

СУЛЬФОАРСЕНИДНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ЗОЛОТА В РУДООБРАЗУЮЩИХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ (ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

© 2014 г. Н. В. Вилор, Л. А. Казьмин*, Н. А. Горячев**

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН

664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1 А,

e-mail: vilor@igc.irk.ru

** Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН*

Петропавловск-Камчатский,

e-mail: kazminirk@hotmail.com

***Северо-Восточный комплексный научно-исследовательский институт им. Н.А. Шило ДВО РАН*

685000, Магадан,

e-mail: goryachev@neisri.ru

Поступила в редакцию 09.09.2013 г.

Принята к печати 19.10.2013 г.

Ключевые слова: *сульфоарсенидные комплексы золота, гидротермальный раствор, физико-химическое термодинамическое моделирование, золоторудные месторождения.*

DOI: 10.7868/S0016752514100100

С открытием и разработкой крупнейших золоторудных месторождений кварцевого, сульфидно-кварцевого и сульфидно-прожилкового типов с участием арсенопирит-пиритового золотопродуктивного парагенезиса в России, Америке и Австралии проявляется непосредственная геохимическая роль мышьяка в гидротермальном переносе золота. Сульфидно-мышьяковые рудные системы участвуют в формировании месторождений золота черносланцевой формации, минералого-геохимическая характеристика которой дана в табл. 1.

На крупнейших рудных объектах данной формации концентраторами золота являются мелко- и тонкозернистые генерации арсенопирита, пирита и мышьяковистого пирита. Для них характерна

прямая корреляция содержаний золота и мышьяка в рудах [2–4], а также высокая золотоносность кристаллов и агрегатов тонкоиглочатого арсенопирита [5]. В рудных арсенопиритах золото представлено металлической и структурной формами [6]. В мышьяковистых пиритах линия массовых отношений Au/As ~0.02 разделяет области распределения металла в виде наночастиц Au⁰ при больших отношениях и позиций Au⁺¹ в структуре матрицы минерала-концентратора при меньших отношениях [7].

Широко распространенный парагенезис свободного и связанного тонкодисперсного золота с железо-сульфидными мышьяковистыми фазами в низко- и среднетемпературном интервале рудо-

Таблица 1. Минералого-геохимическая характеристика золоторудных месторождений черносланцевой рудной формации (по [1], с добавлениями авторов)

Класс месторождений	Рудная формация	Минеральный тип	Типоморфные минералы		Рудогенерирующие формации пород	Типовые месторождения и рудные районы
			главные, >1 мас. %	примеси, <1 мас. %		
Гидротермальные, метаморфогенно-гидротермальные	Углеродистая, черносланцевая	Кварц-углеродисто-сульфидный	Кварц, пирит, арсенопирит	Антраксолит, графит, сульфиды Cu, Pb, Zn, Sb, Ag	Углеродисто-терригенные осадочные толщи, иногда с участием бипирокластитов	Аляска-Джуно, Карлин, Бендиго-Балларат, Мурунтау, Бакырчик, Кокпатас, Суздальское, Енисейский Кряж, Ленский район, Северо-Восток России

отложения наиболее вероятно обусловлен совместным переносом Au и As в составе сернисто-мышьяковистых, сульфоарсенидных полиядерных комплексов, находящихся в гидротермальном растворе совместно с гидросульфидными комплексами Au [8]. Несмотря на то, что теоретический анализ условий образования сульфоарсенидов золота в рудообразующих гидротермальных растворах отсутствует, в экспериментальных работах Григорьевой, Сукневой [9], Ахмеджановой и др., [10] и Некрасова [1] дан фактический материал по растворению металлического золота в сероводородной гидротермальной фазе при 200–300°C и давлениях до 1 кбар в интервале pH от 1.13 до 12.3 и присутствии аурипигмента As_2S_3 . Тихомирова и др. [11] предполагают образование твердых растворов или интерметаллидов Au и As при 300°C в контакте с хлоридными растворами (0.01 и 0.1N HCl) в восстановительных условиях, под давлением водорода в результате взаимодействия золота с металлическим мышьяком. Ими рассматривается возможность появления в растворе комплекса $AuCl(AsH_3)$, участвующего в совместном переносе Au и As.

Наличие рудно-минералогических признаков на месторождениях и экспериментальных работ, отражающих значительную вероятность появления сульфоарсенидов золота в гидротермальных растворах, актуализирует теоретическое рассмотрение условий образования таких комплексов и их соотношений с сернистыми комплексами Au методом решения обратных задач физико-химического моделирования (ФХМ) на основе вычислительных мощностей программного комплекса (ПК) СЕЛЕКТОР. Целью данной работы является установление вероятного состава сульфоарсенидных комплексов золота при компьютерном анализе результатов экспериментального изучения растворимости Au в присутствии аурипигмента, полученных Некрасовым с соавторами [1, 10].

Методика. В данной работе для анализа экспериментальных результатов изученной системы используется вычислительный алгоритм минимизации разности рассчитываемых параметров в ПК СЕЛЕКТОР со значениями, полученными опытным путем, по всей совокупности исходных данных при обязательном условии минимизации изобарно-изотермического потенциала Гиббса [12, 13]. Данный подход аналогичен вычислительным приемам в модели НКФ [14–18]. Кроме того, регрессионный анализ, используемый в алгоритме при расчете термодинамических констант проблемных соединений встраивается в ПК с последующими многократными зондированиями, чтобы расчетная точность соответствовала воспроизводимости эксперимента.

Григорьевой и Сукневой [9] изучено взаимодействие металлического золота с сульфоарсе-

нидными растворами, имеющими pH от 5.1 до 8.9, в присутствии сульфида натрия, и аурипигмента при 200°C под давлением насыщенных паров воды. Определены концентрации Au_{p-p} от 0.73×10^{-4} до $5.14...5.36 \times 10^{-4}$ г-ион/л. В растворах сульфида натрия с 0.1 моль H_2S и pH от 7.7 до 11.9 без участия мышьяка концентрации Au_{p-p} составляли $(0.0075...12.4-13.44) \times 10^{-4}$ г-ион/л соответственно. В экспериментальных исследованиях [1, 10] растворимость золота в кислотном (pH = 1.13) растворе сероводорода (0.1 м H_2S) с добавлением аурипигмента (от 0.092×10^{-3} до 10.72×10^{-3} м) определена в интервале Au_{p-p} от 0.14×10^{-6} (200°C) до 3.71×10^{-6} (300°C) м при давлении 1 кбар. В целом концентрации золота, определенные при 200°C и $S_{сульфид} = 0.1$ м, соответствуют корреляционной кривой в координатах pH – $lg[mAu_{p-p}]$ (рис. 1, Б) со степенным уравнением:

$$lg[mAu_{p-p}] = -0.10681(pH)^2 + 1.3485pH - 7.7067. (1)$$

Значение сернистых комплексов золота при его растворении и переносе сульфидными растворами обсуждено в обширной библиографии исследований, проведенных после публикации Сьюарда [8]. Для сопоставления сульфидной и сульфоарсенидной систем использованы данные Беннинга, Сьюарда [19], определивших растворимость Au_{p-p} в присутствии 0.1 м $S_{сульфид}$ при 150–400°C. Концентрации, установленные ими, отражены графиком для 200°C совместно с данными Григорьевой и Сукневой [9] в координатах pH- $lg[mAu_{p-p}]$ (рис. 1, а) и соответствующим корреляционным уравнением:

$$lg[mAu_{p-p}] = -0.0258(pH)^3 + 0.3838(pH)^2 - 1.107pH - 5.5387. (2)$$

Влияние давления жидкой фазы раствора на порядок концентраций Au_{p-p} считается незначительным [19, 20]. При совместном анализе корреляционных графиков (1) и (2) выделяется локальная область относительного преобладания сульфоарсенидных комплексов золота (рис. 1в, заштриховано), сосуществующих с гидросульфидными в кислотных – близнеитральных рудных гидротермальных растворах, взаимодействующих с сульфидами мышьяка. Концентрации Au и As, полученные при экспериментах [1, 10], использованы в решениях обратных задач ФХМ для установления вероятного состава сульфоарсенидов Au и предварительного расчета их термодинамических констант.

Компонентный состав системы Au–Fe–As–S–Cl–H₂O. Растворимость золота в сульфидных и сульфоарсенидных растворах исследована в присутствии восстановительной газовой фазы (H_2-N_2 , H_2-Ar) [10, 19] и минеральных буферов: “пирит + пирротин”, “пирит + магнетит”, “маг-

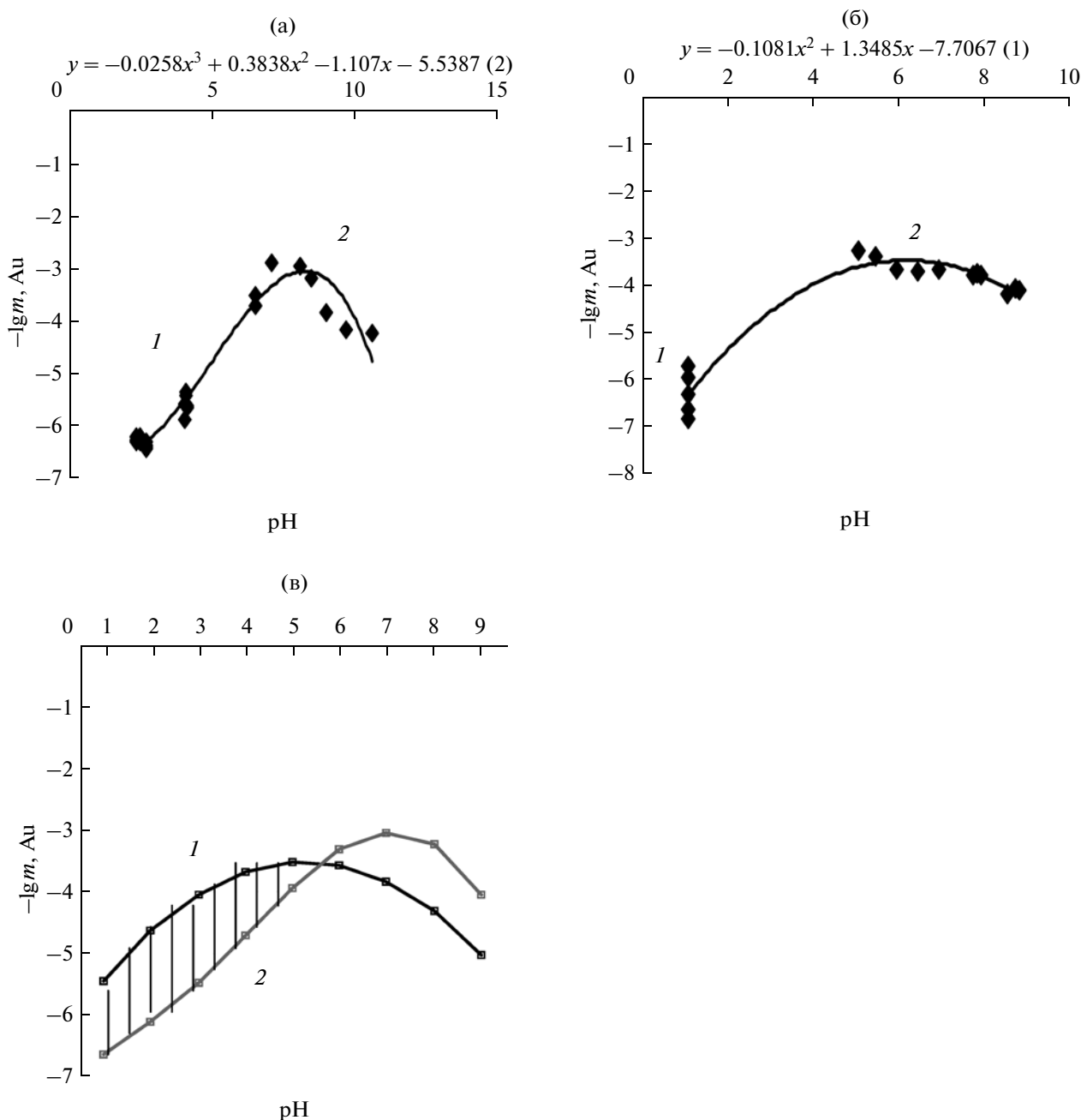


Рис. 1. Растворимость золота, экспериментально установленная в растворах 0.1 *m* S: а – в отсутствие аурипигмента (1 – [19]; 2 – [9]); б – в присутствии аурипигмента (1 – [1, 10]; 2 – [9]), и в – рассчитанная по корреляционным уравнениям (1 – (1); 2 – (2)). Штриховкой показана область устойчивости сульфоарсенидных комплексов золота.

нетит + гематит”, “кварц + калишпат + мусковит” [8, 21–23, 27]. Буферные фазы, препараты Au и растворы помещались в реакторы – “вкладыши” из титановых сплавов. В опытах [1, 10] в качестве редокс-буфера использовалась пара “железо + магнетит”. Присутствие железистых фаз в контакте с реагирующими растворами обуславливает включение ионов и комплексных соединений Fe в число компонентов системы, участвующих в расчете. Таким образом, в составе

для проведения вычислений содержатся 1 *m* Au, 0.1 *m* HCl, 0.1 *m* H₂S, аурипигмент As₂S₃ (от 0.0005 до 0.0055 моль) [1, 10], 1 кг H₂O и буфер Fe + Fe₃O₄. В список независимых химических компонентов включены Au, Fe, As, S, Cl, H, O, а расчетная матрица изучаемой системы для температур 200 и 300°C, давления 1 кбар, pH = 1.13 объединяет 508 частиц водного раствора, 45 твердых минеральных фаз: сульфидов, оксидов As и Fe, а

также самородных Au, As, Fe, S и газовую фазу, содержащую 100 газовых компонентов.

В числе зависимых компонентов – ионов и комплексных частиц Au, As, Fe и S (табл. 2), включены традиционно учитываемые аква-, хлоридные, гидроксидные и смешанные комплексы золота, а также гидросульфиды с термодинамическими характеристиками, заимствованными из [8, 17, 18, 20, 24–27], среди которых считаются наиболее значимыми частицы Au(HS)₂⁻, H₂Au(HS)₂⁰ и Au(HS)⁰. Список комплексов золота расширен за счет включения предполагаемых сульфоарсенидов.

В сернисто-мышьяковистых растворах с низким окислительно-восстановительным потенциалом вероятно присутствие тиоарсенитов – H₃AsS₃ с диссоциатами [12, 28], которые количественно уступают мышьяковистой кислоте (As III) и кислотным олигомерам [29, 30] при повышении температуры и щелочности. В проведенных расчетах с привлечением ПК СЕЛЕКТОР при решении обратных задач ФХМ использованы как базы исходных данных ПК [31], так и уточненные термодинамические характеристики комплексов мышьяка, железа, а также твердых фаз – сульфидов и оксидов этих элементов [12, 13].

Подход к выбору начального приближения в расчете функции g_T сульфоарсенидных комплексов золота. Графики растворимости Au в экспериментах [1, 10] с четкими положительными экстремумами на определенных содержаниях As в системе, сходны с концентрационным кривым в опытах [8]. При данной аналогии для интервала содержания мышьяка –lg m_{As} ≤ 3 (рис. 2) допускается преобладание гидросульфида Au, AuHS⁰, собственного кислотным растворам. Последующее повышение растворимости золота, вероятно, связано с образованием собственно сульфоарсенидного комплекса Au, что не противоречит имеющимся экспериментальным данным (рис. 1) Григорьевой и Сукневой [9]. Уменьшение концентрации Au в присутствии более высоких содержания мышьяка в системе происходит, предположительно, вследствие конкурирующей реакции выделения твердой фазы самородного мышьяка или аурипигмента, или сульфоарсенида Fe, устойчивых в кислотных растворах, что и отмечено в описании [1]. Это – область влияния дополнительного фактора.

Состав возможного сульфоарсенидного комплекса H₂AuAsS₃⁰ допускается [10] вследствие структурного подобия с гетерополиядерными золотосурьмянистыми комплексами [1, 32], появление которых Тосселл [33] не исключает в гидротермальных растворах, содержащих Sb, наряду с гидросульфидными комплексами золота. Поскольку в умеренно- и слабокислотных растворах с P_O₂ менее 1 × 10⁻⁴⁰ присутствуют формы мы-

Таблица 2. Ионы и комплексные частицы в гидротермальном растворе золоторудной сульфоарсенидной системы Au–Fe–As–S–Cl–H₂O

№ п/п	Золото	Железо	Мышьяк	Сера
1	Au ¹⁺	Fe ²⁺	H ₃ AsO ₃	Na ₂ S
2	Au ³⁺	Fe ³⁺	H ₂ AsO ₃ ⁻	NaS ⁺
3	AuCl ₂ ⁻	FeCl ⁺	HAsO ₃ ²⁻	NaHS
4	Au(OH) ⁰	FeCl ₂	AsO ₃ ³⁻	H ₂ S
5	Au(OH) ²⁻	FeCl ₃ ⁻	H ₃ AsO ₄	HS ⁻
6	Au(OH)Cl ⁻	FeCl ₃	H ₂ AsO ₄ ⁻	S ²⁻
7	AuCl ₄ ⁻	FeCl ₂ ⁺	HAsO ₄ ²⁻	H ₂ SO ₄ ⁰
8	H ₃ AuO ₃	FeCl ²⁺	AsO ₄ ³⁻	HSO ₄ ⁻
9	H ₂ AuO ₃ ⁻	Fe(OH) ⁺	As(OH) ₄ ⁻	SO ₄ ²⁻
10	H ₂ AuO ₃ ²⁻	Fe(OH) ₂ ⁰	HAsO ₂	H ₂ SO ₃ ⁰
11	AuO ₃ ³⁻	Fe(OH) ₃ ⁻	H ₃ AsS ₃	HSO ₃ ⁻
12	Au(OH) ₄ ⁻	Fe(OH) ₃ ⁰	H ₂ AsS ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻
13	AuHS ⁰	Fe(OH) ₂ ⁺	HAsS ₃ ²⁻	H ₂ S ₂ O ₃ ⁰
15	Au(HS) ₂ ⁻	Fe(OH) ²⁺	AsS ₃ ³⁻	HS ₂ O ₃ ⁻
16	H ₂ Au(HS) ₂ ⁰	Fe(OH) ₄ ⁻	H ₄ As ₂ S ₅ ⁰	S ₂ O ₃ ²⁻
17	H ₂ Au(HS) ⁺	Fe(HS) ⁺	H ₃ As ₂ S ₅ ⁻	H ₂ S ₂ ⁰
18	Au ₂ (HS) ₂ S ²⁻	Fe(HS) ₂ ⁰	H ₂ As ₂ S ₄ ⁰	HS ₂ ⁻
19	Au ₂ (HS)S ⁻	Fe(HS) ₃ ⁻	As(HS) ²⁺	S ₂ ²⁻

шьяка, представленные преимущественно тиоарсенитами [12, 34], сульфоарсенидный комплекс золота создается на их основе по схеме:



Из уравнения константы равновесия реакции (3)

$$\lg K_3 = \lg [H_2AuAsS_3^0] + \lg [HS^-] - \lg [Au(HS)^0] - \lg [H_2AsS_3^-], \quad (4)$$

рассчитаны приближенные величины изобарно-изотермического потенциала, функции g_T комплекса H₂AuAsS₃⁰. Активности участвующих частиц определены по данным экспериментов [1, 10]. Функции g_T комплекса H₂AuAsS₃⁰ вычислены из стандартного уравнения свободной энергии

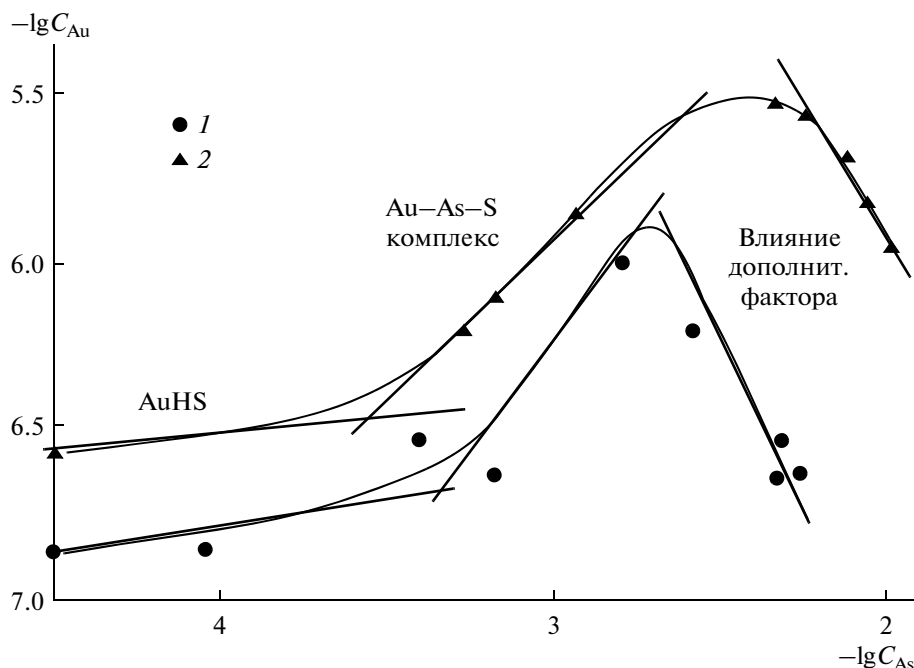


Рис. 2. Схема распределения составов комплексов золота в сульфоарсенидных растворах при интерпретации экспериментальных результатов [1, 10], °C: 1 – 200, 2 – 300.

для $\lg K_3$ на основе изобарно-изотермических потенциалов (g_T) иона гидросульфида HS^- и гидросульфида золота по данным [17, 21]. Функция g_T иона тиоарсенита заимствована из [7]. Приближенные значения функции g_T сульфоарсенидного комплекса золота, представленные в табл. 3, включались для согласования с регрессионным анализом в алгоритмическом цикле решений обратных задач ФХМ.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Путем последовательного согласования изобарно-изотермических потенциалов сульфоарсенидного комплекса Au методами зондирования и проб и ошибок минимизировались расхождения экспериментально полученных концентрационных графиков (рис. 2) и результатов расчета. В решениях по алгоритмическому циклу с итеративными зондированиями при последовательном

согласовании g_T исследуемых сульфоарсенидных комплексов Au на точках концентрационных кривых достигалась величина ошибки эксперимента на уровне 10–15% (табл. 4). Уменьшение рассчитанной концентрации мышьяка в растворе при возрастании его общего содержания в системе более 0.3×10^{-3} при 200°C и 6×10^{-3} m при 300°C обусловлено выходом As в твердую фазу. По результатам расчетов при низком значении $fO_2 = 1 \times 10^{-45} - 1 \times 10^{-55}$ эта фаза представлена элементарным, самородным As. Снижение концентрации As_{p-p} обуславливает уменьшение растворимости золота от 1.74×10^{-6} до $\sim 0.3 \times 10^{-6}$ m. Сочетание экспериментальных определений и рассчитанных концентраций Au_{p-p} в зависимости от содержания As в системе объединяется корреляционными уравнениями 4-й степени:

для

$$\begin{aligned} 200^\circ\text{C} - \lg mAu &= \\ &= -0.7996(\lg mAs)^4 - 11.464(\lg mAs)^3 - \\ &- 60.613(\lg mAs)^2 - 139.5 \lg mAs - 123.91, \end{aligned} \quad (5)$$

для

$$\begin{aligned} 300^\circ\text{C} - \lg mAu &= \\ &= -0.2658(\lg mAs)^4 - 3.8789(\lg mAs)^3 - \\ &- 20.65(\lg mAs)^2 - 46.899 \lg mAs - 43.862. \end{aligned} \quad (6)$$

Графики рассчитанной валовой моляльности золота в растворе соответствуют смене интервала с

Таблица 3. Функции g_T комплекса $H_2AuAsS_3^0$, рассчитанные по $\lg K_3$, кал/моль (по данным гидросульфида золота)

Температура, °C	$\lg K_3$	Акинфиев, Зотов [17]	Пальянова [21]
25	-2.96	-25485	-25168
200	-2.454	-30835	-31558
300	-2.17	-45021	-41765

Таблица 4. Концентрации мышьяка и золота в сульфоарсенидных растворах при 200 и 300°C, 1 кбар, $m \text{H}_2\text{S} = 0.1$, буфер Fe + Fe₃O₄, pH = 1.14 в эксперименте (Ахмеджанова и др., 1988, Некрасов, 1991) и рассчитанные в (ПК СЕЛЕКТОР). Система As–Au–Fe–S–Cl–H₂O

Номер опыта	200°C			
	мышьяк		золото	
	количество As в системе, $\text{M} \times 10^{-3}$ в эксперименте	рассчитанное количество в растворе, $\text{мол/кг} \times 10^{-3}$	количество, установленное в растворе экспериментально, $\text{M} \times 10^{-6}$	количество, рассчитанное в растворе, $\text{мол/кг} \times 10^{-6}$
125	0.39	0.389	0.28	0.522
74	0.89	0.889	0.38	0.951
129	1.10	1.095	0.82	1.11
128	2.00	1.999	1.75	1.742
127	2.61	0.3020	0.59	0.639
29	4.34	0.149	0.44	0.472
75	4.71	0.03264	0.27	0.295
	300°C			
88	0.542	0.542	0.609	0.739
55	1.14	1.14	1.36	1.65
13	1.74	1.74	3.026	2.59
94	2.36	2.36	1.848	3.125
14	3.22	3.22	2.06	3.67
16	5.66	1.44	2.618	3.176
18	8.78	0.769	1.404	1.703
19	10.72	0.634	1.122	1.361

преимущественной концентрацией гидросульфидных комплексов интервалом с преобладанием сульфоарсенидных комплексов, значение которых уменьшается в области влияния дополнительного фактора, интерпретируемого как результат осаждения твердой фазы As (рис. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ

На концентрационных графиках в изучаемой системе отражены рассчитанные содержания сульфоарсенидных комплексов Au, сосуществующих с гидросульфидными частицами и обеспечивающих его валовую растворимость (рис. 3). Содержания комплекса $\text{H}_2\text{AuAsS}_3^0$ и его диссоциатов вы-

числены в соответствии с их функциями g_T при 200 и 300 °C, значения которых равны, кал/моль:

Комплекс	25°C	200°C	300°C
$\text{H}_2\text{AuAsS}_3^0$	-13919	-35057	-53566
AuAsS_2^0	-3575	-19920	-33178
HAuAsS_3^-	-6489	-21825	-3470

Свободная энергия этих комплексов при 25°C рассчитана по уравнениям регрессии [12]). Для повышенных температур вычисления величин g_T проведены в системе НКФ [14] по программе [16]. Согласованные значения g_T комплекса $\text{H}_2\text{AuAsS}_3^0$, полученные в ходе многоитерационных реше-

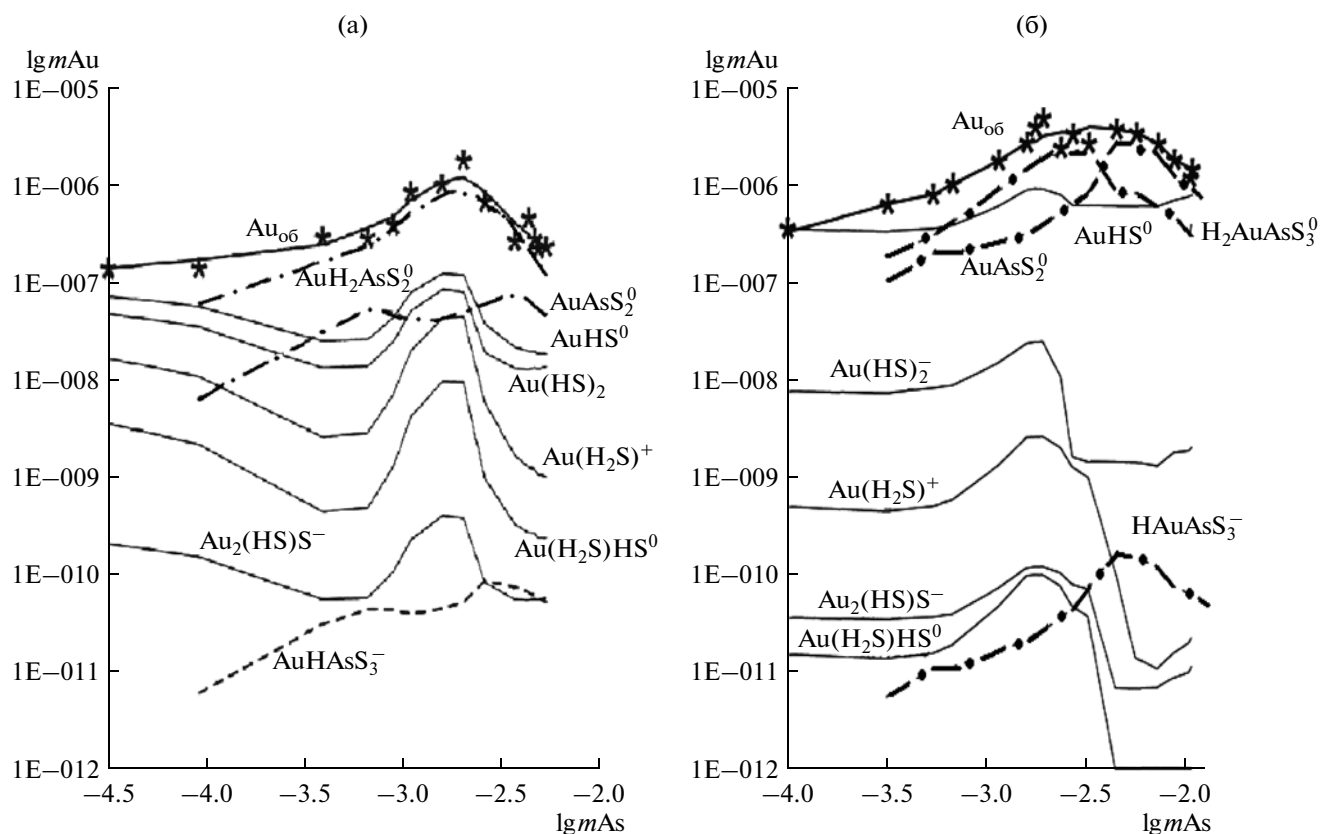


Рис. 3. Рассчитанные растворимости золота и концентрации комплексов при 200°C (а) и 300°C (б): * (звездочка) — экспериментальные определения [1, 10]; сплошная утолщенная линия — валовая концентрации Au; тонкие линии — концентрации гидросульфидных комплексов; пунктирные и штрих-пунктирные линии — концентрации сульфоарсенидных комплексов.

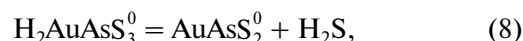
ний, на 8–12 ккал ниже, чем величины свободной энергии, вычисленные через $\lg K_3$ (табл. 3). При 300°C данный комплекс, а затем и производный депротонированный комплекс преобладают в отсутствии влияния дополнительного фактора (рис. 3б). Корреляционные уравнения (5) и (6), воспроизводящие графики экспериментальной и рассчитанной растворимости, имеют общее выражение:

$$\lg mAu = -e(\lg mAs)^4 - d(\lg mAs)^3 - c(\lg mAs)^2 - b \lg mAs - a, \quad (7)$$

в котором свободный член a соответствует концентрациям Au, обусловленным присутствием водных и гидросульфидных комплексов. Значение частей уравнения с коэффициентами b и d определяется комплексами Au с мышьяковистым лигандами: основного $H_2AuAsS_3^0$ и сопутствующего $AuAsS_2^0$ соответственно. Величины при c и e связаны с конкурирующим воздействием на растворимость Au со стороны дополнительного фактора (c) и образующихся водных сульфоарсенидных комплексов мышьяка (e).

Количественные соотношения золотосульфоарсенидов с гидросульфидными комплексами,

$\Sigma Au_{\text{арсен}}/\Sigma Au_{\text{сульф}}$ изменяются в зависимости от температуры и содержания As в системе (табл. 5). При 200°C с концентрацией мышьяка в растворе $2.61 \times 10^{-3} m$ величина $\Sigma Au_{\text{арсен}}/\Sigma Au_{\text{сульф}}$ достигает максимума около 12.18, а при 300°C и концентрации мышьяка в растворе $2.36 \times 10^{-3} m$ это отношение на максимуме составляет 4.3. Процентная доля суммы сульфидных комплексов возрастает от 6.7 до 18.8%. При 200°C среди сульфоарсенидных комплексов Au преобладает $H_2AuAsS_3^0$ (60–85%), а при 300°C повышается доля комплекса $AuAsS_2^0$ (до 62%) (рис. 3а, б). При этом максимум отношения $\Sigma Au_{\text{арсен}}/\Sigma Au_{\text{сульф}}$ является следствием реакции депротонирования:



когда доля комплекса $AuAsS_2^0$ возрастает до 62.2%, а доля основного комплекса снижается до 18.38%. Влияние дополнительного фактора уменьшает содержания As в растворе, и отношения $\Sigma Au_{\text{арсен}}/\Sigma Au_{\text{сульф}}$ снижаются до 5.12 (200°C) и 1.7 (300°C). Дополнительным фактором, ограничивающим концентрации сульфоарсенидов золота в кислотных гидротермальных

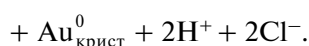
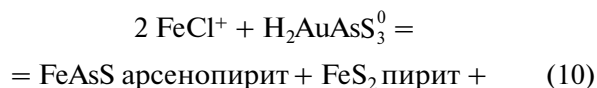
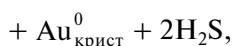
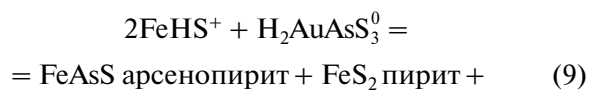
Таблица 5. Рассчитанная доля комплексов золота (%) в сульфоарсенидном гидротермальном растворе (pH = 1.13, m H₂S 0.1)

Компонент	200°C							300°C					
	lgAs в системе												
	-4.5	-4.04	-3.41	-3.05	-2.69	-2.58	-2.27	-3.5	-3.17	-2.8	-2.63	-2.14	-1.97
Au(HS) ⁰	51.8	33.2	9.4	9	9.7	4.6	9.1	52.65	38.06	33	22.93	18.83	36.93
Au(HS) ₂ ⁻	34.1	20.2	5.1	5.2	6.6	2.3	6.7	1.17	0.88	0.9	0.3	0.004	0.1
Au(H ₂ S) ⁺	11.6	6.2	1.1	1.4	3.6	0.7	0.5	—	—	0.1	0.06	—	—
Au(H ₂ S)HS ⁰	2.5	1.2	—	0.3	0.8	—	—	—	—	—	—	—	—
AuAsS ₂ ⁰	—	3.7	2.28	10	4.1	7.4	23.6	16.56	19.81	11.82	14.94	62.75	40.51
H ₂ AuAsS ₃ ⁰	—	35.4	61.6	74.1	75.2	85	60.1	29.61	42.25	54.21	61.75	18.38	22.47
ΣAu _{сульф}	0.1467	0.1072	0.043	0.0795	0.2637	0.0628	0.034	3.151	3.686	9.149	7.471	5.698	7.411
ΣAu _{арсен}	0	0.0896	0.233	0.42	1.01	0.765	0.174	2.702	5.78	16.613	21.69	24.5	12.605
ΣAu _{арсен} / ΣAu _{сульф}	0	0.65	5.42	5.28	3.83	12.18	5.12	0.858	1.568	1.816	2.903	4.3	1.701

Примечание. Проверк соответствует рассчитанной концентрации менее $1 \times 10^{-10} m$.

растворах, очевидно, является выделение элементарного As или вполне вероятных сульфидов — аурипигмента и реальгара, образующихся при низких pH [35].

В кислотном-близнеитральном интервалах сульфоарсениды Au преобладают (рис. 1в), находясь в совместном переносе с гидросульфидами или хлорокомплексами Fe. На соответствующей стадии рудообразования они участвуют в отложении Au совместно с арсенопиритом и мышьяковистым пиритом [36] и создают золотоносную специфику этих сульфидов:



С повышением щелочности растворов сосуществование гидросульфидов и сульфоарсенидов золота не нарушается, но концентрации последних, вероятно, становятся на 1–2 порядка меньше. Однако, хотя в гидротермальном растворе комплексы золота составляют весьма незначительную долю, на порядки уступающую макро-

компонентам, они оказывают влияния на распределение Au в арсенопирит-пиритовом парагенезисе при рудоотложении.

ВЫВОДЫ

1. В сернисто-мышьяковистых металлоносных гидротермальных растворах возможно образование сульфоарсенидных комплексов золота.

2. Сульфоарсенидные комплексы золота преобладают в кислотных и близнеитральных растворах в присутствии As. С повышением щелочности их концентрации ниже, чем у сосуществующих гидросульфидных комплексов золота.

3. В кислотных сернисто-мышьяковистых гидротермальных растворах устойчивость сульфоарсенидного комплекса H₂AuAsS₃⁰ зависит от концентрации мышьяка, с увеличением которой валовая растворимость золота уменьшается.

4. Соотношение сульфоарсенидных и гидросульфидных комплексов золота зависит от концентрации мышьяка в растворе. В рудообразующих гидротермальных системах с As при участии сульфоарсенидов золота отлагаются золотоносные генерации арсенопирита и мышьяковистого пирита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М.: Наука, 1991. С. 302.
2. Large R.R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennicov V., Meffer S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Sinch B., Foster J. Gold and trace elements zonation in pyrite using a laser imaging technique: implication for timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits // *Econ. Geol.* 2009. V. 104. № 5. P. 635–668.
3. Thomas H.V., Large R.R., Bull S.W., Maslennicov V., Berry R.F., Fraser R., Frooud S., Moge R. Pyrite and pyrrhotite textures and compositions in sediments, laminated quartz veins and reefs at Bendigo gold mine, Australia: insight for ore genesis // *Econ. Geol.* 2011. V. 106. № 1. P. 1–31.
4. Вилор Н.В., Кажарская М.Г., Чупарина Е.В., Коткин В.В., Дейс С.Ю. Распределение концентраций золота в месторождениях Бодайбинского рудного района // *Руды и металлы.* 2007. № 1. С. 34–43.
5. Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Наумов Е.А., Колесникова М.К., Королюк В.И. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана // *Геология и геофизика.* 2011. Т. 52. № 2. С. 225–2427.
6. Генкин А.Д., Вагнер Ф.Е., Крылова Т.Л., Цепин А.И. Золотоносный арсенопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга // *Геология рудных месторождений.* 2002. Т. 44. № 1. С. 59–76.
7. Reich M., Kesler S.E., Utsunomya S., Palenik C.S., Chryssoulis S., Ewing R.C. Solubility of gold in arsenian pyrite // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 2005. V. 66. № 11. P. 2781–2796.
8. Seward T.M. Thiocomplexes of gold in hydrothermal ore solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1973. V. 37. № 2. P. 379–399.
9. Григорьева Т.А., Сукнева Л.С. Влияние серы и сульфидов сурьмы и мышьяка на растворимость золота // *Геохимия.* 1981. №10. С. 1534–1539.
10. Ахмеджанова Т.М., Некрасов И.Я., Тихомирова В.И., Конюшок А. Растворимость золота в сульфидно-мышьяковистых растворах при 200–300°C // *Докл. АН СССР.* 1988. Т. 300. № 6. С. 1453–1456.
11. Тихомирова В.И., Ахмеджанова Г.М., Некрасов А.И., Докина Т.Н. Исследование влияния мышьяка и окислительно-восстановительных условий на растворимость золота в галогенидных растворах при 200–300°C и давлении 50 МПа // *Экспериментальное и теоретическое моделирование процессов минералообразования.* М.: Наука, 1998. С. 326–339.
12. Вилор Н.В., Казьмин Л.А. Применение физико-химического моделирования при исследовании сульфидоарсенидных комплексов в гидротермальных растворах // *Геология и геофизика.* 2007. Т. 48. № 6. С. 589–603.
13. Вилор Н.В., Казьмин Л.А., Павлова Л.А. Физико-химическое моделирование минералообразования на золоторудных месторождениях (система Fe–As–S–Na–Cl–H₂O) // *Вестник СВНЦ ДВО РАН.* 2011. № 4. С. 52–64.
14. Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressure and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kbar // *Amer. Journ. Sci.* 1981. V. 291. P. 1249–1516.
15. 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. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. № 5. P. 907–950.
16. Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 1359–1412.
17. Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидроксокомплексов Ag (I), Cu (I) и Au(I) в диапазоне температур 25–500°C и 1–2000 бар // *Геохимия.* 2001. № 10. С. 1083–1099.
18. Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu–Ag–Au–S–O–H в диапазоне температур 0–600°C и 1–3000 бар // *Геохимия.* 2010. № 7. С. 761–767.
19. Benning L.G., Seward T.M. Hydrosulfide complexing of Au (I) in hydrothermal solutions from 150–400°C and 500–1500 bars // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 6. № 11. P. 1849–1871.
20. Renders P.J., Seward T.M. The stability of hydrosulfide-sulfide complexes of Au (I) and Ag(I) at 25°C // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. № 2. P. 245–253.
21. Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования Новосибирск. Изд-во СО РАН, 2008. С. 220.
22. Закиров И.В., Дадзе Т.М., Сретенская Н.Г., Каширцева Т.А., Волчанская В.А. Растворимость золота в малоплотных флюидах в системе Au–H₂O–H₂S–Cl (экспериментальные данные) // *Геохимия.* 2009. № 3. С. 328–331.
23. Gibert F., Pascal M.-L., Pichavant M. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold (AuHS⁰) at 350–450°C and 500 bars // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1998. V. 62. № 17. P. 2931–2947.
24. Белеванцев В.Б., Пещевский Б.И., Шамовская Г.И. Сульфидные комплексы Au(I) в водных растворах // *Изв. СО РАН. сер. хим. наук.* 1981. Вып. 1. № 2. С. 81–87.
25. Дадзе Т.М., Ахмеджанова Т.М., Каширцева Т.А., Орлов Р.Ю. Растворимость золота в водных H₂S содержащих растворах при 300°C // *Докл. АН СССР.* 1999. Т. 369. № 3. С. 365–366.
26. Зотов А.В., Баранова Н.Н., Банная Л.Н. Растворимость сульфидов золота Au₂S и AuAgS в сероводородсодержащих растворах при 25–80°C и давлении 1–500 бар // *Геохимия.* 1996. № 3. С. 242–247.

27. *Shenberger D.M., Barnes H.L.* Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350°C // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. № 2. P. 269–278.
28. *Zakaznova-Herzog V., Seward T. M.* A spectrophotometric study of the formation and deprotonation of thioarsenite species in aqueous solution at 22°C // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2012. V. 83. P. 48–60.
29. *Pokrovski G.S., Gout R., Shott J., Zotov A., Harrichoury J.-C.* Thermodynamic properties and stoichiometry of As (III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. № 5. P. 737–749.
30. *Tossell J.A.* Theoretical studies an arsenic oxide and hydroxide species in minerals and in aqueous solution // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. № 8. P. 1613–1623.
31. *Чудненко К.В.* Термодинамическое моделирование в геохимии: теория алгоритмы, программное обеспечение, приложение. Новосибирск: Академич. изд-во “Гео”, 2010. С. 287.
32. *Некрасов И.Я., Конюшок А.А.* Гетерополиядерные комплексы золота в сурьмянистосульфидных растворах // Докл. АН СССР. 1082. Т. 266. № 6. С. 1463–1467.
33. *Tossell J.A.* The speciation of gold in aqueous solutions: a theoretical study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V.60. № 1. P. 17–29.
34. *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. V. 81. № 3. P. 511–528.
35. *Srivastava M.H.N., Ghosh S.* Studies of thioarsenites. Part 1. Precipitation and dissolution of arsenious sulfide // *Journ. Indian. Chem. Soc.* 1958. V. 35. № 5. P. 165–169.
36. *Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Голуб В.В.* Наталкинское месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода, условия формирования руд (Северо-Восток России) // *Геология рудных месторождений.* 2008. Т. 50. № 5. С. 414–444.