

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ  
СУЛЬФОАРСЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В. Вилор, Л.А. Казьмин\*

Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

\* Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН,  
683002, Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30, Россия

Исследована система  $\text{As-Na-S-Cl-H-O}$ . В пределах развиваемого подхода задача первого этапа состояла в определении состава и термодинамических констант серно-мышьяковых комплексов (сульфоарсенидов) и включала: выбор наиболее вероятных составов частиц, образующихся при растворении сульфидов мышьяка; расчет их термодинамических констант; согласование полученных величин с базой термодинамических данных в тестовых задачах с использованием метода решения обратных термодинамических задач с применением ПК „Селектор“. Количество зависимых компонентов при решении поставленной задачи в системе  $\text{As-Na-S-Cl-H-O}$  превышает 230. Это множество разделено на группы базовые и функциональные. Термодинамические константы первых находятся в базе данных ПК „Селектор“ и соответствуют величинам, общепринятым в справочной литературе. Это компоненты макросостава раствора, газов и твердых фаз:  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и сульфаты,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  и сульфиты, тиосульфаты,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ; газовая фаза, включающая 43 компонента. Твердые фазы представлены аурипигментом, реальгаром, арсенолитом, клаудетитом, мышьяком, серой, солями натрия. Вторая группа объединяет функциональные компоненты, лабильные в отношении своего присутствия в системе, но определяющие растворимость мышьяка и устойчивость его твердых фаз. Эта группа включает список из 77 частиц. При решении задачи в соответствии с разработанным алгоритмом в интервале 25—250 °C и давлении насыщенных паров воды в растворах сероводорода ( $\geq 0.01$  м с  $\text{pH} = 1-10$ ) и сульфидов натрия установлено, что растворение мышьяксодержащих сульфидных минеральных фаз в субнейтральном и щелочном растворах при низком окислительном потенциале обеспечивается преимущественным образованием сульфоарсенидов, более устойчивых по сравнению с арсенидами и арсенатами. Рассчитаны термодинамические константы функциональных комплексов, обуславливающих растворимость аурипигмента в пределах точности экспериментальных определений. Показано, что главным трендом поведения мышьяка в гидротермальных системах с низким окислительным потенциалом при отсутствии железа является снижение концентраций в растворе при охлаждении и постепенном нарастании кислотности (снижения  $\text{pH}$ ) по тем или иным причинам.

*Термодинамические константы, растворимость, аурипигмент, обратная задача, мышьяк, тиоарсениды.*

PHYSICOCHEMICAL MODELING AS APPLIED TO STUDY OF SULFOARSENIDE COMPLEXES  
IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS

N.V. Vilor and L.A. Kaz'min

System  $\text{As-Na-S-Cl-H-O}$  was studied. The research was carried out in three stages: (1) selection of the most likely complexes resulting from arsenic sulfide dissolution, (2) calculation of their thermodynamic constants, and (3) comparison of obtained data with thermodynamic database obtained in tests with the solution of inverse thermodynamic problems using the Selektor program complex. The system  $\text{As-Na-S-Cl-H-O}$  included more than 230 dependent components, which were divided into two groups, base and functional. The former group includes components of the solution ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sulfates,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , sulfites, thiosulfates,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ ), gas phase (43 components), and solid phase (orpiment, red arsenic, arsenolite, claudetite, arsenic, sulfur, sodium salts). Thermodynamic constants of the base components are contained in the Selektor database (they were borrowed from reference-books). The latter group includes 77 complexes labile in the solution but determining the solubility of arsenic and stability of its solid phases. Physicochemical modeling was performed in  $\text{H}_2\text{S}$  ( $\geq 0.01$  m,  $\text{pH} = 1-10$ ),  $\text{Na}_2\text{S}$ , and  $\text{NaHS}$  solutions at 25–250°C and saturated-vapor pressure. It has been established that the dissolution of arsenic sulfide mineral phases in subneutral and alkaline solutions at low oxidation potential is favored by the formation of sulfoarsenides, which are more stable than arsenides and arsenates. Thermodynamic constants of functional complexes determining the orpiment solubility were calculated within the experimental error. It is shown that in hydrothermal iron-free systems with a low oxidation potential, the concentration of As in the solution decreases on cooling and with acidity increase.

*Thermodynamic constants, solubility, orpiment, inverse problem, arsenic, sulfoarsenides*

## ВВЕДЕНИЕ

В процессах рудообразования мышьяк способен проявляться в широкой геохимической ассоциации с элементами группы железа, полиметаллами, благородными металлами. На золоторудных месторождениях минералы мышьяка (мышьяковистый пирит, арсенопирит, аурипигмент и реальгар) находятся в парагенезисах с золотом. Единство пространства переноса и осаждения группы Au—Ag—As как геохимически комплементарных элементов наиболее вероятно обусловлено существованием их совместных форм миграции в гидротермальных рудообразующих растворах. В экспериментальных работах И.Я. Некрасова [Некрасов, 1991; Ахмеджанова и др., 1991] показана высокая вероятность образования золото-мышьяковых комплексов и дан их предполагаемый состав. Однако для обеспечения рудно-поисковых методик и применения новых способов в геохимических поисках необходимы более полные сведения о составе и совместном поведении соединений золота и мышьяка в гидротермальном процессе. Из-за технических сложностей, возникающих при проведении опытов, ограничено число работ с описанием экспериментальных результатов. Поэтому большое значение в изучении свойств Au-As комплексов приобретают методы физико-химических расчетов. Поведение и эволюция сложных гидротермальных систем успешно исследуются с помощью метода физико-химического моделирования с применением программного комплекса „Селектор“ [Казьмин и др., 1975; Карпов и др., 1976; Карпов, 1981; Chudnenko et al., 1995].

В данном расчетном методе существуют затруднения при непосредственном решении поставленной задачи, заключающиеся в недостатке информации химической (о составе комплексов и соединений) и термодинамической (частичного или полного отсутствия термодинамических констант для них). Дефицит информации в базе исходных термодинамических данных существует не только для золото-мышьяковых комплексов, но и для соединений мышьяка, железа и серы, необходимых при изучении совместного переноса Au, As и S в присутствии рудных сульфидов и оксидов — компонентов важнейших буферных парагенезисов: пирита, пирротина, арсенопирита и магнетита. Поэтому в применяемой последовательности расчетов сложная рудообразующая гидротермальная система Au—Fe—As—Na—S—Cl—H—O разделена на три подсистемы: 1) As—Na—S—Cl—H—O, 2) Fe—As—Na—S—Cl—H—O и 3) Au—As—Na—S—Cl—H—O. Цель данной работы состоит в определении состава и термодинамических констант сульфоарсенидных комплексов в системе As—Na—S—Cl—H—O и включает: выбор наиболее вероятных составов частиц, образующихся при растворении сульфидов мышьяка; расчет их термодинамических констант; согласование полученных величин с базой термодинамических данных в тестовых задачах с использованием метода решения обратных термодинамических задач с применением ПК „Селектор“.

## КОМПЛЕКСЫ МЫШЬЯКА В СИСТЕМЕ As—Na—S—Cl—H—O

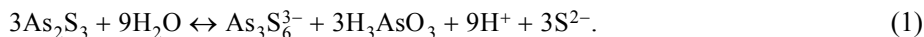
В природных термальных, рудничных и поверхностных водах концентрации мышьяка находятся в пределах 0.005—80 мг/л ( $7 \cdot 10^{-8}$ — $1.04 \cdot 10^{-4}$  м) [Ballantyne, Moore, 1988; Criaud, Fouillac, 1989]. В растворе количественно преобладают формы As(III) главным образом в виде  $H_3AsO_3$  — мышьяковистой кислоты. Однако с ростом  $Eh \geq 0.17$  В они уступают формам As(V), среди которых доминирует  $H_3AsO_4$  — мышьяковая кислота. Появление As(IV) [Klaining et al., 1989] в природных растворах разного происхождения, по-видимому, мало вероятно, так как в работе указано на специфику появления  $As^{4+}$  в условиях высокоэнергетических протолитических электронных переходов при  $Eh \geq +2.4$  или  $\leq -1.2$  В. В растворах из вакуолей кварцев золоторудных месторождений [Баранова и др., 1995] концентрации мышьяка достигают 0.0234 м. Предполагаемые формы мышьяка — мышьяковистая кислота и сульфидные комплексы. Последние, по мнению [Heinrich, Eadington, 1986], устойчивы в гидротермальных системах при концентрациях сероводорода не менее 0.001—0.1 м. Обширная библиография, которая может быть привлечена к проблеме переноса мышьяка в природных гидротермах, относится к соотношению в них гидроксо-, сульфидных и смешанных по составу комплексов и растворимости оксидов и сульфидов мышьяка.

Устойчивость **гидроксокомплексов** изучалась в работах по определению растворимости арсенолита  $As_2O_3$  и аурипигмента  $As_2S_3$  [Бабко, Лисецкая, 1956; Srivastava, Ghosh, 1958; Weissberg et al., 1966; Наумов и др., 1971; Тюленева и др., 1973; Воробьева и др., 1977; Азербайева и др., 1979; Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Webster, 1990; Pokrovski et al., 1996, 2002a,b] как при низких, так и при высоких температурах. Было установлено существование двух областей повышения концентраций мышьяка — в кислой с  $pH \leq 2$  и в щелочной с  $pH \geq 9$  областях [Азербайева и др., 1979]. Главным фактором растворимости твердых фаз в системах, открытых к атмосфере, признано образование мышьяковистой кислоты, сменяемой мышьяковой кислотой с ростом окислительного потенциала. Величины их термодинамических констант, опубликованные В.М. Латимером [1954], уточнялись в широком интервале температур и составов растворов [Термодинамические..., 1968; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971; Heinrich, Eadington, 1986; Pokrovski et al., 1996, 2002a]. Кислотно-щелочной фактор увеличения растворимости минералов

мышьяка обусловлен дополнительной диссоциацией мышьяковистой кислоты по щелочному и кислотному принципу и образованием примитивных полимеров-димеров [Азербайева и др., 1979; Ивакин и др., 19796]:  $\text{pH} \leq 1-2$  комплекс  $(\text{H}_3\text{AsO}_3, \text{As}(\text{OH})^{2+}, \text{As}(\text{OH})^{2+}, \text{а также } \text{AsO}^+)$ ;  $\text{pH} = 2-8$  —  $(\text{H}_3\text{AsO}_3, \text{H}_6\text{As}_2\text{O}_6)$ ;  $\text{pH} = 8-10$  —  $(\text{H}_5\text{As}_2\text{O}_6^-)$ ;  $\text{pH} = 10-12$  —  $(\text{H}_2\text{AsO}_3^-)$ ;  $\text{pH} > 12$  —  $(\text{HAsO}_3^{2-}, \text{AsO}_3^{3-})$ .

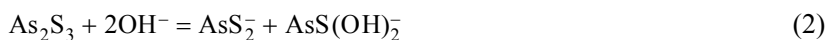
Устойчивость мышьяковистой кислоты изучена в жидких и надкритических растворах от 20 до 500 °C в присутствии арсенолита, клаудетита ( $\text{As}_2\text{O}_3$ ) и аурипигмента [Азербайева и др., 1979; Pokrovski et al., 20026].

Повышение концентраций мышьяка в щелочной области связывается с появлением олигомеров. На основании результатов рамановской спектроскопии и анализа экспериментальных данных авторами работ [Helz et al., 1995; Tossell, 1997] установлено образование димеров типа  $\text{As}_2\text{O}(\text{OH})_4$  и  $\text{As}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ , а также 3- и 6-кольцевых комплексов  $\text{As}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$  и  $\text{As}_6\text{O}_6(\text{OH})_6$ . Н.В. Кочетковой с соавторами [1993, 1996, 2000] их присутствие обнаружено при высокой концентрации (до 2 м) хлоридов натрия и кальция с pH от 6.8 до 8 в равновесии арсенолита с кальцитом и арсенидами Ca. При окислительном взаимодействии аурипигмента с близонейтральным и слабощелочным раствором ( $\text{pH} = 6.8-8.2$ ) соотношение  $\text{As}(\text{III})/\text{As}(\text{V})$  варьирует в пределах 1.1—2.2 [Lengke et al., 2002], но при изоляции от воздуха повышение концентраций мышьяка за счет растворения аурипигмента обусловлено образованием сульфидных комплексов  $\text{As}(\text{III})$  [Тюленева и др., 1973]. Возможность их сосуществования с мышьяковистой кислотой по реакции (1) обсуждена в работе [Ивакин и др., 1979a]:



Появление **сульфидных**, в том числе сульфоарсенидных, **комплексов** мышьяка при снижении окислительного потенциала в данной реакции с константой равновесия при 22 °C и ионной силе 1, равной  $1 \cdot 10^{-109.6}$ , доказывається [Ивакин и др., 19796] двойственным влиянием сульфидной серы на переход мышьяка в раствор в зависимости от кислотности, подавляющей или повышающей его концентрацию, либо за счет образования твердой фазы сульфида, либо за счет появления широкой группы соединений — сульфоарсенидов соответственно. При исследованиях растворимости аурипигмента в широком интервале кислотности—щелочности [Бабко, Лисецкая, 1956; Weissberg et al., 1966; Воробьева и др., 1977; Ивакин и др., 1979 а, б; Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Акинфиев и др., 1992; Pokrovski et al., 1996; Webster, 1990] установлена область устойчивости сульфоарсенидов (рис. 1), ограниченная  $\text{pH} \geq 6$  [Srivastava, Ghosh, 1958]. В водных растворах с концентрациями  $\text{H}_2\text{S} \geq 0.01$  м (см. рис. 1, Б, В) граница этой области смещается к  $\text{pH} = 4$ , а в более щелочной части концентрации растворенного As достигают 0.01 м [Webster, 1990]. Авторы работы [Hollibaugh et al., 2005], изучая комплексобразование As в воде периодически пересыхающего озера Моно (Калифорния), обоснованно предположили существование моно-, ди- и тритиоарсенидов, содержащих более 50 % общего количества растворенного мышьяка на глубинных уровнях пробоотбора при условиях аноксии и концентрации сульфида в растворе около 2 ммоль.

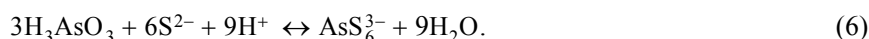
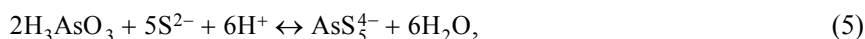
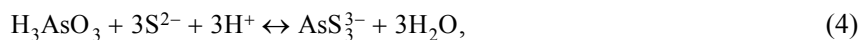
В работе А.К. Бабко, Г.С. Лисецкой [1956] приводится ряд возможных составов метатиоарсенидов, титиоарсенидов и олигомеров:  $\text{HAsS}_2$ ,  $\text{H}_3\text{AsS}_3$ ,  $\text{H}_4\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{HAs}_3\text{S}_5$ ,  $\text{H}_6\text{As}_4\text{S}_9$ ,  $\text{H}_2\text{As}_4\text{S}_7$ ,  $\text{H}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$ ,  $\text{HAs}_9\text{S}_{14}$ ,  $\text{H}_2\text{AsS}_{19}$ , в котором проявлено влияние полимеризации—олигомеризации, наиболее выраженное в щелочной среде по типу:



и



При этом состав частиц определяется соотношением концентраций  $C_S/C_{\text{As}}$  с возникновением серии комплексов [Воробьева и др., 1977]:



В расчетных моделях, использующих уравнение баланса масс, предлагаются различные варианты олигомеризации. На основе имеющихся величин растворимости аурипигмента [Бабко, Лисецкая, 1956; Weissberg et al., 1966; Миронова, Зотов, 1980], в работе [Webster, 1990] проведен расчет констант равновесия реакций равновесного появления моно-, ди- и тримеров  $\text{HAsS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4$ ,  $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6$  [Spycher, Reed, 1989]. В исследовании [Krupp, 1990] предполагается появление олигомеров через промежуточную стадию образования мышьяковистой кислоты: