

УДК 550.41:004.9

СУЛЬФОАРСЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ (КОМПЬЮТЕРНОЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)**Н. В. Вилор¹, Л. А. Казьмин²**¹*Институт геохимии СО РАН, г. Иркутск*

E-mail: vilor@igc.irk.ru

²*Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН, г. Петропавловск-Камчатский*

E-mail: kazmin@igc.irk.ru

Исследована система As – Na – S – Cl – H – O. В пределах развиваемого подхода задача I 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 As – S – Na – Cl – H – O превышает 230. Это множество разделено на группы **базовые** и **функциональные**. Термодинамические константы первой находятся в базе данных ПК «Селектор» и соответствуют величинам, общепринятым в справочной литературе. Это – компоненты макросостава раствора, газов и твердых фаз: NaCl, NaOH, Na₂S, NaHS, HCl, H₂S, H₂SO₄ и сульфаты, H₂SO₃ и сульфиты, тиосульфаты, Na⁺, Cl⁻, HS⁻, S²⁻; 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 (0,01 м и выше с pH = 1–10) и сульфидов натрия установлено, что растворение мышьяксодержащих сульфидных минеральных фаз в условиях низкого окислительного потенциала в системах, закрытых относительно атмосферного кислорода, в субнейтральном и щелочном растворах обеспечивается преимущественным образованием тиоарсенидов, более устойчивых по сравнению с мышьяковистыми кислотами. Рассчитаны термодинамические константы функциональных комплексов, обуславливающих растворимость аурипигмента с точностью, соответствующей прямым экспериментальным определениям. Показано, что главным трендом поведения мышьяка в гидротермальных системах с низким окислительным потенциалом является снижение концентраций в растворе при охлаждении и постепенном нарастании кислотности (снижения pH) по тем или иным причинам.

Ключевые слова: термодинамические, константы, растворимость, аурипигмент, обратная задача, мышьяк, тиоарсениды.

В процессах рудообразования мышьяк способен проявляться в широкой геохимической ассоциации с большим разнообразием сочетания рудных элементов группы железа, полиметаллов, благородных металлов. Минералы мышьяка: мышьяковистый пирит, арсенопирит, аурипигмент и реальгар устойчивы в парагенезисах с золотом и золото-серебряными самородными фазами. Кро-

ме собственного золото-мышьякового сульфидно-кварцевого типа оруденения, мышьяк присутствует на золоторудных месторождениях всех типов в качестве постоянного геохимического спутника. Совмещение геохимических ореолов элементов ассоциации Au – Ag – As в большинстве случаев является благоприятным поисковым признаком и показателем положительных перспектив рудных зон.

В обширной библиографии о связи золота с сульфидами Fe – пиритом, во многих случаях

мышьяковистым, и арсенопиритом (Генкин, 1998; Некрасов, 1991) указывается на его состояние в виде индивидуализированных частиц размерами до субмикроскопических и с концентрациями до $n \times 1000$ г/т, а также распределенной структурной примеси – до $n \times 0,1$ г/т. Подчеркивается весьма существенное значение сорбционного и электронно-поверхностного факторов при взаимодействии золота и сульфидной матрицы (Вилор и др., 1981; Вилор, 2000; Сахарова и др., 1989). Единство пространства переноса и осаждения группы Au – Ag – As как геохимически комплементарных элементов наиболее вероятно обусловлено существование их совместных форм миграции, в частности, в виде золото-сульфоарсенидных комплексов, устойчивых в сернистых гидротермальных рудообразующих растворах.

В экспериментальных работах И. Я. Некрасова (1991) с соавторами (Ахмеджанова и др., 1991) показана высокая вероятность образования золото-мышьяковых комплексов и дан их предполагаемый состав. Но 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 количество 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, 1981; Chudnenko et al., 1995). В ближайшей перспективе с помощью этого метода может быть получен ответ на основные вопросы, касающиеся устойчивости золото-мышьяковых комплексов: об их составе, возможных концентрациях, условиях образования, миграции и распада, поведения в условиях гидротермальных рудообразующих систем.

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ ЭТАПОВ РАСЧЕТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Этот расчетный метод имеет свои трудности 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 золото-сульфоарсенидного переноса 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: As – Na – S – Cl – H – O, Fe – As – Na – S – Cl – H – O и Au – As – Na – S – Cl – H – O в целях поэтапного получения отсутствующей термодинамической информации, включающего:

I этап – расчет в системе As – Na – S – Cl – H – O;

II этап – Fe – As – Na – S – Cl – H – O;

III этап – Au – As – Na – S – Cl – H – O;

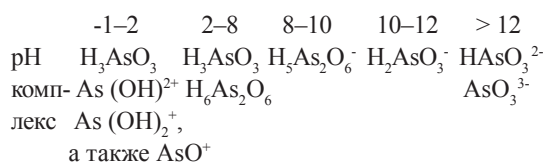
IV этап – Au – Fe – As – Na – S – Cl – H – O, заключительный этап, учитывающий присутствие перечисленных сульфидов, обычно имеющих значение окислительно-восстановительных буферов, регулирующих режим серы и водорода. В пределах развиваемого подхода **постановка задачи I этапа состоит** в определении состава и термодинамических констант серно-мышьяковых комплексов в системе As – Na – S – Cl – H – O и включает: 1) выбор наиболее вероятных составов частиц, образующихся при растворении сульфидов мышьяка; 2) расчет их термодинамических констант; 3) 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 (Ballantyne, Moore, 1988) и характеризуются прямыми количественными соотношениями с содержанием сульфат-иона, имея менее определенную корреляцию с другими компонентами макросостава. В растворе мышьяк находится главным образом в виде мышьяковистой кислоты (H_3AsO_3). Но с ростом общей карбонатности и окислительно-восстановительного потенциала до +0,17 V и более преобладающей становится мышьяковая кислота (H_3AsO_4). В растворах из вакуолей кварцев золоторудных месторождений (Баранова и др., 1995) концентрации мышьяка достигают 0,0234 м. Связанные в мышьяковистую кислоту, в соответствии с рассчитанными координатами pH и Eh они объясняются именно этим соединением, хотя располагаются вблизи поля устойчивости сульфидных форм мышьяка в растворе. Сульфоарсениды, по мнению Хейнрих (Heinrich, Eadington, 1986), устойчивы в гидротермальных системах при активности сероводорода не менее 0,001–0,1 м, сменяясь при ее снижении полем мышьяковистой кислоты.

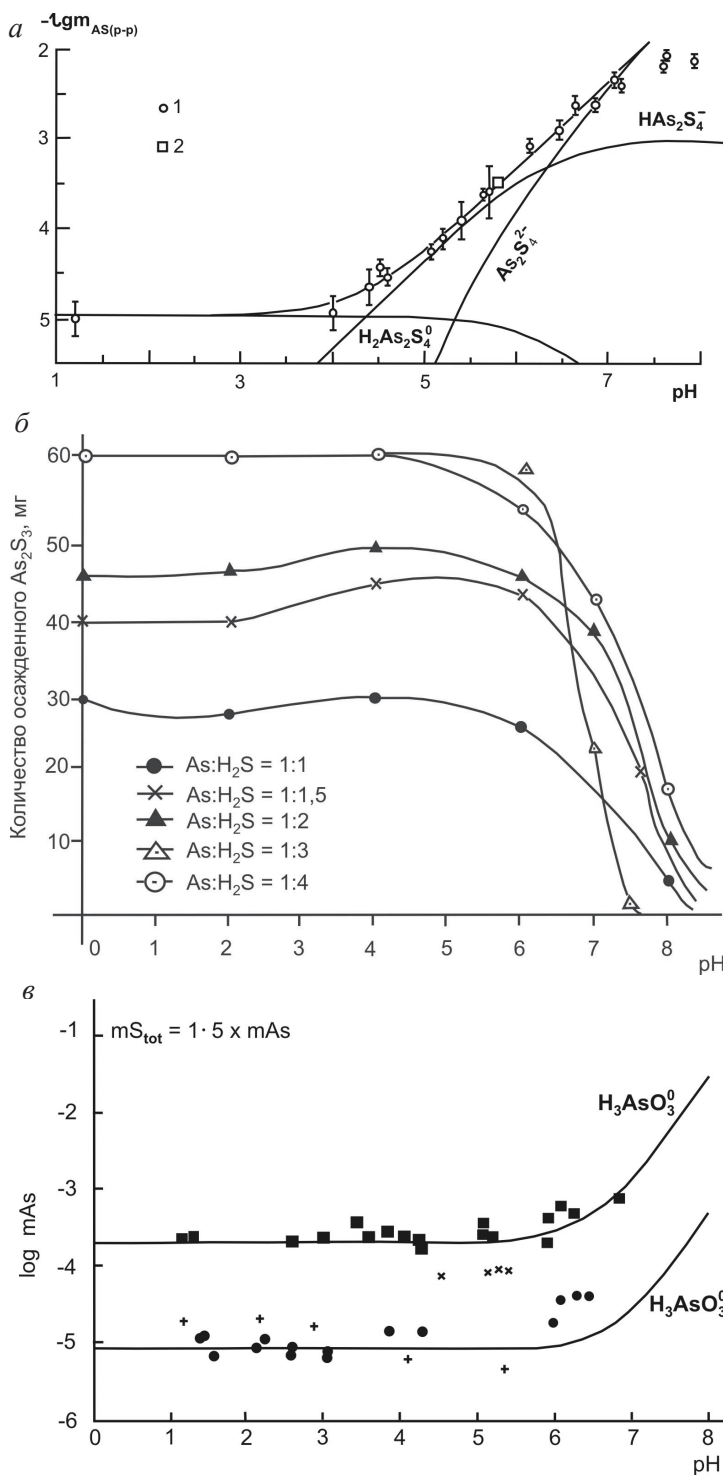
Обширная библиография, которая может быть привлечена к проблеме переноса мышьяка в природных гидротермах, относится к соотношению в них гидроксо-, сернистых и смешанных по составу комплексов и растворимости окислов и сульфидов мышьяка, среди которых обычно используются арсенолит As_2O_3 и аурипигмент As_2S_3 .

Устойчивость гидроксиокомплексов изучалась в работах по определению растворимости оксида As_2O_3 и аурипигмента (Воробьева и др., 1977; Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Тюленева и др., 1973; Pokrovski et al., 1996, 2002; Webster, 1990; и др.) как при низких, так и при высоких температурах. Было установлено существование двух областей повышения концентраций мышьяка в кислотной 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. Значения их термодинамических констант, опубликованные В. Латимером (1954), уточнялись в широком интервале температур и составов растворов (Наумов и др., 1971; Термодинамические..., 1968; Pokrovski et al., 1996, 2002; Wagman et al., 1968). Кислотно-щелочной фактор увеличения растворимости обусловлен дополнительной диссоциацией амфотеров – мышьяковистых кислот по щелочному и кислотному принципу и образованием примитивных полимеров – димеров (Ивакин и др., 1979а, б):

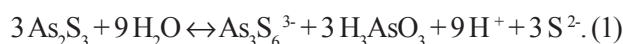


Устойчивость мышьяковистой кислоты прослежена в растворах от 20 до 500°C в присутствии арсенолита, клаудетита (As_2O_3) и аурипигмента (Pokrovski et al., 1996, 2002).

Повышение концентраций мышьяка в щелочной области связывается с появлением олигомеров. На основании результатов рамановской спектроскопии и анализа экспериментальных данных в работах Г. Хелза (Helz et al., 1995) и Тосселя (Tossell, 1997) установлено образование димеров типа $As_2O(OH)_4$ и $As_2O_2(OH)_2$, а также 3- и 6-кольцевых комплексов $As_3O_3(OH)_3$ и $As_6O_6(OH)_6$. Н. В. Кочетковой с соавторами (1993, 1996, 2000) присутствие полимеров обнаружено при высокой концентрации (до 2 м) хлоридов натрия и кальция с pH от 6,8 до 8 в равновесии арсенолита с кальци-



том и арсенитами Ca. При окислительном взаимодействии аурипигмента с близонейтральным и слабощелочным раствором ($pH = 6,8-8,2$) соотношение As(III) / As(V) варьирует в пределах 1,1–2,2 (Lengke, Tempel, 2002). Но при изоляции от воздуха повышение концентраций мышьяка за счет растворения аурипигмента обусловлено образованием аквасульфидных комплексов As(III) (Тюленева и др., 1973), а возможность их сосуществования с мышьяковистой кислотой по реакции (1) обсуждена в работе (Ивакин и др., 1979):



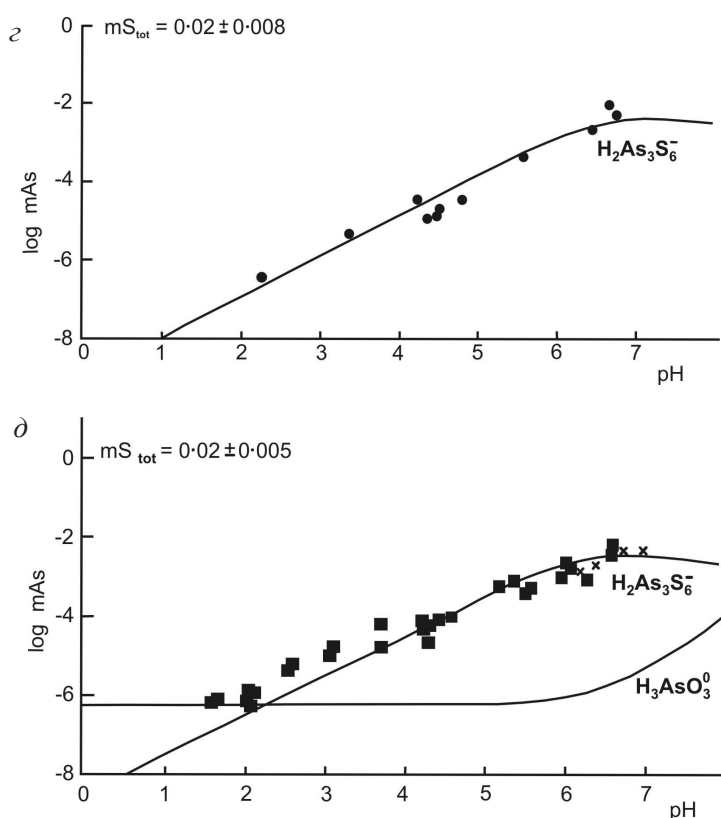


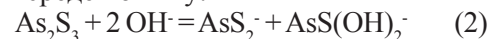
Рис. 1. Комплексообразование при растворении аурипигмента в растворах с различной сернистостью и pH по результатам исследований, представленных в работах Мироновой и др., 1983 (а); Srivastava et al., 1958 (б); Webster, 1990 (в, з, д)

Fig. 1. Orpiment dissolving in solutions having different sulfur concentrations and pH values, and its forming compounds, according to obtained results: а – Миронова и др., 1983; б – Srivastava et al., 1958; в, з, д – Webster, 1990

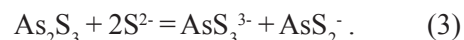
Появление сернистых комплексов мышьяка при снижении окислительного потенциала в данной реакции с константой равновесия при 22°C и ионной силе 1, равной $1 \times 10^{-109,6}$, связано с двойственным влиянием сульфидной серы на переход мышьяка в раствор, в различных интервалах кислотности подавляющей или повышающей его содержание за счет образования широкой группы соединений – тιοарсенитов. При исследованиях растворимости аурипигмента в широком интервале кислотности-щелочности (Акинфиев и др., 1992; Бабко, Лисецкая, 1956; Воробьева и др., 1977; Ивакин и др., 1979; Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Weissberg et al., 1966) установлена область устойчивости сульфоарсенидов – тιοарсенидов (рис. 1), ограниченная $\text{pH} \geq 6$ (Srivastava et al., 1958). В водных растворах с концентрациями сероводорода от 0,01 м и выше граница этой области смещается к $\text{pH} = 4$. При дальнейшем увеличении щелочности содержание $\text{As}_{\text{p-p}}$ приближается к $1 \times 10^{-2\text{m}}$ (Webster, 1990).

А. К. Бабко и Г. С. Лисецкая (1956) приводят ряд возможных составов тιοарсенидов: HAsS_2 ,

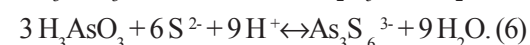
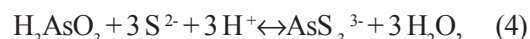
H_3AsS_3 , $\text{H}_4\text{As}_2\text{S}_5$, HAs_3S_5 , $\text{H}_6\text{As}_4\text{S}_9$, $\text{H}_2\text{As}_4\text{S}_7$, $\text{H}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$, $\text{HAs}_9\text{S}_{14}$, $\text{H}_2\text{AsS}_{19}$, в котором проявлено влияние полимеризации-олигомеризации, наиболее выраженное в щелочной среде по типу:



и

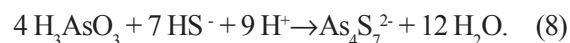
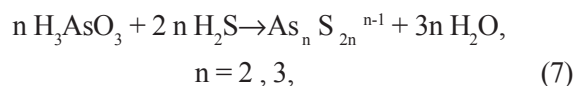


В щелочных растворах с $\text{pH} > 7$ состав олигомеров определяется соотношением концентраций $C_{\text{S}} / C_{\text{As}}$ с возникновением серии комплексов (Воробьева и др., 1977):



С уменьшением этого соотношения расширяется поле устойчивости мышьяковой кислоты в координатах $-\lg S : -\lg As : \text{pH}$, где график растворимости аурипигмента имеет сложную форму, отражая существенное увеличение концентраций мышьяка в области с $\text{pH} > 6$.

В расчетных моделях, использующих уравнение баланса масс, предлагаются различные варианты олигомеризации для структуры тιοарсенидов. На основе имеющихся значений растворимости аурипигмента и концентрационного графика из работы Г. Д. Мироновой, А. В. Зотова (1980) и Вебстера (Webster, 1990) приведен расчет констант равновесия реакций равновероятного появления 1–3 ядерных олигомеров HAsS_2 , $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4$, $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6$ (Sprucher, Reed, 1989). Однако Р. Крапп (Krupp, 1990) предполагает появление тιοарсенидов через промежуточную стадию образования мышьяковистой кислоты:



Вариант расчета уравнения баланса масс через константы образования комплексов, использованный Н. Н. Акинфиевым и др. (1992), показывает преимущественную устойчивость в ряду олигомеров – тιοарсенидов частиц с составами: HAs_2S_4^- , $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$ и $\text{As}_4\text{S}_7^{2-}$. Поле их преобладания сдвигается с ростом температуры до 250°C в область концентраций $\text{H}_2\text{S} \geq 0,1 \text{ m}$.

Большую определенность в установлении составов тιοарсенидов имеют результаты применения расчетно-аналитического комплекса EXAFS и рамановской спектроскопии Г. Хелзом и Тосселлем (Helz et al., 1995; Tossell, 1997). В концентрированных щелочных растворах, насыщенных от-

носителем аурипигмента, главенствует форма $As_3S_4(SH)_2^-$, уступающая мономерам $AsOH^{2+}$ и $As(SH)^{2+}$ в недосыщенных растворах. Одновременно подчеркивается их сосуществование с гидросульфидами $AsS(SH)_2^-$ и $AsS_2(SH)^{2-}$, являющихся изомерами ионов сульфо(тио)мышьяковистой кислоты $H_2AsS_3^-$ и $HAsS_3^{2-}$ соответственно. Впервые определена мольная энергия структурного фактора изомеризации и утверждается преобладание мономеров в ненасыщенных природных гидротермальных растворах.

При анализе состава комплексов мышьяка в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала на диаграммах Eh – pH допускается полное преобладание мышьяковых кислот (Сергеева и др., 1969; Vink, 1996). Однако в рудоносных гидротермальных системах (Heinrich, Eadington, 1986) тиаарсениты в близонейтральном-щелочном диапазоне находятся в равновесии с мышьяком и его сульфидами (аурипигмент, реальгар), а в присутствии железа располагаются в поле пирита. С ростом температуры от 100 до 400°C ограничивающим условием для их существования является активность сероводорода в растворе, не меньшая, чем 0,001–0,1 м, при снижении которой преобладает мышьяковистая кислота.

Совместная миграция золота и мышьяка в рудообразующих гидротермальных растворах возможна в форме частицы $[H_2(AuAs)_3S_3]^0$. Этот состав предполагается И. Я. Некрасовым (1991) на основании концентрационной зависимости растворимости золота от содержания мышьяка в гидротермальной фазе при 200 и 300°C (Ахмеджанова и др., 1991). Возможно, что в области устойчивости керита при низком потенциале кислорода в низкотемпературном рудообразовании могут принимать участие линейные комплексы $[AuX(AsPh_3)]$, в которых X – S или Cl, Ph – трифениларсин. Образование гидросульфидов золота – тиауруитов, участвующих в строении Au-As комплекса, зависит от pH, создавая ряд с ростом щелочности: $Au(HS) \pm Au(OH) \rightarrow Au(SH)_2^- \rightarrow Au(SH)(H_2S) \rightarrow AuS^- \rightarrow Au(SH)(OH)^-$. При малом pH возможны аквакомплексы Au^+ . Гидросульфиды золота координируют с сульфоантимонитами, образующимися при наличии сурьмы в сернистом растворе, формируя частицы цепной структуры: $SbS(SH)_2[Au(SH)]^-$ или $Sb_2S_5H_4[Au(SH)]^0$. По представлениям И. Я. Некрасова (1991), состав Au-Sb смешанного комплекса соответствует типу тиауруститовидного $H_2AuSbS_3^0$ со свободной энергией при 300°C, равной 104,77 кДж/моль. В поле сосуществования сульфоарсенитов – тиаарсенитов и сульфоантимонитов или при преобладании первых допустима возможность возникновения аналогичных золото-тиоарсенитных комплексов. Поэтому вполне вероятно, что условия, типичные для гидротермального низко- и среднетемператур-

ного золотого оруденения с низким окислительным потенциалом, зависящим от устойчивости окисно-сульфидных редокс-буферов: магнетит + пирит, пирит + пирротин, магнетит + пирротин, магнетит + пирит + арсенопирит и активностью сульфидной серы, равной $1 \times 10^{-4} - 1 \times 10^{-3}$ м, соответствуют области стабильного существования сульфоарсенитов – тиаарсенитов. Возможные границы ее уточняются. Составы комплексов и их термодинамические константы определяются в данной работе методом решения обратной термодинамической задачи с применением ПК «Селектор».

МЕТОДИКА

Мы уже отмечали, что получение результатов вычислительных процедур встречает препятствие в виде обстоятельств неопределенности и неполноты термодинамической информации. Первое из них заключается в различных оценках основной термодинамической константы – мольной свободной энергии образования $\Delta G_{f,298}^0$ мышьяксодержащих комплексов и соединений (в том числе и твердой минеральной фазы, растворение которой изучается) – аурипигмента, для которой она достигает 19 ккал/моль по данным разных авторов:

$\Delta G_{f,298}^0$	Источник
-40251	Lengke, Tempel, 2002; Wagman et al., 1968
-37758	Термодинамические..., 1968
-34260	Латимер, 1954
-22992	Миронова, Зотов, 1980
-22610	То же
-21678	«
-21892	«
-23829	«
-21868	Акинфиев и др., 1992

У частиц, образующихся в растворах, это различие не менее значительно:

Комплекс $\Delta G_{f,298}^0$ кал/ моль	Источник
H_3AsO_3 -152905	Pokrovski et al., 2002
-152916	Sverjensky et al., 1997
-154400	Наумов и др., 1971
AsO_4^{3-} -152068	Латимер, 1954
-155832	Наумов и др., 1971
AsO_3^{3-} -99092	Shock et al., 1997
-107000	Акинфиев и др., 1992
$HAs_2S_4^-$ -27218	Кочеткова и др., 2000
-16995	Акинфиев и др., 1992
$As_2S_4^{2-}$ -16235	Кочеткова и др., 2000
-5717	Акинфиев и др., 1992

Второе обстоятельство состоит как в отсутствии необходимых рассчитанных величин, так и в недостаточности их списка, что чаще всего относилось к функциям S_{298}^0 и коэффициентам уравнения теплоемкости. Поэтому предполагаемый

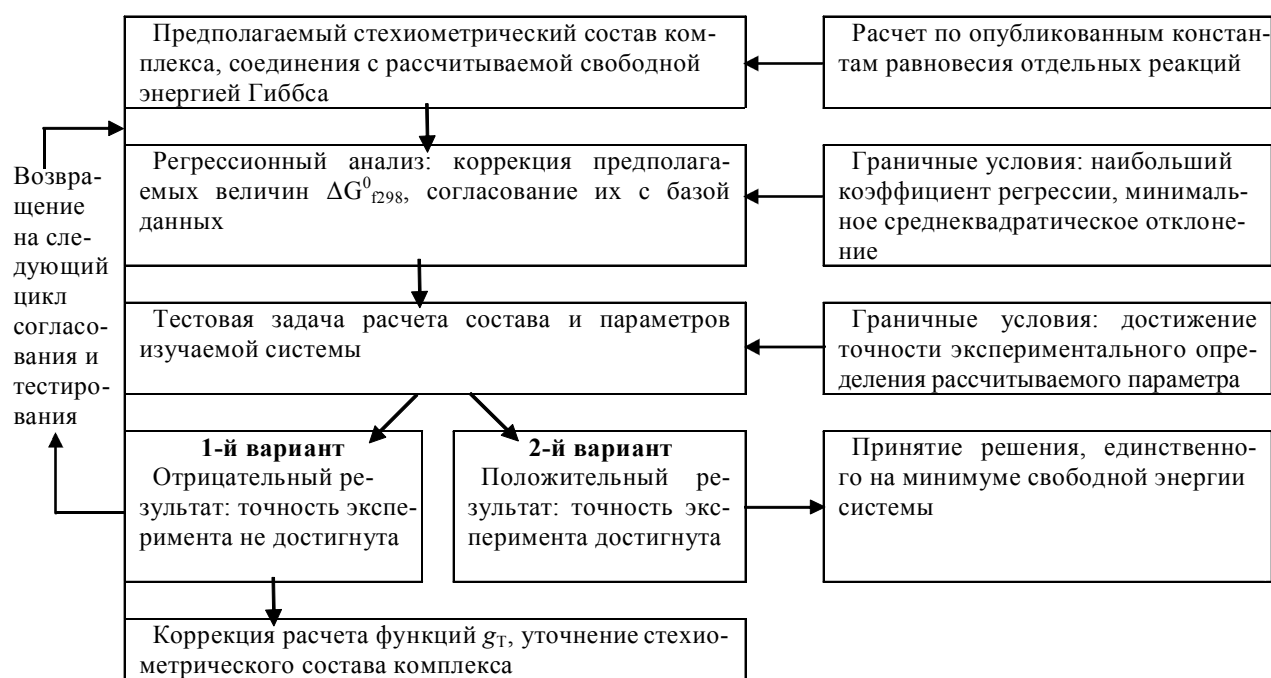


Рис. 2. Блок-схема алгоритма решения обратной термодинамической задачи

Fig. 2. Schematized algorithm of the reverse thermodynamic problem solution

Базовая матрица

Зависимый компонент: комплекс, соединение	Независимые компоненты				
	A	B	C	D	ē-заряд
Формульное выражение стехиометрического состава	Количество стехиометрических единиц в соответствии с формульным выражением				

состав частиц определялся из анализа конкретных реакций, с которыми связывается растворение аурипигмента. Однако расчет термодинамических величин по методу обратной задачи включает всю сумму процессов, параллельно происходящих в системе. Так как метод реализуется на основе ПК «Селектор» (Казьмин и др., 1975; Карпов, 1981), получаемое единственное решение учитывает весь валовой состав по всем зависимым компонентам системы и соответствует единственному минимуму ее свободной энергии при данных величинах независимых параметров – валовом составе, температуре, давлении. В согласуемой группе комплексов и соединений мышьяка устанавливается стехиометрический состав частиц – зависимых компонентов и их **функции g_T** как расчетной основы для вычисления **термодинамических констант** – ΔG_{f298}^0 , S_{298}^0 и коэффициентов уравнений теплоемкости. Путем согласования их с имеющейся базой термодинамических данных при задаваемой точности расчета баланса масс определяются их концентрации в соответствии с установленной точностью расположения исследуемой кривой растворимости или иного рассчитываемого параметра в поле множества экспериментальных данных. Кроме концентраций, такими воспроизводимыми параметрами могут быть

свойства системы – pH, Eh (Казьмин, 1979; Флюидные..., 1983), а также независимые параметры – температура и давление минералообразования (Бакшеев, 1991). Структура блок-схемы решения обратной термодинамической задачи итеративно-циклическая представлена на рис. 2.

Метод регрессионного анализа для расчета и предварительного согласования термодинамических констант (Казьмин, Халиуллина, 1979) включает определение функций G_{f298}^0 , S_{298}^0 и коэффициенты уравнения теплоемкости исследуемых комплексов и соединений на основе статистического определения коэффициентов для независимых компонентов в базовой матрице состава при граничном условии максимального значения R – коэффициента регрессии и минимального для S – среднее квадратическое отклонение. По типовой формуле вычисляется значение необходимой термодинамической величины Y:

$$Y = b_0 + b_1A + b_2B + b_3C + b_4D + b_5E + \dots \quad (9)$$

с использованием базовой матрицы.

При использовании программы Д. Сверджинского (Sverjensky et al., 1997) по известным свободным энергиям образования вычисляются ΔH_{298} , S_{298}^0 , C_p , V_{298} и коэффициенты изменения объема a_1 – a_4 , теплоемкости c_1 , c_2 и коэффициент Борна ω . Добавлена специально разработанная

Таблица 1. Ионы и комплексы, содержащие мышьяк, с рассчитанными функциями свободной энергии при стандартных условиях

Table 1. Arsenic ions and compounds with free energy functions calculated for standard conditions

№ п/п	Комплекс	Источник
1	As ³⁺	Кочеткова и др., 1993, 1996
2	As(OH) ₃ ⁰ , H ₃ AsO ₃	То же
3	As(OH) ₂ ⁺	«
4	As(OH) ₂ ²⁺	«
5	As(OH) ₂ Cl	«
6	As(OH)Cl ₂	«
7	AsCl ₃	«
8	AsO ⁺	Кочеткова и др., 2000; Латимер, 1954; Миронова, Зотов, 1980
9	H ₃ AsO ₄ ^{0*}	Shock et al., 1997
10	H ₂ AsO ₄ ^{-*}	То же
11	HAsO ₄ ^{2-*}	«
12	AsO ₄ ^{3-*}	«
13	HAsO ₂ ^{0*}	«
14	AsO ₂ [*]	«
15	H ₃ AsO ₃ [*]	Акинфиев и др., 1992
16	H ₂ AsO ₃ ^{-*}	То же
17	HAsO ₃ ^{2-*}	«
18	AsO ₃ ^{3-*}	«
19	AsO(OH) ₂ ^{-*} , H ₂ AsO ₃ ⁻	Pokrovski et al., 1996
20	As ₂ S ₃ [*]	Акинфиев и др., 1992
21	HAs ₂ S ₄ ^{-*}	То же
22	As ₂ S ₄ [*]	«
23	As ₄ S ₇ ^{2-*}	«
24	As ₂ S ₅ ⁴⁻	Кочеткова и др., 1993, 1996
25	As ₃ S ₆ ³⁻	То же
26	HAsS ₂ ⁰	«
27	AsS ₂ ⁻	«
28	H ₃ As ⁰	Robie et al., 1978

* Ионы и комплексы, для которых имеются коэффициенты уравнения теплоемкости, представлены в системе НКФ.

подпрограмма ввода известных ΔH_{298}^0 , S_{298}^0 , C_p , V_{298} при расчете соответствующих коэффициентов (табл. 1). Тестовые испытания выполнены для определения термодинамических констант в системе Na – S – H – O.

Рассчитанные величины уточнялись на завершающих итерациях решения обратной задачи при достижении точности эксперимента в определении исследуемого параметра (в данном случае – состава и концентрации комплексов). Стехиомет-

рические составы и термодинамические константы комплексов и соединений, полученные по итерациям в решениях тестовых задач, использованы при экстраполирующем расчете растворимости аурипигмента на 200–250°C и давлении 1 кбар.

БАЗА ДАННЫХ

Количество зависимых компонентов при решении перечисленных задач в системе As – S – Na – Cl – H – O превышает 230. Это множество разделяется на 2 группы: **базовые** и **функциональные**. Термодинамические константы первых находятся в базе данных ПК «Селектор» и соответствуют значениям, общепринятым в справочной литературе (Наумов и др., 1971; Термодинамические..., 1968; Robie et al., 1978; Wagman et al., 1968, 1981). Это – компоненты макросостава раствора, газов и твердых фаз: NaCl, NaOH, Na₂S, NaHS, HCl, H₂S, H₂SO₄ и сульфаты, H₂SO₃ и сульфиты, тиосульфаты, Na⁺, Cl⁻, HS⁻, S²⁻; газовая фаза, включающая 43 компонента. Твердые фазы представлены аурипигментом, реальгаром, арсенолитом, клаудетитом, мышьяком, серой, солями натрия. Они объединяются в блок фундаментального, **базового** вклада в рассчитываемую свободную энергию системы при данных значениях независимых переменных: P, T, X – в валовом составе.

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: As⁺⁵, H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻, As³⁺, AsO⁺, As(OH)₂⁺, As(OH)₂²⁺, AsCl₃, AsCl₂⁺, AsCl₂²⁺, AsCl₄⁻, As(OH)₂Cl, As(OH)Cl₂, H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻, AsO₃³⁻, HAsO₂, AsO₂⁻, H₄As₂O₅, H₃As₂O₅⁻, H₂As₂O₅²⁻, HAs₂O₅³⁻, As₂O₅⁴⁻, As₂S₃, HAsS₂, AsS₂⁻, H₃AsS₃, H₂AsS₃⁻, HAsS₃²⁻, AsS₃³⁻, H₂As₂S₄, HAs₂S₄⁻, As₂S₄²⁻, H₄As₂S₅, H₃AsS₅⁻, H₂As₂S₅²⁻, HAs₂S₅³⁻, As₂S₅⁴⁻, H₃As₃S₆, H₂As₃S₆⁻, HAs₃S₆²⁻, As₃S₆³⁻, H₂As₄S₇, HAs₄S₇⁻, As₄S₇²⁻, HAs₃S₅, As₃S₅⁻, H₆As₄S₉, H₅As₄S₉⁻, H₄As₄S₉²⁻, H₃As₄S₉³⁻, H₂As₄S₉⁴⁻, HAs₄S₉⁵⁻, As₄S₉⁶⁻, H₂As₈S₁₃, HAs₈S₁₃⁻, As₆S₁₃²⁻, HAs₉S₁₄, As₉S₁₄⁻, H₂As₁₂S₁₉, HAs₁₂S₁₉⁻, As₁₂S₁₉²⁻, As(OH)S, As(OH)₂S⁻, As(OH)₂HS, As(OH)(HS)₂, As(OH)(HS)⁺, AsS(OH)(HS)⁻, As(HS)₂⁺, As(HS)₂²⁺, H₃As, H₂As⁻, HAs²⁻, As³⁻ – ионов и комплексов, содержащих мышьяк в растворе. В соответствии с возможным образованием частиц As₂O₅⁴⁻ и As₂O(OH)₄ по данным Тосселла (Tossell, 1997), что отвечает типу H₄As₂O₅, вводятся продукты диссоциации H₃As₂O₅⁻, H₂As₂O₅²⁻, HAs₂O₅³⁻.

При решении обратной термодинамической задачи выделяются несколько доминирующих частиц, преимущественно связывающих весь растворенный мышьяк. Полную физико-химическую модель системы As – S – Na – Cl – H – O составляют 305 зависимых компонентов. В мак-

Таблица 2. Состав компьютерной физико-химической модели системы As – S – Na – Cl – H – O

Table 2. The composition of the As – S – Na – Cl – H – O modeled system

Независимый компонент	As	S	Na	Cl	O	H
Концентрация, m	2	$3+1 \times 10^{-4}-0,01$	$1 \times 10^{-4}-0,01$	$1 \times 10^{-6}-0,1$	$55,51+1 \times 10^{-4}-0,01$	$111,02+1 \times 10^{-6}-0,1$

росоставе системы принимают участие следующие количества независимых компонентов (табл. 2), включающие 1 моль кристаллического аурипигмента, 1 кг воды и переменные количества гидроксида и сульфида (гидросульфида) натрия, сероводорода и HCl для создания интервалов сернистости и кислотности-щелочности в соответствии с воспроизводимыми экспериментами, по условиям которых температура равна 25, 90 и 150°C, а давление изменялось по кривой упругости насыщенных паров воды [Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Webster, 1990]. Система изолирована от газов воздуха. С применением рассчитанных термодинамических констант функциональных комплексов мышьяка численно определена растворимость аурипигмента при 200 и 250°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ. РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В полученных решениях определены термодинамические константы и концентрации комплексов, связывающих As при растворении аурипигмента в водных, сероводородных и сульфидно-натровых растворах в интервале pH от 1 до 10 (рис. 3). Для рассчитанных кривых растворимости кристаллической твердой фазы достигнута точность опубликованных результатов экспериментальных работ (Воробьева и др., 1977; Ивакин и др., 1979; Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Webster, 1990), путем оптимизации значений изобарно-изотермических потенциалов (значений g_T) обычно нескольких, не более 5–6, сосуществующих функциональных комплексов. При температуре 25°C на концентрационных кривых выделяются область низких концентраций $1 \times 10^{-8} - 1 \times 10^{-5}$ m при $\text{pH} \leq 5$ и область возрастающих концентраций до 0,01–0,1 m в щелочном интервале. Повышение содержания сероводорода до 0,011 m увеличивает растворимость аурипигмента на 2–3 порядка по сравнению с чисто водным составом системы. Резкое изменение наклона концентрационного графика связано с увеличением числа функциональных частиц, появляющихся за счет диссоциации генерирующего комплекса тиомышь-

яковистой кислоты – H_3AsS_3^0 с появлением соответственно одно- и двухзарядных анионов H_2AsS_3^- и HAS_3^{2-} .

Сероводородный состав раствора определяет устойчивость тиоарсенидов в соответствии с их рассчитанными термодинамическими константами во всем рассмотренном интервале pH от 1 до 10 соответственно при 25 и 150°C (рис. 4, 5) в пределах точности экспериментов. В кислотном интервале с наименьшей растворимостью аурипигмента при pH около 1 концентрации As в зависимости от температуры почти линейно увеличиваются от 25 до 250°C как за счет возрастания содержания тиомышьяковистой кислоты с ростом температуры, и как результат участия – вклада сосуществующих комплексов – олигомеров, смешанного состава и добавления доли мышьяковистой кислоты (рис. 6).

При давлении насыщенного пара воды в сероводородном гидротермальном растворе (0,011 m

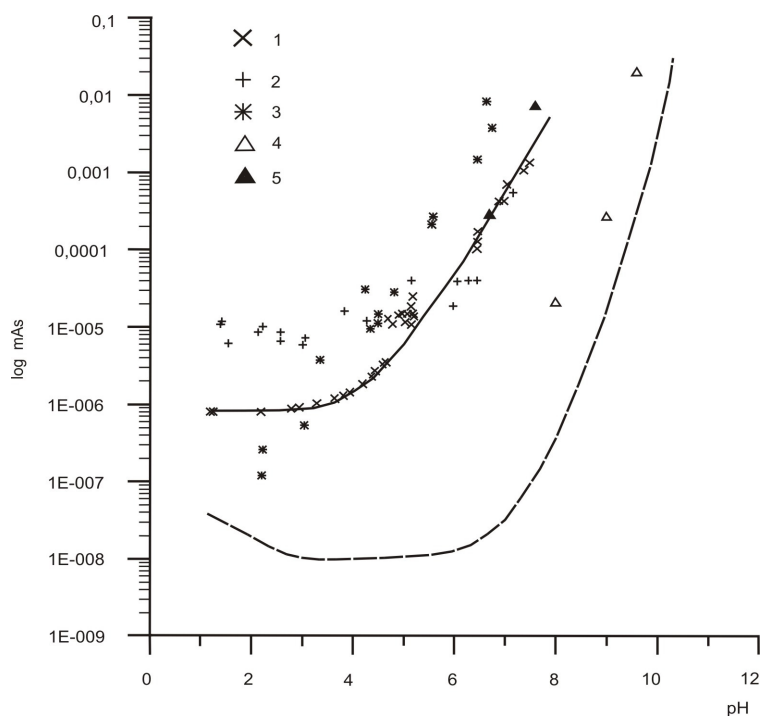


Рис. 3. Рассчитанная растворимость аурипигмента при стандартных условиях в зависимости от pH и состава раствора по работам Мироновой и др., 1983 (1); Вебстера (Webster, 1990) в воде (2) и растворе H_2S (3), Ивакина и др., 1979 в воде (4) и в растворе H_2S (5)

Fig. 3. Calculated orpiment solubility in standard conditions versus pH and composition of the solution: 1 – Миронова и др., 1983; 2 – Webster, 1990 (in water); 3 – Webster, 1990 (in H_2S solution); 4 – Ивакин и др., 1979 (in water), 5 – Ивакин и др., 1979 (in H_2S solution)

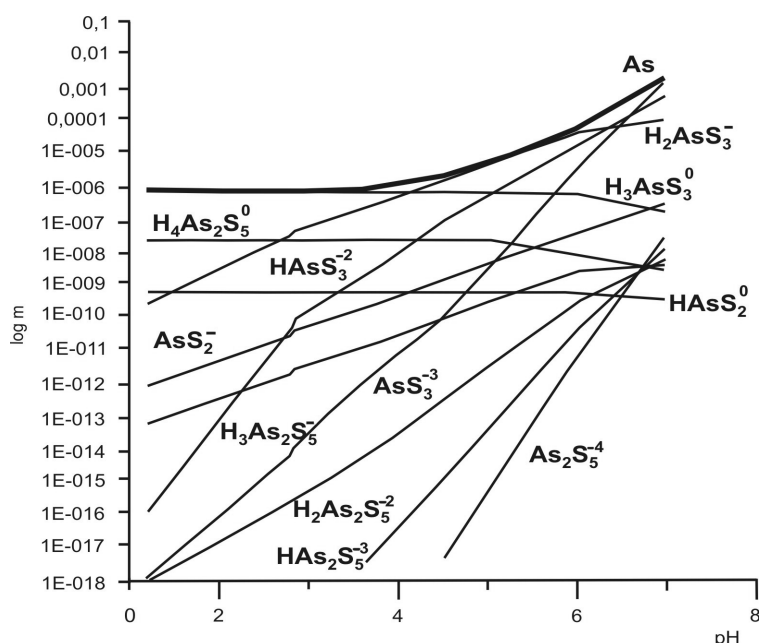


Рис. 4. Рассчитанный состав частиц, содержащих мышьяк при растворении аурипигмента (25°C; P = 1 бар; 0,011 м H₂S)

Fig. 4. The arsenic compound composition calculated for opigment solubility (25°C, P = 1 bar, 0.011 m H₂S)

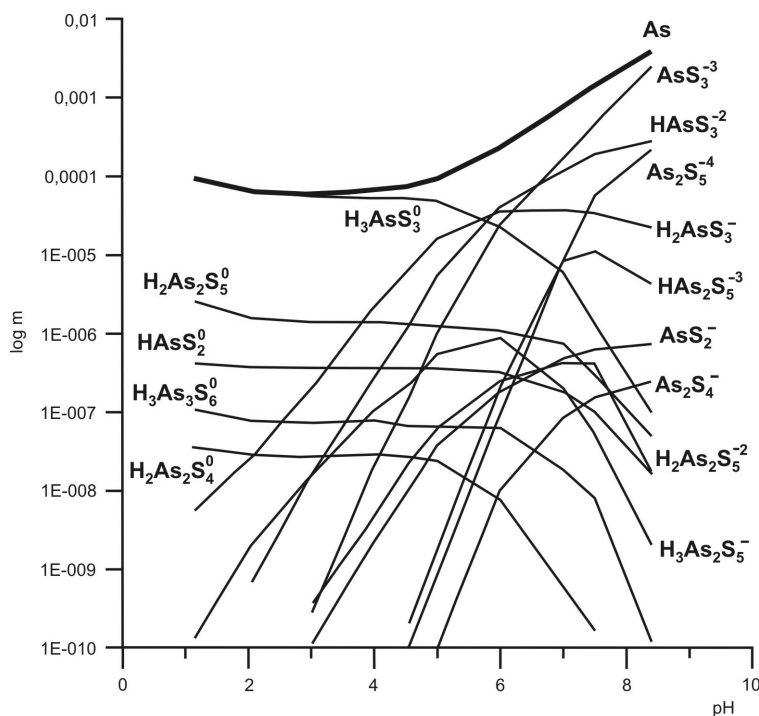


Рис. 5. Рассчитанный состав частиц, содержащих мышьяк при растворении аурипигмента (150°C; P нас. паров воды; 0,011 м H₂S)

Fig. 5. The arsenic compound composition calculated for opigment solubility (150°C; P – saturated vapor, 0.011 m H₂S)

H₂S) с использованием полученных термодинамических констант функциональных комплексов мышьяка рассчитана валовая концентрация As для 200 и 250°C, экстраполированная за пределы поля

температурном интервале преобладают тиомышьяковистая кислота и ее однозарядный анион. При температуре 150°C с ними сравнивается содержание димера H₄As₂S₅⁰, а при 250°C добавляется ком-

значений, изученных в прямых определениях растворимости аурипигмента (рис. 7). Концентрационные изотермы отражают значительную зависимость содержания мышьяка в растворе от кислотности-щелочности последнего. Выделяются кислотная область относительно невысоких растворимостей при pH ≤ 4, область энергичного нарастания концентраций с pH, равным 5–7, и постепенного их увеличения в щелочной области (pH ≥ 8). Закономерность, установленная в расчете при решении обратной термодинамической задачи, наглядно и отчетливо показывает главный тренд поведения мышьяка в гидротермальных системах с низким окислительным потенциалом: снижение концентраций в растворе при охлаждении и постепенном нарастании кислотности (снижения pH) по тем или иным причинам.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ КОМПЛЕКСОВ МЫШЬЯКА В СЕРНИСТЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Увеличение растворимости аурипигмента с ростом температуры проявляется по-разному в зависимости от кислотности-щелочности и определяется ограниченным количеством преобладающих сосуществующих комплексов. При постоянном pH растворимость увеличивается линейно до 200°C. Далее в близонейтральном растворе наклон концентрационного графика уменьшается. Но в зависимости от pH на изотермах происходит смена комплексов (табл. 3).

Независимо от pH при 250°C к указанным частицам присоединяется комплекс смешанного состава AsOH(HS)₂⁰. В субнейтральном растворе (pH = 5–6) зависимость растворимости аурипигмента от температуры заметно связана со сменой состава частиц (рис. 8). В низкотем-

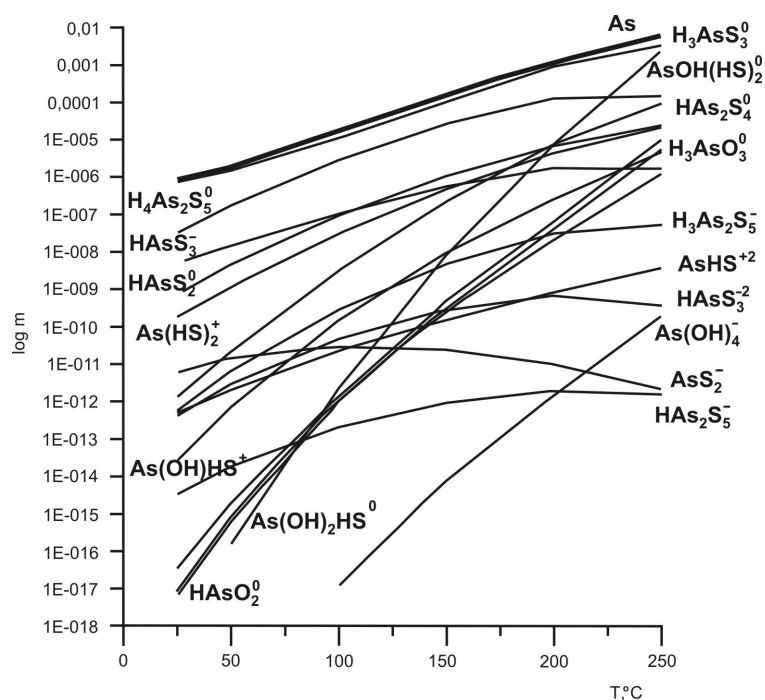


Рис. 6. Рассчитанный состав частиц, содержащих мышьяк, при растворении аурипигмента в растворе, содержащем 0,011 м H_2S в присутствии 0,1 м HCl ($\text{pH} = 1,1-1,3$) в зависимости от температуры

Fig. 6. The arsenic compound composition calculated for orpiment solubility (0.011 m H_2S , 0.1 m HCl , $\text{pH} = 1.1-1.3$) versus the temperature

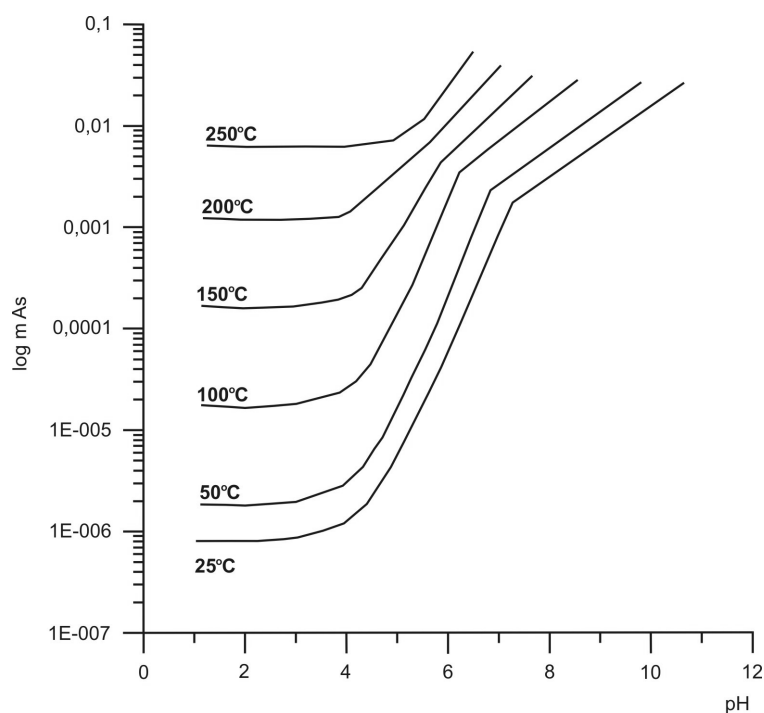


Рис. 7. Рассчитанная растворимость аурипигмента на изотермах 25–250°C в зависимости от pH раствора

Fig. 7. The orpiment solubility calculated for 25–250°C isotherms versus the solution pH

плекс смешанного состава. В качестве второстепенных выступают олигомер $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4^0$ (1,6% от общей концентрации) и тиоарсенит HAsS_2^0 (0,6%).

Изменение наклона концентрационного графика отражает влияние увеличения щелочности на появление дополнительных частиц, сосуществующих с основным комплексом при его диссоциации. Таковым для растворяющегося аурипигмента является тиомышьяковистая кислота (см. рис. 4, 5), присутствующая в широком интервале pH. Постоянство концентраций $\text{As}_{\text{p-p}}$ в кислотной области обусловлено ее полным количественным преобладанием над прочими комплексами, включая мышьяковистую кислоту H_3AsO_3 . В близнеитральном интервале прогрессируют содержания дополнительных частиц – одно- и двухзарядных ее анионов H_2AsS_3^- и HAsS_3^{2-} при некоторой стабилизации количества основной частицы H_3AsS_3^0 . За счет их преобладания больше чем на порядок, растворимость аурипигмента нарастает, положительный наклон кривой увеличивается. Наибольшее увеличение концентраций As в щелочной области связано с добавлением 3-зарядного аниона AsS_3^{3-} . Концентрации анионов выравниваются при $\text{pH} = 6,5$, а 3-зарядная частица преобладает в щелочном интервале ($\text{pH} \geq 8$). К ней при температуре около 200°C присоединяется смешанный комплекс AsOH(HS)_2^0 . При 250°C содержание мышьяковистой кислоты достигает $4,89 \times 10^{-5}$ м, увеличиваясь с дальнейшим ростом температуры. Роль олигомера $\text{H}_4\text{As}_2\text{S}_5^0$ оказывается заметной только в кислотном и субнейтральном интервалах, находясь на уровне $1,2-1,4 \times 10^{-4}$ и $1,3-1,5 \times 10^{-4}$ м при температуре соответственно 200 и 250°C. В щелочной области содержания всех олигомеров не повышаются более $1-6 \times 10^{-5}$ м, так как их замещает смешанный гидроксо-гидросульфидный комплекс, количественно соизмеримый с тиоарсенитами.

Влияние щелочности на увеличение растворимости аурипигмента наиболее проявляется в сульфидно-натровых растворах по сравнению сероводородными (рис. 9). Положительное, интенсифицирующее процесс воздействие щелочей значительно уже при concentra-

Таблица 3. Рассчитанные концентрации комплексов мышьяка на изо-
терме 150°C при различных pH

Table 3. Arsenic compound concentrations calculated for 150°C isotherm
versus varying pH values

Комплекс	pH = 2		pH = 5		pH = 8	
	М	%	м	%	м	%
$H_3AsS_3^0$	$1,04 \times 10^{-4}$	80,6	$1,02 \times 10^{-4}$	56,76	$2,01 \times 10^{-5}$	0,46
$H_2AsS_3^-$	$5,5 \times 10^{-7}$	—	$4,8 \times 10^{-5}$	26,71	$6,86 \times 10^{-4}$	15,96
$HAsS_3^{2-}$	$2,8 \times 10^{-10}$	—	$1,73 \times 10^{-6}$	0,95	$2,43 \times 10^{-3}$	56,52
AsS_3^{3-}	—	—	$6,13 \times 10^{-9}$	—	$1,16 \times 10^{-3}$	26,98
$H_4As_2S_5^0$	$2,5 \times 10^{-5}$	17,4	$2,8 \times 10^{-4}$	15,58	$3,24 \times 10^{-6}$	0,07
$H_3AsO_3^0$	$4,6 \times 10^{-10}$	—	$4,7 \times 10^{-10}$	—	$2,4 \times 10^{-9}$	—
Сумма	$1,2955 \times 10^{-4}$	100	$1,3173 \times 10^{-4}$	100	$4,2964 \times 10^{-3}$	99,99

Примечание. Прочерк – практическое отсутствие или доля концентрации меньше $1 \times 10^{-4}\%$.

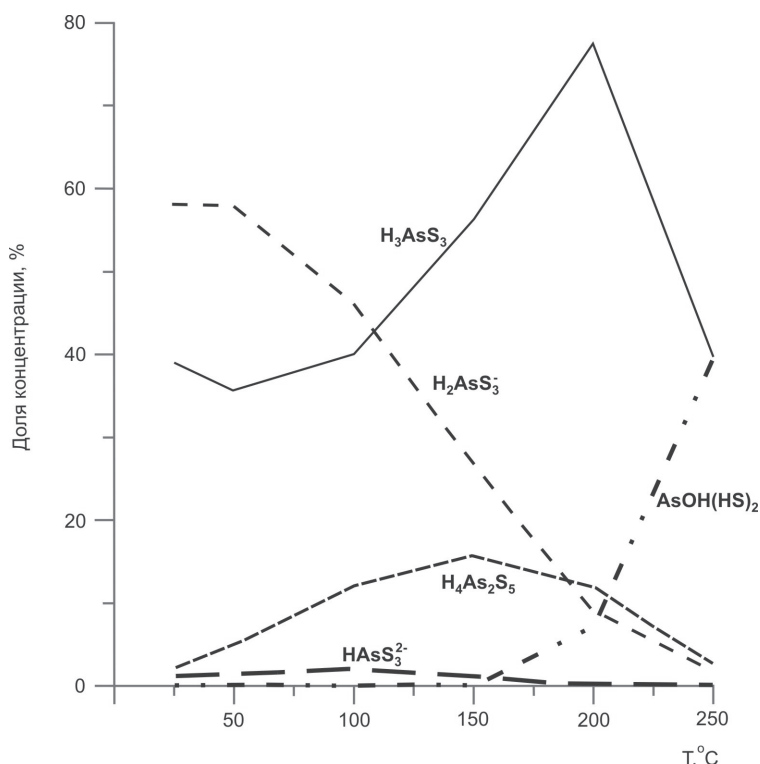


Рис. 8. Состав частиц, преимущественно создающих валовую концентрацию мышьяка при растворении аурипигмента ($0,011 \text{ m H}_2\text{S}$)

Fig. 8. The composition of compounds responsible for bulk arsenic concentration due to orpiment solubility ($0.011 \text{ m H}_2\text{S}$)

ции от $1 \times 10^{-6} \text{ m}$ и выше. Дополнительные количества сульфидной серы участвуют в росте растворимости минерала до весьма высоких децимолярных концентраций, на которых растворы гидроокиси и сульфидов натрия выравниваются по растворяющей способности.

В рассчитанных вариантах составов системы $As - S - Na - Cl - H - O$ при низком потенциале

кислорода показано возникновение сульфидных и сульфидно-натровых растворов, содержащих несколько сосуществующих доминирующих комплексов, обеспечивающих растворимость As_2S_3 – тиаарсенитов, олигомеров и смешанного состава. В результате анализа их составов и термодинамических констант выделена группа количественно преобладающих частиц. В пределах точности экспериментального определения концентраций As_{p-p} при численном воспроизведении кривых растворимости аурипигмента

рассчитаны термодинамические параметры перечисленных сосуществующих частиц, имеющих наибольшее значение при формировании общей концентрации растворенного мышьяка (табл. 4). В данной таблице термодинамические параметры функциональных комплексов As согласованы по их функциям g_T с базовыми зависимыми компонентами, участвующими в рассмотренных численных физико-химических моделях системы $As - S - Na - Cl - H - O$ растворения $As_2S_3 \text{ крист}$. Как показано выше, с ними сосуществуют при температуре 25°C в крайне незначительных, а при 200°C и выше в соизмеримых концентрациях мышьяковые ($As \text{ III}$, $As \text{ V}$) кислоты и их анионы, термодинамические параметры которых, находящиеся в базе данных ПК «Селектор», представлены в системе параметров НКФ. Полученные константы предназначаются для дальнейшего использования в численном физико-химическом моделировании сульфидно-мышьяковистых систем с участием сульфидов железа и важнейшего минерала золоторудных месторождений – арсенопирита.

Так как в решениях обратной термодинамической задачи определяются составы и мольные свободные энергии функциональных комплексов, вносящих наибольший вклад в величину рассчитываемого параметра, то основным критерием расчета является точность определения последнего в прямых экспериментах. В рассматриваемом варианте задачи таким критерием является растворимость аурипигмента.

Таблица 4. Термодинамические константы сульфоарсенидных и гидроксокомплексов мышьяка в гидротермальных растворах, рассчитанных в системе НКГ
 Table 4. HKF-based thermodynamic constants of sulfoarsenide compounds and arsenic hydroxocompounds in As hydrothermal solutions

№ п/п	Формула	G	H	S	C _p	V	a1	a2	a3	a4	c1	c2	ω
1	HAsS ₂ *	-12275	-10826	44,2	62,065	23,56	4,9762	4,3814	3,9969	-2,9599	42,0626	9,6082	-0,038
2	As ₂ ⁻	-6618	-17060	4,305	-57,785	7,49	3,3023	0,2955	5,6013	-2,791	-13,901	-14,8053	1,516
3	H ₃ AsS ₃ *	-25810	-27561	71,623	280,719	74,53	11,9509	21,4246	-2,7326	-3,6643	170,5605	54,148	-0,038
4	H ₂ AsS ₃ ⁻	-20100	-26948	55,253	143,079	58,47	10,2359	17,2377	-1,0877	-3,4912	102,97	26,1107	1,3901
5	HAsS ₃ ⁻²	-11300	-21083	45,394	64,595	42,4	8,7159	13,5291	0,3651	-3,3378	75,5567	10,1235	3,3995
6	AsS ₃ ⁻³	-525	-11743	40,568	14,62	26,34	6,6827	8,562	2,3236	-3,1325	50,7156	-0,0564	3,8858
7	H ₂ As ₂ S ₄ *	-33279	-28906	93,345	169,739	82,66	13,0634	24,143	-3,8061	-3,7766	105,3401	31,5414	-0,038
8	HAs ₂ S ₄ ⁻	-27218	-35166	52,008	30,948	66,59	11,1615	19,4981	-1,9771	-3,5846	31,9633	3,2696	0,8413
9	As ₂ S ₄ ⁻²	-16235	-23280	53,012	-28,154	50,53	9,4954	15,4311	-0,3802	-3,4164	11,8737	-8,7694	2,414
10	H ₄ As ₂ S ₅ *	48624	-43764	133,858	163,36	133,63	20,0381	41,1862	-10,5356	-4,481	101,5913	30,242	-0,038
11	H ₃ As ₂ S ₅ ⁻	-39150	-38438	118,947	117,883	117,57	17,6075	35,2449	-8,1857	-4,2354	68,4464	20,9783	-0,7274
12	H ₂ As ₂ S ₅ ⁻²	-29680	-32950	105,857	72,827	101,51	16,1996	31,811	-6,8433	-4,0934	63,7274	11,8004	1,6095
13	HAs ₂ S ₅ ⁻³	-20210	-26784	95,485	45,14	85,44	14,5941	27,8928	-5,3063	-3,9314	63,8097	6,1605	3,3658
14	HAs ₃ S ₅ *	-23680	-22473	83,17	131,816	90,79	14,1759	26,8615	-4,8795	-3,8889	83,0537	23,8164	-0,038
15	As ₃ S ₅ ⁻	-14250	-19837	60,37	57,858	74,72	12,2313	22,1118	-3,0083	-3,6926	46,5998	8,7512	0,7148
16	H ₃ As ₃ S ₆ *	-46417	-39640	140,747	405,354	141,76	21,1506	43,9047	-11,609	-4,5933	243,8056	79,5361	-0,038
17	H ₂ As ₃ S ₆ ⁻	-36684	-33967	127,115	192,002	125,7	18,8645	38,3177	-9,4015	-4,3624	115,9859	36,0763	-0,2998
18	HAs ₃ S ₆ ⁻²	-27950	-34383	96,415	81,86	109,63	17,8194	35,7731	-8,4164	-4,2571	83,0493	13,6404	3,1145
19	As ₃ S ₆ ⁻³	-16400	-28888	81,425	20,841	93,57	15,7712	30,7694	-6,4432	-4,0503	51,3072	1,2108	3,5567
20	H ₂ As ₄ S ₇ *	-39860	-45994	97,885	213,556	149,89	22,2631	46,6231	-12,6824	-4,7056	131,0904	40,4669	-0,038
21	HAs ₄ S ₇ ⁻	-31800	-36924	101,202	130,741	133,83	20,334	41,9114	-10,8266	-4,5109	89,8206	23,5975	0,7566
22	As ₄ S ₇ ⁻²	-24537	-28544	104,995	12,145	117,76	18,4278	37,2557	-8,9932	-4,3184	28,1903	-0,5605	1,6229
23	As(OH)S*	-47126	-63836	0,135	10,263	6,19	2,5993	-1,4267	6,2903	-2,7199	11,6198	-0,9439	-0,038
24	As(OH) ₂ S ⁻	-96968	-121541	29,584	8,482	31,14	6,4258	7,927	2,5899	-3,1064	21,9347	-1,3067	1,1822
25	As(OH) ₂ HS*	-106438	-122647	57,5	80,117	54,6	9,2237	14,7604	-0,1013	-3,3888	52,6714	13,2854	-0,038
26	As(OH)HS ⁺	-56413	-59427	46,083	40,518	29,65	6,3004	7,6213	2,7093	-3,0937	42,9254	5,219	1,4146
27	AsOH(HS) ₂ *	-56546	-51987	110,531	179,696	64,56	10,5866	18,0908	-1,4163	-3,5265	111,1916	33,5696	-0,038
28	AsS(OH)HS ⁻	-58413	-74869	39,869	23,21	48,5	9,3294	15,0265	-0,2224	-3,3997	45,1406	1,6934	2,7449
29	As(HS) ₂ ⁺	-14200	-11340	48,943	99,465	39,62	7,657	10,9361	1,4005	-3,2307	77,3549	17,2265	1,3918
30	AsHS ⁺²	-4100	-5786	-5,187	23,543	4,71	3,0848	-0,2349	5,8079	-2,769	38,3799	1,7612	1,9978
31	H ₃ As*	19270	11804	30,21	44,552	52,33	8,858	13,8664	0,2526	-3,3519	30,2539	6,0408	-0,2009

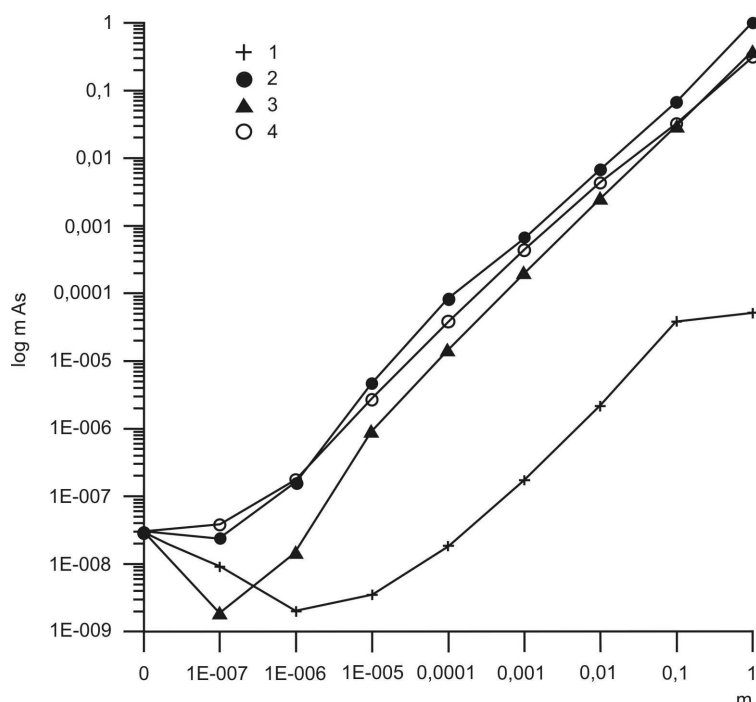


Рис. 9. Рассчитанная растворимость аурипигмента в сероводородных щелочных растворах: 1 – H_2S ; 2 – Na_2S ; 3 – NaHS ; 4 – NaOH

Fig. 9. The orpiment solubility calculated for hydrogen sulfur alkali solutions. 1 – H_2S , 2 – Na_2S , 3 – NaHS , 4 – NaOH

При циклически-итеративном алгоритме расчета концентрации в пределах заданной точности выделяется немногочисленная группа функциональных комплексов, число которых $N_{\text{функц}}$ не должно превышать количества независимых параметров системы $N_{\text{нк}}$:

$$N_{\text{функц}} \leq N_{\text{нк}}$$

ибо увеличение $N_{\text{функц}}$ до категории множества $N_{\text{нк}}$ лишено физического смысла, так как превышает число координат, в которых рассчитывается минимум свободной энергии исследуемой системы.

ВЫВОДЫ

1. При растворении мышьяковистых или мышьяксодержащих сульфидных минеральных фаз в условиях низкого окислительного потенциала, в системах, закрытых относительно атмосферного кислорода, в субнейтральном и щелочном растворах преобладают тиоарсениты, более устойчивые, чем кислородные соединения 3- и 5-валентного мышьяка, обладающие кислотными свойствами.

2. В процессе растворения аурипигмента совмещаются параллельные реакции комплексообразования, полимеризации (олигомеризации) и диссоциации с распределением мышьяка преимущественно в составе тиоарсенитов. Лишь при температуре около 200°C и в высокотемпературных растворах значительно возрастает доля смешанных

гидроксо-гидросульфидных комплексов, а затем и мышьяковистой кислоты.

3. В циклически-итеративном алгоритме решения обратной термодинамической задачи рассчитаны термодинамические константы функциональных комплексов, обеспечивающих растворимость аурипигмента с точностью, соответствующей прямым экспериментальным определениям.

4. Изменение концентраций мышьяка в гидротермальном растворе в зависимости от pH и температуры наглядно и отчетливо на изотермах растворимости выделяет главный тренд поведения As в гидротермальных системах с низким окислительным потенциалом: снижение концентраций в растворе при охлаждении и постепенном нарастании кислотности (снижения pH) по тем или иным причинам.

Статья подготовлена при финансовой поддержке РФФИ 06-05-65140-а.

ЛИТЕРАТУРА

- Азербайева Р. Г., Адищева Н. П., Гладышев В. П. и др. О растворимости мышьяка в водных растворах, имеющих pH 0,3–13,3 // ЖНХ. – 1979. – Т. 23. – Вып. 9. – С. 2570–2572.
- Акинфиев Н. Н., Зотов А. В., Никоноров А. П. Термодинамический анализ равновесий в системе As(III) – S(II) – O – H // Геохимия. – 1992. – № 5. – С. 721–734.
- Ахмеджанова Г. М., Некрасов И. Я., Тихомирова В. И. О влиянии мышьяка на растворимость золота в системе Au – As – 0,1 m HCl при 200 и 300°C // ДАН СССР. – 1991. – Т. 319, № 2. – С. 471–474.
- Бабко А. К., Лицеукая Г. С. О равновесии реакций образования тиосолей олова, сурьмы, мышьяка в растворе // ЖНХ. – 1956. – Вып. 5. – С. 969–980.
- Бакиев С. А. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геотермобарометрии. – Новосибирск: Наука, 1991. – С. 158.
- Баранова Н. Н., Волинский А. Б., Козернеко С. В. и др. О содержаниях и формах нахождения Au, Te, Sb, As в минералообразующих растворах золото-сульфид-теллуридных эпитеpmальных месторождений // Геохимия. – 1995. – № 12. – С. 1786–1799.
- Вилор Н. В. Флюидные системы зональных метаморфических комплексов и проблема их золотоносности. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2000. – С. 142.
- Вилор Н. В., Гелетий В. Ф., Козлова Г. В. и др. Экспериментальное исследование совместного переноса и кристаллизации золота и сульфидов железа / 10-е Всесоюз. совещ. по эксперимент. и техн. минералогии: тр. совещ. – Киев: Наук. думка, 1981. – С. 145–154.
- Воробьева С. В., Ивакин А. А., Горелов А. М., Гертман Е. М. О сульфидных комплексах мышьяка (III) в растворах // ЖНХ. – 1977. – Т. 22. – Вып. 10. – С. 2725–2728.

Генкин А. Д. Золотоносный арсениопирит из золоторудных месторождений: внутреннее строение зерен, состав, механизм роста и состояние золота // Геология рудн. месторожд. – 1998. – Т. 40, № 6. – С. 551–557.

Ивакин А. А., Воробьева С. В., Гертман Е. М. Определение второй и третьей констант диссоциации мышьяковистой кислоты // ЖНХ. – 1979а. – Т. 24. – Вып. 1. – С. 36–40.

Ивакин А. А., Воробьева С. В., Горелов А. М., Гертман Е. М. Растворимость трисульфида мышьяка (III) в водных растворах // ЖНХ. – 1979б. – Т. 24. – Вып. 7. – С. 1965–1969.

Казьмин Л. А. Расчет химических равновесий и уточнение термодинамических констант методом минимизации свободной энергии в системе $H_2S - H_2O$ // Физико-химия эндогенных процессов. – Новосибирск : Наука, 1979. – С. 190–209.

Казьмин Л. А., Халиуллина О. А. Универсальная программа многошагового регрессионного анализа // Геохимия эндогенных процессов. – Иркутск : ГЕОХИ, 1979. – С. 116–122.

Казьмин Л. А., Халиуллина О. А., Карпов И. К. Расчет химических равновесий поликомпонентных гетерогенных систем методом минимизации свободной энергии // Информ. бюл. «Алгоритмы и программы» / ВНИИЦ. – 1975. – № 3. – С. 18–19.

Карпов И. К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск : Наука, 1981. – 172 с.

Кочеткова Н. В., Топтыгина Г. М., Евдокимов В. И. Восстановление мышьяка в хлоридных растворах // ЖНХ. – 1993. – Т. 38, № 6. – С. 1292–1297.

Кочеткова Н. В., Топтыгина Г. М., Крнев В. А. Взаимодействие мышьяка (III) с карбонатом и гидроксидом кальция в хлоридных растворах // ЖНХ. – 1996. – Т. 41, № 9. – С. 1442–1446.

Кочеткова Н. В., Топтыгина Г. М., Крнев В. А., Евдокимов В. И. Физико-химическое моделирование гетерогенных систем $AsCl_3 - SnCl_4 - PbCl_2 - HCl - CaCl_2 (NaCl) - H_2S - H_2O$ // ЖНХ. – 2000. – Т. 45, № 11. – С. 1897–1901.

Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. – М. : ИЛ, 1954. – 396 с.

Миронова Г. Д., Зотов А. В. Экспериментальные исследования устойчивости сульфидных комплексов мышьяка (III) при 90°C методом растворимости // Геохимия. – 1980. – № 3. – С. 397–407.

Миронова Г. Д., Зотов А. В., Гулько Н. И. Экспериментальное определение растворимости аурипигмента в кислых растворах при 25–150°C // Геохимия. – 1983. – № 12. – С. 1762–1768.

Миронова Г. Д., Зотов А. В., Гулько Н. И. Экспериментальное исследование растворимости аурипигмента в сульфидных растворах при 25–150°C и устойчивость сульфидных комплексов мышьяка // Геохимия. – 1990. – № 5. – С. 691–703.

Наумов Г. Б., Рыженко Б. И., Ходаковский И. Л. Справочник термодинамических величин. – М. : Атомиздат, 1971. – 283 с.

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

Сахарова М. С., Кривицкая С. К., Ряховская С. К. Концентрирование золота вкрапленными сульфидами

при гидротермальных процессах рудообразования в терригенно-осадочных толщах // Геохимия рудообразующих систем и металлогенический анализ. – Новосибирск : Наука, 1989. – С. 157–164.

Сергеева Э. И., Ходаковский И. Л. Физико-химические условия образования самородного мышьяка в гидротермальных месторождениях // Геохимия. – 1969. – № 7. – С. 846–859.

Термодинамические константы веществ : справочник. – М. : ВИНТИ, 1968. – Вып. 3. – 221 с.

Тюленева Л. Н., Тюленев Г. В., Чучалин Л. К. и др. О взаимодействии трисульфида мышьяка с водой // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1973. – Вып. 6. – № 14. – С. 70–73.

Флюидные постагмагматические системы. – Новосибирск : Наука, 1983. – 207 с.

Ballantyne J. M., Moore J. N. Arsenic geochemistry in geothermal systems // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1988. – Vol. 52. – P. 475–483.

Chudnenko R. V., Karpov I. K., Bychinskii V. A., Kulik D. A. Current status of the SELEKTOR software package // Water-rock interaction / eds. Y. K. Kharaka, O. V. Chudaeu : proc. 8th Inter. Symp. on Water-rock Interaction. A. A. Balkema. – Vladivostok, 1995. – P. 725–727.

Heinrich C. A., Eadington P. J. Thermodynamic properties of the hydrothermal chemistry of arsenic and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite – arsenopyrite – base metal sulfide deposits // Econ. Geol. – 1986. – Vol. 81, No. 3. – P. 511–528.

Helz G. R., Tossell J. A., Charnok J. V. et al. Oligomerization in As (III) sulfide solutions: theoretical constraints and spectroscopic evidence // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1995. – Vol. 59, No. 22. – P. 4591–4604.

Krupp R. F. Comment on «As (III) and Sb (II) sulfide complexes: an evolution of stoichiometry and stability from existing data» by N. F. Spycher and M. H. Reed // Ibid. – 1990. – Vol. 54, No. 11. – P. 3239–3240.

Lengke M. F., Tempel R. N. Reaction rates of natural orpiment at 25 to 40°C and pH 6,8 to 8,2 and comparison with amorphous As_2S_3 oxidation // Ibid. – 2002. – Vol. 66, No. 18. – P. 3281–3291.

Pokrovski G. S., Gout R., Shott J. et al. Thermodynamic properties and stoichiometry of As (III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions // Ibid. – 1996. – Vol. 60, No. 5. – P. 737–749.

Pokrovski G. S., Kara S., Roux J. Stability and solubility of arsenopyrite in crustal fluids // Ibid. – 2002a. – Vol. 66, No. 13. – P. 2361–2378.

Pokrovski G. S., Zakirov J. V., Roux J. Experimental study arsenic speciation in vapor phase to 500°C; implication for As transport and fractionation in low density crustal fluids and volcanic gases // Ibid. – 2002b. – Vol. 66, No. 19. – P. 3453–3480.

Robie R. A., Hemingway B. S., Fisher J. R. Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298,15 K and 1 bar (10^5 Pascal) pressure and at higher temperatures // U. S. Geol. Survey. – 1978. – Bull. 1452. – P. 456.

Shock E. L., Sassani L., Willes M., Sverjensky D. A. Inorganic species in geologic fluids: correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous hydroxide complexes // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1997. – Vol. 61, No. 5. – P. 907–950.

Spycher N., Reed M. H. As (III) and Sb (III) sulfide complexes. An evolution of stoichiometry and stability from existing experimental data // *Ibid.* – 1989. – Vol. 53, No. 9. – P. 2185–2194.

Srivastava M. H. N., Ghosh S. Studies of thioarsenites. Part 1. Precipitation and dissolution of arsenous sulfide // *J. Indian. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 35, No. 5. – P. 165–169.

Sverjensky D. A., Shock E. L., Helgeson H. C. Prediction of thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kbar // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1997. – Vol. 61. – P. 1359–1412.

Tossell J. A. Theoretical studies of an arsenic oxide and hydroxide species in minerals and in aqueous solution // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1997. – Vol. 61, No. 8. – P. 1613–1623.

Vink B. W. Stability reaction of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh – pH

diagrams // *Chem. Geology.* – 1996. – Vol. 130, No. 1–2. – P. 21–30.

Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties // *Nat. Bur. Stand. (U. S.). Tech. Note.* – 1968. – 270-3. – P. 264.

Wagman D. D., Evans W. H., Parker V. B. et al. Selected values of chemical thermodynamic properties // *Ibid.* – 1981. – 270-8. – P. 134.

Webster J. G. Solubility of As_2S_3 and speciation of As in dilute and sulfide-bearing fluids at 25 and 90°C // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* – 1990. – Vol. 54, No. 4. – P. 1009–1017.

Weissberg B. G., Dikson F. W., Tunnel G. Solubility of orpiment (As_2S_3) in NaCl – H_2O at 100–200°C and 100–1500 bars with geological application // *Ibid.* – 1966. – Vol. 30, No. 8. – P. 815–827.

Поступила в редакцию 15.11.2005 г.

SULFOARSENIDE COMPOUNDS IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS (COMPUTER PHYSICO-CHEMICAL MODELING)

N. V. Vilor, L. A. Kazmin

This paper presents the results of the As – Na – S – Cl – H – O system studies. Within the limits of this study approach, the composition and thermodynamic constants of sulfide-arsenic compounds were to be determined first, including the following: 1) determination of the most probable composition of compounds forming in dissolved arsenic sulfides; 2) calculation of their thermodynamic constants; and 3) reconciliation of obtained data with the thermodynamic database available by solving the reverse thermodynamic problem, using the «Selector» program. The number of dependent components in the As – Na – S – Cl – H – O system is more than 230 for this task type. This set is distinguished into **basic** and **functional** groups. The basic groups have their thermodynamic constants available from the «Selector» database and in agreement with published data. These are the macrocompositional components of solutions, gases and solid phases: NaCl, NaOH, Na_2S , NaHS, HCl, H_2S , H_2SO_4 and sulfates, H_2SO_3 and sulfites, thiosulfates, Na^+ , Cl^- , HS^- , S^{2-} ; and the gas phase including 43 components. Solid phases include orpiment, realgar, arsenolite, claudetite, native arsenic, sulfur and sodium salts. The functional groups have their components, i. e. 77 compounds, which remain labile within the system and determine orpiment solubility and stability of its solid phases. The task was solved in accordance with the developed algorithm with temperatures ranging from 25 to 250°C and saturated vapor pressure in hydrogen sulfide and sodium sulfides solutions (0.01 m and more, and pH = 1–10); as it was established, the solubility of arsenic-bearing sulfide mineral phases in systems free of atmospheric oxygen and in low oxidation conditions is due to dominating thioarsenites, which are more stable than arsenic acids, in subneutral and alkaline solutions. Calculations were made for functional thermodynamic constants, which determine orpiment solubility. Modeled orpiment solubility agrees with the experimental concentration accuracy. The main trend of arsenic behavior in hydrothermal systems having a low oxidation potential is displayed in lower concentrations in a solution in cooling and higher acidity conditions (lower pH).

Key words: thermodynamic, constants, solubility, orpiment, reverse problem, arsenic, thioarsenite.