

ПЕРЕНОС МЕТАЛЛОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ: НОВЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СЛЕДСТВИЯ

Бычков А.Ю.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, г. Москва
bychkov@geol.msu.ru

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ проекта 00-05-64266)

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)'2002

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#hydroterm-3

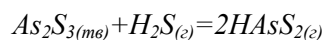
Перенос металлов в газовой фазе в последнее время привлекает исследователей как процесс, позволяющий объяснить привнос магматогенных компонентов в гидротермальные системы. Несмотря на то, что мышьяк не является рудным элементом, его поведение в газовой фазе является хорошей иллюстрацией закономерностей газового транспорта, поскольку он образует ряд летучих соединений, термодинамические свойства которых хорошо изучены. Многообразие форм переноса мышьяка в газовой фазе может быть сведено к нескольким типам:

- 1) Низкие валентные состояния H_3As , As_4 , As_2 ;
- 2) Пар сульфидов и оксидов: $\text{As}_4\text{O}_6(\text{тв})=\text{As}_4\text{O}_6(\text{г})$ $2\text{As}_2\text{S}_3(\text{тв})=\text{As}_4\text{S}_4(\text{г})+\text{S}_2(\text{г})$;
- 3) Летучие соединения: $\text{As}_4\text{O}_6+12\text{HCl}=\text{AsCl}_3(\text{г})+6\text{H}_2\text{O}$;
- 4) Образование полимеров: $(\text{AsCl}_3)_n$;
- 5) Образование сольватов: $\text{As}_2\text{S}_3(\text{тв})+m\text{H}_2\text{S}=\text{As}_2\text{S}_3\cdot(\text{H}_2\text{S})_m(\text{г})$.

Если термодинамические свойства первых трех типов форм содержатся в литературе [1, 2], то экспериментальное исследование полимеризации и сольватации только начинается. Среди главных агентов гидротермальных газов, несомненно, главная роль принадлежит H_2O и H_2S . Для исследования влияния этих компонентов на перенос мышьяка была экспериментально исследована растворимость аурипигмента в газообразном сероводороде и арсенолита в водяном паре. Эксперименты проводились в облегченных титановых автоклавах объемом 40 мл. При проведении опытов особое внимание уделялось устранению градиентов температуры по корпусу автоклава. Навеска арсенолита или аурипигмента помещалась в автоклав в кварцевой ампуле в специальном держателе. Вода вводилась в автоклав при помощи микробюретки с контролем весовым методом в количестве, не допускающем образование насыщенного пара. Сероводород вводился намораживанием. Давление в опыте рассчитывалось по уравнению состояния воды и сероводорода по программе ALLPROPS. Время опыта составляло от 10 дней при температурах 160-300°C до 20 дней при 130°C. Закалка производилась на воздухе в течении 30 минут. Мышьяк, перенесенный в газовой фазе, переводился в смыв, окислялся и анализировался колориметрическим методом с молибдатом аммония [3, 4].

Эксперименты в системе $\text{As}_4\text{O}_6\text{-H}_2\text{O}$ показали отсутствие влияния воды на перенос мышьяка при всех изученных температурах (130-300°C). При этом концентрации мышьяка соответствуют давлению насыщенного пара арсенолита при этих температурах (Казенас, Цветков, 1991). Такое совпадение результатов говорит о том, что примененная методика применима для исследования газовых равновесий.

Напротив, в системе $\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$ было выявлено увеличение количества перенесенного мышьяка при увеличении давления сероводорода (табл.1). Для выявления валентного состояния мышьяка мы в ряд опытов вводили элементарную серу в отдельной ампуле. Различий в этих сериях не обнаружено. Следовательно, валентное состояние As газовой формы соответствует аурипигменту (III). Состав газового комплекса можно определить в координатах $\lg P(\text{H}_2\text{S})\text{-}\lg X(\text{As})$ (рис.1). Из рисунка видно, что наклон линии тренда в обоих случаях близок к -0.5. Это говорит о том, что на образование одной молекулы газового комплекса расходуется 0.5 молекулы сероводорода. Значит, избегая дробных стехиометрических коэффициентов, реакцию можно записать:



Для обнаруженного комплекса был проведен расчет термодинамических свойств, что позволило определить условия его преобладания. $\Delta_f H^\circ(298.15\text{K})=-34400\pm 915 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$

$$S^\circ(298.15\text{K})=168\pm 7.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

$$\Delta_f G^\circ(298.15\text{K})=-35100\pm 3150 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$$

Исходя из предположения $\Delta rC_p^\circ(T)=0$ можно получить оценку зависимости теплоемкости HAsS_2 от температуры: $C_p(T)=66.074+0.0291\cdot T$.

Все термодинамические параметры веществ, использованные в расчетах, взяты из термодинамической базы данных UNITERM (каф. геохимии, МГУ). Для определения геохимического значения полученной сольватной формы, рассмотрим условия, в которых он может преобладать. Для этого построим диаграмму преобладающих форм, аналогичную применяемым для плотных растворов (рис.2). Поскольку диаграмма ограничена компонентами, рассмотрим главные - Cl и H_2S . Другие условия - система насыщена по аурипигменту и жидкой воде, что задает общее давление и окислительно-восстановительный потенциал.

Таблица 1

Результаты экспериментов в системе $\text{As}_2\text{S}_3\text{-(S)-H}_2\text{S}$

№	Система	H_2S , ммоль	$P_{\text{H}_2\text{S}}$, бар	As, мкмоль	$\lg P_{\text{H}_2\text{S}}$	$\lg X_{\text{As}}$
200°C						
H12	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	38.51	35.50	3.19	1.55	-4.08
H15	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	4.90	4.82	0.86	0.68	-3.76
H17	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	15.57	14.95	1.71	1.17	-3.96
H18	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	23.09	21.87	2.33	1.34	-4.00
Л2	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	19.71	18.80	0.94	1.27	-4.32
Л3	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	9.91	9.63	0.58	0.98	-4.23
Л5	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	4.87	4.78	0.26	0.68	-4.27
Л7	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	3.31	3.25	0.63	0.51	-3.72
Л8	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	5.40	5.28	1.00	0.72	-3.73
Л9	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	21.14	20.90	1.38	1.32	-4.19
H16	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	18.92	18.06	2.28	1.26	-3.92
H13	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	43.16	39.50	2.49	1.60	-4.24
160°C						
1	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	12.06	11.61	1.07	1.06	-4.05
2	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	32.94	31.71	1.73	1.50	-4.28
6	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	83.24	80.11	2.20	1.90	-4.58
9	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	75.00	72.19	2.60	1.86	-4.46
11	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	10.00	9.63	1.20	0.98	-3.92
12	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	104.71	100.78	6.67	2.00	-4.20
8	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	105.00	101.06	4.67	2.00	-4.35
5	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	19.41	18.68	3.00	1.27	-3.81
7	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	9.12	8.78	1.33	0.94	-3.83
10	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	36.76	35.39	0.67	1.55	-4.74
130°C						
3	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	58.60	49.11	0.29	1.69	-5.30
7	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-H}_2\text{S}$	27.36	22.93	1.95	1.36	-4.15
26	$\text{As}_2\text{S}_3\text{-S-H}_2\text{S}$	95.05	79.65	0.98	1.90	-4.99

Результаты показали, что для природных флюидов могут преобладать As_4O_6 , AsCl_3 и HAsS_2 . Последняя форма преобладает в высоко сульфидных системах, обеспечивая перенос мышьяка на 4-5 порядков выше, чем это ожидалось из давления насыщенного пара аурипигмента.

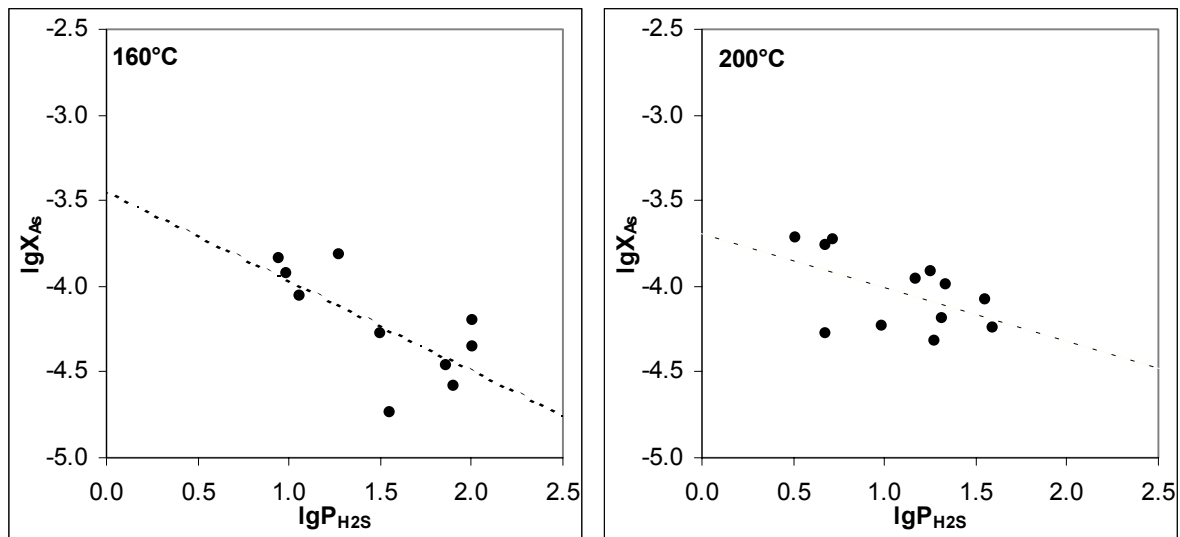


Рис. 1. Зависимость мольной доли перенесенного мышьяка от парциального давления сероводорода при температурах 160°C и 200°C. (точки – экспериментальные значения, пунктир – линия тренда)

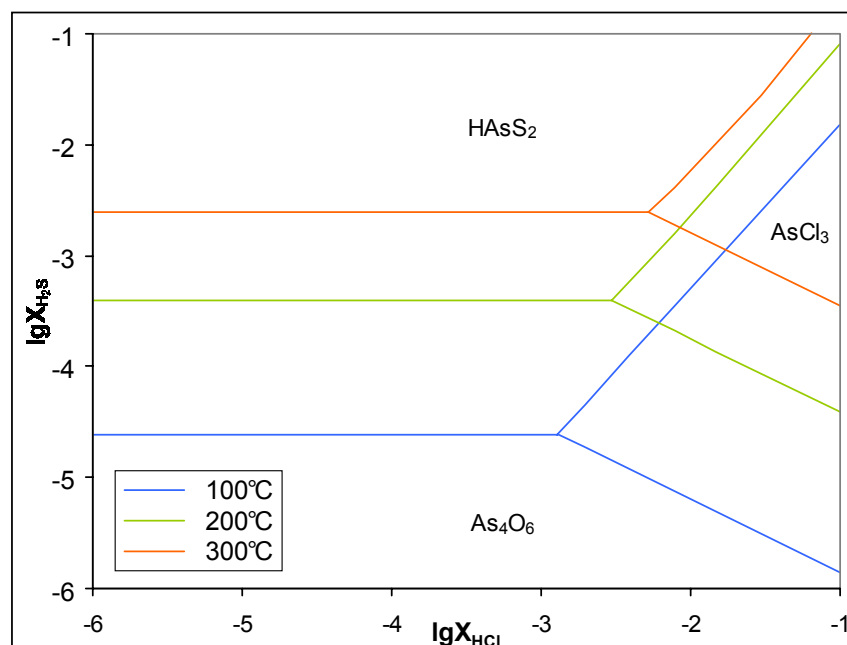


Рис. 2. Поля преобладания газовых комплексов мышьяка в зависимости от мольной доли H_2S и HCl в газовой фазе при разных температурах.

Вероятно, перенос в газовой фазе других элементов будет похож на эту схему. К сожалению, для большинства элементов, взаимодействие с основными компонентами флюидов изучено недостаточно. В последние годы появляются первые экспериментальные результаты по растворимости минералов в газо-паровой фазе [5].

Литература

1. Борисов М.В. (2000) Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М.: Научный мир, 356 с.
2. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. (1997) Испарение оксидов. М.: Наука. С.544.
3. Лурье Ю. Ю. (1989). Справочник по аналитической химии, М.: Химия. С.446.
4. Немодрук А. А. (1976) Аналитическая химия мышьяка. М.: Наука. С.98.
5. Zakaznova-Iakovleva V.P., Migdisov Art.A., Suleimenov O.M. et al. (2001) An experimental study of stibnite solubility in gaseous hydrogen sulphide from 200 to 300°C.-G.C.A. V.65, N.2. PP.289-298.