

РАСТВОРИМОСТЬ ЗОЛОТА В ХЛОРИДНОЙ СРЕДЕ, ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩЕЙ С ЭПИДОТОВЫМИ ПРОПИЛИТАМИ

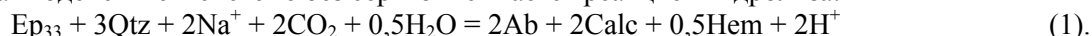
Лихойдов Г.Г., Плюснина Л.П., Щека Ж.А.

Дальневосточный геологический институт, проспект 100-летия, 159, Владивосток, 690022
 факс: (4232)317847, тел.: (4232)317601 E-mail: glikh@hotmail.com

Эпидотовые пропилиты часто формируют внешние зоны изменения золоторудных и полиметаллических месторождений. Выполненное ранее изучение поля устойчивости эпидота позволило установить нейтрализацию кислых и щелочных растворов при взаимодействии с эпидотовыми пропилитами [1]. Характеристика взаимодействия последних с хлоридными растворами является целью настоящей работы. Валовая растворимость Au определена на изотермах 300 и 400°C ($P_{\text{общ}} = 1$ кбар) в присутствии типичных минеральных ассоциаций этих пород, рассчитаны "in situ" буферируемые ими величины pH, и фугитивности O_2 .

Эксперименты выполнены в титановых автоклавах при температуре, поддерживаемой с точностью $\pm 5^\circ\text{C}$. Давление задавалось дистиллированной водой в соответствии с её PVT соотношением. Среда без серы моделировалась с помощью природных эпидота, альбита, кальцита и синтетических кварца, гематита, магнетита. В случае системы с серой, в буферную навеску добавляли пирит. Количество каждой из твёрдых фаз составляло ~ 30 мг, исходного раствора ($1\text{mNaCl}+0,001\text{mNaOH}$, 1mNaCl , или $1\text{mNaCl}+0,001\text{mHCl}$) рассчитывалось по PVT-соотношению воды. Длительность эксперимента определенная серией кинетических опытов составляла 3 (при 300°C) и 2 (400°C) недели. Валовая концентрация Au определялась, после его экстракции в диоктилсульфид, методом атомной абсорбции в пламени ацетиленовой горелки с точностью 20% отн. Состав твердых фаз контролировался рентгеном.

Взаимодействие в системе без серы описывается реакцией гидролиза:



Положение линии её равновесия установлено ранее при 200-350°C в растворах 1mNaCl переменной кислотности [1]. Продукты опытов в растворе $1\text{mNaCl}+0,001\text{mNaOH}$ при 360°C и выше по данным рентгена содержали геденбергит (Hed), состав которого по результатам микроанализа отвечает $\text{Ca}_{0,92}\text{Na}_{0,06}\text{Fe}_{0,89}\text{Al}_{0,07}\text{Si}_{1,98}\text{O}_6$. Валовая концентрация Au в закаленных растворах составила (lgmAu): $-7,56 \pm 0,30$ и $-7,29 \pm 0,10$ при 300 и 400°C, соответственно (табл. 1).

Таблица 1

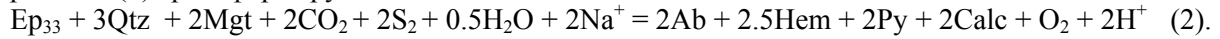
Валовое содержание Au и величина pH в закаленных растворах

Исходн. раствор*	Ep-Qtz-Ab-Calc-Hem \pm Mgt			Ep-Qtz-Ab-Calc-Hem-Mgt-Py		
	lgmAu	pH	N	lgmAu	pH	N
300°C						
P1	-7.80	5.6	4	-6.78	5.1	4
P2	-7.67	6.4	3	-6.56	5.9	3
P3	-7.22	6.6	3	-6.56	6.0	3
CrI	-7.56	6.2	10	-5.54	5.7	10
CrP	-10.72	-	-	-4.28 (-6.49)	-	-
400°C						
P1	-7.40	6.3	4	-6.08	5.8	3
P2	-7.18	6.4	4	-6.20	6.3	3
CrI	-7.29	6.3	8	-6.14	6.0	6
CrP	-9.72 (-7.45)	-	-	-3.28	-	-
P3	-6.69	7.0	2	Появление Hed		

* - P1 - $1\text{mNaCl}+10^{-3}\text{mHCl}$, P2 - 1mNaCl , P3 - $1\text{mNaCl}+10^{-3}\text{mNaOH}$; средние: CrI – измеренное, CrP – рассчитанное с помощью "СЕЛЕКТОР-С" [2], в скобках - "ГИББС" [3].

Следует заметить, что разница между измеренными величинами $\lg m_{\text{Au}}$ в различных исходных растворах не выходят за пределы общей неопределенности и подтверждает, таким образом, буферные свойства реакции (1). Некоторое увеличение содержания Au при 400°C в растворе $1\text{mNaCl}+10^{-3}\text{mNaOH}$ обусловлено появлением Hed в связи с нестабильностью реакции (1).

Однако, в природе вмещающие золоторудную минерализацию эпидотовые пропилиты нередко содержат сульфиды. Сера играет важную роль в массопереносе Au, так как в этих условиях гидросульфидные комплексы Au определяют его растворимость [4]. В случае с пиритом реакция (1) трансформируется:



В присутствии ассоциации (2) валовая растворимость Au возрастает по сравнению с системой без серы на 1-1,3 порядка величин $\lg m_{\text{Au}}$, что подтверждает решающую роль гидросульфидных комплексов при растворении золота.

Термодинамические расчеты выполнены для характеристики комплексообразования Au, величин pH, f_{O_2} в условиях опытов. Пропорции твердых фаз и раствора аналогичны принятым в опытах. Расчеты выполнены при 250, 300, 350 и 400°C (1 кбар) с помощью программного комплекса "СЕЛЕКТОР-С" со встроенной базой данных SPR_98 (модернизированная версия SUPCRT92 [5]). В присутствии ассоциации (1) фугитивность кислорода при 250 и 400°C меняется в пределах $-27,31 < \lg f_{\text{O}_2} < -17,69$, соответственно. Это отвечает несколько более высокому потенциалу O_2 в сравнении с буфером НМ, что объясняет неустойчивость магнетита в этих случаях. Взаимодействие хлоридных растворов с ассоциацией (2) ведет к уменьшению величины $\lg f_{\text{O}_2}$ от -31,44 до -24,65 при 250 и 400°C, соответственно. В этом случае магнетит устойчив наряду с другими компонентами смеси РНМ. Расчетные величины pH "in situ", поддерживаемые изученными ассоциациями, вместе с таковыми буфера РНМ и исходных растворов приводятся на рис.1.

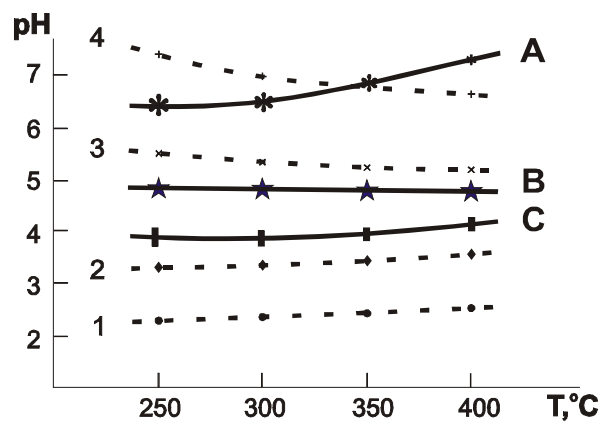


Рис.1. Т-рН диаграмма величин "in situ" рассчитанных для минеральных ассоциаций и исходных хлоридных растворов
 А – ассоциация (1) без серы;
 В – ассоциация (2);
 С – положение буфера РНМ; пунктиром показаны холостые исходные растворы: $1\text{mNaCl}+10^{-2}\text{mHCl}$ (1), $1\text{mNaCl}+10^{-3}\text{mHCl}$ (2), 1mNaCl (3), $1\text{mNaCl}+10^{-3}\text{mNaOH}$ (4).

Низкая расчетная растворимость Au, в системе без серы, связана с отсутствием констант его гидросульфидных комплексов в базах данных "Селектор-С". Контрольные расчеты в нескольких точках по базе UNITERM ("Гиббс") [3] позволяют сблизить величины расчетной и измеренной растворимости Au. Ведущая роль гидросульфидных комплексов объясняет увеличение валового количества растворенного Au с появлением серы в системе. Тем не менее, сведения о комплексообразовании Au требуют совершенствования и, в том числе, учета эффектов взаимодействия в комплексных системах между главными его лигандами [6].

Таким образом, установлена низкая растворимость Au в средах взаимодействующих с эпидотовыми пропилитами без сульфидов, что представляет для отложения Au эффективный геохимический барьер, пороговая концентрация Au составляет 0,004 мг/л (300°C / 1 кбар). Введение в систему серы увеличивает ее до 0,075 мг/л и благоприятствует мобилизации золота во флюид.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (по проекту № 02-05-64275).

Литература

- [1] Плюснина Л.П. 1990. Экспериментальное исследование устойчивости эпидота в хлоридно-карбонатных растворах. Геохимия. №1. С. 26-35;

- [2] Chudnenko K. V., Karpov I. K., Bychinski V. A., and Kulik D. A. 1995. Current status of the SELEKTOR software package. In Y. KHARAKA & O. CHUDAEV (Eds.) *Water-Rock Interaction* A.A. Balkema. P. 725-727;
- [3] Shvarov Yu. V. 1999. Algorithmization of the numeric equilibrium modeling of dynamic geochemical processes. *Geochem. Intern.* V.37. P. 571-577;
- [4] Hayashi K., and Ohmoto H. 1991. Solubility of gold in NaCl and H₂S-bearing aqueous solutions at 250-350°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* V.55. P. 2111-2126;
- [5] Johnson J. W., Oelkers E. H., and Helgeson H. C. 1992. SUPCRT 92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0° to 1000°C. *Computer and Geosciences.* V.77. P. 899-947;
- [6] Лихойдов Г. Г., Некрасов И. Я. 2001. Растворимость золота в комплексной водной хлоридно-сульфидной среде при 300-500°C и $P_{\text{общ}} = 1$ kb. *Геохимия.* №4. С. 394-403.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-9.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна