

УДК 553.41.065+546.591

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В ХЛОРИДНЫХ РАСТВОРАХ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ С ЭПИДОТОВЫМИ ПРОПИЛИТАМИ

© 2003 г. Л. П. Плюснина, Г. Г. Лихойдов,
член-корреспондент РАН А. И. Ханчук

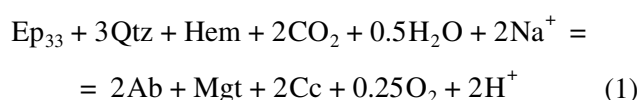
Поступило 06.12.2002 г.

В последние годы проблема взаимодействия водно-солевых растворов с вмещающими породами неоднократно обсуждалась в литературе. Особый интерес вызывают ореолы эпидотовых пропилитов на медноколчеданных, полиметаллических и золоторудных месторождениях в вулканогенных породах основного и среднего составов [1]. Взаимодействие с ними хлоридных растворов, экстрагирующих золото из магматических расплавов, является одной из причин осаждения их рудной составляющей [2]. Установлено, что минеральные ассоциации эпидотовых пропилитов играют роль кислотно-основных буферов для растворов NaCl и KCl в гидротермальных условиях [3, 4].

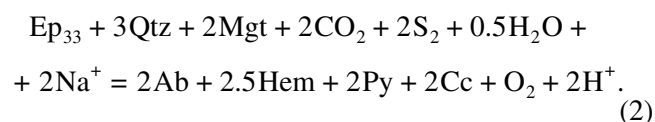
Целью данной работы является изучение растворимости золота в хлоридных растворах, буферизуемых ассоциацией эпидот (Ep) + альбит (Ab) + кальцит (Cc) + кварц (Qtz) + гематит (Hem) ± магнетит (Mgt) при 250–400°C (1 кбар), с помощью термодинамических расчетов и физических экспериментов. Поскольку сера влияет на поведение золота существенным образом, а сульфиды обычны в составе пропилитов, растворимость золота рассмотрена в системе Na–Ca–Mg–Fe–Al–Si–CO₂–Cl–O₂–H₂O без серы и в ее присутствии. Источником серы служила типичная для эпидотовых пропилитов ассоциация Hem–пирит (Py)–Mgt (НРМ), которая поддерживает фугитивность кислорода, серы и pH растворов [5]. Расчеты и физические эксперименты в комплексной системе позволили оценить интегральное влияние силикатной и рудных составляющих на поведение золота в растворах, взаимодействующих с эпидотовыми пропилитами.

В качестве буферных рассмотрены реакции гидролиза, ограничивающие стабильность эпидо-

та по температуре, величине pH и активности Na⁺ в растворах:



и в присутствии серы:



Предварительно было рассчитано взаимодействие ассоциаций (1) и (2) с растворами 1*m*NaCl (*m* – моляльность) переменной кислотности, полученной путем добавления HCl или NaOH. В качестве источника Au в растворе, по аналогии с физическим экспериментом, служило металлическое золото. Расчеты выполнены программным комплексом “Селектор-С” – модель реактора с одним резервуаром [6]. Использована встроенная база термодинамических данных SUPCRT92 [7], модифицированная и дополненная авторами в 1998 г. К сожалению, в расчетах не участвовали гидроксидные комплексы Au, сведения о которых в этой базе отсутствуют. В соответствии с физическими экспериментами количества раствора и каждой из твердых фаз принимались пропорциональными 3 мл и 30 мг соответственно. Соотношение главных интегральных параметров на примере раствора 1*m*NaCl представлено в табл. 1. Характер буферирования pH растворов, сосуществующих с ассоциациями (1) и (2), иллюстрирует рис. 1. В случае ассоциации (1) итоговая величина pH представлена линией *a*. Диапазон ее неопределенности, в зависимости от исходной кислотности растворов, составляет 0.4–0.2 единицы, уменьшаясь с ростом температуры. В случае ассоциации (2) pH равновесных растворов ниже на 1.5–2 единицы благодаря влиянию рудной составляющей РНМ (линия *b*), которая сама по себе эффективный буфер pH (линия *в*). Дальнейшее подкисление исходных растворов до 0.1*m*HCl уменьшает pH равновесных более чем на единицу. Это сопровождается полным растворением

Дальневосточный геологический институт
Дальневосточного отделения
Российской Академии наук, Владивосток

Таблица 1. Расчетные параметры раствора 1 *m*NaCl в равновесии с ассоциациями Ep–Qtz–Ab–Cc–Nem–Mgt (1), и Ep–Qtz–Ab–Cc–Nem–Mgt–Py (2)

Параметр	Ассоциация (1)				Ассоциация (2)			
	250	300	350	400	250	300	350	400
<i>T</i> , °C	250	300	350	400	250	300	350	400
pH	6.58	6.62	6.99	7.37	4.81	4.82	4.80	4.77
lg <i>f</i> _{O₂}	-27.31	-23.31	-20.32	-17.69	-31.44	-28.62	-26.93	-24.65
lg <i>f</i> _{S₂}	–	–	–	–	-7.97	-7.44	-8.91	-17.25
lg <i>m</i> Au	-11.85	-10.72	-9.97	-9.27	-4.94	-4.28	-3.69	-3.28

вначале Ep, затем, при 350°C, Ab с Nem, фиксируя тем самым предел буферной емкости ассоциации.

Фугитивность кислорода поддерживается ассоциацией (1) на 2–3 логарифмических единицы выше Nem–Mgt-буфера, что объясняет неустойчивость Mgt в сосуществующих растворах (табл. 1). В присутствии ассоциации (2) величина *f*_{O₂} на всех изотермах, кроме 250°C, ниже свойственной НМ. Однако, по-видимому, вследствие появления серы в растворах и конкуренции сульфидов, Mgt стабилизируется в изученном диапазоне параметров лишь при более высокой температуре.

Концентрация индивидуальных комплексов Au, рассчитанная при стабильной работе буферной смеси, дана в табл. 2 на примере более представительной системы с серой. Включены частицы, концентрация которых в продуктах оказалась выше принятого “порога чувствительности” (*m*Au ≥ 1 · 10⁻¹⁸). Кроме перечисленных комплексов, в расчетах участвовали также Au³⁺ и AuCl₄⁻, содержание которых всегда оставалось ниже принятого “порога чувствительности”. В среде без серы перечень и соотношение хлоридных комплексов остается прежним, за исключением Au⁺, концентрация которого не достигает заявленного порога. По результатам расчетов валовая концентрация Au всегда на несколько порядков (величин *m*) выше в присутствии серы в системе (табл. 1). Однако расчеты носят приблизительный характер и освещают главным образом тенденции. Это связано с тем, что использованные базы термодинамических данных не учитывают гидроксидные комплексы Au, тогда как роль последних в слабощелочных растворах очевидна [8, 9]. Кроме того, расчеты не учитывали взаимодействие между хлором и гидросульфидами – главными лигандформирующими комплексов Au в сложных растворах [10].

В связи с этим более достоверны результаты физических экспериментов (табл. 3). Моделирование взаимодействия золотоносных хлоридных растворов с ассоциациями (1) и (2) выполнено на изотермах 400 и 300°C при общем давлении

1 кбар. Растворы (1*m*NaCl, 1*m*NaCl + 10⁻³*m*HCl, 1*m*NaCl + 10⁻³*m*NaOH) вводились в золотые ампулы 9 × 0.2 × 80 мм вместе с буферной навеской. Непосредственный контакт между раствором и твердой навеской оптимизировал условия опытов. Итоговое количество закаленного раствора составляло 3–3.5 мл. Стенки ампул служили объектом растворения и обеспечивали необходимую площадь взаимодействия Au с раствором. Длительность определялась серией кинетических опытов и составляла 21 день для 300°C и 15 для 400°C. Отбор, обработка и анализ закаленных растворов с предварительным концентрированием Au в диоктилсульфид осуществлялись способом, более подробно рассмотренным в [10]. Концентрация золота в пробах определялась атомно-абсорбционным методом в пламени ацетиленовой горелки на спектрометре фирмы “Hitachi” с точностью ±20 отн. %. Фазовый состав буферной

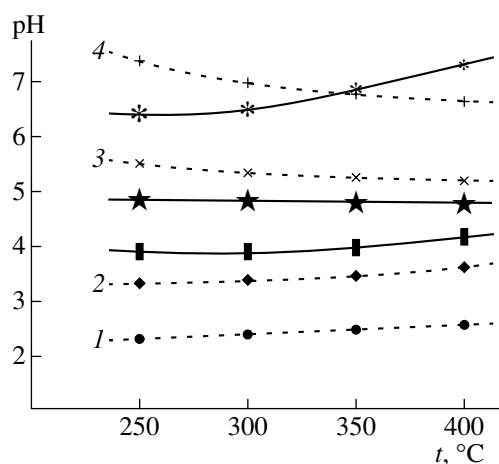


Рис. 1. Изменение pH с температурой в зависимости от характера среды по результатам расчетов (*P*_{общ} = 1 кбар). 1–4 – pH не буферизуемых растворов: 1 – 1*m*NaCl + 0.01*m*HCl; 2 – 1*m*NaCl + 0.001*m*HCl; 3 – 1*m*NaCl; 4 – 1*m*NaCl + 0.001 *m*NaOH; pH растворов, буферизуемых ассоциациями: а – Ep–Qtz–Ab–Cc–Nem ± Mgt; б – Ep–Qtz–Ab–Cc–Nem–Py–Mgt; в – Nem–Py–Mgt.

Таблица 2. Золото в хлоридной среде ($\lg m \text{ Au}$), буферизуемой ассоциацией $\text{Ep-Qtz-Ab-Cc-Hem-Mgt-Py}$

Комплексы	250°C	300°C	350°C	400°C
Au^+	-16.36	-14.89	-13.59	-12.42
AuCl^0	-12.38	-11.37	-10.36	-9.58
AuCl_2^-	-11.14	-10.14	-9.15	-8.35
AuCl_3^0	-10.67	-9.49	-8.39	-7.35
$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	-9.56	-8.14	-7.03	-6.16
AuHS^0	-4.94	-4.28	-3.69	-3.28

ассоциации контролировался рентгеном на аппарате ДРОН-3.

Результаты физических экспериментов подтверждают буферные свойства изученных ассоциаций. Так, независимо от исходной кислотности растворов и условий опыта величина pH закаленных растворов оставалась в пределах 5.6–6.6 (табл. 3). Это подтверждается также растворимостью золота. Расхождение между измеренными ее значениями на изотерме для разных исходных растворов практически не выходит за пределы неопределенности. Наблюдаемое при 400°C увеличение концентрации Au в исходных растворах 1 *m* NaCl + 10⁻³ *m* NaOH связано с неустойчивостью ассоциации (1), поскольку в продуктах опытов появляется геденбергит, что сопровождается ростом щелочности сосуществующей среды [3].

В опытах с ассоциацией (2) валовая растворимость Au повышается на 1–1.3 порядка величин *m*Au (табл. 3), что подтверждает тенденцию, установленную расчетами. Близкая к полученной нами растворимость Au ($\lg m \text{ Au} = -6.00 \pm 0.02$) была установлена ранее экспериментально при 400°C и

$P_{\text{общ}} = 0.5$ кбар для раствора 0.5KCl, но уже в присутствии минеральной ассоциации Qtz–калиевый полевоый шпат–мусковит–Hem–Py–Mgt [11].

Сравнение результатов термодинамических расчетов и физических экспериментов позволяет заключить, что главные тенденции изменения растворимости Au с температурой и составом среды однозначно фиксируются в обоих случаях. Растворимость в присутствии серы всегда выше и растет параллельно температуре. В изученной комплексной системе валовую растворимость Au определяют гидросульфидные комплексы. Однако количественное выражение этих тенденций остается в случае расчетов схематичным и связано с используемой базой данных. Если в физическом эксперименте величины растворимости Au в хлоридной среде с серой и без нее различаются не более чем на 1.3 порядка, то в расчетном варианте разница достигает 6. Это связано как с несовершенством термодинамической характеристики золота в растворах вообще [9], так и с базами данных комплекса “Селектор”. Существенный недостаток последних – отсутствие сведений о гидроксокомплексах Au. Для сравнения мы рассчитали в ИЭМ РАН растворимость Au в двух точках изученного диапазона параметров с помощью программного комплекса “Гиббс” [12]. Последний использует банк данных UNITHERM, включающий гидроксокомплексы Au и более реальную, с нашей точки зрения, характеристику гидросульфидных. Результаты этих расчетов при стабилизации Mgt в продуктах отличаются от физического эксперимента уже менее чем на 0.5 порядка и составляют ($\lg m \text{ Au}$): для системы без серы при 400°C –7.45 и в ее присутствии при 300°C –6.41. Кроме того, если валовую растворимость Au при расчетах с помощью “Селектора” практически определяет единственный комплекс AuHS^0 ,

Таблица 3. Валовая концентрация Au и pH в закаленных растворах, буферизуемых в ходе опытов ассоциациями $\text{Ep-Qtz-Ab-Cc-Hem} \pm \text{Mgt}$ (1) и $\text{Ep-Qtz-Ab-Cc-Hem-Py} \pm \text{Mgt}$ (2)

Раствор	Ассоциация (1)			Ассоциация (2)		
	pH	$\lg m \text{ Au}$	<i>N</i>	pH	$\lg m \text{ Au}$	<i>N</i>
<i>t</i> = 300°C						
1 <i>m</i> NaCl + 10 ⁻³ <i>m</i> HCl	5.6	-7.80	4	5.1	-6.78	4
1 <i>m</i> NaCl	6.4	-7.67	3	5.9	-6.56	3
1 <i>m</i> NaCl + 10 ⁻³ <i>m</i> NaOH	6.6	-7.22	3	6.0	-6.00	3
<i>t</i> = 400°C						
1 <i>m</i> NaCl + 10 ⁻³ <i>m</i> HCl	6.3	-7.40	4	5.8	-6.08	3
1 <i>m</i> NaCl	6.4	-7.18	4	6.3	-6.20	3
1 <i>m</i> NaCl + 10 ⁻³ <i>m</i> NaOH	7.0*	-6.69	2	–	–	–

Примечание. pH измерено в закаленных растворах с точностью ± 0.2 ед.; *N* – число опытов.

* Появление в продуктах опытов геденбергита.

то в случае с базой данных “Гиббс” его активность сопоставима с $\text{Au}(\text{HS})_2^-$

ВЫВОДЫ

Установлена относительно низкая растворимость золота в хлоридных растворах, равновесных с ассоциацией $\text{Ep}-\text{Ab}-\text{Qtz}-\text{Cc}-\text{Hem}\pm\text{Mgt}$, характерной для эпидотовых пропилитов. При взаимодействии с изначально кислыми растворами эта ассоциация нейтрализует их и способствует осаждению золота. Буферные свойства ассоциации ограничены ее устойчивостью в диапазоне 250–400°C (1 кбар) и кислотностью исходных растворов, не превышающих эквивалент 0.01mHCl .

Присутствие в ассоциации сульфидов заметно снижает эффект нейтрализации, поскольку кислотность–основность среды в существенной мере определяется парагенезисом $\text{Hem}-\text{Py}-\text{Mgt}$. Равновесными с ассоциацией в этом случае оказываются слабокислые растворы, которые способствуют миграции золота в хлоридно-сульфидной среде. Осаждение золота в этом случае можно ожидать при концентрации выше равновесной. Так, пороговая концентрация золота при 300°C/1 кбар составляет в системе без серы 0.004 мг/л, а в присутствии сульфидов – 0.075 мг/л.

Эффект нейтрализации в присутствии эпидотовых пропилитов создает геохимический барьер, на котором осаждается золото из хлоридных растворов с низким содержанием серы или лишенных ее. Присутствие сульфидов в дорудных ассоциациях способствует мобилизации золота в

раствор, преимущественно в виде гидросульфидных комплексов. Наиболее эффективным геохимическим барьером для осаждения золота могут служить, таким образом, эпидотовые пропилиты, не подверженные дорудной сульфидизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02–05–64275).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русинов В.Л.* Метасоматические процессы в вулканических толщах. М.: Наука, 1989. 210 с.
2. *Коржинский Д.С.* Теория метасоматической зональности. М.: Наука, 1982. 104 с.
3. *Плюснина Л.П.* // Геохимия. 1990. № 1. С. 26–35.
4. *Плюснина Л.П., Некрасов И.Я.* // ДАН. 1991. Т. 317. № 6. С. 1470–1474.
5. *Amore F.D., Gianelli G.* // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1984. V. 48. № 4. P. 847–858.
6. *Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А. и др.* // Геология и геофизика. 1995. Т. 36. С. 3–21.
7. *Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C.* // *Comp. Geosci.* 1992. V. 18. P. 899–947.
8. *Зотов А.В., Баранова Н.Н., Дарькин Г.Г. и др.* // Геохимия. 1985. № 1. С. 105–109.
9. *Акинфиев Н.Н., Зотов А.В.* // Геохимия. 2001. № 10. С. 1083–1099.
10. *Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я.* // Геохимия. 2001. № 4. С. 394–403.
11. *Gibert F., Pascal M.-L., Pichavant M.* // *Geochim. et cosmochim. acta.* 1998. V. 62. P. 2931–2947.
12. *Shvarov Yu.V.* // *Geochem. Intern.* 1999. V. 37. № 6. P. 571–577.