

СУЛЬФОАРСЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА В РУДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ (ФИЗИКО – ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

Казьмин¹ Л.А., Вилор² Н.В., Павлова² Л.А.

¹Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский, e-mail: kazmin@igc.irk.ru

²Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, e-mail: vilor@igc.irk.ru

Рудно–минеральным фоном крупнейших месторождений золота является парагенезис арсенопирит (АПИ)+пирит(ПИ) с широким распространением замещений ранних пиритовых генераций арсенопиритом и его ассоциацией с «арсеникальным», мышьяковистым пиритом – ПИ_{As}. Рассмотрена ассоциация АПИ+ПИ+ПИ_{As} на рудном месторождении Верный (Бодайбинский рудно-россыпной район, Восточная Сибирь) с запасами около 200 т золота. Содержания Au и As в руде прямо пропорциональны. Концентрации мышьяка не превышают 3 вес % при квазиоднородном, неравномерном и нечетко зональном распределении в ПИ_{As}. По содержанию As в «арсеникальных» пиритах выделяется группа с замещаемой серой (As_{средн} 0.443 вес. %), ПИ_{As} 1:

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|---|--------|----|--------|----|--------|----|--------|
| Fe | 1.0036 | S | 1.9624 | As | 0.0187 | Co | 0.0068 | Ni | 0.0084 |
| σ ± | 0.0017 | | 0.0115 | | 0.0137 | | 0.0027 | | 0.0055 |

и группа составов с мышьяком, замещающим серу и железо (As_{средн} 1.545 вес. %), ПИ_{As} 2:

| | | | | | | | | | |
|-----|--------|---|--------|----|--------|----|--------|----|--------|
| Fe | 0.9903 | S | 1.9244 | As | 0.0627 | Co | 0.0132 | Ni | 0.0093 |
| σ ± | 0.005 | | 0.019 | | 0.0189 | | 0.0127 | | 0.012 |

Цель работы состоит в изучении формирования АПИ+ПИ ассоциации, содержащей ПИ_{As}, путем физико-химического моделирования (ФХМ) процесса минералообразования при температурах, давлениях и концентрациях, типичных для месторождений золота с сульфоарсенидной системой **Fe–As–S–Na–Cl–H–O**, для последующего включения в расширенный список компонентов с золотом и золотомышьяковистыми комплексами.

Термодинамический анализ и результаты ФХМ в системе **Fe-As-S-Cl-Na-H-O** получены с применением программного комплекса ПК «Селектор» в ходе решения прямых задач моделирования [Чудненко, 2010]. Температура Т, давление Р и исходный параметр кислотности-щелочности рН, заданный составом раствора, являются независимыми факторами состояния. Химическое взаимодействие в рудной системе оценивается ПК по алгоритму минимизации изобарно-изотермического потенциала – энергии Гиббса G(T,P). Открытая мультисистема формирования оруденения воспроизведена способом проточных реакторов и последовательных резервуаров с поступлением раствора из внешней среды. Рассмотрены 3 варианта (табл.1), свойственные большинству жильных и жильно-вкрапленных золотых месторождений, в том числе и дислоцированных среди углеродисто-сланцевых толщ: 1) просачивания–перколяции, 2) растекания и 3) стягивания–«всасывания». Определена изобарическая устойчивость парагенезисов минеральных фаз в трехмерном пространстве независимых параметров: рН (кислотности–щелочности), t°C (температуры 100-300°C и давления 300 бар), -lg п/р (где п-масса реагирующего пирита, р–1 кг раствора, mH₂S 0.001). Термодинамические константы согласованы для Fe комплексов в растворе: тиоарсенидов, арсенидов, арсенатов Fe и Na, а также для минеральных фаз – АПИ и ЛЕ (лелингита). Расчетные функции ПИ_{As} получены при согласовании серии составов [Blanchard et al, 2007], представленной 4 стехиометрическими миналами: ПИ_{As1} - Fe_{0.96875} S₂ As_{0.03125} (1 As замещает 1 Fe); ПИ_{As2} - Fe S_{1.96785} As_{0.03125} (1 As S замещает 1 S₂); ПИ_{As3} - Fe S_{1.93375} As_{0.03125} (1 As замещает 1 S₂ + 1 S_{вакансия}); ПИ_{As4} - Fe S_{1.93375} As_{0.0625} (2 As⁻¹ замещает 1 S₂⁻²). Их функции ΔG^o_{t298.25} получены при пересчете энергии растворения [Blanchard et al, 2007].

В рассчитанных вариантах по резервуарной модели образуется трехчленная колонка взаимодействия ПИ матрицы с фильтрующимся сульфоарсенидным раствором (табл. 1), сложенная внешней тыловой зоной (I) с ПИ и ПИ_{As}, (-lg п/р = 1-2), переходной зоной (II) (-lg п/р =

Таблица 1. Рассчитанные парагенезисы при взаимодействии пирита ранней рудной стадии с сульфоарсенидным раствором

| А | t°C | -lg п / р | | | | | |
|------------------------|-----|-----------------------|----|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| | | П а р а г е н е з и с | | | | | |
| 0.1 HCl 1.65 | 300 | 11 | 22 | 33 | 33 | 33 | 33 |
| | 250 | 11 | | 22 | 33 | 33 | 33 |
| | 200 | 00 | 11 | | | | |
| | 150 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| | 100 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 | 22 |
| 0.01 HCl 2.5 | 300 | 11 | 11 | 22 | 33 | 33 | 33 |
| | 250 | 11 | 11 | | 22 | 22 | 22 |
| | 200 | 11 | 00 | 00 | | | |
| | 150 | 11 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 |
| | 100 | 11 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 |
| 0.001 HCl 3.65 | 300 | 11 | 55 | 55 | 22 | 22 | 22 |
| | 250 | 11 | 00 | 00 | 22 | 22 | 22 |
| | 200 | 11 | 11 | 2200 | 22 | 22 | 22 |
| | 150 | 11 | 11 | 00 | 00 | PE | PE |
| | 100 | 11 | 11 | 00 | 00 | PE | PE |
| 0.00001 HCl 4.14 | 300 | 11 | 55 | 55 | 22 | 22 | 22 |
| | 250 | 11 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 |
| | 200 | 11 | 11 | 00 | 00 | 22 | 22 |
| | 150 | 11 | 11 | 2200 | 2200 | 22 | 22 |
| | 100 | 11 | 11 | 00 | 2200 | 2200 | 2200 |
| 0.001 NaOH 4.8 | 300 | 11 | 55 | 55 | 22 | 22 | 22 |
| | 250 | 11 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 |
| | 200 | 11 | 11 | 11 | 2200 | 22 | 22 |
| | 150 | 00 | 11 | 00 | 2200 | 22 | 22 |
| | 100 | 00 | 11 | 00 | 2200 | 2200 | 22 |
| 0.0016 NaOH 5.96 | 300 | 11 | 55 | 55 | 22 | 22 | 44 |
| | 250 | 11 | 11 | 55 | 22 | 22 | 22 |
| | 200 | 11 | 11 | 2200 | 22 | 22 | 22 |
| | 150 | 00 | 11 | 00 | 00 | 22 | 22 |
| | 100 | 00 | 00 | 00 | 00 | 22 | 22 |
| 0.01 NaOH 7.2 | 300 | 55 | 55 | 55 | 44 | 44 | 44 |
| | 250 | 11 | 11 | 55 | 22 | 44 | 44 |
| | 200 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 |
| | 150 | 00 | 00 | 00 | 11 | 22 | 22 |
| | 100 | 00 | 00 | 11 | 11 | 22 | 22 |
| 0.1 NaOH 8.2 | 300 | 55 | 55 | 55 | 44 | 44 | 44 |
| | 250 | 00 | 55 | 55 | 22 | 44 | 44 |
| | 200 | 11 | 11 | 55 | 55 | 22 | 22 |
| | 150 | 00 | 11 | 11 | 55 | 22 | 22 |
| | 100 | 11 | 00 | 00 | 11 | 22 | 22 |

| Б | pH | t°C | I | | | | | | II | | | | | | t°C | pH | |
|-------------------------|-----|-----|-----------|-----|-----|------|------|-----|-----------|-----|------|------|------|-----|-----|-------------------------|-------------------------|
| | | | -lg п / р | | | | | | -lg п / р | | | | | | | | |
| | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 5 | 4 | 3 | 2 | 1 | | | |
| 0.1 HCl 1.65 | 300 | 11 | 11 | P-P | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | P-P | 11 | 300 | 0.1 HCl 1.65 |
| | 250 | 11 | 11 | P-P | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | P-P | 11 | 250 | 0.1 HCl 1.65 |
| | 200 | 11 | 11 | P-P | P-P | P-P | P-P | p-p | 22 | P-P | P-P | P-P | P-P | 11 | 200 | 0.1 HCl 1.65 | |
| | 150 | 00 | 11 | P-P | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | P-P | 11 | 150 | 0.1 HCl 1.65 |
| | 100 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | | | 100 | 0.1 HCl 1.65 |
| 0.01 HCl 2.5 | 300 | 11 | 11 | 11 | 22 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 22 | 00 | 001 | 300 | 0.01 HCl 2.5 | |
| | 250 | 11 | 11 | 11 | P-P | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 33 | 22 | 11 | 11 | 250 | 0.01 HCl 2.5 | |
| | 200 | 11 | 11 | 11 | P-P | P-P | P-P | 22 | 22 | 22 | 22 | P-P | 11 | 11 | 200 | 0.01 HCl 2.5 | |
| | 150 | 11 | 11 | 11 | P-P | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | P-P | 11 | 11 | 150 | 0.01 HCl 2.5 | |
| | 100 | 11 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | 100 | 0.01 HCl 2.5 | |
| 0.001 HCl 3.65 | 300 | 11 | 11 | 11 | 55 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 55 | 00 | 11 | 300 | 0.001 HCl 3.65 | |
| | 250 | 11 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 00 | 11 | 11 | 250 | 0.001 HCl 3.65 | |
| | 200 | 11 | 11 | 11 | 00 | P-P | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 00 | 11 | 11 | 200 | 0.001 HCl 3.65 | |
| | 150 | 11 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 150 | 0.001 HCl 3.65 | |
| | 100 | 11 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | 100 | 0.001 HCl 3.65 | |
| 0.0001 HCl 4.08 | 300 | 11 | 11 | 11 | 55 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 55 | 11 | 11 | 300 | 0.0001 HCl 4.08 | |
| | 250 | 11 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 250 | 0.0001 HCl 4.08 | |
| | 200 | 11 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 200 | 0.0001 HCl 4.08 | |
| | 150 | 11 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 00 | 00 | 11 | 150 | 0.0001 HCl 4.08 | |
| | 100 | 11 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | 100 | 0.0001 HCl 4.08 | |
| 0.0001 NaOH, 4.2 | 300 | 11 | 11 | 11 | 55 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 55 | 11 | 11 | 300 | 0.0001 NaOH, 4.2 | |
| | 250 | 11 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 250 | 0.0001 NaOH, 4.2 | |
| | 200 | 11 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 200 | 0.0001 NaOH, 4.2 | |
| | 150 | 11 | 11 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 150 | 0.0001 NaOH, 4.2 | |
| | 100 | 11 | 11 | 11 | | | | | | | | | | | 100 | 0.0001 NaOH, 4.2 | |
| 0.001 NaOH 4.8 | 300 | 00 | 00 | 11 | 55 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 55 | 55 | 11 | 11 | 300 | 0.001 NaOH 4.8 | |
| | 250 | 00 | 00 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 11 | 250 | 0.001 NaOH 4.8 | |
| | 200 | 00 | 11 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 11 | 200 | 0.001 NaOH 4.8 | |
| | 150 | 00 | 11 | 11 | 00 | 2200 | 22 | 22 | 22 | 22 | 00 | 11 | 11 | 11 | 150 | 0.001 NaOH 4.8 | |
| | 100 | 00 | 11 | 11 | 00 | 2200 | 2200 | 22 | 22 | 22 | 00 | 11 | 11 | 11 | 100 | 0.001 NaOH 4.8 | |
| 0.0016 NaOH, 5.96 | 300 | 00 | 11 | 11 | 55 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 33 | 55 | 55 | 00 | 11 | 300 | 0.0016 NaOH, 5.96 |
| | 250 | 00 | 11 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 55 | 00 | 11 | 250 | 0.0016 NaOH, 5.96 | |
| | 200 | 00 | 00 | 00 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 00 | 11 | 11 | 200 | 0.0016 NaOH, 5.96 | |
| | 150 | 11 | 11 | 11 | 11 | 2200 | 22 | 22 | 22 | 22 | 2200 | 11 | 11 | 11 | 150 | 0.0016 NaOH, 5.96 | |
| | 100 | 00 | 11 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 100 | 0.0016 NaOH, 5.96 | |
| 0.003 NaOH 6.64 | 300 | 00 | 11 | 11 | 55 | 22 | 44 | 22 | 22 | 22 | 22 | 55 | 11 | 11 | 300 | 0.003 NaOH 6.64 | |
| | 250 | 00 | 11 | 11 | 11 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 250 | 0.003 NaOH 6.64 | |
| | 200 | 00 | 00 | 00 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 11 | 11 | 11 | 200 | 0.003 NaOH 6.64 | |
| | 150 | 00 | 00 | 00 | 11 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 2200 | 00 | 11 | 11 | 150 | 0.003 NaOH 6.64 | |
| | 100 | 00 | 00 | 00 | | | | | | | | | | | 100 | 0.003 NaOH 6.64 | |
| 0.01 NaOH 7.2 | 300 | 00 | 00 | 11 | 55 | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 | 55 | 11 | 11 | 300 | 0.01 NaOH 7.2 | |
| | 250 | 00 | 00 | 11 | 55 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 55 | 11 | 11 | 250 | 0.01 NaOH 7.2 | |
| | 200 | 00 | 00 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 55 | 2205 | 55 | 11 | 200 | 0.01 NaOH 7.2 |
| | 150 | 00 | 00 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 2205 | 55 | 11 | 150 | 0.01 NaOH 7.2 | |
| | 100 | 00 | 00 | 11 | 00 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 22 | 2205 | 55 | 11 | 100 | 0.01 NaOH 7.2 | |
| 0.1 NaOH 8.2 | 300 | 00 | 00 | 55 | 55 | 22 | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 | 55 | 55 | 00 | 300 | 0.1 NaOH 8.2 | |
| | 250 | 11 | 11 | 55 | 55 | 22 | 44 | 44 | 44 | 44 | 44 | 552 | 552 | 00 | 250 | 0.1 NaOH 8.2 | |
| | 200 | 00 | 11 | 00 | 55 | 22 | 22 | 44 | 44 | 44 | 22 | 55 | 551 | 11 | 200 | 0.1 NaOH 8.2 | |
| | 150 | 00 | 11 | 00 | 55 | 22 | 22 | 44 | 44 | 44 | 22 | 55 | 551 | 11 | 150 | 0.1 NaOH 8.2 | |
| | 100 | 00 | 11 | 00 | 55 | 22 | 22 | 44 | 44 | 44 | 22 | 55 | 551 | 11 | 100 | 0.1 NaOH 8.2 | |

Примечание: 1) стрелки – направление фильтрации раствора; 2) парагенезисы: 11-пирит, 00-As пирит, 22-арсенопирит, 33-элементарный As + арсенопирит, 55-магнетит, 44- лелингит, 2200-мышьяковистый пирит + арсенопирит, PE-реальгар. А,Б,В динамические режимы. А- перколяция, Б-стягивание, В-растекание. I – III-зоны замещения; I-тыловая, II-переходная, III-фронтальная

Таблица 2.

Рассчитанные концентрации As, Fe (м) и состав их водных комплексов (мол.%) в зависимости от температуры, pH и $-\lg p/p$ в режиме перколяции

| Элемент t, °C | HCl 0.1 м, pH = 1.85 | | | NaOH = 0.00001 м, pH = 4.14 | | | NaOH = 0.1 м, pH = 8.15 | | |
|------------------|---|---|---|---|---|--|---|--|--|
| | - lg p/p | | | | | | | | |
| | 1 | 3 | 6 | 1 | 3 | 6 | 1 | 3 | 6 |
| As 150 | 0.0118 H ₃ AsS ₃ 97.15 H ₅ As ₂ S ₅ 28.3 As ₅ S ₃ ³⁻ 0.03 | 1.71·10⁻³ H ₃ AsS ₃ 98.99 H ₅ As ₂ S ₅ 0.9 As(HS) ²⁺ 0.11 | 1.3·10⁻³ H ₃ AsS ₃ 98.99 H ₅ As ₂ S ₅ 1.19 As(HS) ²⁺ 0.13 | 3.95·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 83.18 H ₂ AsS ₃ ⁻ 5.07 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 11.75 | 2.22·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 94.55 H ₂ AsS ₃ ⁻ 5 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 0.45 | 1.99·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 90.31 H ₂ AsS ₃ ⁻ 8.67 H ₄ As ₂ S ₅ ⁻ 0.45 | 0.0137 AsS ₃ ³⁻ 89.7 HAsS ₃ ²⁻ 10.29 As ₂ S ₅ ⁴⁻ 0.02 | 0.0137 AsS ₃ ³⁻ 99.39 HAsS ₃ ²⁻ 0.52 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.08 As(OH) ₄ ⁻ 0.01 | 0.0137 AsS ₃ ³⁻ 99.85 HAsS ₃ ²⁻ 0.11 As(OH) ₄ ⁻ 0.02 H ₂ AsO ₃ ⁻ 0.01 NaAsO ₃ ²⁻ 0.02 |
| Fe 150 | 0.0424 Fe ²⁺ 44.4 Fe(HS) ⁺ 51.27 FeCl ⁺ 4.3 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.03 | 0.0334 Fe ²⁺ 57.1 Fe(HS) ⁺ 37.3 FeCl ⁺ 5.5 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.1 FeAs(HS) ⁴⁺ | 0.0236 Fe ²⁺ 62.47 Fe(HS) ⁺ 31.45 FeCl ⁺ 6.04 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.1 FeAs(HS) ⁴⁺ | 9.24·10⁻⁵ Fe ²⁺ 2.36 Fe(HS) ⁺ 96.47 Fe(HS) ₂ 1.17 | 1.99·10⁻⁴ Fe ²⁺ 1.65 Fe(HS) ⁺ 98.15 Fe(HS) ₂ 0.2 | 2.08·10⁻⁴ Fe ²⁺ 2.06 Fe(HS) ⁺ 97.79 Fe(HS) ₂ 0.14 | 2.164·10⁻⁸ Fe(HS) ⁺ 68.75 Fe(HS) ₂ 17.31 Fe(HS) ₃ 13.94 | 9.21·10⁻⁷ Fe(HS) ⁺ 40.54 Fe(HS) ₂ 12.16 Fe(OH) ₂ 44.59 Fe(OH) ₃ 2.7 | 8.62·10⁻⁹ Fe(OH) ₂ 99.88 Fe(OH) ₃ 0.12 |
| As 300 | 0.01945 H ₃ AsS ₃ 99.99 H ₂ AsS ₃ 0.01 | 0.01945 H ₃ AsS ₃ 99.97 H ₃ AsO ₃ 0.02 As(HS) ²⁺ 0.01 | 0.01944 H ₃ AsS ₃ 87.78 H ₃ AsO ₃ 10.6 HAsO ₂ 1.48 HAsS ₃ 0.13 | 3.946·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 99.78 H ₂ AsS ₃ ⁻ 0.013 H ₃ AsO ₃ 0.18 HAsO ₂ 0.01 | 3.921·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 99.89 H ₃ AsO ₃ 0.11 | 3.921·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ 45.37 H ₃ AsO ₃ 47.69 HAsO ₂ 6.94 | 0.01375 H ₃ AsS ₃ 99.66 H ₂ AsS ₃ 0.33 H ₃ AsO ₃ 0.01 | 0.01375 H ₃ AsS ₃ 24.1 H ₂ AsS ₃ ⁻ 2.43 H ₃ AsO ₃ 63.83 H ₂ AsO ₃ ⁻ 0.84 HAsO ₂ 9.0 | 0.01374 AsS ₃ ³⁻ 0.15 H ₃ AsO ₃ 24.27 H ₂ AsS ₃ ⁻ 16.86 As(OH) ₄ ⁻ 58.72 |
| Fe 300 | 0.058 Fe ²⁺ 36.44 FeCl ⁺ 9.33 FeCl ₂ 0.35 Fe(HS) ⁺ 52.51 Fe(HS) ₂ 0.02 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 1.35 FeAs(HS) ⁴⁺ | 0.0388 Fe ²⁺ 54.05 FeCl ⁺ 13.68 FeCl ₂ 0.51 Fe(HS) ⁺ 11.84 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 19.9 FeAs(HS) ⁴⁺ | 0.0238 Fe ²⁺ 62.5 FeCl ⁺ 5.99 FeCl ₂ 0.51 Fe(HS) ⁺ 31.47 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.04 FeAs(HS) ⁴⁺ | 1.29·10⁻³ Fe ²⁺ 13.67 Fe(HS) ⁺ 85.14 Fe(SO ₃) ₂ ⁻ 1.17 FeAs(HS) ₂ ³⁺ 0.02 | 1.305·10⁻³ Fe ²⁺ 11.58 Fe(HS) ⁺ 88.07 Fe(HS) ₂ 0.21 Fe(OH) ⁺ 0.14 | 4.021·10⁻⁴ Fe ²⁺ 27.75 Fe(HS) ⁺ 71 Fe(OH) ⁺ 1.25 | 6.32·10⁻⁵ Fe ²⁺ 0.17 Fe(HS) ⁺ 69.8 Fe(HS) ₂ 9.36 Fe(HS) ₃ 20.62 Fe(OH) ₂ 0.05 | 1.77·10⁻⁶ Fe(HS) ⁺ 48.68 Fe(HS) ₂ 6.59 Fe(HS) ₃ 14.68 Fe(OH) ₂ 28.78 Fe(OH) ₄ 1.26 | 2.56·10⁻⁶ Fe(OH) ₂ 91.09 FeO ₂ ²⁻ 8.91 |

Примечание: Жирным шрифтом выделены концентрации As и Fe (м), в поле As выделена область устойчивости комплексных тиаарсенитов, в поле Fe выделены области устойчивости комплексных гидросульфидов (желтый) и смешанных арсенит-гидросульфидов (зеленый) при совместном переносе As и Fe.

3-4) с ее подвижными границами, зависящими от состава раствора, и фронтальной зоной (III) ($-\lg p/p = 5-6$), замещенной АПИ. Пиритовый субстрат замещается в тонких слоях АПИ с сопутствующим образованием ПИ_{As}, рассеянных вкрапленников сульфидов мышьяка и блоков с примесью элементарного As. Изменения фазового состава выделенных зон в соответствии с балансом масс, т. е. отношением пирит/раствор – п/р, являются основной причиной вариаций величин As/Fe в растворе. Миналы ПИ_{As1,2,3} с долями As, замещающего Fe, S и вакантную S, размещаются в ПИ тыловой и в начале переходной зон (табл. 1) с $-\lg p/p=1\div 3$ при температурах от 150 до 300°C и 200-250°C в режиме перколяции. ПИ_{As2,3} и ПИ_{As3} с однозамещенной и вакантной S распределены в переходной зоне и в ее начале $-\lg p/p = 2\div 4$ на интервале 100-250 °C. ПИ_{As} с вакантной S, соосаждающийся с тонкодисперсным золотом, присутствует во всем интервале рН. ПИ_{As4} с двойным замещением S на As локализуется в переходной зоне или сосуществует с АПИ при 100-150°C в умеренно кислотных и близонейтральных растворах.

Рассчитанные концентрации As, Fe и составы их комплексов изменяются в зависимости от параметров рН, температуры и п/р – баланса масс, как показано по варианту перколяции при 150 и 300 °C (табл.2). Тиоарсениты преобладают в растворе. Значение гидросульфидов As, мышьяковистой кислоты и гидроксокомплексов невелико, менее 0.02-0.13 мол.%. Лишь при 300 °C количество мышьяковистых кислот (AsIII) с диссоциатами возрастает почти до 55 мол. % с увеличением рН и снижением п/р. Концентрации Fe в растворе уменьшаются со снижением температуры, $\lg p/p$ и ростом рН. При 150°C и в начале шкалы рН преобладание акваиона Fe²⁺ и монохлорида FeII, особенно заметное (68.5 %) около $-\lg p/p = 6$, исчезает с уменьшением кислотности. Преимущественно образуются гидросульфиды Fe за исключением малых п/р при наибольшей щелочности, где доминируют гидрооксокомплексы. С повышением температуры значение гидросульфидов снижается. Низкое рН растворов способствует появлению сложных **Fe–As арсенит-гидросульфидных Fe-комплексов** в количестве почти до 20 мол.%, ответственных за совместный перенос обоих элементов в кислотных рудных гидротермах. Рассчитанные варианты отражают градиент окислительно-восстановительного потенциала в растворе, достигающий $-0.055\div -0.55V$ с увеличением щелочности. Снижение Eh в переходной и фронтальной зонах при $-\lg p/p = 2\div 5$ обусловлено сменой минеральных парагенезисов. Градиент редокс-потенциала при появлении ПИ_{As} формирует межфазовый электрохимический геохимический барьер осаждения золота в АПИ-ПИ рудах. Аномальные максимумы на концентрационных кривых золота в сульфидно-арсенидных растворах при совместном растворении Au_{крит} и аурипигмента As₂S₃ [Ахмеджанова и др. 1988; Некрасов, 1991] – следствие полимеризации - олигомеризации тиоарсенитов, нарастающей при $-\lg m As \geq -2.8\div -2.3$. Увеличение содержания олигомеров H₂As₂S₄⁰ и H₃As₃S₆⁰ понижает концентрацию образующегося тиоарсенита золота H₂AuAsS₃⁰ за счет изъятия из его структуры в раствор комплексного аниона H₂AsS₃⁻, а присутствующий буфер Fe+Fe₃O₄ обеспечивает восстановительную реакцию Au⁺ → Au⁰.

Литература

Ахмеджанова Г.М., Некрасов И.Я., Тихомирова В.И., Конюшок А.А. Растворимость золота в сульфидно-арсенидных растворах при 200-300°C // ДАН СССР. 1988. т.300. №6. С 1453-1456.

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. – М: Наука. 1991. – 302 с.

Чудненко К.В. Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложение. – Новосибирск. Академическое изд-во «Гео». 2010. – 287 с.

Blanchard M., Alfredson M., Brodholt J., Wright K., Catlow C.R.A. Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: ADFT study // Geochim. et Cosmochim. Acta. 2007. V. 71. № 3. P.624-630.