетических пирротина и ковеллина.

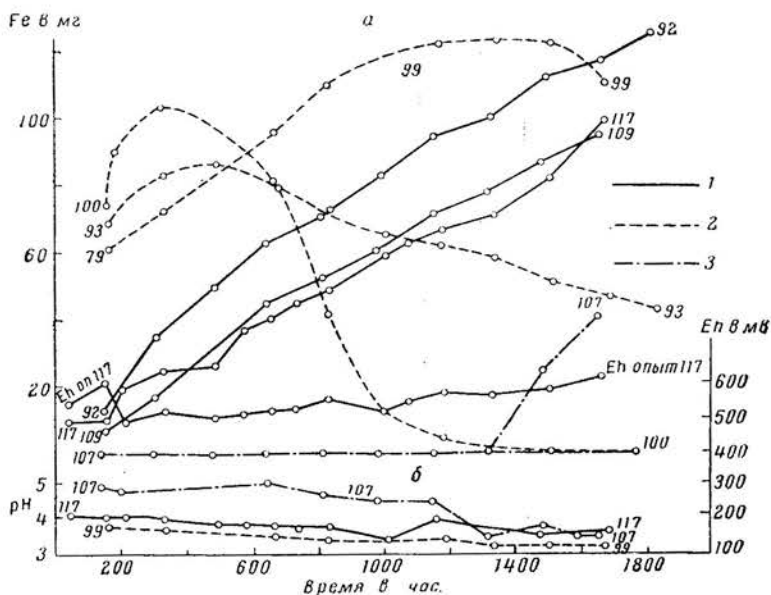
a — содержание меди; *b* — pH растворов. 1 — в воде (опыты 92, 109, 117); 2 — в 0,001 н. HCl (опыты 93, 99, 100); 3 — в 0,001 н. NaOH (опыт 107)

их первое время происходит медленно, временами могут образоваться защитные пленки, и процесс окисления может даже прекратиться. Развитие процесса окисления должно увеличиваться в геометрической прогрессии сообразно большему обнажению поверхности. В смеси с пирротинном могут быть случаи выщелачивания одной меди с оставлением гидроксида железа на месте, а в опытах с пиритом даже с окислением одного ковеллина, о чем будет сказано ниже.

Приводим усредненные данные кинетики окисления для водной среды, для 0,001 н. HCl приводим все три опыта, ввиду их расхождения между собой, а для 0,001 н. NaOH — один опыт. Для сравнения в послед-

них двух столбцах приведены усредненные данные по одному пирротину в воде и в 0,001 н. HCl (табл. 34).

В опытах в водном растворе, как показывает фазовый анализ (табл. 35), количество мг-ат $S_{\text{общ.}}$ близко к $S_{\text{сульф.}}$. В 0,001 н. HCl в растворе отмечается более высокое содержание $S_{\text{общ.}}$ над $S_{\text{сульф.}}$. В цикле 11, опыт 93 и в цикле 10, опыт 99. В 0,001 н. NaOH в растворе $S_{\text{общ.}}$ и $S_{\text{сульф.}}$ равны. Сумма мг-ат меди и железа должна быть равна сумме мг-ат серы в растворе в случае полного перехода всех трех компонентов в раствор.



Фиг. 12. Кинетика выщелачивания железа из продуктов окисления смеси синтетических пирротина и ковеллина.

а — содержание железа; *б* — pH растворов 1 — в воде (опыты 92, 109, 117); 2 — в 0,001 н. HCl (опыты 93, 99, 100); 3 — в 0,001 н. NaOH (опыт 107)

Отсутствие промежуточных продуктов окисления в опыте 99 (цикл 8) и 107 (цикл 5) подтверждено специальными анализами на $H_2S_2O_3$, H_2SO_3 и $H_2S_nO_6$. В тех случаях, когда количество $S_{\text{общ.}}$ больше $S_{\text{сульф.}}$, часть металла выпадает из раствора. В опыте 100, цикл 10 в растворе имеется только один сульфат меди. Во всех остальных случаях, исключая опыт 99, мы имеем избыток серы, которая может находиться в растворе как в виде иона SO_4^{2-} , так и в виде промежуточных продуктов. Особенно значительное количество промежуточных продуктов окисления находится в опытах 93, цикл 1 (высокий pH, наименьшее количество меди). Если не считать опыт 93 (цикл 11), то нельзя не отметить, что окисление серы в смеси пирротин + ковеллин происходит более полно, чем в случае одного пирротина. Растворы циклов 4—5 (иногда 8) во всех опытах отмечаются как наиболее окисленные чаще всего в водном растворе и в 0,001 н. NaOH.

Замедление или усиление реакции окисления связано не только с размерами эффективной поверхности и величиной pH, необходимого для растворения защитной пленки, но и с Eh растворов как самого пирротина, так и его смеси с ковеллином.

Eh пирротина в водной среде выше, чем Eh смеси его с ковеллином. Eh также выше и в солянокислой среде при длительном окислении. Что же

Таблица 34

Усредненная кинетика выщелачивания меди и железа из продуктов окисления кислородом смеси ковеллин + пирротин, мг

Продолжи- тельность опы- та, час.	Вода						0,001 н. NaOH						0,001 н. HCl						Пирротин в 0,001 н. HCl
	опыт 117, 109, 92			опыт 107			опыт 100			опыт 99			опыт 93			Пирротин в воде			
	pH	Fe	Cu	pH	Fe	Cu	pH	Fe	Cu	pH	Fe	Cu	pH	Fe	Cu	pH	Fe	Cu	
0	5,70	0,0	0,0	11,0	0,0	0,0	3,05	0,0	0,0	3,05	0,0	0,0	3,01	0,0	0,0	3,01	0,0	0,0	0,0
125	4,26	8,5	10,6	5,06	0,0	1,7	3,78	56,6	7,5	3,82	46,1	5,1	3,92	50,6	3,8	3,92	43,6	3,8	48,6
250	3,91	21,2	14,2	4,90	0,0	16,9	3,61	78,1	11,1	3,71	55,4	4,1	3,42	62,6	4,8	3,42	25,1	4,8	77,2
500	3,81	37,4	15,4	5,22	0,0	57,0	3,42	60,6	81,8	3,52	71,4	7,1	3,70	85,2	0,0	3,70	47,1	0,0	114,9
750	3,76	53,2	19,8	4,80	0,0	99,2	3,28	38,4	180,9	3,39	99,3	12,5	3,90	80,3	0,0	3,90	64,6	0,0	138,0
1000	3,49	68,4	22,8	4,60	0,0	120,0	3,56	12,1	288,3	3,38	113,9	20,6	4,01	65,1	2,4	4,01	93,0	2,4	179,3
1250	3,57	80,2	26,0	3,60	0,0	146,0	3,78	5,2	384,3	3,50	131,4	35,5	4,00	66,6	2,5	4,00	112,6	2,5	207,6
1500	3,55	94,5	31,2	3,85	28,9	143,6	3,52	0,0	366,5	3,31	122,2	75,0	4,10	51,2	2,8	4,10	133,4	2,8	228,6
1750	3,49	109,1	33,6	3,65	45,3	134,7	3,72	0,0	459,6	3,21	116,4	101,9	4,02	48,6	4,9	4,02	151,3	4,9	236,0

Фазовый анализ растворов опытов смеси ковеллин + пирротин

Номер опыта	Цикл	Продолжительность опыта, час.	pH	Содержание						Собщ. Ме	Расчетное содержание по методу, мг-ат	Недостаток (-) или избыток (+) S к расчетному, мг-ат	Недостаток (-) или избыток (+) металлов, мг-ат		
				мг/л			мг-ат								
				Fe	Cu	Sульф.	Sобщ.	Fe	Cu					сумма Ме	
92	4	649	3,72	34,6	4,8	26,2	26,1	0,61	0,07	0,68	0,81	1,19	0,68	+0,13	-0,13
	8	1321	3,45	61,6	9,88	50,5	52,6	1,10	0,45	1,25	1,57	1,25	1,25	+0,39	-0,39
	11	1825	3,30	89,5	25,2	66,8	66,8	1,60	0,39	1,99	2,08	1,04	1,99	-0,09	-0,09
	10	1654	3,50	56,4	16,0	41,2	44,1	1,01	0,25	4,26	1,28	1,02	1,09	-0,12	-0,12
117		2544	3,46	120,0	45,0	97,2	98,3	2,15	0,71	2,86	3,03	1,06	2,86	+0,21	-0,21
Дистиллированная вода															
93	4	672	3,90	42,0	—	22,1	23,1	0,75	0,0	0,75	0,68	0,90	0,75	+0,03	-0,03
	8	1344	3,96	30,3	0,55	35,9	36,8	0,54	0,01	0,55	1,12	2,04	0,55	+0,59	-0,59
	11	1848	4,12	23,0	0,81	46,7	76,9	0,41	0,01	0,42	1,44	3,28	0,42	+1,97	-1,97
	8	1342	3,21	67,6	33,2	53,8	40,5	1,21	0,52	1,73	1,68	0,97	1,73	-0,05	+0,05
100	10	1678	3,21	58,8	67,0	54,5	60,8	1,05	1,05	2,10	1,69	0,81	2,10	-0,20	+0,20
	10	1678	3,72	0,0	260,0	121,1	120,3	0,0	4,09	4,09	3,78	0,92	4,09	-0,31	+0,31
0,001 н. HCl															
107	5	814	4,80	0,0	60,0	44,5	43,1	0,0	0,94	0,94	1,38	1,46	0,94	+0,44	-0,44
	10	1854	3,65	33,4	72,0	77,7	75,9	0,60	1,13	1,73	2,42	1,40	1,73	-0,69	+0,69
0,001 н. NaOH															

касается щелочной среды, то при окислении в течение 3960 час. потенциал смеси возрастает на 96 мв. Eh пирротина довольно устойчив, но при длительном окислении потенциал его самого и в смеси с ковеллином увеличивается. Электролитический характер процесса в водной и солянокислой средах сказывается в том, что медь растворяется больше, а железо меньше, чем если бы был один пирротин или один ковеллин. Еще резче это наблюдается для щелочной среды, когда до 1250 час. в растворе находится только медь (табл. 36).

Таблица 36

Eh растворов опытов с пирротиниом и со смесью пирротин + ковеллин

Опыт	Номер опыта	I				Eh, мв	II				Разница Eh, мв		
		Длительность опыта, час.			Eh, мв		Номер опыта	Длительность опыта, час.			Eh, мв	I	II
		опыт	стояние	всего				опыт	стояние	всего			
Пирротин + H ₂ O	81	1848	4320	6168	627	116	1675	869	2544	568	—	—	
Пирротин + HCl	82	1848	4320	6168	628	—	—	—	—	—	—	—	
Пирротин + NaOH	87	1848	4320	6168	635	106	1654	2306	3960	482	—	—	
Пирротин + ковеллин в воде	92	1825	4320	6145	607	109	1654	2306	3960	563	+20	+5	
Пирротин + ковеллин в HCl	93	1848	4320	6168	583	99	1678	2306	3984	638	+45	—	
Пирротин + ковеллин в NaOH	—	—	—	—	—	107	1654	2306	3960	578	—	-96	

В пределах отдельных опытов и циклов не наблюдается соответствия между количеством переходящего в раствор металла и Eh (ввиду того, что имеет место ряд побочных процессов: образование полиитионатов, пленок гидроокислов и окислов Fe и Cu, гидролиз и т. д.).

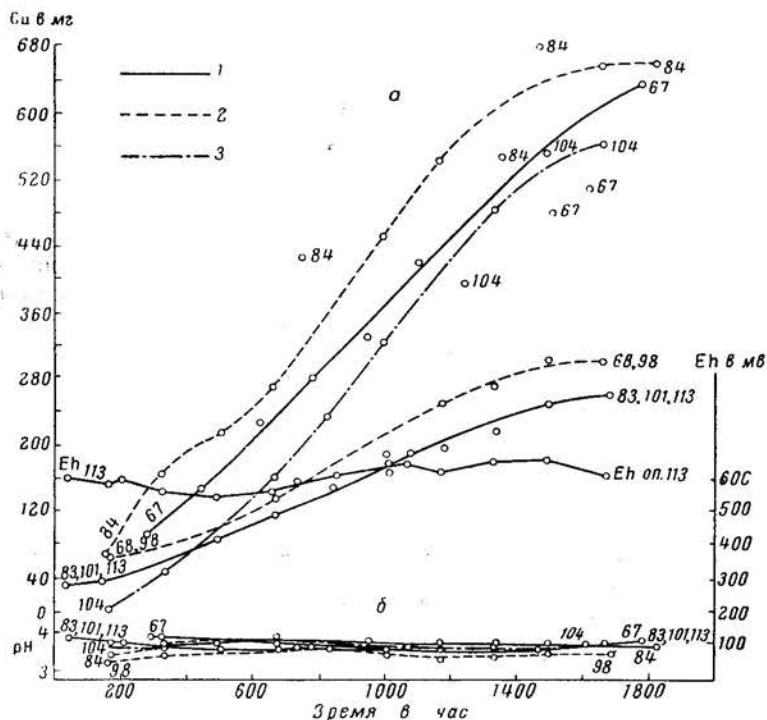
Даже после 13704 час. в водном растворе смеси пирротина и ковеллина (опыты 92 и 109) осталось 8,95 — 8,10 мг/л кислорода, т. е. столько, сколько его имеется в дистиллированной воде. Это несомненно доказывает меньший расход кислорода при окислении смеси пирротина с ковеллином или одного ковеллина, чем одного пирротина, у которого за то же время осталось только 3,62 мг/л кислорода.

ОКИСЛЕНИЕ КОВЕЛЛИНА В СМЕСИ С ПИРОТОМ

Опыты проводились в тех же условиях, что и предыдущие: в дистиллированной воде (опыты 83, 101, 113), в 0,001 н. HCl (опыты 68 и 98) и в 0,001 н. NaOH (опыт 104). В каждый опыт бралось по 1,9 г ковеллина, 1,9 г пирита и 1,9 л воды. Результаты окисления представлены на фиг. 13. Усредненные данные кинетики окисления пирротина в смеси с ковеллином приведены в табл. 37.

Следует отметить, что (как и в других случаях) отдельные данные для разных опытов отличаются друг от друга. Отмечаем, что медь больше всего выщелачивается в щелочном растворе, затем следует слабокислый раствор и последнее место занимает водный раствор. Для щелочного раствора характерно, что в течение первых 125—500 час. медь почти не переходит в раствор. Сильного подкисления раствора, несмотря на продолжающееся окисление, не наблюдается ни в одном из растворов. В водных растворах отмечается замедление или даже падение содержания меди в последних двух-трех циклах. Характерно очень небольшое содержание железа во всех

растворах, уменьшающееся со временем. В некоторых опытах железо обнаруживается только в самом начале, что особенно заметно в растворе, содержащем NaOH, в то время как при окислении одного пирита (без ковеллина) в раствор переходит значительное количество железа. Если исходить



Фиг. 13. Кинетика выщелачивания меди из продуктов окисления смеси синтетических ковеллина и пирита.

a — содержание меди; *b* — pH растворов.

1 — в воде (опыты 67, 83, 101, 113); 2 — в 0,001 н. HCl (опыты 68, 84, 98); 3 — в 0,001 н. NaOH (опыт 104)

из ряда Бючлера и Готтшалка (Buchler, Gottschalk, 1912) и С. С. Смирнова (1955), то потенциалы ковеллина и пирита близки друг к другу (ковеллин +

Таблица 37

Кинетика выщелачивания меди и железа из продуктов окисления кислородом смеси ковеллин + пирит (Fe и Cu, мг)

Продолжительность опыта, час.	Вода			0,001 н. HCl			0,001 н. NaOH			Пирит в воде	
	опыты 83, 101, 113			опыты 68 и 98			опыт 104			опыты 58,71, 112	
	pH	Fe	Cu	pH	Fe	Cu	pH	Fe	Cu	pH	Fe
125	3,92	4,6	28,9	3,66	10,4	42,4	4,10	4,0	1,4	3,86	18,5
250	3,86	0,5	51,8	3,71	6,3	60,3	3,71	0,0	33,7	3,66	35,5
500	3,84	1,4	85,1	3,77	2,2	111,9	4,20	0,0	121,4	3,35	52,0
750	3,87	1,6	124,1	3,81	0,9	159,2	3,88	0,0	210,2	3,17	61,4
1000	3,78	1,7	171,5	3,85	1,0	191,4	3,80	0,0	322,8	2,96	77,4
1250	3,80	1,3	209,8	3,71	0,6	258,1	4,00	0,0	402,9	3,08	91,1
1500	3,72	1,0	248,3	3,62	2,0	258,4	3,85	0,0	542,5	2,83	107,7
1750	3,67	1,2	252,5	3,80	1,8	309,1	3,81	0,0	587,5	2,75	126,3

+ 200, пирит +180 мв). Ковеллин должен несколько ускорить окисление пирита, а пирит задержать окисление ковеллина.

На самом деле процесс идет иначе. Наши измерения подтверждают, что Eh пирита и Eh смеси пирита и ковеллина весьма близки, а иногда даже равны, и разнятся лишь в пределах ошибок измерений.

Как в других опытах, так и здесь, измерения Eh растворов производились после насыщения растворов кислородом, и когда раствор в бутылках простаивал от 800 до 4000 и более час. вне тока кислорода. Отдельные измерения Eh сейчас же после опытов все же были произведены. Так, в опыте 113 (пирит + ковеллин + вода) Eh колебался от 558 до 650 мв, в конечных циклах (1339—1675 час.) от 606 до 650 мв. При окислении одного пирита (опыт 112) Eh раствора изменялся от 532 до 655 мв, в последних циклах (1500—1675 час.) от 665 до 655 мв (см. фиг. 13). Поэтому предельная величина Eh в 665 мв будет для пирита в данных условиях близка к истине, а для смеси с ковеллином 650 мв (при опытах длительностью в 1675 час.). Даже после пребывания в водном и в солянокислом растворах в течение 6339 час. Eh пирита мало изменяется и равняется 634—632 мв, а в растворе 0,001 н. NaOH — после 4320 час. Eh составляет 627 мв. Отмечается небольшое снижение Eh растворов по мере окисления минералов. Приводим полученные нами данные для различных сред разной продолжительности окисления (табл. 38).

Таблица 38

Eh растворов опытов с пиритом и со смесью ковеллин + пирит

Опыты	Номер опыта	Длительность, час.				Номер опыта	Длительность, час.			
		опыт	стояния	всего	Eh, мв.		опыт	стояния	всего	Eh, мв.
Пирит + вода	58	1797	6339	8136	634	112	1675	797	2472	640
Пирит +0,001 н. HCl	59	1797	6339	8136	632	60	1797	6339	8136	633
Пирит +0,001 н. NaOH	80	1848	4320	6168	637	80	1848	4320	6168	637
Ковеллин + пирит + вода	67	1797	6339	8136	627	113	1675	965	2640	581
Ковеллин + пирит + +0,001 н. HCl	68	1797	6339	8136	616	84	1848	4320	6168	627
Ковеллин + пирит + +0,001 н. HCl	—	—	—	—	—	98	1678	2306	3984	647
Ковеллин + пирит + +0,001 н. NaOH	—	—	—	—	—	104	1678	2306	3984	627
Разность с H ₂ O					+7					+59
Разность с HCl					+16					+6—14
Разность с NaOH					—					+10

Разность Eh между пиритом и его смесью с ковеллином невелика, все же электролитический характер окисления сказывается здесь более резко, чем в смеси ковеллин + пирротин. Здесь, кроме Eh, действуют добавочные факторы, и в числе их имеют значение сроки стояния растворов. Эти факторы подробнее будут рассмотрены в дальнейшем.

Сравнение результатов окисления ковеллина в смеси с пирротином и пиритом показывает, что в случае окисления ковеллина с пиритом в раствор в основном переходит медь и при этом в несравненно больших количествах, чем в смеси ковеллин с пирротином. В последнем случае основная часть раствора образована солями железа, а соли меди занимают подчиненное положение. В виде примера приводим несколько усредненных данных (табл. 39).

Выщелачивание меди и железа из смесей ковеллин + пирротин и ковеллин + пирит (Fe и Cu, мг)

Продолжительность опыта, час.	Ковеллин + пирротин						Ковеллин + пирит					
	в воде		в HCl*		в NaOH		в воде		в HCl		в NaOH	
	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu	Fe	Cu
500	37,4	15,4	72,4	29,4	0,0	57,0	1,4	85,1	2,2	119,9	0,0	121,4
1000	68,4	22,8	63,7	103,8	0,0	120,0	1,7	171,5	1,0	191,4	0,0	322,8
1750	109,1	33,6	55,0	187,8	45,3	134,7	1,2	252,5	1,8	309,1	0 0	587,5

* Среднее из опытов 93, 99 и 100.

Различное поведение ковеллина в смеси с пирротином и пиритом объясняется не столько различием pH и Eh растворов (они относительно близки друг к другу), сколько количеством сульфат-ионов, образующихся в растворе (табл. 40).

Таблица 40

Содержание S сульф. в растворах опытов смесей ковеллин + пирротин и ковеллин + пирит (S сульф., мг/л)

Номер опыта	Цикл	Вода	HCl	NaOH
109	10	41,2	—	—
83	11	87,2	—	—
92	11	66,8	—	—
101	10	93,6	—	—
93	11	—	46,7	—
68	10	—	81,7	—
99	10	—	54,5	—
98	10	—	100,9	—
100	10	—	121,1	—
—	—	—	—	—
107	10	—	—	77,7
104	10	—	—	193,2

Примечание. Числитель — раствор ковеллина + пирротин, знаменатель — раствор ковеллин + пирит.

Почти двойное количество серы, которое должно освободиться при окислении пирита (FeS_2), по сравнению с пирротином (FeS) несомненно имеет первенствующее значение по сравнению с ролью Eh и pH при окислении смесей моносльфидов и дисульфидов. Фазовый анализ, как и в предыдущих системах, позволяет разобраться в характере поведения железа, меди и серы при окислении.

Железо в растворе как в этих опытах, так и в опытах следующих ниже, находится в ничтожных количествах или совсем отсутствует. В большинстве опытов, проведенных в водных растворах, мы имеем полное или почти полное окисление ковеллина до сульфата, так как превышение серы общей над серой сульфатной равняется нулю или же весьма незначительно. Таким образом, можно считать, что в присутствии пирита сера ковеллина полностью окисляется в сульфат, а сера пирита либо совсем не окисляется, либо окисляется в очень малых количествах (табл. 41).

Таблица 41

Фазовый анализ растворов опытов смеси ковелин + пирит

Номер опыта	Цикл	Продолжительность опыта, час.	pH	Содержание								Расчетное содержание по меди, мг-ат	Недостаток(-) или избыток (+) серы к расчетному, мг-ат	Недостаток(-) или избыток (+) меди, мг-ат			
				мг/л				мг-ат									
				Fe	Cu	Сульф.	Собщ.	Fe	Cu	Сульф.	Собщ.						
83	6	1006	3,88	2,9	86,0	39,1	45,9	0,05	1,35	1,21	1,43	0,87	1,02	1,39	+0,04	-0,04	
	11	1848	3,70	3,0	153,6	87,2	87,2	0,05	2,41	2,71	2,71	1,10	1,10	2,44	+0,27	-0,27	
101	7	1174	3,65	0,0	120,0	59,9	56,6	0,0	1,89	1,82	1,82	0,96	0,96	1,87	-0,05	+0,05	
	10	1678	3,52	0,0	178,0	93,6	96,0	0,0	2,80	2,92	2,99	1,04	1,07	2,77	+0,22	-0,22	
									0,001 н. HCl								
68	4	789	3,75	1,1	82,0	31,7	31,7	0,02	1,29	0,99	0,99	0,76	0,76	1,31	-0,32	+0,32	
	6	4125	3,88	2,0	141,6	46,8	49,3	0,04	2,23	1,46	1,54	0,64	0,68	2,27	-0,27	+0,73	
	10	1797	3,88	3,7	180,0	81,7	84,9	0,07	2,82	2,54	2,64	0,88	0,91	2,89	-0,25	+0,25	
98	5	838	3,88	0,0	108,8	42,6	42,2	0,0	1,71	1,33	1,33	0,78	0,78	1,71	-0,38	+0,38	
	10	1678	3,72	0,0	218,0	100,9	102,8	0,0	3,43	3,15	3,20	0,92	0,93	3,43	-0,23	+0,23	
									0,001 н. NaOH								
104	8	1342	3,48	0,0	282,0	130,2	138,3	0,0	4,44	4,06	4,31	0,91	0,97	4,44	-0,13	+0,13	
	10	1678	3,81	0,0	340,0	193,2	199,4	0,0	5,35	6,02	6,21	1,12	1,16	5,35	+0,86	-0,86	

Дистиллированная вода

В солянокислом растворе, как и в водном, в большинстве опытов мы имеем почти полное окисление серы в сульфат (разница между $S_{\text{общ.}}$ и $S_{\text{сульф.}}$ достигает 1—2, реже 3 мг, т. е. находится в пределах погрешности анализа или связана с небольшим окислением серы пирита). В щелочном растворе (в цикле 10) отмечается более повышенное содержание $S_{\text{общ.}}$ над $S_{\text{сульф.}}$. Железо обнаруживается как в водном растворе, так и здесь, только в количестве десятых и максимум 1—3,5% и то далеко не во всех опытах.

Отношение S : Cu в ковеллине равно 1 : 1. При полном окислении ковеллина и отсутствии пирита мы должны были иметь атомное отношение $S_{\text{общ.}}$ и $S_{\text{сульф.}}$: Cu равным 1 : 1. Так как здесь количество железа равно нулю, или составляет сотые доли процента, то оно заметного влияния на это отношение иметь не может. В опытах окисления в воде мы имеем равное содержание или превышение $S_{\text{общ.}}$ над медью не более 0,1 — 0,2 мг-ат. В солянокислом растворе картина обратная; мы имеем недостаток серы. Если мы в опытах с пирротином превышение $S_{\text{общ.}}$ над железом объясняли гидролизом сульфата окиси железа, то здесь мы должны иметь добавочную медь, перешедшую в раствор, благодаря разложению CuS . В 0,001 н. NaOH растворе (опыт 104, цикл 8) поведение серы такое же, как в солянокислом растворе, но в цикле 10 имеется большой избыток $S_{\text{сульф.}}$ над медью. Этот избыток может быть объяснен только выпадением из раствора или железа, или меди, или обоих металлов вместе.

Обращает на себя внимание, что в водном и щелочном растворе отношение S : Me¹ близко 1 : 1 (т. е. такое же, как в CuSO_4). В солянокислом же растворе оно колеблется от 0,8 до 0,7 (и только в одном случае равно 0,9) в среднем 0,75. Отношение катионов и анионов в растворе близко к 4 : 3.

Отсутствие промежуточных форм окисления серы в опытах 101 (цикл 7), 98 (цикл 5) и 83 (цикл 11) подтверждено соответствующими анализами.

После длительного стояния был исследован раствор опыта 113. Железа в раствор перешло очень мало несмотря на то, что в течение 965 часов длилось отстаивание раствора в бутылки без пропуска кислорода. Медь продолжала усиленно растворяться в то время, как железо пирита не растворилось. Весь остаток кислорода шел на окисление ковеллина. Определение кислорода в этом опыте, даже спустя 7152 часа обнаружило 12,7 мг/л кислорода, аналогичное определение после 11520 час. стояния в опыте 104 дало 10,76 мг/л, а в опыте 83 через 13728 час. — 9,98 мг/л кислорода. Сера почти вся сульфатная, но из расчета на Me обнаруживается огромный ее недостаток: сера, по-видимому, выпала в осадок. Электролитический характер растворения здесь несомненен.

Ковеллин в отсутствие пирита или пирротина довольно устойчив, его предохраняет защитная пленка. Наличие пирита вызывает быстрое окисление ковеллина и вынос меди в раствор без окисления самого пирита. При наличии пирротина последний окисляется быстрее ковеллина. Водные растворы в процессе окисления ковеллина в смеси с пиритом содержат ион SO_4^{2-} в большем количестве, чем в смеси с пирротином. Окисление серы полное; продуктов неполного окисления не образуется совсем или образуется очень мало.

В отсутствие других анионов из щелочного и водного раствора может выпасть часть меди. В солянокислом растворе при длительном стоянии выпадает вся сера. В тех же условиях в смеси с пирротином металла (железа и меди) выпадает больше. Интенсивность окисления серы в присутствии обоих минералов одинаковая.

¹ Me — условное обозначение металла.

СОСТАВ ОСАДКОВ И БАЛАНС ОКИСЛЕНИЯ КОВЕЛЛИНА

Из 100 мг ковеллина в 2%-ной HCl при кипячении в течение 5 мин. растворяется от 2,6 до 2,9 мг, в среднем 2,75 мг меди или 4,12% от содержания меди в навеске. В табл. 42 приведены результаты выщелачивания меди и железа из исходных смесей ковеллина с пиритом и пирротинном.

Таблица 42

Выщелачивание металлов из исходных смесей ковеллина с пиритом и пирротинном
(мг на 100 мг смеси)

Минералы	Fe ²⁺ , мг	Fe ³⁺ , мг	Cu, мг	Fe, %	Cu, %
Ковеллин + пирит	1,16	0,03	1,07	5,4	3,2
Ковеллин + пирротин	9,8	0,0	0,0	33,1	0,0

Таким образом, из смеси с пиритом растворяется меди ковеллина меньше, чем в случае одного ковеллина. Из смеси с пирротинном медь не растворяется, зато усиливается растворение железа пирротина. В табл. 43 приведены результаты выщелачивания из осадков смесей сульфидов.

Таблица 43

Выщелачивание металлов из осадков смесей ковеллина с пиритом и пирротинном
(мг на 100 мг осадка)

Номер опыта	Минералы	Fe ²⁺	Cu	Fe ²⁺	Cu
		Спустя 2640 час, после начала опыта		За вычетом выщелачивания из исходных смесей	
113	Ковеллин + пирит	9,3	6,7	8,14	5,63
117	Ковеллин + пирротин	17,0	9,3	7,20	4,3

Выщелачивание металлов из осадков наших опытов иное, чем из исходных смесей, что связано с увеличением растворимых соединений железа и меди в осадках.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ И ОСАДКОВ СМЕСЕЙ КОВЕЛЛИНА С ПИРРОТИНОМ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО СТОЯНИЯ

Спустя 12960 час. после начала опытов было проведено исследование растворов и осадков смесей ковеллина с пирротинном. Данные анализов приведены в табл. 44.

В водном и щелочном растворах имеется повышенное содержание Fe²⁺, незначительное меди и избыток серы. В кислом растворе железа мало, меди много, серы избыток. Раствор в основном состоит из сульфатов закисного железа и меди. В растворах смеси ковеллин + пирротин вынос железа в 9 раз больше, чем в опытах со смесью ковеллин + пирит, а меди в 26 раз меньше (табл. 44).

Для солянокислой вытяжки характерен переход в раствор Fe(OH)₃ и около 5—6% меди, металлической или сульфидной, так как соответствующих количеств сульфатов в растворе не обнаружено. При расчете избытка или недостатка металлов в смесях сульфидов мы поступали следующим образом. Избыток или недостаток серы (мг-ат) распределялся пропорцио-

Расчетное содержание Ме и S в растворах и в осадках опытов со смесью ковеллин + пирротин

Номер опыта	Сред	Раствор						Осадок						Недостаток (-), избыток (+), мг-ат	
		мг			вынос Fe, Cu и S, %			мг			мг-ат			Fe	Cu
		Fe	Cu	Собщ.	Fe	Cu	Собщ.	Fe	Cu	Собщ.	Fe	Cu	Собщ.		
		S Me			Fe, Cu и S, %			Fe			Cu			Fe	
109	Вода	169,2	35,8	134,8	8,98	974,0	1232,4	17,44	19,40	38,59	4,05	32,61	+5,98	-2,56	-3,44
100	0,001 н. HCl	16,32	801,1	369,94	31,38	1126,48	467,1	20,17	7,35	31,26	1,14	29,74	+1,52	-1,01	-0,40
107	0,001 н. NaOH	152,67	119,67	191,18	12,51	990,53	1148,54	17,74	18,08	36,84	1,03	37,77	-0,93	+0,41	+0,47

Баланс окисления смеси ковеллин + пирротин (опыт 109)

Вынос в раствор				Осадок						Весь осадок						
мг				Солянокислая вытяжка			Нерастворимый остаток			мг						
Fe	Cu	S	S Me	Fe ⁺⁺	Fe ³⁺	Cu	Сульф.	Fe	Cu	Sсвяз.	Sзлем.	Fe	Cu	Sсвяз.	Sзлем.	Собщ. Me
169,2	35,8	134,8	1,17	0,98	Нет	588,2	4049,8	923,8	313,8	974,0	1232,4	923,8	313,8	1,05		

нально количеству металлов в осадке. Из приходящейся на каждый металл части серы рассчитывалось количество металла.

Растворимая в 2%-ной HCl часть осадка состоит в основном из $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и некоторого количества солей меди. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ переходит в раствор полностью; что касается меди, то, возможно, не все окислившиеся компоненты ее целиком растворились. Во всяком случае, наличие небольших количеств сульфатов меди в осадке и их большая растворимость в щелочном растворе является фактом.

Баланс окисления смеси ковеллин + пирротин. Определение элементарной серы в опыте 109 (ковеллин + пирротин в воде) дало 9,11% серы элементарной. Исследование раствора и солянокислой вытяжки из осадков проведено спустя 12960 час. после начала опыта. В табл. 45 приведен баланс этого опыта.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ И ОСАДКОВ СМЕСЕЙ КОВЕЛЛИНА С ПИРИТОМ ПОСЛЕ ДЛИТЕЛЬНОГО СТОЯНИЯ

В табл. 46 приведены данные о составе растворов и осадков после окисления смеси пирита с ковеллином, спустя 13600 час. после начала опытов.

Баланс окисления смеси ковеллин + пирит. Для опыта 101 ковеллин + пирит в воде было проведено исследование раствора и солянокислой вытяжки из осадка. Определение элементарной серы в этом опыте не производилось, но в опыте 83 через 15048 час. определение элементарной серы дало 17,09%, а в опыте 113 — 15,72%. Принимаем для опыта 101 среднюю величину — 16,4% (продолжительность опыта 12600 час).

Приводим баланс опыта 101 в табл. 47.

Fe^{3+} не выпало из раствора, а образовалось в осадке. 142,8 мг Fe^{3+} соответствует 153,3 мг серы, освободившейся при этом процессе. Избыток меди над серой сульфатной, который составляет в солянокислой вытяжке 49,9 мг, что соответствует (CuS) 25,3 мг серы. В самом пирите имеется 95 мг серы элементарной. Расчетный избыток серы в осадке составляет 1,92 мг-ат — 61,4 мг серы; всего при окислении в осадке выделилось 335 мг серы. Между тем, в осадке обнаружено 469 мг элементарной серы, разница 154 мг.

Полагаем, что одновременно с указанными выше процессами происходило, особенно при стоянии, окисление CuS до $\text{CuO} + \text{S}$ или $\text{Cu}_2\text{O} + \text{S}_2$, а может быть, шла реакция $2\text{CuS} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$. Но все эти соединения микроскопически не доказаны в осадке. Во всяком случае, некоторое количество серы могло все же выделиться в самом осадке в результате реакций, которые не могли быть учтены нами.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Осадок и смеси пирротина и ковеллина в водном и 0,001 н. HCl растворе состоят из хорошо образованных кристаллов ковеллина и пирротина, кроме того, в осадках отмечается хлопьевидная масса вокруг зерен пирротина (опыт 92 и 99). В осадках после длительного стояния (опыт 107) наблюдаются в небольшом количестве очень мелкие зерна пирротина, ковеллина и халькозина. В проходящем свете в осадках из водного и 0,001 н. HCl растворов обнаружен желтый, иногда с зеленоватым оттенком, прозрачный минерал то пластинчатый, то обломочный с показателем преломления равным 2,24, т. е. сера. В опыте 100 найден лимонит с показателем преломления 1,985, изотропный, желтый, обломочного типа с точечными остатками сульфидов; в этом образце серы почти нет.

Смесь пирита и ковеллина. Исходная смесь дает, как и при пирротине, хорошо выраженный ковеллин, в осадке из водного раствора

Расчетное содержание Me и S в растворах и осадках опытов со смесью ковеллин + пирит

Номер опыта	Среды			вынос, %			Осадок						Недостаток (-) металла, мг-ат		
	мг			мг			мг-ат		Собщ. Me	Расчетное содержание серы, мг-ат	Избыток серы к расчетному, мг-ат	Fe		Cu	
	Fe	Cu	Собщ.	Fe	Cu	Собщ.	Fe	Cu				Собщ.			
101	Вода	13,4	657,4	27,0	851,1	610,8	1283,6	15,24	9,61	40,03	1,61	38,11	+1,92	-6,63	-0,74
98	HCl	15,1	775,6	31,1	849,4	492,6	1261,9	15,21	7,75	39,35	1,71	36,19	+3,16	-1,13	-1,06
104	NaOH	57,5	1090,8	45,5	807,0	177,4	1068,9	14,45	2,79	33,34	1,93	29,81	+3,53	-1,58	-0,57

Баланс окисления смеси ковеллин + пирит (опыт 101)

Fe	Вынос в раствор			Осадок										Sобщ. Me		
	мг			солянокислая вытяжка, мг					нерастворимый остаток, мг						весь осадок, мг	
	Cu	S	$\frac{S}{Me}$	Fe ⁺⁺	Fe ⁺⁺⁺	Cu	Сульф.	Fe	Cu	Sвяз.	Sэлем.	Fe	Cu		Sвяз.	Sэлем.
13,4	657,4	345,3	1,02	203,1	142,8	66,4	16,5	505,2	544,4	797,9	469,2	851,1	610,8	814,4	469,2	1,57

Рентгенограммы продуктов окисления смеси
ковеллин + пирротин

№ п/п	Опыт 92 пирротин + ковеллин в воде, 6768 час.		Опыт 92 пирротин + ковеллин в воде, 14712 час.		Опыт 107 пирротин + ковеллин в 0,001 н. NaOH	
	d	l	d	l	d	l
1	—	—	4,20	8	—	—
2	—	—	3,85	7	—	—
3	3,00	8	3,03	8	3,05	9
4	2,81	8	2,81	10	2,82	9
5	2,72	8	2,72	10	2,70	6
6	2,65	4	—	—	—	—
7	—	—	2,44	7	—	—
8	2,09	5	2,08	7	2,06	8
9	2,05	6	—	—	—	—
10	1,897	10	1,897	10	1,897	10
11	1,733	7	1,727	9	1,731	8
12	1,718	5	—	—	—	—
13	1,633	2	1,637	3	—	—
14	1,552	7	1,552	10	1,553	8
15	1,458	4	—	—	—	—
16	1,355	3	1,355	6	—	—
17	1,280	3	1,280	6	1,280	2
18	1,211	4	1,211	7	1,211	2
19	1,101	6	1,096	7	1,101	7
20	1,096	6	—	—	—	—
21	—	—	1,061	7	1,059	4
22	—	—	1,042	7	1,054	4
23	—	—	1,014	7	—	—

отмечается слабая изъеденность ковеллина. Очертания ковеллина становятся не очень ясными, как будто они покрыты пленкой. В проходящем свете с осадке из водного раствора виден светло-желтый минерал, изотропный, в показателем преломления 1,993, соответствующий гётиту; из 0,001 н. HCl раствора — прозрачный ярко-желтый минерал с показателем преломления 1,920, проросший другим точечным минералом.

**РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕСИ
КОВЕЛЛИН + ПИРРОТИН И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ**

Ковеллин в смеси с пирротинном после окисления в водной среде за 6768 час. (опыт 92) не обнаруживает линий, принадлежащих сере, но после окисления в течение 14712 час. сильная линия серы 3,85—7 проявляется, остальные линии серы имеют более слабую интенсивность (табл. 48). Линия проявилась также в опыте 92 (4,20—8); возможно, появление линии 2,44—7 также связано в этом опыте с присутствием гидротёгита, некоторые линии пирротина (5, 8, 15,) присутствуют в этих рентгенограммах. При окислении исчезают из рентгенограммы в некоторых опытах линии синтетического ковеллина. В общем появление новых линий серы и гидротёгита ослаблено по сравнению с рентгенограммами продуктов окисления самого пирротина. Линий куприта или халькозина на рентгенограммах не отмечается. Это, однако, не значит, что эти минералы обязательно здесь отсутствуют, но доказывает, что их количества, если они присутствуют, таковы, что не находят своего отражения на наших снимках. Элементарной серы в опыте 109 пирротин + ковеллин + вода при окислении за 12960 час. обнаружено 9,11%

Рентгенограммы ковеллина, смеси ковеллин+пирит
и продуктов их окисления

№ п/п	Ковеллин синтетич. исходн.		Ковеллин эталон		Ковеллин и пирит механическая смесь		113 ковеллин и пирит после окисл. в воде 8360 час.		83 ковеллин и пирит после окисл. в воде и механич. смесь 6792 час.		98 и 101 ковеллин и пирит после окисл. в воде и HCl 12648 час.		Пирит	
	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I	d	I
1	—	—	—	—	—	—	4,31	3	—	—	4,30	3	—	—
2	—	—	—	—	—	—	3,84	5	—	—	3,72	7	—	—
3	—	—	—	—	—	—	3,55	1	—	—	—	—	—	—
4	—	—	3,33	4	3,35	1	3,44	3	3,34	3	—	—	—	—
5	—	—	3,24	6	3,21	1	3,20	3	3,21	3	—	—	—	—
6	—	—	—	—	3,12	2	3,18	5	3,13	3	3,12	5	3,10	2
7	3,04	6	3,040	8	—	—	3,05	3	3,04	7	—	—	—	—
8	—	—	—	—	2,97	3	2,98	1	2,98	3	—	—	(2,97)	—
9	2,81	9	2,81	10	2,79	5	2,81	5	2,80	9	2,81	7	—	—
10	2,72	9	2,72	8	2,70	9	2,71	10	2,11	9	2,71	9	2,696	8
11	—	—	—	—	2,60	1	—	—	—	—	—	—	(2,664)	2
12	—	—	—	—	2,41	5	2,42	8	2,41	8	2,41	8	2,417	8
13	—	—	2,30	6	2,31	2	2,22	7	2,31	4	—	—	—	—
14	—	—	—	—	2,19	5	2,19	7	2,20	8	2,21	8	2,206	7
15	2,09	6	2,09	2	2,09	2	—	—	2,08	6	2,11	6	—	—
16	—	—	2,03	4	2,04	2	—	—	2,04	3	—	—	—	—
17	1,902	10	1,810	10	1,888	8	1,891	8	1,894	10	1,902	10	1,908	6
18	—	—	—	—	1,792	4	1,802	3	1,800	6	—	—	1,796	4
19	—	—	1,730	8	1,723	7	1,723	4	1,754	9	1,731	7	—	—
20	—	—	—	—	1,631	10	1,630	9	1,629	10	1,629	10	1,623	10
21	—	—	—	—	1,596	2	1,598	1	—	—	—	—	—	—
22	1,535	8	1,555	8	1,552	7	1,560	3	1,552	9	1,555	7	1,560	3
23	—	—	—	—	1,497	5	1,500	4	1,500	6	1,501	6	1,498	4
24	—	—	1,465	4	1,461	1	—	—	1,459	8	—	—	—	—
25	—	—	—	—	1,445	6	1,444	5	—	—	1,447	7	1,444	6
26	1,382	4	1,382	4	1,388	2	1,393	1	1,387	3	—	—	—	—
27	1,347	6	1,347	6	1,1355	4	1,351	2	1,351	6	—	—	1,347	6
28	—	—	—	—	1,333	1	1,303	1	—	—	—	—	—	—
29	1,272	6	1,272	6	1,278	5	1,276	2	1,287	7	—	—	—	—
30	—	—	—	—	1,242	4	1,242	3	1,242	6	1,239	3	1,239	3
31	—	—	—	—	1,227	1	1,225	5	—	—	—	—	—	—
32	2,210	6	1,210	6	1,210	7	—	—	1,210	9	1,203	6	1,208	4
33	—	—	—	—	1,181	6	1,180	4	1,183	7	1,174	6	1,179	4
34	—	—	—	—	1,168	2	1,156	2	1,156	4	—	—	—	—
35	—	—	—	—	1,152	3	1,150	2	1,150	4	—	—	1,153	2
36	—	—	—	—	1,108	5	1,105	5	1,105	6	1,106	3	1,103	5
37	1,093	8	1,093	8	1,102	5	1,092	3	1,100	7	—	—	1,103	5
38	—	—	—	—	1,061	3	1,063	1	1,061	6	—	—	—	—
39	1,056	6	1,056	6	1,050	2	1,056	2	—	—	—	—	—	—
40	—	—	—	—	1,042	10	1,040	10	1,042	10	1,042	10	1,040	9
41	—	—	1,014	6	1,004	8	1,005	7	—	—	1,005	5	—	—
42	—	—	—	—	0,994	2	0,994	2	—	—	—	—	—	—
43	—	—	0,990	4	0,989	8	0,989	7	—	—	0,990	5	0,990	1

(313,8 мг), окисленного Fe^{3+} 6,9 мг (2%). Данные рентгеновских снимков не совпадают с расчетным содержанием Fe^{3+} в осадке, так как при незначительном количестве гидрогетита мы не могли бы получить в опыте 92 линию гидрогетита 4,20 — 8. Минералогические исследования подтверждают присутствие линий серы в водном и солянокислом растворе, а также гидрогетита в щелочном растворе.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕСИ КОВЕЛЛИН + ПИРИТ И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ

Синтетический ковеллин имеет меньше линий, чем эталон, но в механической смеси ковеллина с пиритом появляется ряд линий эталонного ковеллина, которые не наблюдались в синтетическом (линии 4, 5, 13, 16, 19, 24, 43, табл. 49). Кроме того, в этой смеси явственно появляются линии пирита (14 линий из 21), а также появляется несколько линий не относящихся ни к пириту, ни к ковеллину. В той же смеси после окисления в течение 8360 час. появляются линии гидрогётита 4,31 — 3 и линии серы 3,84 — 5. Возможно, что некоторые линии гидрогётита накладываются на линии ковеллина, а линии серы на линии ковеллина или пирита. Есть некоторые основания полагать, что линии β -халькозина или линии куприта, также могут накладываться на линии ковеллина.

При окислении ковеллина в водной среде (опыт 113) исчезают 5 слабых линий и одна с интенсивностью 7 (32); в опыте 83 также исчезают 4 слабые линии и 3 с интенсивностью 5—7 (25, 39, 43); в опытах 98 и 106 после длительного стояния в течение 12648 час. отмечаются интенсивное разрушение решеток и исчезновение 19 линий из 23, из них 6 линий из 12 в синтетическом ковеллине и 9 из 20 в стандарте ковеллина, из пирита же исчезают всего 5 линий из 21. Этими величинами в некоторой степени характеризуется устойчивость пирита и меньшая устойчивость ковеллина. В исследованном остатке пирита после окисления в течение 12960 час. обнаружено 17,09% элементарной серы. Расчет показывает, что в этом остатке содержится 5,2% Fe^{3+} и 12,6% меди, образовавшихся при разложении ковеллина и пирита. Эти данные объясняют результат полученной рентгенограммы образцов опытов 98 и 106. Микроскопические исследования подтверждают наличие серы и гидрогётита в воде и в солянокислом растворе.

11. ОКИСЛЕНИЕ ХАЛЬКОЗИНА

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ

Для окисления халькозина в колбу, содержащую 500 мл. дистиллированной воды, было внесено 500 мг синтетического халькозина в виде порошка с размером зерен 0,07 мм и через раствор пропускался ток кислорода (табл. 50).

Таблица 50

Кинетика выщелачивания меди из продуктов окисления кислородом халькозина в воде

Продолжительность опыта, час.	pH	Медь, мг/л	Продолжительность опыта, час.	pH	Медь, мг/л
0	5,70	0,0	750	6,86	0,72
250	6,80	1,05	1000	6,86	0,95
500	6,50	1,00	2750	6,50	1,15 (после длительного стояния)

Хотя халькозин считается минералом легко окисляемым, все же за 2750 час. в раствор перешло всего 0,22% меди. Весьма характерно, что pH раствора поднялся по сравнению с pH дистиллированной воды с 5,8 до 6,8. Процесс окисления можно представить следующим образом: $2\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuSO}_4 + 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.

При окислении халькозина только часть меди растворяется, другая часть остается в осадке.

Характерно, что в первые 750 час. происходит слабое уменьшение содержания меди в растворе, после окисления в течение 2750 час. ее содержание в растворе такое же как и после 384 час., иначе говоря, процесс окисления приостанавливается. Это явление можно объяснить лишь тем, что зерна халькозина обволакиваются пленкой, вероятно, состоящей из CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или основной соли меди, через которую диффузия кислорода к халькозину почти прекращается.

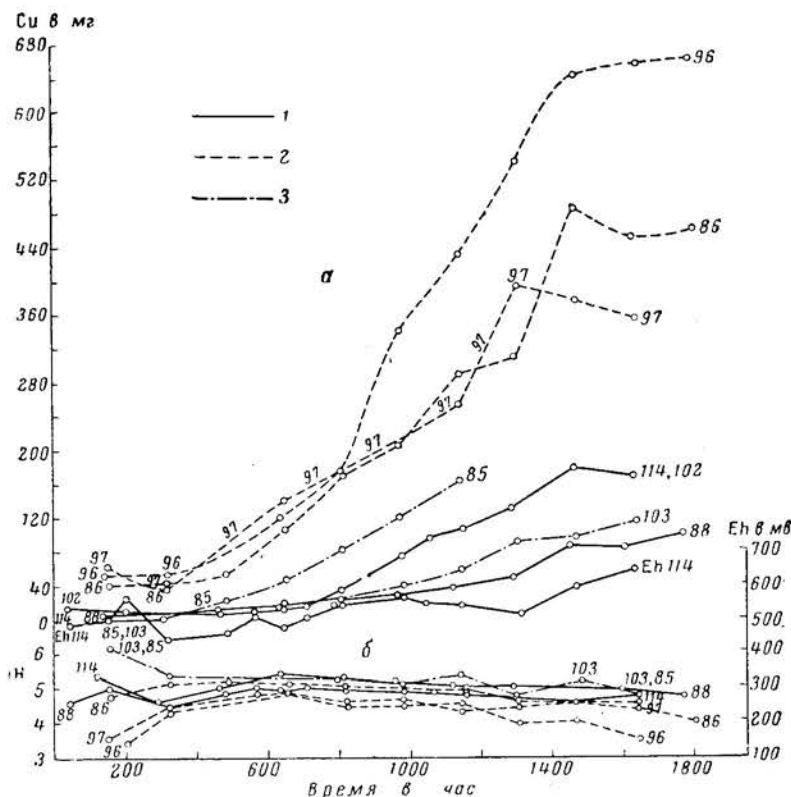
ОСНОВНЫЕ ОПЫТЫ

ОКИСЛЕНИЕ СМЕСИ ХАЛЬКОЗИН + ПИРИТ

Эти опыты проводились в тех же условиях, как и все предыдущие. Были взяты 1,9 г пирита, 1,9 г халькозина, 1,9 л раствора и пропускался ток кислорода. Нами изучались системы: пирит + халькозин + вода (опыты 88,

102, 114); пирит + халькозин + 0,001 н. HCl (опыты 86, 96, 97) и пирит + халькозин + 0,001 н. NaOH (опыты 85 и 103). Результаты опытов представлены на фиг. 14.

В отличие от предыдущих кривых в опыте со смесью халькозина с пиритом наблюдается чрезвычайный разброс точек. Этот разброс объясняется тем, что размер зерен и их поверхность различны как для пирита, так и для



Фиг. 14. Кинетика выщелачивания меди из продуктов окисления смеси синтетического халькозина и пирита.

а — содержание меди; *б* — pH растворов. 1 — в воде (опыты 88, 102, 114); 2 — в 0,001 н. HCl (опыты 86, 96, 97); 3 — в 0,001 н. NaOH (опыты 85, 103)

халькозина. Все же кривые перехода в раствор меди в 0,001 н. HCl (опыты 86, 96, 97) выше, чем в других средах. Формы кривых позволяют сделать заключение о трех фазах процесса: начальной (первые 300 час.) с относительно небольшим подъемом кривых, средней (от 1200 до 1400 час.) с повышенным подъемом и конечной с начавшимся выполаживанием кривых перехода меди в раствор. Кривая изменения Eh (опыт 114) показывает колебания окислительного потенциала.

Добавление пирита к халькозину усиливает окисление халькозина в водном растворе в 130 раз (после 1750 час.), при этом pH в водном и слабощелочном растворах всегда ниже 5, а в слабощелочном растворе выше 5,1—5,3 только первые 400—600 час., затем pH снижается. Присутствие пирита вызывает подкисление раствора (табл. 51).

Отмечаем значительно меньшее окисление халькозина в воде и в 0,001 н. NaOH по сравнению с ковеллином, хотя в природных условиях халькозин один из наиболее легко окисляющихся минералов. Характерно, как и для

Сравнительная кинетика выщелачивания меди и железа из продуктов окисления кислородом смесей халькозин + пирит и ковеллин + пирит

Продолжительность опыта, час.	Халькозин + пирит						Ковеллин + пирит											
	в воде			в 0,001 н. HCl			в 0,001 н. NaOH			в воде			в 0,001 н. HCl			в 0,001 н. NaOH		
	опыты 88, 102, 114	Fe, мг*	Cu, мг	опыты 86, 96, 97	Fe, мг**	Cu, мг	опыты 85, 103	Fe, мг	Cu, мг	опыты 83, 101, 113	Fe, мг	Cu, мг	опыты 08, 98	Fe, мг	Cu, мг	опыт 104	Fe, мг	Cu, мг
125	0,2	4,5		39,2	--		1,0			28,9			42,4			1,4		
250	0,4	4,7		33,3	--		3,0			51,8			60,3			33,7		
500	0,2	11,9		84,2	--		17,2			85,1			111,9			121,4		
750	0,2	22,5		137,6	1,9		34,0			124,1			159,2			210,2		
1000	0,3	52,9		248,9	1,4		78,6			171,5			191,4			322,8		
1250	0,3	88,7		350,0	1,2		120,1			209,8			258,1			402,9		
1500	0,3	142,5		497,8	1,7		{	93,0***		pH после цикла 1	248,3		258,4			542,5		
1750	0,4	151,9		508,6	1,0		{	121,4***		pH после цикла 10-15	252,5		309,1			587,5		
pH после 1 цикла	от 5,02	до 5,38		от 3,10	до 4,75		от 6,20	до 7,51		3,90			от 3,60	до 3,71		4,40		
pH после 10-15 цикла	от 4,72	до 4,80		от 3,51	до 4,48		от 4,82	до 4,88		3,51-3,71			3,72-3,78			3,81		

* Только опыт 114.

** Только опыт 86 при pH 5,18-4,48.

*** Только опыт 103.

ковеллина, почти полное отсутствие в растворе железа. Окислительные потенциалы при одинаковых условиях опыта отличаются у халькозина и ковеллина в присутствии пирита (табл. 52).

Таблица 52

Ен растворов опытов смесей халькозин + пирит и ковеллин + пирит

Системы	Время, час.		Ен, мв	Разница, мв
	опыт	стояние		
Пирит + вода	1675	797	640	—
Пирит + ковеллин + вода	1848	4320	637	3
Пирит + халькозин + вода	1675	965	590	49
Пирит + NaOH	1848	4320	640	—
Пирит + ковеллин + NaOH	1678	2306	627	13
Пирит + халькозин + NaOH	1678	2306	602	38
Пирит + HCl	1797	6339	633	—
Пирит + ковеллин + HCl	1848	4320	627	6
Пирит + халькозин + HCl	1848	4320	605	28

Ен халькозина меньше, чем ковеллина и тем более пирита. Поэтому естественен переход меди в раствор и почти полное отсутствие железа в нем. На первых порах непонятно, отчего количество растворимой меди в халькозине меньше, чем в ковеллине. Следовало бы ожидать обратное, так как в халькозине меди больше, чем в ковеллине. Точно также следовало бы ожидать, что в раствор 0,001 н. NaOH больше перейдет меди, чем в солянокислый раствор или в воду, как это имеет место в ковеллине. Очевидно, что не вся медь халькозина переходит в раствор, и что, кроме того, образуется защитная пленка из каких-то соединений меди. Пленка препятствует растворению халькозина в воде и в растворе NaOH (пленка хорошо растворяется в HCl и плохо в воде и NaOH). pH в солянокислом растворе значительно ниже pH в водном и щелочном растворах и близок к pH выпадения меди (5,3). При окислении ковеллина на 1 атом металла выделяется 1 атом серы, а при халькозине только 0,5. Поэтому средние и конечные pH в опытах у ковеллина в воде и в NaOH ниже, чем у халькозина.

Фазовый анализ позволяет несколько глубже вникнуть в процесс окисления халькозина (табл. 53).

Результаты анализов показывают:

1. Во всех трех средах в растворе $S_{\text{общ.}}$ больше $S_{\text{сульф.}}$; реже она почти равна или равна $S_{\text{сульф.}}$.

2. По мере увеличения продолжительности окисления в опытах с водой и щелочных растворах превышение $S_{\text{общ.}}$ над $S_{\text{сульф.}}$ уменьшается, иначе говоря, промежуточные продукты окисления серы все более окисляются до сульфата.

3. $S_{\text{общ.}}$ могла образоваться как от окисления халькозина, так и от окисления пирита. Однако, в растворе количество железа весьма мало: от 0 до долей и иногда до 1,5%. Следовательно, сера от окисления пирита могла образоваться за счет гидролиза сернокислой окиси железа. Если бы $S_{\text{сульф.}}$ образовалась только за счет пирита, то мы имели бы сильное подкисление растворов и резкое падение pH, так как один мг-ат серы (32 мг) образует 98 мг H_2SO_4 . В опыте 114 должно было выделиться около 900 мг серной кислоты, в опыте 86 до 600 мг (цикл 11), в опыте 85 (цикл 3) — 90 мг, и мы не имели бы соответствующие относительно повышенные pH 4,32; 4,02; 5,08. Поэтому можно считать, что подавляющая часть серы образована за счет окисления халькозина.

Фазовый анализ растворов опытов смеси халькозин + пирит

Номер опыта	Цикл	Продолжительность опыта, час.	pH	С о д е р ж а н и е						Сульф. / Мг	Сообщ. / Мг	Расчет. содерж. серы по металлу, мг-ат	Избыток серы к раствору, му, мг-ат	Недостаток металла (Cu), мг-ат	
				мг/л			мг-ат								
				Fe	Cu	Сульф.	Сообщ.	Fe	Cu						Сульф.
Дистиллированная вода															
88	{	481	4,98	7,68	5,9	10,3	—	0,10	0,45	0,32	1,50	3,20	0,05	0,27	0,54
		1153	5,10	25,10	13,5	15,9	—	0,39	0,42	0,49	1,07	4,25	0,20	0,29	0,58
		1825	4,78	92,0	51,2	53,1	0,02	1,46	1,59	1,65	1,07	1,11	0,77	0,88	1,76
		1678	4,72	106,0	54,6	55,5	—	1,67	1,70	1,73	1,02	1,03	0,84	0,89	1,78
		114	2640	4,32	360,0	290,7	293,4	—	10,39	9,07	9,15	0,87	0,88	5,20	3,95
0,001н HCl															
86	{	504	5,12	30,0	8,0	10,7	—	0,46	0,25	0,33	0,53	0,70	0,24	0,09	0,18
		1176	4,90	196,0	76,3	82,8	0,01	3,07	2,37	2,58	0,77	0,84	4,56	1,02	2,04
		1848	4,02	364,0	194,4	194,4	0,24	5,71	6,06	6,06	1,01	1,01	3,31	2,75	5,50
		1342	3,92	320,0	122,7	135,6	—	5,04	3,83	4,23	0,76	0,84	2,52	1,71	3,42
		1678	3,51	405,0	191,4	190,8	—	6,37	5,97	5,95	0,94	0,93	3,19	2,76	5,52
97	1678	4,48	208,0	82,0	86,4	—	3,27	2,56	2,69	0,78	0,82	4,64	1,05	2,10	
0,001н NaOH															
85 103	{	504	5,08	13,0	22,4	30,4	—	0,20	0,69	0,94	3,45	4,70	0,40	0,84	1,68
		1176	4,82	114,0	80,5	85,9	0,02	1,79	2,51	2,67	1,39	1,48	0,94	1,73	3,46
		838	5,28	12,7	19,6	23,3	—	0,20	0,61	0,73	3,05	3,65	0,10	0,63	1,26
		1678	4,88	82,0	54,1	66,9	—	1,29	1,68	2,08	1,30	1,61	0,65	1,43	2,86

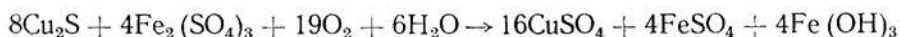
4. С большой долей вероятности мы можем рассчитать, какое количество меди должно было бы быть в растворе, в соответствии с содержанием серы, и какое количество меди не хватает в растворе и выпадает в осадок. Первое весьма значительно и колеблется по данным фазового анализа от 34 до 381 и даже до 1150 мг (опыт 114).

5. Избыток $S_{\text{общ.}}$ над $S_{\text{сульф.}}$ доказывает наличие промежуточных форм окисления серы в растворе. В цикле 8, опыт 96 при избытке в 0,40 мг-ат $S_{\text{общ.}}$ над $S_{\text{сульф.}}$ аналитически определено 0,18 миллимолей серы (0,36 мг-ат), отвечающей дитионату ($H_2S_2O_6$).

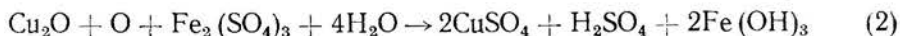
Полученные данные хорошо согласуются с природными наблюдениями, показывающими, что при окислении халькозина выделяется куприт и самородная медь. В природе в присутствии значительного количества $Fe_2(SO_4)_3$ происходит полное окисление всего халькозина и переход всей меди в раствор. Наши опыты показывают, что в присутствии пирита усиливается окисление халькозина, но реакция типа:



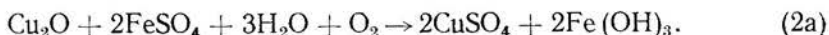
или



(Смирнов, 1955, стр. 114) даже в присутствии большого избытка кислорода не имеет места. Микроскопическое изучение наших осадков показывает образование ковеллина в осадке халькозина, иначе говоря, при полном исчезновении халькозина и замещении его гётитом реакция идет в два этапа: первый этап — образование ковеллина и куприта и второй — переход куприта в раствор



или



Этот второй этап может не иметь места. Он происходит не тогда, когда имеется большой избыток кислорода, а когда содержание пирита очень высоко и только после перехода халькозина в ковеллин. До тех пор, пока имеется халькозин в контакте с пиритом, присутствие первого будет тормозить реакцию окисления пирита. Даже в случае ковеллина раньше медь ковеллина должна перейти в раствор перед тем, как начнет выпадать железо пирита.

ОКИСЛЕНИЕ СМЕСИ ХАЛЬКОЗИН + ПИРРОТИН

Опыты были поставлены в тех же условиях, как и предыдущие. Окисление пирротина и халькозина в дистиллированной воде проводилось в двух опытах (110 и 118); в 0,001 н. HCl в одном опыте (111) и в 0,001 н. NaOH также в одном опыте (108) (фиг. 15).

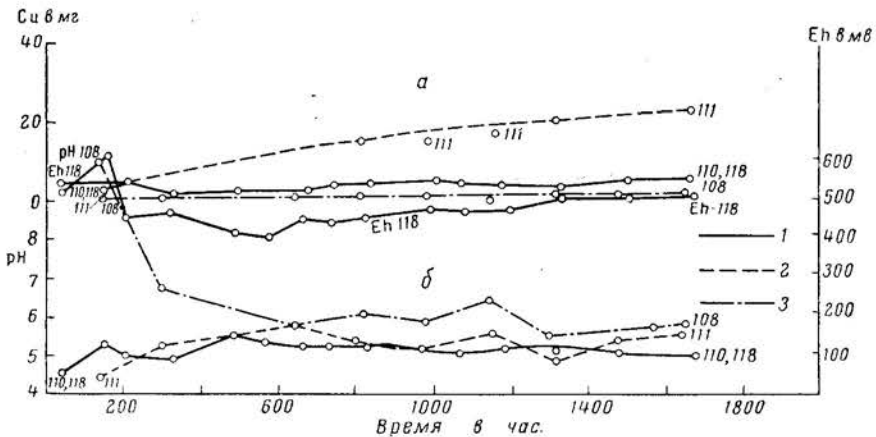
В отличие от смеси халькозина с пиритом кривые перехода в раствор меди носят весьма плавный характер, вероятно, оттого, что количество растворенной меди очень мало. Больше всего ее переходит в солянокислом растворе, а в водном и щелочном растворах величины растворения меди близки друг другу и выражаются в весьма малых количествах. Ен раствора с 700 час. постепенно поднимается. Железо в водном и в слабокислом растворах вовсе не переходит в раствор или весьма мало и только в первых циклах. Отметим также, что рН водного раствора в смеси халькозина с пирротином колеблется от 5,15 до 5,30 вместо 6,86 — 6,50 в растворе с одним халькозином. В большинстве случаев он находится на грани рН

Кинетика выщелачивания меди и железа из продуктов окисления кислородом смеси халькозин + пирротин

Продолжительность опыта, час	Халькозин + пирротин									Пирротин		
	в воде			в HCl			в NaOH			H ₂ O	HCl	NaOH
	pH	Fe, мг	Cu, мг	pH	Fe, мг	Cu, мг	pH	Fe, мг	Cu, мг	железо, мг		
0	5,70	0,0	0,0	3,05	0,0	0,0	11,0	0,0	0,0	5,70	3,00	11,0
125	5,15	»	2,0	4,48	0,7	2,3	10,00	0,4	0,1	13,6	48,6	0,0
250	5,20	»	3,8	5,28	Нет	4,6	6,72	Нет	0,2	25,1	77,2	0,0
500	5,77	»	1,9	5,70	»	15,3	5,08	»	0,7	47,1	114,9	15,0
750	5,38	»	2,5	5,30	»	14,8	6,02	»	0,7	64,6	138,0	42,3
1000	5,18	»	3,7	5,12	»	16,1	5,82	»	1,0	93,0	179,3	104,7
1250	5,10	»	4,6	4,88	»	20,0	5,49	»	1,5	112,6	207,6	139,4
1500	5,35	»	5,3	5,43	»	21,7	5,75	»	1,6	133,4	228,6	172,6
1750	5,29	»	5,9	5,50	»	24,9	5,78	»	1,8	151,3	236,0	192,2

выпадения меди. Кинетика окисления представлена следующими данными (табл. 54).

Растворение меди весьма слабое, особенно в щелочном растворе, незначительно оно и в водном растворе, несколько больше в слабокислом растворе, но тоже невелико. По-видимому, во всех случаях образуется защитная



Фиг. 15. Кинетика выщелачивания меди из продуктов окисления смеси синтетических халькозина и пирротина.

а — содержание меди; б — pH. 1 — в воде (опыты 110, 118); 2 — в 0,001 н. HCl (опыт 111); 3 — в 0,001 н. NaOH (опыт 108)

пленка. Быстрее всего она образуется в слабощелочном растворе. Замедляется переход в раствор меди и в водном растворе, как и в опытах с одним халькозином или ковеллином. Железо при этом почти не переходит в раствор, что связано с высоким pH и Eh раствора пирротина и халькозина. Присутствие халькозина тормозит переход в раствор железа пирротина, сводя его почти к нулю. Точно так же, сравнивая окисление халькозина в присутствии пирротина и в присутствии пирита, отмечаем различие. В присутствии пирротина халькозин в водном растворе окисляется в 25—

26 раз слабее, в растворе NaOH в 67 раз и даже в растворе HCl окисление происходит в 25 раз слабее (применительно к 1750 час.).

Достаточно в этом отношении привести следующие данные:

В раствор перешло меди, % от навески

	вода	HCl	NaOH
В смеси пирротин + халькозин за 1654 час.	0,38	1,55	0,11
В смеси пирит + халькозин за 1657—1680 час.	5,9—11,0	29,6—29,8	23,6

Характерно, что переход меди в раствор в водном и в слабокислом растворах в смеси с пирротином происходит в основном в течение первых 44—310 час., в дальнейшем содержание меди в этих растворах увеличивается весьма незначительно, а в отдельных опытах не только не увеличивается, но даже падает. Медь выпадает из раствора.

Следует отметить, что pH растворов в системе пирротин + халькозин в ряде опытов выше, чем в системе пирит + халькозин. Так, в первой оно колеблется для водного раствора от 4 до 6 с преобладанием выше 5, во второй преобладает pH 4,5—4,8 и редко 5—5,1. Однако, средние значения pH резко не отличаются друг от друга. Необходимо также указать, что pH выпадения меди колеблется от 5,3 до 5,7 в зависимости от концентрации NaOH. В 0,1 н. NaOH pH выпадения меди — 5,3; в 0,001 н. NaOH выпадение меди должно происходить при более высоком pH, равно как pH выпадения Fe²⁺ с 5,93 (при 1,5 н. NaOH) поднимается до 7,95 (при 0,1 н. NaOH). Железо выпадает в небольших количествах (доли мг) только за первые 125—250 час., в дальнейшем оно не обнаруживается в растворе (исключение опыт 110, давший 13,3 мг железа).

В наших опытах с халькозином в смеси с пиритом или пирротином концентрация катионов (металлов, H⁺) и анионов (SO₄²⁻, SO₃²⁻) все время меняется и зависит от ряда причин, не всегда связанных с pH раствора. Поэтому наблюдаемые колебания pH и отсутствие полного соответствия в опытах между pH и содержанием отдельных катионов вполне объяснимо. При одном и том же pH содержание меди в разных растворах может быть неодинаковым. Так, например, в случае халькозин + пирит (опыт 114) при pH 4,8 в растворе обнаружено 167,2 мг меди и 1,16 мг железа, а в опыте 110 в системе халькозин — пирротин при pH 4,8 только 4,8 мг меди и 0,07 мг железа. Кроме концентрации водородных ионов (pH), следует также обратить внимание на Eh, влияющий на переход тех или иных ионов в раствор (табл. 55).

Таблица 55

Eh растворов опытов с пирротином и пирротином в смеси с халькозином

Номер опыта	Система	Продолжительность опыта, час.		Eh, мв	Номер опыта	Система	Продолжительность опыта, час.		Eh, мв	Разница
		опыт	стояние				опыт	стояние		
81	Пирротин + + вода	1848	4320	627	110	Пирротин + + халькозин + + H ₂ O	1654	2306	619	8
82	Пирротин + + 0,001 н. HCl	1848	4320	628	111	Пирротин + + халькозин + + HCl	1654	2306	514	
106	Пирротин + + 0,001 н. NaOH	1654	2306	482	108	Пирротин + + халькозин + + NaOH	1654	2306	465	17

Значительная разница в Eh между пирротином и халькозином \pm халькозин в 0,001 н. HCl объясняет переход меди в раствор и слабый переход в случае водного и слабощелочного раствора, а также то, отчего железо пирротина в смеси с халькозином почти не окисляется, в то время как в случае одного пирротина переход железа в раствор весьма значителен. рН растворов в силу отсутствия подкисления находится на грани, когда медь не остается в растворе, а начинает выпадать. Cu_2S при окислении образует $CuSO_4$ и CuO (в виде пленки). При последнем процессе не происходит образования серной кислоты, которая могла бы растворить защитную пленку, образовавшуюся на зернах халькозина, и диффузия кислорода сквозь образовавшуюся пленку все более и более затрудняется, окисление халькозина приостанавливается. Несмотря на присутствие кислорода халькозин не окисляется. В действительности процесс окисления еще сложнее, так как образуется ряд промежуточных соединений как железа, так и меди.

Фазовый анализ для изучения этих промежуточных степеней крайне затруднен из-за сложности определения малых количеств веществ, переходящих в раствор. Приводим немногочисленные полученные данные (табл. 56).

Таблица 56

Фазовый анализ растворов опытов смеси пирротин \pm халькозин

Номер опыта	Цикл	Продолжительность опыта, час	рН	Содержание									$S_{\text{сульф. Me}}$	$S_{\text{общ. Me}}$
				мг/л				мг-ат						
				Fe	Cu	$S_{\text{сульф.}}$	$S_{\text{общ.}}$	Cu	$S_{\text{сульф.}}$	$S_{\text{общ.}}$				
Дистиллированная вода														
110	7	1150	5,41	0	1,1	0,3	0,3	0,02	0,01	0,01	0,50	0,50		
	10	1654	5,48	0	3,8	2,1	2,1	0,06	0,07	0,07	1,16	1,16		
118	11	2640	5,32	0	17,0	4,4	14,4	0,27	0,14	0,45	0,52	1,67		
0,001 н. HCl														
111	8	1318	4,88	0	11,7	0,0	0,0	0,18	0,00	0,00	—	—		
	10	1654	5,50	0	13,6	1,7	1,7	0,21	0,05	0,05	0,24	0,24		
0,001 н. NaOH														
108	5	814	6,02	0	0,47	15,0	15,7	0,07	0,47	0,49	6,85	7,00		
	10	1654	5,78	0	1,1	15,4	15,4	0,17	0,48	0,48	2,82	2,82		
				0										

Из результатов анализов видно, что в цикле 7, опыт 110 на 2 атома меди приходится 1 атом серы, в цикле 10 того же опыта на 1 атом меди — 1 атом серы, в опыте 118 на 2 атома меди — 1 атом $S_{\text{сульф.}}$ и 2 атома $S_{\text{общ.}}$. В солянокислом растворе обнаружена медь без серы или 1/4 атома серы, в щелочном растворе серы в 3—6 раз больше, чем меди. В последних случаях мы имеем несомненное выпадение в осадок части меди из раствора. Отдельные резкие колебания объясняются малым содержанием меди и серы. Окисление халькозина не ограничивается только временем пропускания тока кислорода. Оно продолжается еще и дальше в воде, насыщенной кислородом, в закрытой бутылки. Приводим результаты соответствующих опытов, дополняющих приведенные выше данные по окислению халькозина (табл. 57).

Приведенные в таблице данные ярко иллюстрируют разницу в окислении одного пирита или пирротина или смеси их с халькозином. Железа в растворе много в чистых минералах и нет совсем в смесях; меди в смеси с пирротином мало и много в смеси с пиритом. Как в чистом пирротине, так и в его смеси с халькозином $S_{\text{общ.}}$ больше $S_{\text{сульф.}}$, то же в меньшей степени отмечается и для пирита, но в смеси его с халькозином разница достигает величины аналитической погрешности.

Фазовый анализ растворов опытов смесей халькозин + пирит

Номер опыта	Опыт	Продолжительность опыта, час.			pH	Eh, мв	Содеp	
		в токе кисло-рода	стояния	всего			мг/л	
							Fe	Cu
116	Пирротин + вода	1675	869	2544	3,11	568	200,0	—
118	Пирротин + халькозин + вода	1675	965	2640	5,32	489	—	17,0
112	Пирит + вода	1675	797	2472	2,40	640	238,0	—
114	Пирит + халькозин + вода	1675	965	2640	4,32	591	—	660,0

В растворе отмечается для пирротина превышение отношения $S_{\text{общ.}} : \text{Fe}$ против его содержания в исходном веществе (1,26 против 1,11), что свидетельствует о выпадении из раствора железа. В смеси с халькозином это превышение достигает больших размеров (1,67 против 0,78), что указывает на значительное выпадение как железа, так и меди из раствора. В пирите и в смеси пирита с халькозином наблюдается уменьшение отношения $S : \text{Me}$ против теоретического. Разница эта небольшая для чистого пирита и значительная для его смеси с халькозином. Здесь наблюдается обратное явление — недостаток серы против ее теоретического содержания в растворе. В смеси с халькозином меди в растворе больше серы (1,34 мг-ат Cu), следовательно, сера выпала из раствора или в растворе образуется, кроме сульфата меди, основная медная соль.

Несмотря на продолжительность окисления и образования небольшого количества не полностью окисленных соединений, в растворе имеется еще достаточное количество кислорода. Так, анализ растворов, произведенный спустя долгое время после приведенных выше анализов, обнаружил следующее содержание кислорода в растворах (табл. 58).

Мы уже отмечали, что в дистиллированной воде содержится 8,84 мг/л кислорода, а в воде, насыщенной кислородом, до 40 мг/л. Эти данные показывают, что не только наличие кислорода в водном растворе обуславливает величину и степень окисления сульфидов. Так, в нашем случае в опытах системы пирит + халькозин кислород расходовался преимущественно, если не целиком, на окисление халькозина, а в опытах системы пирротин + халькозин — на весьма слабое окисление халькозина и большее пирротина.

Как вывод можно сказать, что сам по себе слабо окисляющийся халькозин в присутствии пирротина отдает в раствор весьма мало меди, поэтому в отличие от смеси халькозина с пиритом является в этих условиях относительно устойчивым. Сказанное расходится с общепринятым мнением о том, что пирротин + халькозин являются наиболее легко окисляющимися сульфидами, отдающими в раствор медь и железо. В нашем случае халькозин слабо переходит в раствор. В природе в присутствии пирита халькозин действительно не устойчив и легко отдает в раствор медь, но когда халькозин находится вне пирита, как в некоторых месторождениях меднопорфировых руд, он все же образует довольно мощные горизонты. Понятие о степени стойкости минерала довольно относительное, и два неустойчивых и наиболее легко окисляющихся минерала, будучи вместе, могут изменить свою природу и покрываться защищающими их от растворения пленками и, наоборот, устойчивый минерал в присутствии другого может легко раствориться.

Устойчивость сульфида против окисления определяется его окислительно-восстановительным потенциалом по отношению к другому сульфиду или

и халькозин + пирротин после длительного стояния

жание						$\frac{s}{Me}$	S Fe теоретич. исход
мг/л		мг-ат					
S _{сульф.}	S _{общ.}	Fe	Cu	S _{сульф.}	S _{общ.}		
135,8	144,4	3,58	—	4,24	4,50	1,26	1,11
4,4	14,4	—	0,27	0,14	0,45	1,67	0,78
233,0	242,6	4,26	—	7,27	7,57	1,78	1,87
290,7	293,0	—	10,39	9,07	9,15	0,88	1,03

к другой среде. Для окисления сульфида совсем не необходим непосредственный контакт двух минералов друг с другом, достаточно существования между ними жидкой среды, раствора, содержащего растворенные продукты их окисления. В этом случае мы говорим о возможности гальванического растворения. Наличие кислорода необходимо для окисления, но необходимая концентрация кислорода зависит от состава минерала и его Eh.

Таблица 58

Содержание кислорода в растворах

Номер опыта	Система	Продолжительность опыта, час.	Кислород, мг/л
114	Пирит + халькозин . .	7152	27,52
88	То же	13704	9,85
118	Пирротин + халькозин .	7152	8,93
110	То же	11496	8,94
112	Пирит	7152	9,39
106	Пирротин	11496	0,79

Кроме этих факторов, необходимо учитывать строение решетки минерала, его энергетический коэффициент. Для разрушения нерастворимых продуктов окисления, обволакивающих сульфид, важно количество серы, освобождающейся при окислении сульфида, поэтому дисульфиды способны более легкому переходу в раствор металла, чем моносульфиды.

СОСТАВ ОСАДКОВ И БАЛАНС ОКИСЛЕНИЯ ХАЛЬКОЗИНА

Из 100 мг халькозина в 2%-ной HCl при кипячении в течение 5 мин. растворяется от 7,2 до 7,4 мг, в среднем 7,3 мг меди или 9,17% от содержания меди в навеске.

Выщелачивание металлов из исходных смесей халькозина с пиритом и пирротинном соляной кислотой приведено в табл. 59.

Из смеси с пиритом выщелачивается меди меньше, чем из одного халькозина. Из смеси с пирротинном медь совсем не выщелачивается, зато усиленно растворяется железо пирротина.

Из осадков выщелачивание металлов иное, чем из исходных смесей сульфидов. Это связано с увеличением растворимых соединений железа и меди в осадке пирита и халькозина и уменьшением растворимых соединений железа в опытах с пирротинном и халькозином (табл. 60).

Выщелачивание металлов из исходных смесей халькозина с пиритом и пирротинном 2%-ной HCl (мг на 100 мг смеси)

Система	Fe ²⁺ , мг	Cu, мг	Fe, %	Cu, %
Халькозин + пирит . .	0,97	5,60	4,4	14
Халькозин + пирротин .	29,6	0,0	100	0

Таблица 60

Выщелачивание металлов из осадков смесей халькозина с пиритом и пирротинном (мг на 100 мг осадка)

Номер опыта	Система	Fe ²⁺	Cu	Fe ²⁺	Cu
		Спустя 2640 час. после начала опыта		За вычетом выщелачивания из исходных смесей	
114	Халькозин + пирит . .	7,25	12,6	6,28	7,00
118	Халькозин + пирротин .	4,12	2,5	25,48	2,5

Результаты исследования осадков смесей халькозина приведены в табл. 61.

Из растворов смеси пирит + халькозин характерен, как и для смеси пирит + ковеллин, ничтожный переход железа в раствор и интенсивное растворение меди особенно сильное в 0,001 н. HCl.

Медь находится в растворе в виде CuSO₄. Наблюдается небольшой избыток S_{общ.}, который трудно приписать только погрешности анализа, очевидно, он связан с FeSO₄, кроме того, возможно наличие полиитионатов. Количество перешедших в раствор меди и серы почти точно соответствует окислению CuS, следовательно, половина меди из халькозина (Cu₂S) выпала из раствора.

БАЛАНС ОКИСЛЕНИЯ СМЕСИ ХАЛЬКОЗИН + ПИРИТ (ОПЫТ 102)

Для опыта 102 халькозин + пирит в воде через 12816 час. после начала опыта было проведено исследование раствора и солянокислой вытяжки из осадка. В табл. 62 приведен баланс этого опыта.

Fe²⁺ образовалось от растворения самого пирита. Выщелачивание меди складывается: 1) из окисления халькозина + влияние пирита и 2) из растворения продуктов окисления. Fe³⁺ в солянокислой вытяжке не было обнаружено. Это свидетельствует о том, что в осадке не было Fe(OH)₃.

В исходном халькозине было 0,38% серы элементарной, т. е. 7,2 мг; следовательно, всего выделилось серы элементарной 38,7 — 7,2 = 31,5 мг. При этом не учитывается сера элементарная пирита (95 мг), которой не оказалось: может быть, она соединилась с частью меди в какой-то новый продукт с показателем преломления 1,908.

В этом опыте в раствор перешло 8,13 мг-ат железа и меди и 8,34 мг-ат серы, т. е. в растворе образовался почти исключительно сульфат меди CuSO₄. Следовательно, из раствора выпала половина меди (около 510 мг). В солянокислой вытяжке растворилась половина этого количества.

Результаты исследования осадков смесей халькозин + пирротин даны в табл. 63.

Несмотря на значительную продолжительность опытов, процесс окисления пирротина и халькозина протекает очень слабо.

Таблица 61

Расчетное содержание Me и S в растворах и осадках опытов со смесью халькозин + пирит

Номер опыта	Среда	Раствор						Осадок						избыток Me, в мг-ат				
		мг			вынос Fe, Cu и S, %			мг			мг-ат					расчетное содержание S общ., мг-ат	недост. (-) S к расчетн., мг-ат	
		Fe	Cu	Собщ.	Fe	Cu	Sобщ.	Fe	Cu	Sобщ.	Fe	Cu	S					Me
		мг			мг-ат			мг			мг-ат							
102	Вода	6,6	658,5	344,9	26,9	857,9	855,6	1032,4	15,36	13,47	32,20	1,12	55,66	-23,46	+6,68	+5,48		
86	HCl	14,7	926,4	468,0	37,6	849,8	587,7	909,3	15,22	9,25	28,36	1,15	46,96	-18,60	+6,19	+3,52		
103	NaOH	3,8	532,3	288,0	21,9	860,7	981,8	1089,3	15,41	15,45	33,97	1,10	59,72	-25,75	+6,87	+6,45		

Таблица 62

Баланс окисления смеси халькозин + пирит (опыт 102)

Вынос в раствор						Осадок									
мг			вынос Fe, Cu и S, %			солянокислая вытяжка			нерастворимый остаток			весь осадок			
Fe	Cu	Sобщ.	Fe ²⁺	Cu	Sсульф.	Fe ²⁺	Cu	Sсульф.	Fe	Cu	S элем.	Fe	Cu	S элем.	
мг			%			мг			мг			мг			
6,6	658,5	344,9	1,03	26,9	266,4	8,2	588,8	589,2	985,5	38,7	857,9	855,6	993,7	38,7	1,15

Расчетное содержание Me и S в растворах и в осадках опытов со смесью халькозин + пирротин

Номер опыта	Среда	Раствор						Осадок										избыток Me, мг-ат	
		мг		вынос Me и S, %		мг		мг-ат		расчетн. содерж. Собщ., мг-ат	недост. (-) S к расчетн. мг-ат	Fe		Cu		Fe	Cu		
		Fe	Cu	Sобщ.	Me и S, %	Fe	Cu	Sобщ.	Fe			Cu	Sобщ.	Fe	Cu				
110	Вода	Нет	8,8	5,5	0,28	1143,2	1505,3	1115,3	20,47	23,69	30,92	0,70	70,10	-39,18	+16,36	+10,51			
111	HCl	»	27,7	4,6	0,76	1143,2	1486,4	1116,2	20,47	23,39	31,69	0,72	69,50	-37,81	+15,88	+10,09			
108	NaOH	»	20,9	29,6	1,36	1143,2	1493,2	1091,2	20,47	23,50	34,03	0,77	69,72	-35,69	+14,97	+9,54			

Баланс окисления смеси халькозин + пирротин (опыт 110)

Fe	Cu	Вынос в раствор						Осадок										Sобщ./Me
		мг		S/Me		вынос Me и S, %		солянокислая вытяжка, мг		нерастворимый остаток, мг						весь осадок, мг		
		Fe	Cu	Sобщ.	S/Me	Fe	Cu	вынос Me и S, %	Fe	Cu	Sсульф.	Fe	Cu	Sввяз.	Sзаяем.	Sсвяз.	Sзаяем.	
Нет	8,8	5,5	1,21	0,28	43,7	997,4	37,6	1099,5	507,9	1034,4	43,3	1143,2	1505,3	1072,0	43,3	0,79		

Как в опытах в токе кислорода, так и после длительного стояния железо в растворе не обнаружено. Содержание меди в опыте 110 по сравнению с опытами в токе кислорода, возрастает с 5,29 до 7 мг; в опыте 111 снижается с 24,9 до 18,0, а в опыте 108 возрастает с 1,8 до 17,5 мг. Общий характер слабого растворения меди все же остается.

Если в водном растворе можно констатировать наличие CuSO_4 то в солянокислом и щелочном растворах отношения S : Cu другие. Так, в опыте 111, по-видимому, имеем в растворе смесь CuCl_2 и CuSO_4 , а в опыте 108 преобладание сульфата (2,5 атома серы на 1 атом меди).

2%-ные солянокислые вытяжки в условиях опыта совсем не переводят или переводят в раствор мало железа, медь растворяется совсем или почти без соответствующего количества серы. Следовательно, эквивалентное меди количество серы переходит в осадок, вероятно, в виде нерастворимой элементарной серы.

Для опыта 110 халькозин + пирротин в воде было проведено исследование раствора и солянокислой вытяжки из осадка. В табл. 64 приводим баланс этого опыта.

Как показал анализ, здесь, как и в смеси с пиритом, почти вся медь находится в форме CuSO_4 . В солянокислой вытяжке обнаружено закисное железо, Fe^{3+} — следы.

Исходная смесь халькозин + пирротин в солянокислой вытяжке не дала меди; следовательно, вся медь образовалась в результате окисления сульфида. Для всего осадка это составит 960 мг. Около 8 мг выпало в осадок при переходе меди в раствор при окислении смеси, а 952 мг перешли в растворимую форму в самом осадке. Из 1,15% серы элементарной следует вычесть 0,38% серы, которая находилась в исходном халькозине. Остается 0,77% серы, образовавшейся в осадке, для всего осадка это составит 29 мг. Сера эта освободилась при разложении 115 мг Cu_2S [(29 : 32) · 2 · 63,5]; 19 мг серы находилось в исходном пирротине. Остальные 818 мг [952 — (115 + 19)] растворившейся в HCl меди не дали серы.]

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходная смесь пирротина и халькозина показывает наличие обоих минералов. Анализ осадка из водных растворов показывает, кроме пирротина и халькозина, присутствие ковеллина с редкими сероватыми тонкими прожилками в последнем и каких-то хлопьев (куприт). Ковеллин сохранил форму зерен халькозина, образуя как бы псевдоморфозу по нему. В осадке из 0,001 н. HCl наблюдаются аналогичные образования ковеллина, но без тонких прожилок (опыт 111), в осадке из 0,001 н. NaOH раствора наблюдаются пирротин, ковеллин и немного халькозина. В проходящем свете в осадке из 0,001 н. HCl раствора отмечается синий, лучистый или веерообразной формы ярко окрашенный минерал, с прямым погасанием, с $N_g = 1,756$ и $N_p = 1,742$ (опыт 111) из группы гетероброшантита [$\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$] и сероватый пластинчатый минерал также с прямым погасанием $N_g = 1,785$, $N_p = 1,755$ (опыты 110, 111) из группы антлерита ($3\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Он обнаружен во всех осадках из всех трех типов растворов (опыты 108, 110, 111). Кроме того, встречаются единичные изотропные буроватые зерна обломочной формы с показателем преломления 2,042 (гидрогётит, опыт 108).

Смесь пирита и халькозина в осадке из водного раствора в отраженном свете обнаруживает ковеллин, иногда халькозин внутри зерна, а по периферии ковеллин. Кроме пирита и ковеллина, встречаются единичные зерна пирротина. Строение зерен таково, что создается впечатление о замещении зерен пирротина пирритом. В осадке из раствора 0,001 н. HCl халькозин не

**РЕНТГЕНОГРАММЫ ХАЛЬКОЗИНА, СМЕСИ ХАЛЬКОЗИН + ПИРИТ
И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ**

№ п/л	Халькозин синте- тический исходный		Халькозин, эталон		Пирит + халькозин в воде (опыт 88) 7248 час.		Пирит+халькозин в воде. (опыт-114)14664 час.	
	d	l	d	l	d	l	d	l
1	—	—	3,74	2	—	—	—	—
2	—	—	2,58	2	—	—	—	—
3	—	—	3,29	4	—	—	—	—
4	—	—	3,17	4	3,14	2	—	—
5	—	—	3,07	4	—	—	3,08	8
6	—	—	2,95	4	2,98	3	—	—
7	—	—	2,84	4	—	—	2,81	8
8	2,72	3	2,73	5	2,70	7	2,71	8
9	—	—	2,64	2	—	—	—	—
10	—	—	2,55	4	—	—	—	—
11	—	—	2,48	4	—	—	—	—
12	2,42	9	2,40	7	2,42	7	2,43	8
13	—	—	2,33	4	—	—	—	—
14	2,23	3	2,23	4	2,20	7	—	—
15	—	—	2,11	2ш	2,06	4	2,09	2
16	1,969	10	1,99	10	—	—	—	—
17	1,881	10	1,89	10	1,908	6	—	—
18	—	—	1,85	2	1,856	3	—	—
19	—	—	1,81	2	1,797	4	—	—
20	—	—	1,76	2	—	—	—	—
21	1,707	6	1,72	5	1,716	2	1,731	5
22	—	—	1,593	2	1,629	10	1,631	9
23	—	—	1,545	2	1,560	5	1,567	6
24	—	—	1,484	2	1,500	7	1,504	3
25	—	—	1,414	2	1,447	7	1,447	4
26	—	—	1,371	2	—	—	—	—
27	—	—	1,338	2	1,251	3	—	—
28	—	—	1,293	4	1,227	3	1,213	5
29	—	—	1,184	2	1,196	5	1,185	5
30	—	—	1,133	2	1,168	3	—	—
31	—	—	1,091	4	1,107	6	1,108	6
32	—	—	—	—	1,043	10	1,043	10
33	—	—	—	—	1,006	7	1,006	9
34	—	—	—	—	0,987	7	—	—

виден, пирит окружен хлопьевидными продуктами, все зерна мельче, чем в осадке из водного раствора. Осадок из раствора 0,001 н. NaOH дает аналогичные продукты: пирит, пирротин и ковеллин. В проходящем свете осадки из водного, солянокислого и щелочного растворов показывают ярко-желтый минерал обломочной формы с сильно изрезанными краями и точечными включениями, с показателем преломления — 1,908 (опыты 86, 102, 103), т. е. с тем же показателем преломления, который дал один пирит (опыт 70). В осадке раствора из смеси пирит + халькозин в 0,001 н. HCl присутствие продуктов окисления халькозина не нашло своего отражения, в отличие от смеси пирротин + халькозин (см. выше).

**РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАЛЬКОЗИНА,
СМЕСИ ХАЛЬКОЗИН + ПИРИТ И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ**

Рентгенограмма синтетического халькозина хотя дает мало линий, но все же все основные линии совпадают с эталонным халькозином (табл. 65). Продукты окисления смеси халькозина с пиритом представлены двумя опытами 88 и 114. Первый образец окислялся 7248 час., второй — в два раза

дольше. В первом опыте линии синтетического халькозина сохранились за исключением линии 16 (1,969 — 10), в рентгенограммах появились линии, не отмеченные в исходном образце, частично связанные с эталонным образцом халькозина (4, 5, 6, 7, 18, 19), но больше с линиями синтетического пирита. Количество отсутствующих эталонных линий смеси халькозина и синтетического пирита в опыте 114 больше, чем в опыте 88 (в первом не хватает 9 линий, во втором 16), что связано с более длительным окислением опыта 114; интенсивность линий халькозина 12, 17 и 21 в смесях после окисления уменьшилась, а линий 8, 14 вследствие наложения более сильных линий пирита увеличилась. Из линий пирита в опыте 114 исчезли 9 линий, из них две, возможно, относятся к пирротину. Новых линий, которых не было у халькозина (исходного синтетического) или у пирита не появилось. Исчезновение значительного количества линий пирита тем более странно, что согласно анализу железопирита в раствор переходит в ничтожных количествах (6,6 мг), но зато растворяется почти половина меди халькозина (из 1514 мг — 658,5 мг), а из осадка в 2%-ной HCl растворилось 266,4 мг. Серы элементарной оказалось всего 1,41%, что, понятно, не могло отразиться на рентгенограмме, как и отсутствие в них гидрогёита. Присутствие в осадке меди не в виде халькозина не нашло отражения на рентгенограммах. Между тем, микроскопические исследования показывают, как и в смеси с пирротинном, появление в осадке ковеллина, образующегося по халькозину.

Возможно, что отсутствие линий ковеллина, продуктов окисления смесей халькозина с пиритом и пирротинном объясняется общностью многих линий ковеллина и халькозина и их наложением друг на друга, но, возможно, и тем, что ковеллин образует на халькозине только пленки, или корочки, не замещающие его целиком. Количество образовавшегося ковеллина недостаточно для проявления дифракционных отражений, все же в продуктах окисления смеси халькозина и пирита имеется несколько линий (7, 15, 19, 1), в которых можно с некоторой натяжкой усмотреть влияние образовавшегося ковеллина.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СМЕСИ ХАЛЬКОЗИН + ПИРРОТИН И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ

На рентгенограмме сильно отражается присутствие пирротина в смеси с халькозином (табл. 66). Они частично накладываются на линии халькозина, частично проявляются в смеси особенно при ее окислении. При окислении халькозина из шести его линий полностью исчезают две. Линии продуктов окисления отличаются несколько по величине и интенсивности от линий исходного халькозина. Линии пирротина, в отличие от опытов окисления одного пирротина или в смеси с ковеллином, остаются. Кроме линий пирротина, имеются такие, которые можно отнести также к эталонному халькозину, но имеются некоторые линии больших углов, которых нет в эталонном образце халькозина и пирротина. К этим линиям относятся также линии 1, 2, 3. Линию 2 можно было бы параллелизовать с линией серы, но у нас не было ни одного случая, чтобы она выражалась линиями 3,90—3,94. Линия 1 — 5,46 близка к продукту окисления пирротина 116 (5,68 — 2). Остальные линии серы по величине хотя и близки к некоторым линиям продуктов окисления, но их интенсивность значительно ниже. Как вывод можно сказать, что наличие линий серы — сомнительно; появляется несколько новых линий, которые мы не расшифровали. Данные анализа указывают на то, что железо пирротина в раствор не переходит, меди и серы в растворе мало; осадок содержит элементарной серы 43,7 мг.

Таблица 66

Рентгенограммы продуктов окисления смесей пирротин + халькозин

№ п/п	Опыт 108 и 111, пирротин + халькозин + HCl и NaOH, 13128 час.		Опыт 110, пирротин + халькозин + вода, 11496 час.		Опыт 118, пирротин + халькозин + вода 8976 час.	
	d	l	d	l	d	l
1	5,46	2	—	—	—	—
2	3,90	5	—	—	3,94	6
3	2,98	7	3,00	4	2,99	7
5	2,64	9	2,66	5	2,64	8
5	2,52	5	—	—	2,52	6
6	2,28	5	2,29	7	(2,28)	7
7	2,06	10	2,08	10	2,06	10
8	1,894	6	1,916	3	(1,900)	7
9	1,718	9	1,720	8	1,723	8
10	1,609	4	1,609	5	1,612	3
11	1,440	4	1,437	6	1,435	3
12	1,322	9	1,324	7	1,325	7
13	—	—	1,224	1	—	—
14	1,175	4	1,180	2	—	—
15	1,191	9	1,103	8	1,102	7
16	1,069	5	1,072	2	1,069	2
17	1,049	9	1,051	8	1,049	7
18	1,005	6	—	—	—	—
19	—	—	—	—	0,989	3

Микроскопические исследования подтверждают образование в осадке основных солей меди, отсутствие серы и появление ковеллина. Однако, на рентгенограммах продуктов окисления линии ковеллина не обнаруживаются. Очевидно, ковеллин образует лишь тонкие пленки на халькозине, а не превращается целиком в него.

12. ОКИСЛЕНИЕ СФАЛЕРИТА

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ ОПЫТЫ

Опыты со сфалеритом были первыми нашими работами по окислению сульфидов и во многом носили пробный характер. Поставлены они были иначе, чем все последующие опыты. Вначале для окисления брался естественный сфалерит (Акджал, Центральный Казахстан), который подвергался микроскопическому отбору, а затем выделению магнитом и в тяжелых жидкостях. Тем не менее отобрать чистый сфалерит не удалось. Отобранный сфалерит содержал 97,5% ZnS, остальное примеси соединений Pb, Cu, Cd и остатки породы. Химический состав сфалерита из Акджала (в вес. %) (аналитик Г. А. Арапова): Zn—65,07; Pb—0,58; Cd—0,70; Cu—0,04; S—32,43; SiO₂—0,52; Fe₂O₃—0,30; CO₂—0,50; H₂O⁺—0,29, H₂O⁻—0,04. Итого 100,47. Окисление проводилось в водно-кислородной и водноазотной среде, в аппарате, сконструированном В. Т. Пальвелевым («Кора выветривания» 1952, вып. 1, стр. 225—228). Опыты проводились с тремя одинаковыми образцами сфалерита в токе кислорода и с двумя в токе азота. В растворе определялись Zn, Cd, Pb. Для исследования порошки сфалерита (25 г минерала) помещались в гильзу из фильтровальной бумаги и подвергались выщелачиванию водой, насыщенной кислородом или азотом, при определенной температуре (25—50°). Кинетика окисления сфалерита представлена средними данными (табл. 67).

Таблица 67

Кинетика выщелачивания металлов из продуктов окисления кислородом природного сфалерита

Продолжительность опыта, час.	В токе кислорода, мг			В токе азота, мг		
	Zn	Pb	Cd	Zn	Pb	Cd
1000	0,92	0,68	1,44	0,45	0,28	0,20
1250	3,03	2,07	3,07	1,07	0,42	0,40
1500	6,89	4,18	5,57	2,37	0,48	1,45

В токе кислорода за 1500 час., несмотря на большую навеску и непрерывный ток свежей воды, цинка в раствор перешло чрезвычайно мало, около 0,04% его содержания в образце. Свинца перешло больше — 0,3% и еще больше кадмия — 0,32%, хотя содержание последних двух элементов в сфалерите весьма мало. Следовательно, в условиях опыта выщелачивание свинца и кадмия протекает сильнее, чем цинка.

При окислении кислородом за 1500 час. переходит в раствор в среднем 16,64 мг металлов. В токе азота также происходит выщелачивание металлов, причем и в этом случае кадмия переходит в раствор соответственно больше (азот пропускался непосредственно из баллона без очистки от возможной примеси кислорода).

Чтобы исключить влияние на окисление сфалерита примесей, мы синтезировали сфалерит. Небольшая скорость окисления сфалерита была подтверждена опытами над синтетическим минералом. Нами также было изучено влияние на процесс окисления сфалерита NaCl и HCl. Чтобы избежать влияния возможного подкисления раствора, мы провели несколько опытов в буферной ацетатной смеси. Средние данные полученных результатов приводятся в табл. 68.

Таблица 68

Выщелачивание сфалерита в разных средах

Среда	Время, недели	pH	Число образцов	Конечное среднее содержание цинка, мг
Вода	4	7,15	2	0,66
Разбавленный раствор NaCl . .	4	7,12	2	0,98
0,1 н. раствор NaCl	4	7,10	2	1,20
0,01 н. HCl	3	2,10	1	40,00
0,001 н. HCl	3	3,10	1	6,40
Буферный раствор	3	4,65	2	3,75
" "	4	4,68	1	1,60

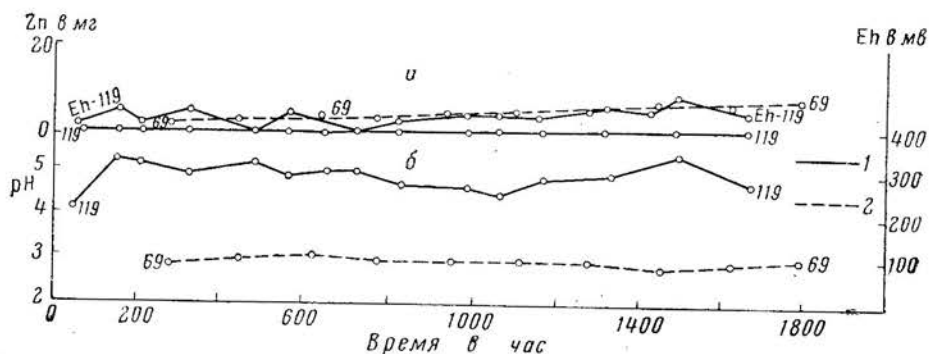
Наименьшее количество цинка перешло в дистиллированную воду и раствор NaCl, наибольшее в 0,01 н. HCl. В кислой среде сфалерит окисляется больше, чем в нейтральной. Наблюдаются колебания в результатах отдельных опытов, связанные в основном с невозможностью получить зерна минерала одинакового размера и достигнуть однородного перемешивания всех частиц порошка. При отстаивании раствора наблюдается рост содержания цинка с последующим уменьшением в следующем цикле. В буферной смеси (pH 4,65) окисление сфалерита идет более интенсивно, чем в водном растворе или растворе NaCl. В солянокислом растворе, растворяющем защитную пленку, переход цинка в раствор усиливается.

ОСНОВНЫЕ ОПЫТЫ

Для дальнейших опытов был взят специально приготовленный синтетический сфалерит состава Zn — 67,4%, S — 32,7%. Отношение S : Zn = 1,00. Как и во всех других опытах, навеска сфалерита составляла 1,9 г; в опытах со смесью пирит + сфалерит добавлялось 1,9 г пирита. Опыты проводились в воде; в 0,001 н. HCl и в 0,001 н. NaOH. Предварительные опыты показали слабое окисление сфалерита. Основные опыты с синтетическим сфалеритом подтвердили прежние выводы (фиг. 16).

К концу последнего цикла окисления pH раствора равнялся 4,80, точно также Eh колебался от 414 в начале до 448 мв в конце опыта. Окисление в слабокислой среде несколько повысило переход в раствор цинка. По сравнению с растворимостью ZnSO₄ в водном растворе (36,6% при 25°) полученные величины ничтожны и доказывают чрезвычайно медленное окисление сульфида цинка даже в условиях pH 2,90 (0,001 н. HCl) в начале окисления и 3,11 в конце. После 1720 час. в раствор перешло 0,6% цинка от общего содержания его в навеске. Мы объясняем столь слабое окисление

образованием защитной пленки. Пленка эта, вероятно, состоит из каких-то соединений, не растворимых в воде и в 0,001 н. HCl, тогда как 0,01 н. HCl (рН 2,1) энергично растворяет сфалерит. В пределах 1500—1700 час. в



Фиг. 16. Кинетика выщелачивания цинка из продуктов окисления синтетического сфалерита.

а — содержание цинка; б — рН растворов. 1 — в воде (опыт 119); 2 — в 0,001 н. HCl (опыт 69)

0,001 н. HCl растворе наблюдается замедление растворения цинка (см. табл. 69). Характер процесса окисления сфалерита представлен двумя анализами (табл. 70).

Таблица 69

Усредненная кинетика выщелачивания цинка из продуктов окисления кислородом сфалерита, мг

Продолжительность, опыта, час.	pH		HCl	
	Вода	pH	pH	HCl
	Опыт 119		Опыт 69	
0	5,70	0,0	2,90	0,0
125	5,46	0,2	2,99	1,1
250	5,36	0,4	2,99	2,1
500	5,38	0,6	3,00	4,2
750	5,80	0,7	3,05	3,7
1000	4,72	0,8	3,08	5,1
1250	4,95	1,2	3,08	6,4
1500	5,52	1,3	2,88	7,8
1750	4,80	1,6	3,11	7,4

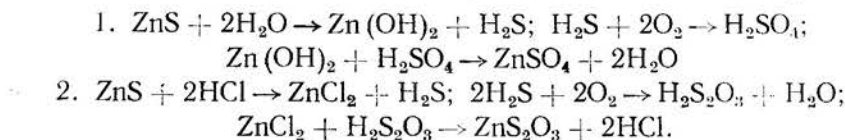
В 0,001 н. HCl цинка переходит в раствор в 2,5 раза больше чем в воде. Это объясняется тем, что рН водного раствора достаточно высок (хотя и не достигает рН выпадения цинка — 7,0) в то время как в растворе 0,001 н. HCl он не превышает 3,12 и даже опускается еще ниже. Кроме того, даже

Таблица 70

Характер процесса окисления сфалерита

Номер опыта	Цикл	Среда	pH	Zn, мг	Сульф., мг	Собщ., мг	Zn, мг-ат	Сульф., мг-ат	Собщ., мг-ат	S/Zn	Превышение, мг-ат	
											Zn над S	S над Zn
119	15	H ₂ O	4,8—5,52	1,53	2,03	2,03	0,023	0,021	0,021	1,1	0,002	—
69	8	HCl	2,88	4,4	0,0	3,2	0,07	0,0	0,10	1,43	—	0,03

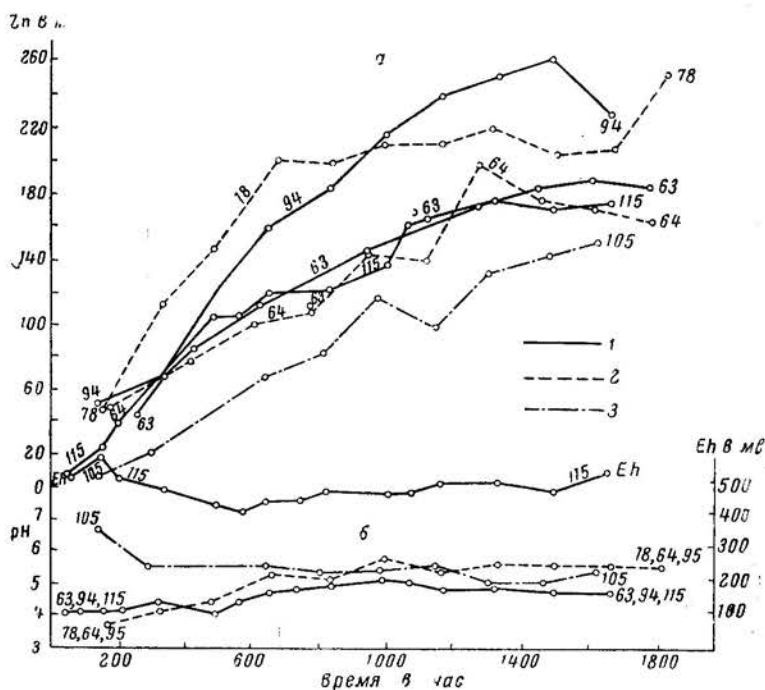
0,001 н. HCl разлагает сфалерит ($ZnS + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2S$) в особенности в начале окисления, когда защитная пленка не успевает еще сформироваться. Все же за восемь циклов (1461 час.) в растворе переходит, как и в предыдущих опытах, весьма мало цинка (опыт 69), всего 0,07 мг-ат. При этом сульфат-ион не был обнаружен. Так как при pH 3,12 цинк не выпадает в осадок, то, очевидно, в растворе образовались какие-то другие соли цинка. При отсутствии HCl вся сера (опыт 119) переходит в сульфатную форму. Происходящие здесь реакции окисления сфалерита в воде (опыт 119) и в 0,001 н. HCl (опыт 69), можно дать следующими схематическими реакциями:



В опыте 119 с водой ZnS_2O_3 не образуется, поэтому схема 2 в этом опыте не имела места, или была быстро переходящей. В опыте 69 с 0,001 н. HCl реакция может идти только по схеме 2.

ОКИСЛЕНИЕ СФАЛЕРИТА В ПРИСУТСТВИИ ПИРИТА

Опыты проводились в аналогичных условиях с предыдущими. Синтетического пирита было взято в опыте столько же, сколько и сфалерита (по 1,9 г). Результаты опытов в воде (опыты 63, 94 и 115), в 0,001 н. HCl (опыты 64, 78 и 95) и в 0,001 н. NaOH (опыт 105) приведены на фиг. 17. Присутствие пирита резко изменяет кинетику окисления сфалерита. Усредненные данные приведены в табл. 71.



Фиг. 17. Кинетика выщелачивания цинка из продуктов окисления смеси синтетических сфалерита и пирита.

а — содержание цинка; б — pH-растворов. 1 — в воде (опыты 63, 94, 115); 2 — в 0,001 н. HCl (опыты 64, 78); 3 — в 0,001 н. NaOH (опыт 105)

Кинетика выщелачивания цинка и железа из продуктов окисления кислородом смеси сфалерит + пирит, мг

Продолжи- тельность опыта, час.	Вода			HCl			NaOH		
	Опыты 63, 94, 115			Опыты 64, 78, 95			Опыт 105		
	pH	Fe	Zn	pH	Fe	Zn	pH	Fe	Zn
0	5,70	0,0	0,0	2,90	0,0	0,0	11,0	0,0	0,0
125	4,25	4,1	27,4	3,65	57,1	35,6	6,68	0,7	5,0
250	4,64	1,9	51,3	3,85	26,6	62,7	5,60	0,0	18,1
500	4,37	0,0	107,6	4,09	16,8	119,2	5,50	0,0	52,6
750	4,92	0,0	126,8	4,98	2,5	163,2	5,38	0,0	76,6
1000	4,97	0,0	167,3	5,25	0,6	180,3	5,38	0,0	120,1
1250	4,80	0,0	201,8	5,06	0,0	208,5	5,10	0,0	127,4
1500	4,92	0,0	207,3	5,26	0,0	230,0	5,00	0,0	145,0
1750	4,84	0,0	200,8	5,37	0,0	208,0	5,40	0,0	160,0

Железо быстро выпадает из раствора, как только достигается определенный pH. Оно очень быстро выпадает из щелочного раствора в течение одного цикла (pH 6,68), затем из водного в течение двух циклов (pH 4,64) и позднее из солянокислого в течение пяти циклов (pH 5,25). Окисное железо выпадает раньше, а закисное позже.

При добавлении к сфалериту пирита усиливается переход в раствор цинка. Так, за 1500 час. количество цинка в воде в 176 раз, а в слабокислом растворе в 27 раз больше, чем при окислении одного сфалерита. Это явление хорошо объясняется с точки зрения электрохимического растворения смеси сульфидов, о котором будет сказано ниже.

Сравнивая окисление одного пирита с окислением в смеси со сфалеритом, отмечаем следующие различия. При окислении пирита во всех трех средах отмечается: 1. Увеличивающееся по мере продолжения опыта подкисление раствора (pH в водном растворе падает с 5,7 до 2,72—2,40; в 0,001 н. HCl с 3,17 до 2,60 и в растворе NaOH с 10,19—11,22 до 2,60). В опытах со смесью пирит + сфалерит происходит подщелачивание раствора. 2. В связи с изложенным, при окислении одного пирита происходит накопление железа в растворе, в смеси пирит + сфалерит — выпадение железа из раствора. 3. Изменяется не только катионный состав раствора, но и анионный, что видно из следующих данных фазового анализа (табл. 72). В последних циклах железо в растворе не обнаруживается (см. табл. 71). Наиболее характерная черта окисления смеси сфалерит+пирит, наметившаяся еще в опытах с одним сфалеритом при окислении его в 0,001 н. HCl,—это преобладание общей серы над серой сульфатной. Оно исключительно велико во всех начальных циклах: в 0,001 н. NaOH ($S_{\text{общ.}} : S_{\text{сульф.}} = 2,56$), несколько меньше для водного раствора ($S_{\text{общ.}} : S_{\text{сульф.}} = 2$) и еще меньше в 0,001 н. HCl ($S_{\text{общ.}} : S_{\text{сульф.}} = 1,5$).

По мере увеличения времени окисления образуется больше сульфатов, и, наоборот, в начальных стадиях окисления и особенно в щелочной среде преобладают другие формы окисления серы. Растворы опытов 105, цикл 5 и 98, цикл 7 были проанализированы на содержание полиитионатов. В опыте 105, цикл 5 оказалось 0,74 миллимоля или в пересчете на $H_2S_3O_6$ — 2,22 мг-ат серы, в опыте 94, цикл 7 — 0,44 миллимоля полиитионата или 1,33 мг-ат серы. В первом случае расчет избыточной серы над сульфатной составляет 1,51 мг-ат, во втором — 1,27 мг-ат. В 0,001 н. NaOH растворе на одну часть сульфата приходится 2,5—3 части полиитионата, в воде — от 2 до 2,5, в солянокислом — от 1,55 до 2. Отсюда следует,

Фазовый анализ растворов опытов смеси сфалерит + пирит

Номер опыта	Цикл	Продолжительность опыта, час.	pH	Содержание						Расчетное содержание Собщ. по Zn, мг-ат	Избыток S к расчетному, мг-ат	Недостаток Zn, мг-ат		
				мг/л		мг-ат		Сульф.						
				Zn	Сульф.	Собщ.	Zn	Сульф.	Собщ.				Zn	Sобщ.
Дистиллированная вода														
115	8	2760	5,52	80,0	68,8	144,1	1,22	2,15	4,40	1,76	3,61	1,22	+3,18	-3,18
63	10	1461	4,78	108,0	39,3	93,1	1,65	1,22	2,90	0,74	1,75	1,65	+1,25	-1,25
94	7	1797	4,88	108,0	47,5	112,9	1,65	1,48	3,52	0,89	2,13	1,65	+1,87	-1,87
	10	1174	4,80	135,0	43,5	84,2	2,06	1,35	2,62	0,65	1,27	2,06	+0,56	-0,56
64	8	1678	4,92	124,0	51,9	108,3	1,90	1,62	3,38	0,85	1,78	1,90	+1,48	-1,48
	10	1461	4,60	104,0	23,1	44,8	1,59	0,72	1,39	0,45	0,87	1,59	-0,20	+0,20
78	6	1797	5,39	88,0	26,6	54,6	1,34	0,83	1,70	0,61	1,26	1,34	+0,36	-0,36
	10	1008	5,72	116,0	36,5	70,3	1,77	1,12	2,19	0,63	1,23	1,77	+0,42	-0,42
95	10	1678	5,18	128,0	45,4	70,2	1,96	1,41	2,19	0,72	1,12	1,96	+0,23	-0,23
0,001 н. HCl														
105	5	814	5,38	46,0	25,5	73,7	0,71	0,79	2,30	1,10	3,25	0,71	+1,59	-1,59
	10	1654	5,40	96,0	42,4	109,1	1,47	1,32	3,40	0,90	2,31	1,47	+1,93	-1,93
0,001 н. NaOH														

что в наших опытах сернистые растворы цинка очень медленно окисляются до сульфата, даже в присутствии пирита и осадков гидроокислов железа, которые каталитически ускоряют окисление. Количество $S_{\text{общ}}$ может быть равно соответствующей сере цинка в растворе или больше — из-за окисления пирита. В первых циклах опытов железо находится в виде Fe^{2+} , в дальнейшем в растворе его нет, так как оно окисляется в Fe^{3+} и, гидролизуясь, выпадает в виде гидрата окиси железа. Известно, что сфалерит является одним из наименее устойчивых сульфидов, но механизм и кинетика процесса окисления не были достаточно выяснены. Произведенными опытами процессы окисления сфалерита несколько детализированы. Особого внимания заслуживают начальные и средние фазы окисления. Выяснено огромное значение для окисления сфалерита присутствие пирита. Давно было также обращено внимание на различие электродных потенциалов отдельных сульфидов, их значения в процессах окисления и перехода в раствор металла сульфида с меньшим потенциалом и торможения окисления сульфида с большим потенциалом. Чем эта разница будет больше, тем будет интенсивнее переход в раствор металла сульфида с меньшим потенциалом. В наших опытах потенциал сфалерита, по Готтшалку и Бючлеру, должен равняться от -200 до -400 мв, а пирита $+180$ мв (относительно медной проволоки). Разница очень большая и составляет $380-580$ мв. Наши измерения E_h растворов после стояния в закрытых бутылках дали следующие величины (табл. 73).

Таблица 73

E_h растворов опытов с пиритом и смесью сфалерит + пирит

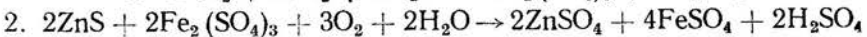
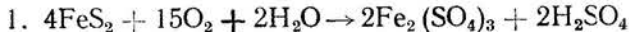
Система	Продолжительность опыта, час.			E_h , мв	Система	Продолжительность опыта, час.			E_h , мв	Разность потенциалов
	опыт	стояние	всего			опыт	стояние	всего		
Пирит + вода (опыт 58)	1797	6339	8136	634	Пирит + сфалерит + вода (опыт 63)	1797	6339	8136	471	163
Пирит + 0,001 н. HCl	1797	6339	8136	633	Пирит + сфалерит + 0,001 н. HCl (опыт 64)	1797	6339	8136	490	143
Пирит + 0,001 н. NaOH	1797	6339	8136	631	Пирит + сфалерит + 0,001 н. NaOH (опыт 105)	1654	2306	3960	529	102

Количество перешедшего в раствор цинка в среднем, если судить по данным табл. 71, более или менее соответствует разности потенциалов. Но внимательное рассмотрение отдельных опытов показывает отсутствие прямой зависимости количества перешедшего в раствор цинка от E_h , так как переход цинка в раствор определяется и рядом других добавочных факторов (табл. 74). Если мы обратимся к окислению смеси сфалерит + пирит в воде (опыт 115), то колебания E_h весьма значительны. Верхний предел достигает 586 мв (pH 4,18), нижний 420 мв (pH 4,48). Нет также строгой зависимости между E_h и pH, так как в опыте 115, цикл 15 pH равно 4,72, а E_h 540 мв, в цикле 1 pH 4,10, E_h 535 . Однако общее правило о влиянии E_h остается неизменным. Сфалерит сам по себе слабо окисляется, добавление вещества с большим потенциалом резко увеличивает переход в раствор цинка сфалерита и уменьшает до нуля переход в раствор железа пирита, что видно из приведенных выше таблиц. При длительном стоянии растворов

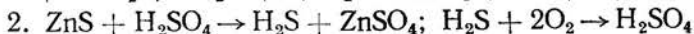
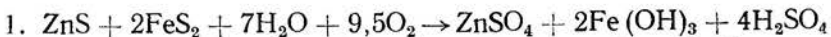
Еh и выщелачивание цинка в опытах со сфалеритом и смесью сфалерит+пирит

Номер опыта	Еh	Продолжительность опыта, час			Zn, мг	Номер опыта	Еh	Продолжительность опыта, час			Zn, мг
		в токе кислорода	стояния	всего				в токе кислорода	стояния	всего	
						В воде					
115	404	1675	1085	2760	152,0	78	447	1848	4320	6168	254,0
63	471	1797	6339	8136	184,0	64	490	1797	6339	8136	162,0
114	513	1678	2306	3984	229,0	95	503	1678	2306	3984	240,0
						HCl					
115	404	1675	1085	2760	152,0	78	447	1848	4320	6168	254,0
63	471	1797	6339	8136	184,0	64	490	1797	6339	8136	162,0
114	513	1678	2306	3984	229,0	95	503	1678	2306	3984	240,0

в бутылках кислород, находящийся в опыте, постепенно расходуется. Естественный пирит в воде, насыщенной кислородом, и в атмосфере кислорода содержит кислород в виде газовой эмульсии и в растворенном состоянии— 33,67 — 36 мг/л, после стояния в течение 7152 час. (опыт 112) — 9,39 мг/л, после стояния смеси сфалерита с пиритом в течение 7152 час. (опыт 115)— 0,00 мг/л, т. е. весь кислород израсходовался на окисление сфалерита, в то время как в смеси с другими сульфидами за такое же время кислород расходуется не полностью. Процесс окисления сфалерита можно представить так. В первые моменты окисление идет быстро, затем образуется защитная пленка, затрудняющая дальнейшую диффузию кислорода. От этого окисление сфалерита замедляется, а затем совсем приостанавливается. Присутствие пирита помогает растворению пленки в связи с образованием H_2SO_4 , а также связано с разностью потенциалов пирита и сфалерита, вызывающих электрохимическое растворение цинка. Одновременно при этом задерживается окисление пирита и растворение железа. $NaOH$, нейтрализуя H_2SO_4 , препятствует растворению пленки и понижению pH и тем самым затрудняет диффузию кислорода, отчего усиливается образование полисульфатов и других промежуточных продуктов окисления серы. По мере продолжения окисления образуется все больше окисленной до сульфата серы. Сказанное относится к чистой разности сфалерита — к клейофану. В марматите (разновидность сфалерита, содержащая железо) кинетика процесса складывается из окисления ZnS и FeS . Последний окисляется по типу пирротина и так же как ZnS сопровождается образованием защитной пленки и продуктов неполного окисления серы. Процесс полного окисления довольно медлителен и продолжается, в зависимости от присутствия дисульфидов, несколько месяцев. Для реакции окисления недостаточны обычно изображаемые формулы окисления (С. С. Смирнов):

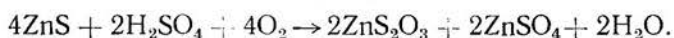


Так как в растворе $FeSO_4$ не накапливается, а убывает, то надо предположить, что $FeSO_4$ окисляется до $Fe_2(SO_4)_3$ и в дальнейшем гидролизуется с выделением H_2SO_4 . Серная кислота должна, таким образом, накапливаться, а pH раствора должен понижаться, чего в действительности нет. Отсюда следует, что реакция окисления должна изображаться иначе, а именно:



Образующаяся серная кислота расходуется на образование $ZnSO_4$ и H_2S , а H_2S окисляется через ряд промежуточных продуктов и вновь дает H_2SO_4 . Нужно только небольшое количество пирита (затравка) для образования

сернокислой окиси железа и серной кислоты, а последняя, раз образовавшись, вступает в цепную реакцию с ZnS. В этих условиях также естественно, что при слабом притоке кислорода или большом количестве сульфидов может происходить образование тиосульфата по реакции:



Обращаясь к процессам окисления в природе, отмечаем: 1. Наличие дисульфидов действительно переводит сфалерит в раствор. Там, где их нет, окисление сфалерита протекает медленно. 2. Клейофаны слабее окисляются, чем богатые железом марматиты. 3. Наличие щелочной среды ослабляет окисление сфалерита, так как образующаяся серная кислота уходит на нейтрализацию среды (обычно карбонатов). В этом случае, если сфалерит находится среди известняков и не образует значительных скоплений, то при отсутствии пирита его отдельные скопления сохраняются. 4. Если сфалерит находится среди кислых пород, то он легче окисляется и быстрее выносится. 5. Решающим является наличие пирита во вмещающих сфалерит породах. Основные или карбонатные породы будут тормозить окисление пирита и переход в раствор цинка. Таким образом, пирит является основным рудным компонентом, способствующим окислению сфалерита и его выносу из зон окисления. При небольшом содержании пирита окисление сфалерита будет более интенсивным во вмещающих его кислых породах, чем в основных, и его вынос из рудной зоны также будет более интенсивным. Чем больше в рудном теле сфалерита или пирротина, тем будет больше в водах зон окисления содержаться промежуточных продуктов окисления сфалерита и пирротина. Поэтому при гидрохимических поисках следует наряду с определением $S_{\text{сульф.}}$ определять и $S_{\text{общ.}}$. Чем ближе к рудному телу, тем будет больше разность в водах между $S_{\text{общ.}}$ и $S_{\text{сульф.}}$ (если только нет восстанавливающих сульфат органических веществ). Ввиду чрезвычайно легкой растворимости ZnSO_4 (531,2 г/л при 18°), он, как известно, легко выносится из зон окисления и поэтому является одним из наиболее доступных индикаторов при гидрохимических поисках. В ряде мощных железных шляп медноцинковых руд цинк или совсем не обнаруживается или обнаруживается в ничтожных количествах, потому что он не только выпадает по пути миграции водного раствора, но также может уйти из зон окисления до того, как сульфидные залежи полностью окислились в гидраты окиси. Расходуя быстрее, чем другие сульфиды, растворимый в воде кислород, сфалерит тормозит окисление других сульфидов в рудном теле, особенно в условиях слабого водообмена.

СОСТАВ ОСАДКОВ И БАЛАНС ОКИСЛЕНИЯ СФАЛЕРИТА

Из 100 мг сфалерита в 2%-ной HCl при 5 мин. кипячении, растворяется от 47,5 до 48,7 мг, в среднем 48,1 мг цинка или 71,8% от всего содержания цинка в навеске. Из исходной смеси пирита и сфалерита в соляной кислоте растворяется, как это видно из табл. 75, следующее количество металлов:

Таблица 75

Выщелачивание металлов 2%-ной HCl из смеси исходных сульфидов
(мг на 100 мг смеси)

Минерал	Fe ⁺ , мг	Zn, мг	Fe, %	Zn, %
Сфалерит+пирит	3,58	22,25	16,3	66,4

Из смеси пирит + сфалерит выщелачивается цинка меньше, чем из одного сфалерита. Выщелачивание металлов соляной кислотой из осадков иное, чем из исходных смесей тех же сульфидов. В смеси сфалерит + пирит с увеличением растворенного железа уменьшилось количество растворенного цинка. Окисление сфалерита после 2760 час. уменьшилось из-за образования пленки (табл. 76).

Таблица 76

Выщелачивание металлов из осадков сфалерита и смеси его с пиритом
(мг на 100 мг осадка)

Номер опыта	Минералы	Fe ²⁺ Zn		Fe ²⁺ Zn	
		После начала опыта, спустя		За вычетом выщелачивания из исходных смесей	
115	Сфалерит+пирит	2640 час.		3,07	15,48
		6,65	6,87		
119	Сфалерит	2760 час.		—	33,1
		—	15,0		

СОСТАВ РАСТВОРОВ И ОСАДКОВ СМЕСИ СФАЛЕРИТ + ПИРИТ ПОСЛЕ 13344 ЧАС. СТОЯНИЯ

Исследование растворов и 2%-ной HCl вытяжки дали следующие результаты (табл. 77). Из полученных данных видно отсутствие железа в растворе, что уже отмечалось в опытах под током кислорода. Переход в раствор цинка увеличился по сравнению с опытами в токе кислорода. Как и в опытах с кислородом, так и здесь отмечается увеличение в 2—2,5 раза преобладания $S_{\text{общ}}$ над сульфатной. Кроме сульфат-иона, в растворе существуют и другие формы серы (политионаты). Со временем их содержание не убывает, а при стоянии растворов из-за уменьшения количества кислорода в воде даже увеличивается. Упомянем, что в опыте 115 (пирит + сфалерит) уже после 7152 час. кислород в растворе не обнаруживался, он весь израсходовался на окисление сфалерита.

Б а л а н с о к и с л е н и я с м е с и с ф а л е р и т + п и р и т (опыт 94). Спустя 13344 час. с начала опыта было проведено исследование раствора и солянокислой вытяжки (табл. 78).

На 9,51 мг-ат серы в водном растворе следовало ожидать столько же мг-ат цинка, но его оказалось на 4,44 мг-ат меньше. Это означает выпадение из раствора 290,3 мг цинка. В солянокислой вытяжке обнаружено 374,7 мг Zn, т. е. на 84,4 мг больше выпавшего. Этому количеству соответствует $84,4 : 65,38 \times 32 = 41,4$ мг S, что на 178,1 мг меньше содержания $S_{\text{элемент.}}$. В исходном пирите содержится 4,97% $S_{\text{элемент.}}$, всего 94,4 мг. Разница $(178,1 - 94,4 = 83,7)$. Часть серы выпала при окислении политионатов.

ОПТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Смесь пирита и сфалерита. Исходная смесь дает мелкие зерна пирита и более крупные сфалерита. Осадок из смеси пирита и сфалерита в 0,001 н. HCl показывает покрытый пленкой (пеленой) сфалерит, иногда с изъеденными краями (опыт 64). В другом образце сфалерит окружен хлопьевидной массой и в нем отмечается только наличие одного пирита и пирротина (опыт 95), в образце из осадка опыта 94 (из водного раствора) ничего не видно, кроме пирротина. В проходящем свете в осадке из 0,001 н. HCl замечен чешуйчатый

Таблица 77

Расчетное содержание Ме и S в растворах и в осадках опытов со смесью сфалерит + пирит

Номер опыта	Среда	Раствор			Осадок										Избыток Ме, мг-ат	
		мг			мг			мг-ат			Расчет. содержание S по Ме, мг-ат	Недостаток S к расчетному, мг-ат	Fe		Zn	
		Fe	Zn	Собщ.	Fe	Zn	S	Fe	Zn	S			S	Me		
94	Вода	331,5	305,1	16,9	864,5	942,3	1315,6	15,48	14,41	41,03	43,36	-2,33	0,65	1,42		
95	HCl	385,7	285,0	17,8	864,5	888,1	1335,7	15,48	13,59	41,66	42,54	-0,88	0,25	0,41		
105	NaOH	247,0	263,0	13,6	864,5	1096,8	1357,7	15,48	15,71	42,34	44,66	-2,32	0,62	1,47		

Таблица 78

Баланс окисления смеси сфалерит + пирит (опыт 94)

Fe	Zn	S	Вынос в раствор			Осадок										Собщ. Me	
			мг			мг			мг			мг			весь осадок, мг		
			Fe	Zn	Me и S, %	Fe ²⁺	Zn	Sульф.	Fe	Zn	Sсвяз.	Sэлем.	Fe	Zn	Sсвяз.		Sэлем.
Нет	331,5	305,1	1,88	210,8	374,7	Нет	653,7	567,6	1096,1	219,5	864,5	942,3	1096,1	219,5	1,37		

светло-серый минерал с показателем преломления 1,603, по-видимому, из группы копиапита ($2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), и желтый, изотропный неправильной формы с показателем преломления 1,940. В растворе 0,001 н. NaOH обнаружен только светло-коричневый минерал, изотропный, обломочного типа, с точечными включениями и показателем преломления 1,940. Что представляет собой этот минерал, мы не можем сказать, так как в литературе не нашли минерала с подходящим показателем преломления.

РЕНТГЕНОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СФАЛЕРИТА, СМЕСИ СФАЛЕРИТ + ПИРИТ И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ

Сфалерит синтетический и окисленный в 0,001 н. HCl дал одинаковые рентгенограммы (табл. 79). Сравнивая, однако, рентгенограммы эталонного сфалерита с рентгенограммами этих двух образцов (63 и 69), отмечаем, что линии эталонного сфалерита сохраняются в этих образцах, но их интенсивность в большинстве случаев выше, чем в эталонном сфалерите. В смеси сфалерита с пиритом имеет место

Таблица 79

Рентгенограммы сфалерита и продуктов окисления сфалерита и его смеси с пиритом

№п/п	Опыт 63, 9240 час.		Опыт 63, 16536 час.		Опыт 69, 16584 час.		Сфалерит, эталон	
	сфалерит+ пирит в воде		сфалерит+ пирит в воде		сфалерит в 0,001 н. HCl и исходный		d	I
	d	I	d	I	d	I		
1	3,44	5	3,44	5	(3,45)	6	(3,458)	4
2	3,12	8	3,12	8	3,10	10	3,168	1
3	2,88	3	2,88	3	—	—	3,116	10
4	2,70	7	2,70	7	2,69	1	2,706	2
5	2,37	7	2,37	7	—	—	—	—
6	2,20	7	2,20	7	—	—	—	—
7	2,10	6	2,10	6	(2,10)	7	(2,115)	4
8	2,06	5	2,06	5	—	—	—	—
9	1,908	10	1,908	10	1,908	9	1,908	9
10	1,795	7	1,795	7	(1,792)	6	(1,805)	3
11	1,720	5	1,720	5	—	—	—	—
12	1,626	10	1,626	10	1,628	10	(1,630)	8
13	1,562	7	1,562	7	—	—	(1,560)	1
14	1,500	7	1,500	7	—	—	(1,496)	1
15	1,444	8	1,444	8	—	—	(1,372)	2
16	1,352	4	1,352	4	1,359	2	1,350	2
17	1,241	8	1,241	8	1,242	8	1,245	4
18	1,210	7	1,210	7	1,216	3	1,215	1
19	—	—	—	—	1,209	3	—	—
20	1,181	7	1,181	7	—	—	—	—
21	1,154	6	1,154	6	—	—	1,156	1
22	1,149	6	1,149	6	1,147	2	—	—
23	1,105	4	1,105	9	1,104	9	1,108	5
24	1,055	4	1,055	4	—	—	—	—
25	1,041	10	1,041	10	1,041	9	1,045	3
26	1,006	8	1,006	8	1,007	5	(1,014)	1
27	0,987	6	0,987	6	—	—	0,960	2

наложение линий пирита на линии сфалерита, причем линии сфалерита отличаются своей интенсивностью на рентгенограммах. Кроме того, имеются линии пирита, которых нет у синтетического сфалерита (3, 5, 6, 8, 11, 20, 27); в смеси пирита со сфалеритом не нашли своего отражения пять

слабых линий ($I = 1-2$) эталонного образца. Наиболее полно представлены линии смеси при их окислении в водном растворе; рентгенограммы продуктов окисления за 9240 час. в опыте 63 и за 16536 час. совершенно одинаковы, это значит, что остаточные продукты окисления со временем не изменяли своего состава настолько, что это могло бы отразиться на их рентгенограммах. Что касается окисления в присутствии 0,001 н. HCl, то все линии сфалерита полностью сохранились, как и линии пирита, за исключением нескольких линий, принадлежащих пирротину. Таким образом, здесь, как и в других случаях, исчез пирротинный компонент, пирит же на рентгенограммах полностью сохранился. Несмотря на то, что опыт 69 со сфалеритом продолжен на 7000 час., в обоих случаях (до и после продолжения опыта) все линии одинаковы по величине и интенсивности. Небольшие изменения в интенсивности некоторых линий в последнем случае находятся в пределах погрешности оценки экспериментатора. Рентгенограмма не обнаруживает нигде ни серы, ни гидроокислов железа. И действительно, ни в растворах, ни в 2%-ной HCl не обнаружен Fe^{3+} , а в растворах даже Fe^{2+} . В раствор перешло 25% цинка и серы. Кроме того, из раствора в осадок выпало около 290 мг цинка, однако рентгенограмма не показывает никаких изменений по сравнению с эталонными образцами синтетического пирита. Между тем микроскопические исследования обнаруживают наличие основных сульфатов и минерала с показателем преломления 1,940.

13. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ

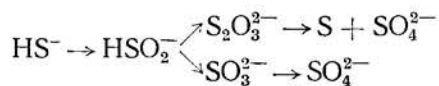
В настоящее время существует несколько взглядов на механизм окисления вообще и сульфидов в частности.

Одни авторы считают, что сначала происходит сорбция сульфидом кислорода, за сорбцией начинается химическое взаимодействие кислорода с поверхностью сульфидов. В процессе окисления образуются промежуточные продукты окисления, конечными продуктами являются сульфаты. В водной среде в результате гидратации сульфидов характер действия кислорода изменяется. Непосредственное действие кислорода на сульфиды вызывает их гидрофобность, следовательно, образование защитной пленки, препятствующей дальнейшему окислению, в то время как свежееобнаженная поверхность сульфида в момент ее образования при измельчении или дроблении не гидрофобна (Плаксин, 1950).

Другие соображения об окислении сульфидов приводит А. Н. Жданова (1954). Изучение изменений, происходящих на поверхности сульфидов: халькозина, галенита, халькопирита при действии на них O_2 , H_2 , N_2 , показало, что при пропускании этих газов наблюдается очень слабое изменение потенциалов сульфидов порядка нескольких сотых вольта, которые следует приписать молекулярной адсорбции и влиянию движения жидкости, вызываемой пропусканьем газов. Прибавление перекиси водорода увеличивает потенциал сульфида в 10 раз, что в данном случае доказывает наличие процесса окисления. А. Н. Жданова приходит к выводу, что при окислении сульфидов действует не кислород, а вода. Для подтверждения этого вывода ею поставлен опыт действия воды на свежеполитрованные поверхности сульфидов. Эти опыты показали, что потенциал чистой политрованной поверхности сульфидов сильно отличается от потенциала поверхности, находившейся длительное время в соприкосновении с водой; так, для халькопирита он увеличивается на 0,21—0,23 в.

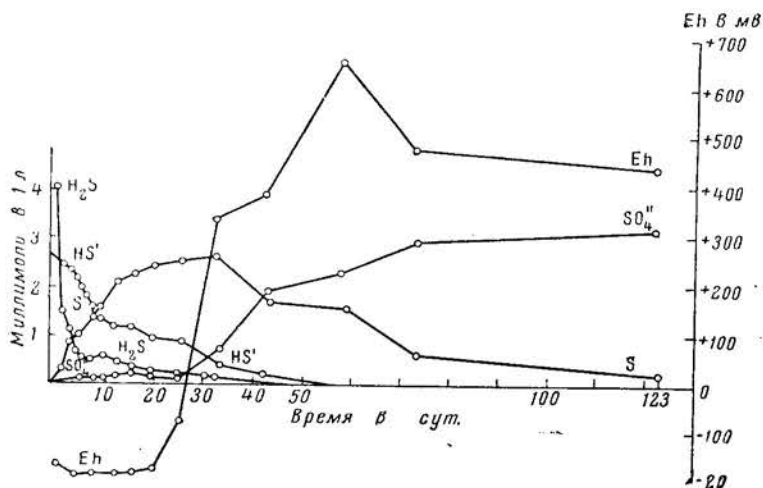
Механизм действия воды А. Н. Жданова представляет себе в виде реакции $MeS + 2H_2O = Me(OH)_2 + H_2S$. В дальнейшем H_2S окисляется кислородом в сульфат.

Механизм окисления гидросульфидных ионов еще в 1931 г. в значительной степени выяснен работами С. А. Щукарева (1931), который изобразил его следующей схемой:



Из двух ионов HSO_2^- — сульфокислоты образуется тиосульфат $S_2O_3^{2-}$, который при дальнейшем окислении дает элементарную серу и сульфат-ион. Те же два иона HSO_2^- , присоединяя кислород, могут образовать

сульфит-ион, окисляющийся затем в сульфат-ион. Схему С. А. Щукарева подтвердили своими опытами В. М. Левченко и К. А. Макарова (1950) на примере окисления кислородом воздуха при 25°С сульфидной воды, содержащей 6,89 миллимоля сульфидов в одном литре. Результаты их опытов приведены на фиг. 18. В первые часы окисления происходит образование очень небольшого количества $S_2O_3^{2-}$ (0,02 миллимоля) и еще меньшее количество SO_3^{2-} (0,003 миллимоля) за счет окисления H_2S и HS^- . В конце первых суток возможная потеря выделяющегося при окислении сероводорода, вследствие улетучивания, теряет свое значение благодаря тому, что сероводород окисляется, не успевая удалиться из раствора (в наших опытах



Фиг. 18. Образование промежуточных соединений серы при окислении сульфида натрия (по В. М. Левченко и К. А. Макаровой)

сероводород вообще не мог удалиться, так как в начальном растворе его не было, а то, что могло образоваться впоследствии, моментально окислялось). Через 12 час. количество образовавшегося HS^- превышает содержание H_2S . В дальнейшем содержание H_2S в растворе уменьшается значительно быстрее, чем HS^- , и на 43-е сутки H_2S и HS^- полностью исчезают из раствора. Содержание $S_2O_3^{2-}$ увеличивается в течение 33 суток до 0,28 миллимоля, а SO_3^{2-} остается почти без изменения (0,003 — 0,005 миллимоля). Зато уже с шестого часа содержание элементарной серы увеличивается до 2,6 миллимоля, а содержание SO_4^{2-} до 0,57 миллимоля. В дальнейшем содержание SO_4^{2-} за 4 месяца возрастает с 0,57 до 3,2 миллимоля, а содержание элементарной серы падает с 2,6 до 0,1 миллимоля. В ходе процесса окисления намечается три стадии: 1. Накопление промежуточных продуктов окисления серы с небольшим окислением сульфида до сульфата; в этой стадии Eh остается почти без изменения (от —175 до —80 мВ). 2. Окисление до полного исчезновения из раствора не только сульфидов, но и промежуточных продуктов с накоплением одной элементарной серы. При этом Eh раствора поднимается от —80 до +660 мВ. 3. Окисление серы в сульфат (от 58 суток до 4 месяцев, Eh изменяется от 660 до 440 мВ).

Естествен вопрос, можно ли сравнить приведенные опыты по окислению Na_2S при его легкой растворимости в воде с образованием H_2S и $NaOH$ с окислением почти нерастворимых в воде сульфидов железа?

В литературе (см. Эммонс, 1935) приводятся опыты Уэльса, которыми доказано, что слабые серноокислотные растворы действуют на некоторые сульфиды, разлагая их с выделением H_2S . Слабее всех разлагается пирит и халь-

копирит (количество выделяющегося H_2S находится в пределах точности анализа), сфалерит разлагается в четыре раза быстрее пирита, а пирротин в сто раз. Опыты Уэльса относятся к слабым серноокислотным растворам, в наших опытах мы имели дело в первые моменты с обычной дистиллированной водой.

Т. И. Дробашева в своей диссертации «Образование сульфат-ионов при окислении коллоидных сульфидов тяжелых металлов в водных растворах» проводила опыты окисления синтетического сфалерита, полученного путем осаждения хлористого цинка сероводородом. Ей удалось не только качественно констатировать, но и количественно определить при окислении сульфидного цинка присутствие в водном растворе H_2S , HS^- , SO_3^{2-} и немного $S_2O_3^{2-}$. Таким образом, и для ZnS (правда, коллоидного, более растворимого) выделение H_2S и HS^- в водном растворе можно считать доказанным.

В поставленных нами опытах по окислению сульфидов на пути выхода кислорода находились ловушки с раствором уксуснокислого свинца для улавливания сероводорода. Сероводород в отходящем газе опытов с сульфидами железа и меди не был обнаружен, в опытах же по окислению сфалерита в 0,001 н. HCl присутствие сероводорода определено. Однако отсюда не следует делать вывод, что сероводород не образуется при окислении сульфидов железа и меди, так как он мог окислиться в растворе, не дойдя до ловушки с уксуснокислым свинцом. Таким образом, окисление ZnS в 0,001 н. HCl растворе проходит стадию образования H_2S . В этом отношении этот процесс подобен окислению Na_2S или коллоидного гидротроилита.

Если, таким образом, можно допустить выделение H_2S минералами типа MeS , то можно ли допустить аналогичный процесс в наших опытах с дисульфидами? В этом отношении интересна работа Г. В. Иллювиевой (1946), проследившей окисление пирита, содержащего по объему 94—95% пирита и менее 1% других сульфидов, за первые два часа аэрации при постоянных рН. Для получения постоянного рН Г. В. Иллювиева использовала буферные растворы с рН 5,0; 9,2; 11,0. Она определяла в растворе содержание SO_3^{2-} , $S_2O_3^{2-}$, SO_4^{2-} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . Результаты ее опытов напоминают наши опыты с растворами 0,001 н. $NaOH$ в первых циклах окисления (см. табл. 80). Концентрации примененных ею растворов были весьма высокие. При рН раствора 5,0 за первые два часа был обнаружен только тиосульфат-ион; при этом на 1200 мг железа приходилось 45,6 мг тиосульфата или 25,6 мг серы. Недостаток серы составляет таким образом около 21 мг-ат, сера выпала из раствора. Кроме того, для находящегося в осадке железа (349,5 мг) также требуется значительное количество серы. В дальнейшем при рН 9,2 и выше в растворе не могло быть ни Fe^{2+} (рН выпадения около 7), ни тем более Fe^{3+} . По мере повышения рН окисление серы увеличивается при одновременном усилении образования первичного продукта ($S_2O_3^{2-}$).

Таким образом, в этом опыте с пиритом отмечаются те же стадии образования промежуточных соединений, что и в пирротине и в его прообразе сульфиде натрия. Отсюда можно полагать, что механизм окисления здесь такой же, как и в пирротине и сфалерите.

Мы в наших опытах при окислении пирита не установили ни SO_3^{2-} ни $S_2O_3^{2-}$, хотя продолжительность их в сто и более раз больше опытов Г. В. Иллювиевой (1946). Но отношение $S_{\text{сульф.}}$ к $S_{\text{общ.}}$ доказало и в нашем случае существование промежуточных продуктов окисления серы, особенно в опытах с 0,001 н. $NaOH$. В щелочных условиях образуются промежуточные продукты окисления серы, которые в течение короткого времени опыта не успевают окислиться до SO_4^{2-} . В наших опытах мы не проследили начальные стадии процесса. Но зато более поздние стадии нами прослежены весьма детально. Одновременно мы убедились, что в продолжение

Окисление пирита при аэрации

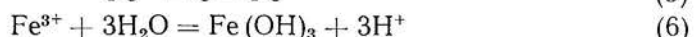
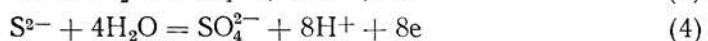
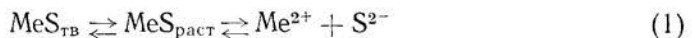
(по Г. В. Иллиувиной)

рН	Продолжительность аэрации, мин.	Состав раствора, мг/л					Fe в окисленных соединениях, мг/л *		Толщина слоя Fe (OH) ₂ , А
		SO ₃ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	Fe ³⁺	на поверхн. минералов	в коллоид. взвеси	
5,0	0	0	9,2	0	7,0	6,7	34,4	21,5	7,3
5,0	30	0	11,4	0	14,0	37,2	40,1	45,5	8,2
5,0	120	0	45,6	0	569,0	661,0	125,0	224,5	25,6
9,2	0	1,4	62,8	0	0	0	89,8	74,0	18,6
9,2	30	7,0	178,8	0	0	0	100,2	125,8	20,7
9,2	30	5,6	135,4	83,5	0	0	98,5	130,5	20,1
9,2	120	8,4	454,0	277,0	0	0	155,0	329,0	32,0
11,0	0	22,6	71,6	55,6	0	0	85,7	50,9	17,6
11,0	30	125,0	234,0	55,5	0	0	136,2	161,0	28,0
11,0	120	387,0	906,0	195,0	0	0	258,5	588,0	52,8

* Везде г/г переведены нами в мг/л.

нескольких месяцев не все промежуточные формы серы исчезают и дают о себе знать даже в случае полного выравнивания содержания общей и сульфатной серы в виде несоответствия металла и серы, содержащихся в растворе. Следует также обратить внимание на одну небольшую деталь: сульфид может окислиться и выделить окислы железа непосредственно на самом сульфиде. Реакция выпадения из раствора происходит на месте окисления одновременно с частью, которая находится в виде взвеси. В условиях наших опытов только в растворах с NaOH и в первые моменты в водных растворах железо может выпасть непосредственно на сульфиде. Образование псевдоморфоз гётита по пириту связано, вероятно, с повышенной щелочностью. Выпавшее железо при дальнейшем окислении может снова растворяться, что у нас и наблюдается.

В первых циклах окисления в щелочной среде возможно образование Na₂S (H₂S + 2NaOH ⇌ Na₂S + 2H₂O) или NaHS (NaOH + H₂S → NaHS + H₂O) и в дальнейшем окисление Na₂S по схеме С. А. Щукарева. В опытах с пиритином, возможно, этот случай проявляет себя особенно в начальных стадиях окисления. Однако в наших условиях образуются полиитионаты, следовательно, реакции протекают более сложно, чем их приводит С. А. Щукарев и Г. В. Иллиувиной. Во многих наших опытах, особенно в пирите и в пирротине, наблюдается, как это полагается по схеме Щукарева, выпадение элементарной серы (24,5% — у пирротина и 17,5% — у пирита). Работами Г. В. Иллиувиной доказано образование в начальных стадиях окисления SO₃²⁻, S₂O₃²⁻, поэтому вероятно, что эти процессы идут с образованием H₂S, тиосульфидной и сернистой кислот. Нам в наших опытах установить наличие H₂S и SO₂ не удалось. Некоторые гидрометаллурги (Доброхотов, 1959) ход процесса окисления сульфидов представляют в виде трех стадий: начальной — растворения, затем окисления и, наконец, стадии гидролиза продуктов окисления.



Автор указывает, что окисление элементарной серы по реакции 3 протекает крайне вяло, так как сера инертна. Им также подтверждается, что при обработке пирротиновых концентратов выделяется сера.

Согласно другим взглядам, если к молекулярному кислороду в водном растворе по каким-либо причинам переходят электроны, то могут образоваться различные соединения: перекись водорода H_2O_2 , пергидроксил HO_2 , гидроксил-ион OH^- , пергидроксил-ион HO_2^- , полувалентный ион кислорода O_2^- и т. д. Все эти образования способствуют процессам окисления. Нередко они носят цепной характер (Н. Н. Семенов, 1954). Смесь 0,1 н. соли Fe^{2+} и H_2O_2 в нейтральной среде является мощным генератором свободных радикалов OH^- .

Особый интерес представляет собой гипотеза о роли радикалов в процессе окисления, предложенная Н. Н. Семеновым. Кислород и сера в молекулярном состоянии (O_2 или S_2) обладают четным числом электронов. Однако их атомы имеют два неспаренных электрона $=O$ и $=S$ называемые «радикалами». Подобные атомы весьма активны, в особенности активен атом кислорода. Он входит в разнообразные реакции с валентно-насыщенными соединениями. Чтобы атомы кислорода или серы перешли в радикал (валентно-активное состояние), должно быть затрачено определенное количество энергии (активационный барьер). Легкость вступления молекулы O_2 в реакцию окисления объясняется не активностью самой молекулы O_2 , а свойствами атома кислорода, его радикала. Химически сама по себе молекула кислорода инертна и не диссоциирует на ионы. Должны быть созданы условия (тепловые, световые, электрохимические, примеси некоторых металлов и др.) для образования радикалов и в связи с этим реакции окисления. Окисление H_2S по схеме Н. Н. Семенова происходит по следующей монарадикальной цепи: $OH + H_2S \rightarrow H_2O + \dot{H}S$ (монарадикал); $\dot{H}S + O_2 \rightarrow O + \dot{S}O$ (бирадикал); $\dot{S}O + O_2 \rightarrow SO_2 + \dot{O}$; $\dot{O} + H_2S \rightarrow \dot{O}H + \dot{H}S$. Эта реакция цепная и происходит в газовой среде. Но образование радикалов может иметь место не только в газовой, но и в жидкой среде, где оно протекает с меньшей скоростью. В растворе электролитов наряду с образованием радикалов в результате разрыва связи в молекулах их возникновение происходит также путем захвата или отдачи электрона валентно насыщенной частицей в результате эстафетной передачи. Ионы большинства металлов и OH^- валентно насыщены и не имеют неспаренных ионов, поэтому захват или отдача двух электронов не приводит к возникновению свободных валентностей, но при захвате или отдаче одного электрона происходит образование радикала или иона радикала: $OH^- - e \rightarrow \dot{O}H$, $SO_3^{2-} - e \rightarrow \dot{S}O_3^-$. Ионы металлов переменной валентности, хотя и обладают неспаренными электронами, но свойства радикалов выражены в них в слабой степени, например, $Cu^+ - e \rightarrow Cu^{2+}$. Поэтому они могут существовать в растворе в больших концентрациях. Передача электронов обычно происходит на электродах при электролитическом окислении или восстановлении, но она может иметь место и в чистых растворах. Например, при смешении раствора сульфита и солей меди происходит передача электронов от иона SO_3^{2-} к Cu^{2+} ($SO_3^{2-} + Cu^{2+} \rightarrow \cdot SO_3 + Cu^+$). В результате образуется высокий активный радикал $\dot{S}O_3^-$, который сейчас же димеризуется с образованием иона $S_2O_6^{2-}$ (дитионовой кислоты) (см. наши опыты, доказавшие образование дитионовой и полиотионовых кислот не только в присутствии Cu^{2+} , но и Zn^{2+} и Fe^{2+}). Добавление подобных солей ускоряет окисление ввиду образования соответствующих ионов радикалов (катализ).

В водных растворах при наличии электролитической диссоциации ионные реакции являются господствующими. Кислоты или основания повышают за счет своей диссоциации концентрацию H_3O^+ или OH^- . Наличие

растворителя (H_2O) затрудняет процесс распада молекул растворенного вещества на радикалы, уменьшает скорость цепных реакций. От того, через какие ионы H^+ или OH^- идет реакция, ее скорость при повышении или понижении рН может повышаться или убывать. В растворах электролита ионные цепные реакции не наблюдаются, так как образующиеся радикалы быстро рекомбинируются (например, ионы H_3O^+ и OH^-).

Однако мы имеем основания полагать, что в наших опытах наряду с ионными реакциями может происходить и образование радикалов. В наших опытах мы имеем дело не только с раствором, но и с мелким порошком сульфидов, рассеянном в растворе. Поэтому отдача или принятие электронов в силу существующей разности потенциалов между жидкостью и твердым веществом должна быть широко развита. Поверхности сульфидов могут являться как генераторами образования свободных радикалов, так и их уничтожения.

Природные дефекты в строении кристаллических решеток сульфидов вызывают существование состояния с недостатком электронов — «дырок». Активные поверхности, т. е. поверхности с большим количеством дефектов, могут в соприкосновении с молекулами явиться генераторами свободных радикалов. К таким кристаллам с дефектами в строении относятся кристаллы пирротина и сфалерита.

Кроме этих теорий, более разработанными являются взгляды, объясняющие окисление электрохимическими процессами или чисто химически. Но все эти исследования исходят из того, что в начале процесса образуется окисная или гидроокисная пленка.

ОБРАЗОВАНИЕ ПЛЕНКИ

В наших опытах со сфалеритом, ковеллином и халькозином мы наблюдали образование пленок. Даже в опытах с пирротинном образовывались оболочки, затрудняющие окисление. Наличие пленок отмечалось под микроскопом в виде вуали, мешающей распознаванию очертаний отдельных кристаллов (в сфалерите). Аналогичные пленки установлены при изучении коррозии металлов.

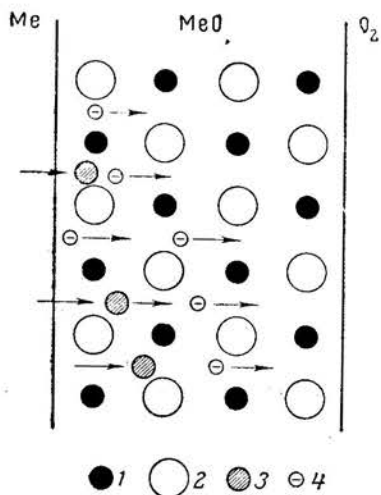
Устойчивость металла против коррозии (окисление) зависит от ряда причин, в том числе от отношения объема окиси к объему металла $V_{\text{окиси}} : V_{\text{мет.}}$. Эта величина равна для ZnO — 1,55, Cu_2O — 1,64, Fe_2O_3 — 2,14. Металлы с отношением $V_{\text{окиси}} : V_{\text{мет.}} > 1$ образуют, как правило, пленки, значительно тормозящие процессы окисления. В наших опытах образуются довольно устойчивые плотные окисные пленки.

Механизм химического окисления металлов связан с диффузией атомов металла к внешней поверхности и кислорода внутрь металла. От того, какой процесс преобладает, зависит рост пленок внутрь в металл и обратно. Так как окисные и солевые пленки обладают ионной кристаллической структурой, то можно с большей вероятностью ожидать, что при диффузии через пленку имеется движение ионов металлов и свободных электронов. В нашем случае радиусы ионов $\text{Cu}^+ = 0,96$; $\text{Fe}^{2+} = 0,75$; $\text{Fe}^{3+} = 0,67$; $\text{Zn}^{2+} = 0,74$; $\text{O}^{2-} = 1,40$; $\text{S}^{2-} = 1,84$ Å. Радиусы ионов металлов заметно меньше радиусов ионов кислорода и серы. Это объясняет большую подвижность металлических ионов при диффузии и преимущественный рост пленки на внешней поверхности. Ион металла имеет меньший радиус, чем соответствующий атом металла. Наоборот, ион окислителя и серы имеет больший радиус, чем соответствующий атом. Следовательно, в общем случае можно предположить, что от металла сквозь пленку в основном двигаются ионы металла и электроны, а с поверхности пленки вглубь — атомы окислителя и серы.

На фиг. 19 представлен случай движения ионов и атомов между узлами кристаллической решетки ZnO , на фиг. 20 — движение через пустые узлы в решетке Cu_2O . В последнем случае преобладает диффузия катионов

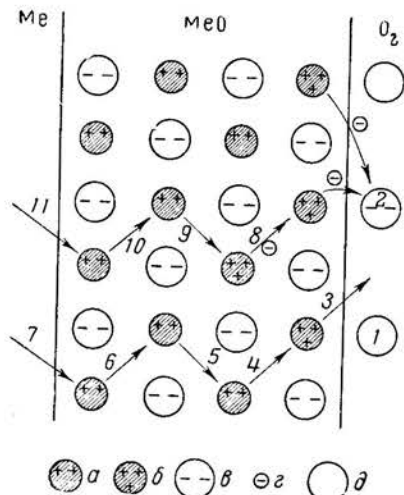
металла или электронов через пленку наружу. В первом случае в пленке имеется избыток ионов металла по сравнению со стехиометрическим составом, во втором — избыток кислорода по сравнению с тем же стехиометрическим составом. ZnO , Cu_2O , FeO , FeS и другие обладают, кроме ионной, и электронной проводимостью, а Fe_2O_3 только электронной проводимостью.

В наших опытах мы имеем дело не с металлами, а с их сульфидами: FeS , CuS , Cu_2S , ZnS , FeS_2 .



Фиг. 19. Схема диффузии при росте пленки типа ZnO (по Н. Д. Томашову, 1959).

1 — катионы металла в узле решетки;
2 — анион кислорода; 3 — катион металла в междоузельном пространстве;
4 — электрон



Фиг. 20. Схема диффузии при росте пленки Cu_2O (по Н. Д. Томашову, 1959).

1 — адсорбированный атом кислорода; 2 — атом кислорода, ассимилируя от соседних ионов металла два электрона, превращается в ион; 3, 4, 5, 6, 7 — катион металла перемещается по пустым местам; 8, 9, 10, 11 — электрон переходит от катиона меньшей валентности к катиону большей валентности; а, б — двух- и трехвалентный катион металла; в — анион кислорода; г — электрон;
д — атом кислорода

Приведенные здесь рассуждения применимы и к сульфидам, но так как металлы обладают меньшим ионным радиусом и большей подвижностью, чем сера, то не вся сера успевает выйти за пределы пленки. Часть остается внутри пленки и не успевает окислиться, поэтому металлов в растворе больше, чем серы. Из-за образования пленки процесс окисления затормаживается.

ЭЛЕКТРОХИМИЯ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНКИ

Образование пленки и весь процесс окисления можно рассматривать с электрохимической точки зрения как своеобразный гальванический элемент, у которого поверхность сульфида на границе с пленкой является анодом, а поверхность пленки и частично сама пленка на границе с жидкостью — катодом, на котором атомы кислорода ассимилируют электроны. На границе фаз возникают скачки потенциалов. Изменение скачка потенциала металла при перенесении его из вакуума в электролит называют электрохимическим или электродным потенциалом. Это изменение определяется процессом перехода заряда из металла в раствор и обратно. Всякий перенос положительных зарядов с металла в раствор или отрицательных зарядов из раствора на металл рассматривается как анодное направление тока.

Перенос положительных зарядов из раствора на металл или отрицательных с металла в раствор является катодным направлением токообмена. Любая потеря электронов есть реакция окисления, а приобретение электронов — реакция восстановления. Поэтому любой электрохимический потенциал можно рассматривать как окислительно-восстановительный. Окислитель принимает у катода электрон, т. е. смещает потенциал этого электрода в положительную сторону. Восстановитель стремится отдать электрон аноду и сдвигает потенциал в отрицательную сторону.

Равенство скоростей окислительного и восстановительного процессов на электродных участках создает равновесный окислительно-восстановительный потенциал.

В табл. 81 приведены значения потенциалов различных электродных реакций.

Таблица 81

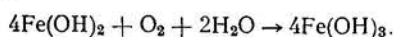
Равновесные потенциалы катодных реакций (в вольтах)

Катодная реакция	Потенциал
Нейтральные среды для рН = 7	
$\text{FeS} + 2e \rightarrow \text{Fe} + \text{S}^{2-}$	-1,00
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	-0,463
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2e \rightarrow \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	-0,83
$\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0,414
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 3\text{FeO} + 2\text{OH}^-$	-0,315
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,146
$\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow 2\text{Cu} + 2\text{OH}^-$	+0,056
$\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	+0,156
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	+0,268
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{OH}^-$	+0,815
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$	+1,356
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 2e + 2\text{SO}_4^{2-}$	+0,205
Кислые среды (для рН = 0)	
$2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$	$\pm 0,00$
$\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
Щелочные среды (для рН = 14)	
$2\text{H}_2\text{O} + 2e \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
$\text{FeCO}_3 + 2e \rightarrow \text{Fe} + \text{CO}_3^{2-}$	-0,756
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$	+0,401

Основными ступенями гальванического элемента является переход ионов металла в раствор и их гидратация (анодный процесс) $e \leftarrow [\text{Me}^+]^n \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Me}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и ассимиляция электронов каким-либо содержащимся в растворе деполяризатором — D, (т. е. атомом или ионом, способным поглощать электроны, восстанавливаясь на катоде). $e + D \rightarrow [\text{De}]$ (катодный процесс ассимиляции электронов). В качестве деполяризаторов наиболее важными являются: 1) катодная реакция восстановления иона водорода в газообразный водород $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$ и далее $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$; 2) катодная реакция восстановления кислорода с превращением его в ион гидроксила $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e \rightarrow 4\text{OH}^-$. Состав электролитов у катодных и анодных участков не остается неизменным, у анодных участков накапливаются ионы металла, у катодных — повышается щелочность, вследствие разряда H^+ и образования OH^- ; таким образом, кислотность и щелочность среды у катода и анода изменяются. Там, где продукты анодного и катодного процесса встречаются, возможно выпадение нерастворимых продуктов.

Так, $\text{Zn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2$ при рН больше 5,2
 $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ при рН » 5,5

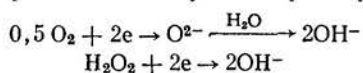
Образование осадков происходит не непосредственно на анодных участках поверхности, а в толще раствора, где диффундирующие от анода ионы металла встречаются с гидроксидами, мигрирующими от катодных участков. Когда катод непосредственно граничит с анодом, то только в пограничной зоне создаются условия образования нерастворимых осадков в непосредственной близости к металлической поверхности в виде плотной прилегающей к металлу пленки ($\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O}$). Вторичные продукты претерпевают в ряде случаев более сложные изменения. Так, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ может окислиться в $\text{Fe}(\text{OH})_3$.



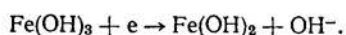
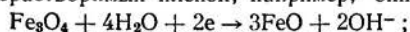
Электродный процесс при протекании электродной реакции может встречать затруднения, вызывающие химическую поляризацию электродов. Так, в случае анодного растворения металла по реакции $\text{Me} + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}^{n+} + n\text{H}_2\text{O} + e$ происходит небольшая задержка анодного процесса — перенапряжение ионизации металла. Повышение концентрации ионов металла непосредственно у электродов, вследствие отставания процесса диффузии ионов металла в глубину раствора, вызывает концентрационную поляризацию.

Возможны катодная водородная поляризация и кислородная поляризация. Примеры первой:

1. Разряд катионов $\text{H}^+ + e \rightarrow \text{H}$
2. Уменьшение валентности $\text{Cu}^{2+} + e \rightarrow \text{Cu}^+$
3. Увеличение валентности $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2e \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{4-} \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$
4. Деполяризация нейтральными молекулами в растворе



5. Восстановление нерастворимых пленок, например, окислов или гидратов



Примеры катодной реакции ионизации кислорода:

- | | |
|---|--|
| 1. $\text{O}_2 + e \rightarrow \text{O}_2^-$ | образование полувалентного иона кислорода |
| 2. $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2$ | » пергидроксила |
| 3. $\text{HO}_2 + e \rightarrow \text{HO}_2^-$ | » пергидроксил-иона |
| 4. $\text{HO}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ | » перекиси водорода |
| 5. $\text{H}_2\text{O}_2 + 2e \rightarrow 2\text{OH}^-$ | » гидроксил-иона |
| 6. $\text{H}_2\text{O}_2 + e \rightarrow \text{OH}^- + \text{OH}$ | » гидроксил-иона и гидроксил-радикала |
| 7. $\text{OH} + e \rightarrow \text{OH}^-$ | восстановление гидроксил-радикала в гидроксил-ион. |

Предполагается, что первая реакция является контролирующей в кислой, а третья — в щелочной среде.

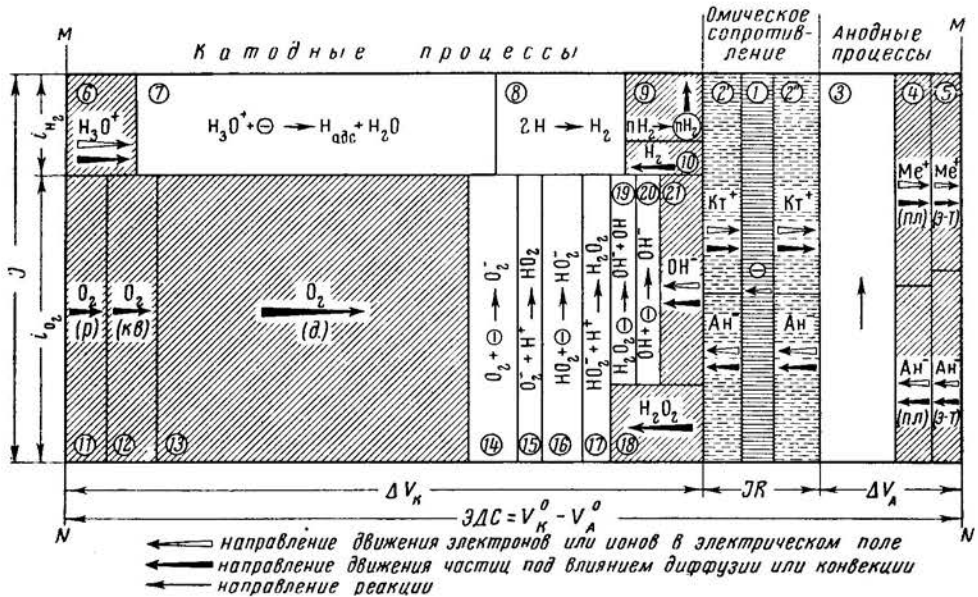
Водородная деполяризация происходит через следующие ступени: 1) диффузию гидроксония H_3O^+ к катоду, 2) разрядку гидроксония с образованием атома водорода ($\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + e \rightarrow \text{H} + \text{H}_2\text{O}$), 3) образование молекулы водорода, 4) отрыв пузырьков водорода.

Кислородная деполяризация имеет две основные стадии: 1) транспорт кислорода к катоду (концентрационная поляризация катода), 2) протекание собственно катодной реакции деполяризации (перенапряжение ионизации кислорода).

Транспорт кислорода к катоду проходит три стадии: 1) прохождение через поверхность воздух — электролит, 2) прохождение через основную толщу электролита за счет механического перемешивания, диффузии и конвекции, 3) диффузия кислорода через слой жидкости, прилегающий к ка-

тому, либо через пленку на катоде. Процессы конвекции и перемешивания, несмотря на гораздо более значительную протяженность, имеют большие скорости, чем процессы диффузии. Окисление связано в основном с образованием пергидроксила, пергидроксил-иона или полувалентного иона кислорода.

Диаграмму элементарных ступеней весьма сложного электрохимического процесса окисления Н. Д. Томашов (1959) наглядно изобразил на фиг. 21. Этот процесс он разбил на 21 элементарную ступень, последовательно соединенную в общую цепь. Для удобства рассмотрения непрерывная цепь разрезана по линии MN и развернута в плоский прямоугольник. Высота его (J) представляет величину установившегося в данных условиях



Фиг. 21. Диаграмма элементарных ступеней электрохимической коррозии (по Н. Д. Томашову, 1959).

1 — перемещение электронов в металле; 2' и 2'' — перемещение катионов и анионов в электролите (в катодной и соответственно анодной зонах); 3 — ионизация растворяющегося металла; 4, 5 — перемещение ионов растворяющегося металла в защитной пленке (или в продуктах коррозии) и в прилегающем к аноду слое электролита; 6 — диффузия и миграция гидратированных ионов водорода к катоду; 7 — разряд гидратированного иона водорода с образованием адсорбированного атома водорода; 8 — молизация ионов водорода; 9 — образование и выделение пузырька водорода; 10 — частичная диффузия растворенного водорода от катода; 11 — прохождение молекулы кислорода границы воздух — раствор; 12 — конвекционная подача кислорода к катоду; 13 — перемещение кислорода в диффузионном слое; 14 — образование полувалентного иона кислорода; 15 — образование пергидроксила; 16 — образование пергидроксил-иона; 17 — образование перекиси водорода; 18 — частичная диффузия перекиси водорода от катода в раствор; 19 и 20 — последовательные стадии восстановления перекиси водорода в гидроксил-ионы; 21 — диффузия и миграция гидроксил-иона от катода

тока пары, т. е. величину, пропорциональную скорости коррозии. Величина падения потенциала характеризуется длиной проекции по оси потенциалов. Протяженность по оси токов показывает величину тока на данной ступени, например, сумма токов процесса кислородной (J_{O_2}) и водородной (J_{H_2}) деполаризации равна общей величине тока катодного процесса (J).

На диаграмме можно видеть отдельные стадии окисления и их роль в установлении общего тока. Процесс на катоде в основном контролируется

катодным процессом, причем катодная деполяризация идет двумя параллельными процессами: ионизацией кислорода и разрядом водорода. Первый процесс идет примерно втрое эффективнее, чем второй. Основное замедление в данном случае — затруднение диффузии кислорода в диффузионном слое.

В наших опытах этот процесс еще более сложен, в ряде случаев идет окисление не только серы, но и металла. Отсюда возникают вопросы, связанные как с типом и характером окисления серы, так и металлов, с количественным их содержанием в минерале, со степенью окисления серы, скорости диффузии продуктов окисления серы, связью ее с водородным атомом и ионом, с кислородом, процессами гидратации и т. д.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СУЛЬФИДОВ

Окисление сульфидов связано с анодными и катодными процессами. В условиях наших опытов схематически эти процессы можно представить следующим образом:



В простейшем случае окисления MeS имеет место анодный процесс, т. е. реакция идет по схеме $MeS - 2e \rightarrow Me^{2+} + S$. Первое осложнение получается от того, что не только металл, но и сера находятся в водной среде, частично диссоциированной и более или менее насыщенной кислородом. Металл переходит в раствор, а окисление серы из-за малой подвижности (большой ионный радиус) происходит лишь проникновением атома кислорода внутрь пленки. Пленка тормозит окисление и способствует образованию элементарной серы или ее неполному окислению.

В случае катодного процесса реакция идет по типу $MeS + 2e \rightarrow Me + S^{2-}$. В этом случае металл остается на катоде, а ион S^{2-} с ионом водорода (H^+) как весьма подвижным и обладающим ничтожным ионным радиусом, проникающим внутрь катода, образует в зависимости от pH — H_2S или HS^- или и то и другое вместе. Мы представляем себе этот процесс при наличии в электролите одного сульфида следующим образом. Так как сульфид состоит из катионной (Me) и анионной частей, то они должны по-разному реагировать в процессе электролитического растворения. Металл несколько быстрее переходит в раствор, чем сера, образуя при этом защитную пленку. В результате переход металла в раствор затормаживается и анодное окисление приостанавливается. В это время на обнаженной от Me^{2+} поверхности, занятой серой, развивается катодный процесс с образованием Me и S^{2-} . Сера благодаря наличию в растворе ионов водорода переходит в раствор в виде H_2S и HS^- . Последние в дальнейшем окисляются, образуя кислоты, растворяющие сформировавшуюся пленку и выделившийся при катодном процессе металл, после чего снова возобновляется анодный процесс. В разных точках поверхности сульфида одновременно чередуются анодные и катодные процессы.

В наших опытах со сфалеритом наблюдались колебания в содержании металла и серы в растворе, которые объясняются приведенными здесь данными по электрохимическому растворению.

При окислении FeS , по указанному выше типу, S^{2-} переходит в H_2S только при достаточном количестве H^+ . При недостатке H^+ происходит преимущественное образование HS^- . Это было доказано опытами В. М. Левченко и К. А. Макаровой (1950). В начале окисления сульфидов образуется больше H_2S , затем сероводород исчезает, а HS^- продолжает образовываться и окисляться. рН раствора при этом не повышается, а понижается. Очевидно, в процессе окисления создаются условия, тормозящие переход S^{2-} в H_2S и способствующие образованию HS^- или S . Реакцию окисления пирита можно разбить на две части: катодное окисление $\text{FeS}_2 + 2e + \text{H}^+ \rightarrow \text{FeS} + \text{HS}^-$ и затем анодное $\text{FeS} - 2e \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{S}$. Это позволяет объяснить наблюдаемое в наших опытах более быстрое образование H_2SO_4 в начале процесса и одновременно неполноту окисления серы, выражающуюся в превышении содержания Fe над $\text{S}_{\text{общ}}$ в растворе и выделение элементарной серы.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ СМЕСЕЙ СУЛЬФИДОВ

Чем же объяснить каталитическое действие пирита и пирротина на окисление сульфидов цветных металлов?

Объяснение этого явления дается с точки зрения представлений об электрохимическом окислении сульфидных минералов. В основу этих представлений положен известный факт об увеличении скорости растворения и окисления сульфидных руд, когда различные сульфиды находятся в контакте. Возникающие вследствие наличия разности электродных потенциалов минералов электрические токи ускоряют растворение сульфидов, имеющих более отрицательный электродный потенциал, и замедляют процесс растворения минералов, с более положительным потенциалом. Степень окисления тем больше, чем больше разница электродных потенциалов. На величину электродных потенциалов влияют многочисленные факторы. По данным, собранным Г. Б. Свешниковым (1956, 1958) и его опытам, следует, что на величину электродных потенциалов влияют: природа минерала, состояние поверхности и структуры минерала, характер кристаллической поверхности, химическая природа растворителя, природа и концентрация ионов в растворе и ряд других причин. Электродный потенциал сульфидов лежит в пределах 0,6—0,7 в (от наиболее отрицательного для сфалерита до наиболее положительного для марказита). Защитные пленки повышают значение потенциалов в пределах 0,2—0,3 в.

Характер кристаллической поверхности минерала влияет в пределах 0,1—0,15 в [кристалл пирита с поверхностью (430) и (410), погруженный в нормальный раствор KCl , образует разницу электродных потенциалов для этих граней 0,11 в]; рН и химический состав раствора вызывают изменение электродного потенциала порядка 1—1,2 в. В случае преобладания окисленных компонентов в растворе электродный потенциал становится более положительным.

Наличие буферной смеси $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ оказывает также влияние на этот потенциал.

Для пирита наиболее устойчивые значения потенциала отмечаются у грани (100). В растворе KCl пиритовый электрод изменяет свой потенциал от 0,52 до 0,60 в. Изменение концентраций Fe^{2+} , Na^+ , Cu^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} оказывает влияние на величину потенциала пиритового электрода порядка 0,05—0,08 в.

Пирротин во всех растворах является более отрицательным, нежели пирит (на 0,05—0,15 в).

Скорость электродного растворения во многом определяется степенью поляризации гальванических элементов. При отсутствии деполяризаторов гальванические элементы постепенно поляризуются, и электрохимическое

растворение прекращается. Деполяризующими факторами являются наличие в водах сильных окислителей и восстановителей, наличие химически активных вмещающих пород, взаимодействующих с растворами, скорость циркуляции воды. Например, там, где в водах имеется кислород, деполяризующее действие растворов резко возрастает.

Скорость электрохимического растворения пропорциональна силе тока, возникающей в результате действия гальванических пар, составленных из различных сульфидных минералов.

Растворение сульфидных руд существенно зависит от структурных соотношений минералов в рудах. Так, скорость электрохимического растворения, очевидно, увеличивается в случае, когда проводящие сульфиды цементируют непроводящие минералы и руда приобретает высокую электропроводность.

При этом необходимо также учитывать соотношение площадей катодных и анодных участков на поверхности руды.

Если анод имеет большую площадь, чем катод, то растворение анода замедляется, если же по площади преобладают катодные участки, то скорость растворения анода увеличивается. Это от того, что, когда анод существенно преобладает над катодом, то ток, образующийся вследствие действия э. д. с. гальванических элементов, распределяется на большей площади анода и плотность тока будет незначительной. Скорость электрохимического растворения прямо пропорциональна плотности тока, и в этом случае сульфид анода растворяется медленно. Если же преобладает пирит (катод) над сфалеритом (анод), то скорость растворения сфалерита резко возрастает, так как плотность тока вследствие малой площади анода увеличивается. Этим обстоятельством можно объяснить невоспроизводимость результатов опытов при окислении смесей сульфидов.

В наших опытах мы также имели дело с образованием гальванических пар. Так, при окислении нашего синтетического пирита, содержащего около 9% пирротина, пирротин являлся анодом, а пирит — катодом. Этим можно объяснить более быстрое окисление синтетического пирита по сравнению с природным. Сначала шло окисление пирротина и переход железа пирротина в раствор. Затем после разрушения всего пирротина начиналось окисление и растворение железа пирита. Это хорошо заметно на рентгеновских снимках и под микроскопом.

Аналогичные процессы происходили при окислении смесей пирита с ковеллином, халькозином и сфалеритом. Железо пирита (а вероятнее всего примеси пирротина) переходило в раствор только в самом начале окисления, затем его растворение прекращалось и в раствор переходила только медь ковеллина или халькозина или цинк сфалерита.

Сульфиды цветных металлов являются анодами, а пирит — катодом.

В смеси пирротина с ковеллином в нейтральном водном растворе растворялось больше железа, чем меди; в подкисленном растворе меди больше, чем железа; в щелочном — железо появлялось только к концу опыта. Но во всех случаях при окислении этих смесей меди растворялось меньше, чем в смесях с пиритом. В смесях пирротина с халькозином железо почти не переходило в раствор, также очень мало растворялась медь. Окисление замедляется в результате поляризации.

Увеличение растворимости металлов и более полное окисление серы в солянокислом растворе находится, вероятно, в связи с усилением катодной деполяризации ионом водорода.

В смесях пирита и пирротина с халькозином и сфалеритом усиливаются катодные реакции кислородной деполяризации с образованием полувалентного иона кислорода, пергидроксил- и гидроксил-иона.

Как показали исследования осадков, после окисления сульфидов в ряде случаев образуется, кроме элементарной серы и гидроокиси железа, ряд

основных и кислых сульфатов железа, меди и цинка. Они выпали из растворов и являются вторичными продуктами окисления.

Изложенное выше показывает как сложен процесс окисления сульфидов и какое большое количество физико-химических факторов влияет на этот процесс, не говоря о факторах геологического порядка. Впереди предстоит большая исследовательская работа для выяснения и объяснения деталей этого сложного процесса¹.

¹ Во время печатания нашей работы была опубликована статья Motoaki Sato (1960) по окислению сульфидов, в которой на основании измерений электродных потенциалов минералов получены результаты, близкие к нашим.

ВЫВОДЫ

Изучалось окисление синтетических сульфидов: пирротина, пирита, ковеллина, халькозина, сфалерита и смесей пирита и пирротина с остальными сульфидами в токе кислорода в первоначально нейтральной, слабокислой и слабощелочной средах, а также при последующем длительном стоянии их в закрытых сосудах без доступа кислорода. Кроме того, выяснялось влияние на процесс окисления сульфидов платиновой черни, хлористого кобальта, сернокислых солей меди и цинка и глицерина.

Изучение проводилось методами валового и фазового химического анализа с определением рН, Eh, содержания кислорода в растворе и химического, рентгенометрического и оптического анализа осадков.

1. При окислении пирротина в растворе обнаружен избыток серы и недостаток железа против их расчетного содержания. Сера в растворе присутствует в виде тиосульфата, политионатов и сульфата. В осадке после двухгодичного стояния обнаружено до 25% элементарной серы и до 30% гидроокиси железа.

2. При окислении пирита, наоборот, наблюдается избыток железа и недостаток серы в растворе. Вся сера окислена до сульфата. В осадке находится 17% элементарной серы и 3,5% гидроокиси железа.

Платиновая чернь и хлористый кобальт на окисление пирита заметного влияния не оказывают. Большое количество глицерина задерживает окисление.

3. При окислении халькозина, ковеллина и сфалерита отмечается образование защитной пленки, замедляющей окисление сульфидов.

4. При окислении сульфидов железа в растворе, несмотря на сильно окислительную среду, присутствует только закисное железо. В условиях малых рН ион закисного железа очень устойчив и не поддается окислению.

5. Окисление сульфидов до сульфатов идет в несколько стадий. Первоначально образуется тиосульфат, затем политионаты и сульфат. При окислении пирита, пирротина и их смесей с ковеллином и сфалеритом выделяется элементарная сера.

6. Количество кислорода при стоянии сульфидов в закрытых сосудах без доступа кислорода уменьшается в сфалерите, пирротине и пирите в большей степени, чем в их смесях с сульфидами меди.

7. Окисление смеси халькозин + пирротин протекает крайне медленно. Железо в растворе не обнаруживается, медь также растворяется незначительно.

В смеси пирит + халькозин пирит усиливает окисление халькозина. В раствор переходит в основном медь, железо или совсем не растворяется или растворяется весьма слабо.

8. В смеси пирротин + ковеллин пирротин способствует переходу в раствор меди из ковеллина, а сам не окисляется. В осадке обнаружена элементарная сера (9%) и гидрогетит.

В смеси ковеллин + пирит в раствор в основном переходит медь. Сера окисляется до сульфата. В осадке имеется около 16% элементарной серы и гидрогётит.

9. В смеси пирит + сфалерит пирит усиливает окисление сфалерита. В растворе обнаруживается цинк и сера в форме полиитионатов и сульфата. В осадке — избыток цинка и недостаток серы против расчетного, элементарной серы 7%.

10. Окисление и растворение смеси сульфидов хорошо объясняются с электрохимической точки зрения. В смесях сульфидов в результате возникновения гальванических токов сильно растворяется металл более электроотрицательного (цинк сфалерита или медь ковеллина) и замедляется растворение металла более электроположительного сульфида (железо пирита). Степень окисления тем больше, чем больше разница в электродных потенциалах сульфидов. Количественная сторона процесса окисления смеси сульфидов зависит от многих причин, в том числе от величины зерен и величины и характера их поверхности, расстояния между зернами отдельных сульфидов, а отсюда возникновения гальванических токов разной силы, вызывающих окисление и растворение разных количеств сульфидов.

11. Оптические и рентгенометрические исследования осадков подтвердили наличие элементарной серы и гидрогётита в осадках после окисления пирротина, пирита и их смесей с ковеллином.

12. При окислении пирита образуются основные соли группы ярозита; смеси пирротина с халькозином — минералы групп антлерита, гетероброшантита; смеси пирита со сфалеритом — минерал группы копиапита.

ЛИТЕРАТУРА

- Белопольский А. П., Урусов В. В. Окисление ферросульфата в растворе свободным кислородом. Журнал прикл. химии, 1948, 21, вып. 9.
- Гецкин Л. С., Пономарев В. О. О механизме окисления ионов двухвалентного железа кислородом. Журнал прикл. химии, 1956, 29, вып. 7.
- Гинзбург И. И., Рукавишников И. А. Минералы древней коры выветривания Урала. Изд-во АН СССР, 1951.
- Громов Б. В. Осаждение гидроокиси в гидрометаллургии цинка. Цветные металлы, 1948, № 3.
- Доброхотов Г. Н. Химизм кислотного автоклавного выщелачивания моносульфидов никеля, кобальта и железа. Журнал прикл. химии, 1959, 32, вып. 11.
- Дробашева Т. И. Образование сульфат-ионов при окислении коллоидных сульфидов тяжелых металлов в водных растворах. Автореферат диссертации. Новочеркасск, 1958.
- Жданова А. Н. Электрохимическое исследование процессов на поверхности кристаллов сульфидов тяжелых металлов. Журнал физ. химии, 1954, 28, вып. 5.
- Журин И. А. О потенциалах сплавов никеля с медью и серой, а также о потенциалах сульфидов никеля, меди и железа. В сб.: «Электрометаллургия цветных металлов». — Труды Ленингр. политехн. ин-та им. Калинина, 1953, № 6.
- Исаков П. М. и Потылицына Л. Г. Определение сульфатной, элементарной и сульфидной серы в пирите. Информ. сб. ВСЕГЕИ, 1956, № 3.
- Илювиева Г. В. Аэрация пульпы перед флотацией сульфидов. Цветные металлы, 1946, № 2.
- Кагановский А. М., Ровинская Т. М., Таран П. М. Окисление сульфата и сульфида в водных растворах при аэрации. Укр. хим. журнал, 1957, 23, вып. 2.
- Карпова И. Ф. О влиянии концентрации водородных ионов на окисление закисных солей железа. Журнал общей химии, 1937, вып. 7.
- Крейтер В. М. и др. Поведение золота в зоне окисления золотосульфидных месторождений. М., 1958.
- Кузьминых И. Н. и Бабушкин М. Д. Окисление сульфата закиси железа в кислых водных растворах кислородом воздуха. Журнал прикл. химии, 1955, 28, вып. 6.
- Левченко В. М. и Макарова К. А. Об окислении сульфидов. — Труды Хим. ин-та Киргиз. филиала АН СССР, 1950, вып. III.
- Лошкарев М. А., Есин О. А., Ланн Г. С. Электролиз никелевого фаунштейна. — Труды Уральск. индустр. ин-та им. Кирова, 1947, сб. 24.
- Муликовская Е. П. Анализ и химическая характеристика рудничных вод сульфидных месторождений. — Материалы ВСЕГЕИ, сб. 6, Изд-во хим. лит., 1947.
- Плаксин И. П. Воздействие газов и реагентов на минералы во флотационных процессах. — Изв. АН СССР, серия техн., 1950, 12.
- Позин М. Е., Гистлинг А. М., Печковский В. В. О некоторых основных реакциях процесса окисления сульфидных руд. Журнал прикл. химии, 1954, 27, вып. 12.
- Свешников Г. Б. и Добычин С. Л. Гальваническое растворение сульфидов и ореол рассеяния тяжелых металлов. Геохимия, 1956, № 4.
- Свешников Г. Б. Электродные потенциалы минералов и их роль в растворении сульфидных руд. В сб.: «Вопросы геофизики», вып. 10. Ученые записки Ленингр. ун-та, 1958, № 249.

- Семенов Н. Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. Изд-во АН СССР, 1954.
- Смирнов В. И. Гидрометаллургия меди. Metallurgizdat, 1947.
- Смирнов С. С. Зона окисления сульфидных месторождений. Изд-во АН СССР, 1955.
- Томашов Н. Д. Теория коррозии и защиты металлов. Изд-во АН СССР, 1959.
- Устинский Б. З., Чижиков Д. М. Потенциалы некоторых сульфидов металлов и других сплавов. Журнал прикл. химии, 1949, 22, вып. 12.
- Файнберг С. Ю. Анализ руд цветных металлов, ГОНТИ, 1953.
- Форвард Ф. А. и Халперн Д. Ж. Гидрометаллургические процессы при повышенных давлениях. Журнал прикл. химии, 1957, 30, вып. 1.
- Фрумкин А. Н. Адсорбция и окислительные процессы. Изд-во АН СССР, 1951.
- Чухров Ф. В. Зона окисления сульфидных месторождений степной части Казахстана. М., 1950.
- Щукарев С. А. и Киреева-Тузупахова Е. М. Журнал общей химии, 1931, вып. 1.
- Эммонс В. Вторичное обогащение рудных месторождений. ОНТИ, 1935.
- Buchler A. A., Gottschalk V. N. Oxidation of Sulphides. Econ. Geol., 1912, 7, № 1.
- Grassery Gg. Electrochemical examination of the oxidation process of sulfide ores.—Acta mineral. petrogr. Hungaria, 1953—1954, 7.
- Hem L. D., Cropper W. H. Survey of ferrous-ferric chemical equilibria and redox potentials. Washington, 1959.
- Kurtenacher A., Goldbach E. Über die Analyse von Polythionatlösungen.—Ztschr. anorg. u. allg. Chemie, 1927, 166.
- Motoaki Sato. Oxidation mechanisms of sulfide minerals at 25 C. Econ. Geol., 1960, 55, №6.
- Ohashi S. Weathering of sulfide minerals.—Journ. Chem. Soc. of Japan., 1953, 74, № 10.
- Riesenfeld E. H., Sydow G. Über den Zerfall des Natriumthiosulfat.—Ztschr. anorg. u. allg. Chemie, 1928, 175.
- Rossetti V., Cesini E. M. Effecti electrochimici fra solfuri metallici in acqua di miniera.—Period mineral, 1957, 26, № 1.
-

СО Д Е Р Ж А Н И Е

Введение	3
1. Аппаратура и методика изучения процесса окисления сульфидов	5
2. Приготовление синтетических минералов и их состав	7
3. Методы анализа продуктов окисления сульфидов	10
4. Окисление сернокислого закисного железа и его смесей с элементарной серой и металлическим железом	17
5. Окисление пирротина	23
6. Окисление пирита	40
7. Влияние на окисление пирита платиновой черни, CoCl_2 , CuSO_4 и ZnSO_4	53
8. Влияние глицерина на окисление пирита	57
9. Состав рудничных вод и образование железных шляп	60
10. Окисление ковеллина	64
11. Окисление халькозина	83
12. Окисление сфалерита	101
13. Механизм процессов окисления	114
Выводы	128
Литература	130

И. И. Гинзбург [*Я. И. Ольшанский*, *В. В. Беляцкий*]

Исследования по экспериментальной и технической петрографии и минералогии

Труды Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР, выпуск 59

*Утверждено к печати Институтом геологии рудных месторождений,
петрографии, минералогии и геохимии
Академии наук СССР*

Редактор издательства *В. К. Шлепов*
Технический редактор *В. Г. Лаут*

РИСО АН СССР № 44-32В. Сдано в набор 4/Х 1960 г. Подписано к печати 24/II 1961 г. Формат 70×108^{1/16},
печ. л. 8,25 усл. печ. л. 11,3 уч.-издат. л. 9,95 Тираж 1500 экз. Т.-00325 Изд. № 8079 Тип. зак. № 1103
Цена 70 коп.

Издательство Академии наук СССР Москва, Б-64, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства Москва, Г-99, Шубинский пер., 10