

ISSN 0016-7770

Том 65, Номер 1

Январь - Февраль 2023



ГЕОЛОГИЯ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Журнал по всем теоретическим и прикладным аспектам
генезиса рудных месторождений.

www.sciencejournals.ru



СОДЕРЖАНИЕ

Том 65, номер 1, 2023

Специальный выпуск: Эксперимент в решении проблем эндогенного рудообразования.
Редактор выпуска Л.Я. Аранович

Эксперимент в решении проблем эндогенного рудообразования <i>Л. Я. Аранович</i>	3
Медь в гидротермальных системах: термодинамическое описание компонентов системы Cu(I)—O—H <i>Н. Н. Акинфиев, А. В. Зотов</i>	4
Совместная растворимость меди и серебра в хлоридных гидротермальных флюидах (350–650°C, 1000–1500 бар) <i>Е. А. Рубцова, Б. Р. Тагиров, Н. Н. Акинфиев, В. Л. Реуков, Л. А. Королёва, И. Ю. Николаева, М. Е. Тарнопольская, В. А. Волчёнкова</i>	15
Кадмий в H ₂ S-содержащих водных растворах: экспериментальное исследование растворимости CdS при 25–80°C <i>Е. Ф. Базаркина, А. В. Зотов, Д. А. Чареев, Л. Трюш, М. Е. Тарнопольская</i>	32
Особенности взаимодействия шеелита с растворами HCl при 400 и 500°C, 100 МПа и различных $f(\text{O}_2)$ (по экспериментальным и расчетным данным) <i>А. Ф. Редькин, Н. П. Котова</i>	46
Металл-сульфидное расслоение рудообразующего расплава в системе Fe—Fe(CuNi)S—C и его роль в генезисе магматических сульфидных месторождений Норильского района (по экспериментальным и геологическим данным) <i>Н. С. Горбачев, А. В. Костюк, П. Н. Горбачев, А. Н. Некрасов, Д. М. Султанов</i>	58
Сульфиды и селениды серебра в рудах Au—Ag эпитеермальных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса <i>Т. В. Беляева, Г. А. Пальянова</i>	74

ЭКСПЕРИМЕНТ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ ЭНДОГЕННОГО РУДООБРАЗОВАНИЯ

© 2023 г. Л. Я. Аранович*

Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, Ж-17, 119017 Россия

*e-mail: chivonara47@yandex.ru

DOI: 10.31857/S0016777023010033, EDN: LATZQC

Построение генетических моделей эндогенных рудных месторождений невозможно без количественных данных о фазовых отношениях, растворимости и формах переноса рудных металлов в магматических и гидротермальных системах. В предлагаемом читателю специальном выпуске журнала публикуются результаты ведущих российских экспериментальных групп, полученные в рамках этого направления.

В работе Н.Н. Акинфиева и А.В. Зотова приведены новые экспериментальные данные по растворимости ассоциации $\text{Cu}_{(\text{кр})} + \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{куприт})}$ в зависимости от pH при 300°C и давления насыщенного пара, и получен полный набор значений термодинамических свойств гидроксо-комплексов $\text{Cu}(\text{I})$ для широкого интервала температуры, давления и pH растворов.

Эти результаты существенно дополнены Е.А. Рубцовой с соавторами, которые исследовали совместную растворимость $\text{Cu}_{(\text{к})}$ и $\text{Ag}_{(\text{к})}$ в кислых хлоридных растворах при 350°C/1000 бар, 450°C/1000 бар и 653°C/1450 бар в широком диапазоне концентраций хлоридов. Основным результатом этой работы является экспериментальное доказательство доминирующей роли комплекса CuCl_2^- в гидротермальных хлорсодержащих флюидах. Таким образом, получена исчерпывающая информация по общей растворимости и формам переноса меди в гидротермальных растворах.

Проведенные Е.Ф. Базаркиной с соавторами измерения растворимости гринокита, CdS , позволили уточнить значение свободной энергии Гиббса этого минерала, а также впервые оценить константы устойчивости HS-комплексов кадмия. Новые термодинамические данные принципиально важны для моделирования поведения Cd в зависимости от температуры, кислотности и содержания сероводорода. Показано, что при низких концентрациях сероводорода должно происходить осаждение кадмия, тогда как высокие концентрации сероводорода способствуют его мобилизации.

А.Ф. Редькин и Н.П. Котова впервые изучили влияние летучести кислорода и кислотности на

растворимость шеелита (CaWO_4) в высокотемпературных растворах. Термодинамическая обработка экспериментальных данных позволила получить значения свободных энергий образования оксидов вольфрама WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, шеелита и кальций-вольфрамовой бронзы, на основании которых рассчитаны диаграммы растворимости шеелита в водно-солевых растворах и показано, что существует широкая область конгруэнтной растворимости этого минерала.

В работе Н.С. Горбачева с соавторами исследованы фазовые отношения в сложной системе $\text{Fe}-\text{FeNiCuS}-\text{C}$ и закономерности разделения целого ряда элементов (Ag , Au , Re , Pt , Pd , W , Mo , Rh) между несмешиваемыми металлическим и сульфидным расплавами. Проведенные эксперименты показали, что Fe , Ni , Pt , Re и Au преимущественно концентрируются в металлическом расплаве, а Cu и Ag — в сульфидном. В сульфидном расплаве при температуре ниже 1250°C обнаружена еще одна область расслоения — на существование пирротиновый, FeNiS , и обогащенной медью, FeCuS . Расслоение сульфидного расплава на две эти жидкости могло играть важную роль в генезисе сульфидного оруденения месторождений Талнахского рудного узла.

Т.В. Беляева и Г.А. Пальянова провели детальный парагенетический анализ минеральных ассоциаций и исследование состава халькогенидов серебра эпitherмальных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса. Термодинамическое моделирование позволило реконструировать закономерности эволюции физико-химических параметров рудоотложения на этих месторождениях. Эта работа — яркая иллюстрация возможностей количественного подхода к решению задач рудогенеза на основе экспериментальных и расчетных данных по стабильности рудных минералов.

Редакция уверена, что работы, публикуемые в этом выпуске журнала, вызовут большой интерес у широкого круга исследователей, занимающихся проблемами эндогенного рудообразования.

Приглашенный редактор выпуска
Л.Я. Аранович

УДК 553.26+544.31+550.41+544.03

МЕДЬ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{Cu(I)}\text{--O--H}$

© 2023 г. Н. Н. Акинфиев^{a, b, *}, А. В. Зотов^a

^aИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^bРоссийский государственный геологоразведочный университет имени С. Орджоникидзе,
ул. Миклухо-Маклая, 23, Москва, 117997 Россия

*e-mail: akinfiev@igem.ru

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Проведена обработка имеющихся в литературе экспериментальных данных по растворимости Cu (мет.) и Cu_2O (куприт) в воде в гидротермальных условиях. Проведены ключевые эксперименты по растворимости куприта при 300°C , давлении насыщенного пара H_2O в зависимости от pH раствора. В результате получен набор значений термодинамических свойств для 25°C , 1 бар и параметров уравнения моделей НКФ (Хелгесон–Киркхэм–Флауэрс) и AD (Акинфиев–Даймонд) для гидроксо-комплексов Cu(I) , позволяющие описывать их поведение в широком диапазоне температур ($0\text{--}600^\circ\text{C}$), давлений (1–3000 бар) и плотностей водного флюида ($0.01\text{--}1\text{ г см}^{-3}$). Методами термодинамического моделирования показано, что ион Cu^+ является доминирующим в кислой и слабощелочной области водного растворителя во всем исследованном диапазоне температур и давлений. Влияние нейтрального гидроксокомплекса CuOH начинает сказываться в щелочной области при $T > 300^\circ\text{C}$ и растёт с увеличением температуры. Второй гидроксокомплекс меди Cu(OH)_2^- проявляет себя лишь в сильнощелочной области, причем температура практически не влияет на его поведение.

Ключевые слова: медь, комплексообразование, термодинамические свойства, гидротермальный процесс, моделирование

DOI: 10.31857/S0016777023010021, EDN: LARZSH

ВВЕДЕНИЕ

Для понимания процессов переноса и осаждения меди при образовании месторождений, в первую очередь медно-порфировых, важно знать термодинамические свойства иона и комплексных соединений меди(I) в гидротермальных растворах. В настоящей работе рассматривается только простейшая система $\text{Cu(I)}\text{--O--H}$.

Работа предпринята в связи со значительными расхождениями результатов экспериментов, проведенных Л. Варьяш и др. (1989) и Д.А. Палмером с коллегами (Palmer et al., 2001, 2011). В этих исследованиях различно оценивается устойчивость как иона Cu^+ , так и нейтрального комплекса $\text{Cu(OH)}_{\text{aq}}$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АССОЦИИИ $\text{Cu}_{(\text{КР})} + \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{КУПРИТ})}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH ПРИ 300°C И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

Методика эксперимента

Опыты проведены закалочным методом в автоклавах из титанового сплава ВТ-8, футерованных фторопластом. Внутренний объем автоклавов ~ 25 мл. Растворимость определялась в воде, растворах борной кислоты (ос. ч.) и буры (х. ч.), а также в 0.002 м растворе NaOH (ос. ч.). Все растворы готовили на деионизированной воде MilliQ. Раствор 0.002 м NaOH (ос. ч.) готовили непосредственно перед опытом разведением высококонцентрированного раствора NaOH водой,

Таблица 1. Растворимость куприта (в присутствии самородной меди) в воде при 300°C и давлении насыщенного пара H₂O

№ автоклава	pH(25°C) измер.	lgm(Cu)	lgm(Cu) _{ср.}
1	5.57	–5.07	–5.1
		–5.12	
3	5.88	–5.09	–5.12
		–5.14	
4	5.72	–5.14	–5.14
5	5.49	–4.97	–5.0
		–5.02	
7	5.6	–4.98	–5.01
		–5.04	
8	5.58	–4.86	–4.88
		–4.89	
9	5.51	–5.19	–5.19
10	5.49	–5.2	–5.2
Среднее	5.61		–5.08
±(0.95)			0.10

предварительно очищенной от угольной кислоты кипячением с барботированием аргона.

В качестве твердых фаз использовали мелкие (0.2–0.5 мм) кристаллы куприта Cu₂O и мелкодисперсную металлическую медь (99.9%). Были использованы кристаллы куприта, полученные Л.Н. Варьяш в автоклавах при гидротермальном окислении меди (Варьяш и др., 1989). В этих опытах куприт образовывал щеточки на кусочках (2–3 мм) меди (х. ч.). Следов присутствия двухвалентной меди (CuO) после опыта рентгеновским методом не обнаружено.

Твердые фазы (смесь куприта и меди) помещали в чашечку, расположенную в верхней части автоклава. Она располагалась выше уровня раствора при комнатной температуре и заполнялась раствором при температуре опыта. На дно автоклава помещали немного (~5 мг) стружки металлического алюминия (99.99%), реагирующего с водой с образованием водорода, тем самым препятствуя возможному окислению меди на начальных этапах опыта. Следов присутствия двухвалентной меди (CuO) в твердых фазах после опыта рентгеновским методом не обнаружено.

Опыты проводили в вертикальной печи при температуре 300 ± 3°C и давлении насыщенного пара H₂O. Длительность опыта составляла 14 дней. Кратковременные опыты показали, что 5–7 дней достаточно для достижения равновесия.

Величину pH измеряли после опыта при T = 25°C и рассчитывали при T = 300°C с использованием программного комплекса HCh.

В конце опыта автоклавы закачивали в холодной воде, после чего из каждого автоклава отбирали по две пробы с фильтрацией через 0.05 мкм фильтр Millipore. Концентрация меди в пробах определялась методом атомной абсорбции в пламени на спектрометре фирмы Varian SpectrAA Duo (аналитик Л.Ф. Карташова). Разница концентраций меди, определенных в двух параллельных пробах из одного автоклава, как правило, не превышала 10% (или 0.05 lgm(Cu)). Разница концентраций, обнаруженная в разных автоклавах с одинаковым составом раствора, выше. Погрешность среднего значения растворимости куприта (lgm(Cu)) в воде, рассчитанного для 8 автоклавок, при доверительной вероятности 95% составляет ±0.10 (табл. 1).

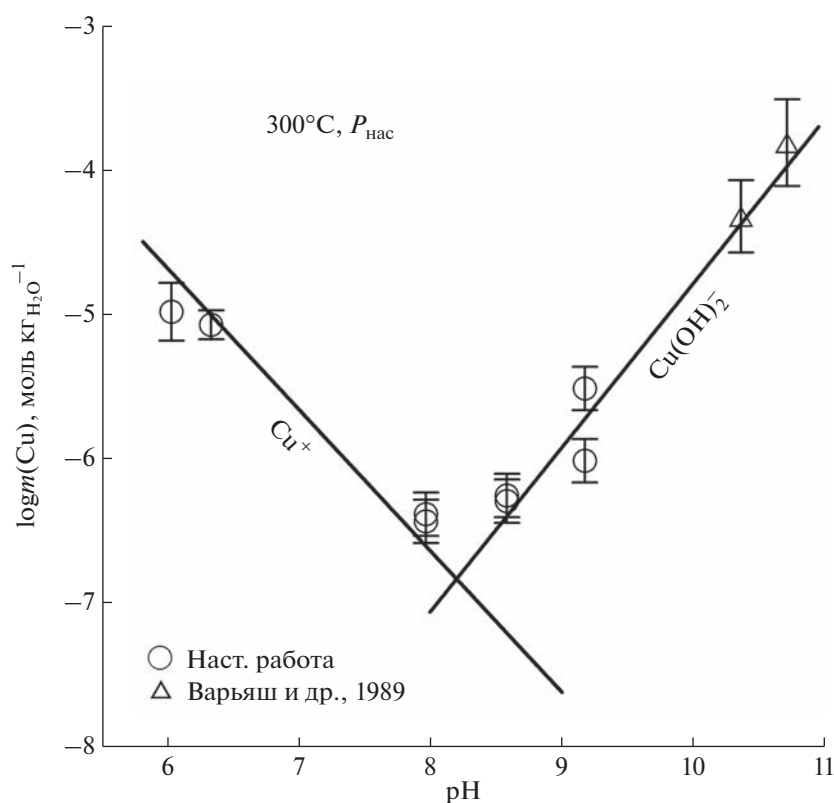
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав исходных растворов и определенные равновесные концентрации меди приведены в табл. 1 и 2. Зависимость равновесных концентраций меди от рассчитанных значений pH растворов показана на фиг. 1. При этом к нашим данным, приведенным в табл. 2, добавлены результаты экспериментов Варьяш и др. (1989) в более щелочных условиях (0.3–1 мNaOH). Символами обозначены экспериментальные данные, линии равновесных концентраций Cu⁺ и Cu(OH)₂[–] рассчитаны с использованием программы Optima (Shvarov, 2015). Приведенным линиям соответствуют значения химического потенциала иона Cu⁺ и комплекса Cu(OH)₂[–] +27.777 и –320.081 кДж моль^{–1} (или –56.225 кДж моль^{–1} для его НКФ эквивалента CuO[–]). При этом термодинамические свойства V(OH)₃^{aq}, V(OH)₄[–] были приняты по (Акинфиев и др., 2006), O₂(aq) и H₂(aq) – по (Акинфиев, Diamond, 2003), а OH[–], Na⁺ и NaOH(aq) заимствованы из базы термодинамических данных SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) и ее дополнений (Sverjensky et al., 1997; Shock et al., 1997). Коэффициенты активности рассчитывались по уравнению Дебая–Хюкеля во 2-м приближении (Helgeson et al., 1981).

Наблюдаемая зависимость lgm(Cu) от pH (фиг. 1) определенно указывает на то, что в данных условиях нейтральным комплексом CuOH_{aq} можно пренебречь (m(CuOH_{aq}) < 10^{–7}). Полученная величина растворимости Cu₂O за счет иона Cu⁺ близка к данным Варьяш и др. (1989) и существенно выше, чем по данным Пальмера с коллегами (Palmer et al., 2011). Вместе с тем, устойчивость нейтрального комплекса CuOH_{aq} в работе Варьяш и др. (1989) очень сильно завышена.

Таблица 2. Растворимость куприта Cu_2O (в присутствии самородной меди) при 300°C и давлении насыщенного пара в воде и близнейтральных и щелочных растворах ($\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$ от 6 до 10)

$m(\text{NaOH})$	$m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$	$m(\text{H}_3\text{BO}_3)$	$\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$	$\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$	$\lg m(\text{Cu})$	Источник
0	0	0	5.61	6.34	-5.08 ± 0.10	Наст. работа
0.002	0	0	8.54	8.58	-6.30 ± 0.15	Наст. работа
0.002	0	0		8.58	-6.26 ± 0.15	Наст. работа
0	0.1	0	9.1	9.18	-5.52 ± 0.15	Наст. работа
0	0.1	0		9.18	-6.02 ± 0.15	Наст. работа
0	0.001	0.05	7.76	7.97	-6.39 ± 0.15	Наст. работа
0	0.001	0.05		7.97	-6.44 ± 0.15	Наст. работа
0	0	0.05	5.95	6.04	-4.99 ± 0.20	Наст. работа
0.3	0	0		10.36	-4.33 ± 0.25	Варьяш, 1989
1	0	0		10.71	-3.82 ± 0.30	Варьяш, 1989

**Фиг. 1.** Растворимость ассоциации $\text{Cu}(\text{мет.}) + \text{Cu}_2\text{O}(\text{куприт})$ в зависимости от расчетного значения pH при $T = 300^\circ\text{C}$ и давлении насыщенного пара H_2O . Символы — эксперимент, линии — расчетные значения растворимости с образованием Cu^+ и Cu(OH)_2^- (CuO^- в модели НКФ) (см. пояснения в тексте).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ Cu–O–H В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

Методика расчетов

Для предсказания поведения частиц водных растворов при высоких параметрах состояния в относительно плотных ($\rho > 0.35 \text{ г см}^{-3}$) гидротермальных растворах мы используем широко применяемую модифицированную модель НКФ (Хелгесон–Киркхэм–Флауэрс) (Helgeson et al., 1981; Tanger, Helgeson, 1988; Shock, Helgeson, 1988; Shock et al., 1989; Sverjensky et al., 1997; Shock et al., 1997).

При более низких плотностях из-за усиления ассоциации электролитов водный флюид содержит преимущественно электронейтральные компоненты. Для расширения возможностей их термодинамического описания на области, включающие и малоплотный водный флюид, в настоящей работе использовано уравнение состояния (УС) AD (Akinfiyev, Diamond, 2003; Akinfiyev, Plyasunov, 2014). Предложенное УС основано на знании термодинамических свойств компонента в состоянии идеального газа $\mu_g^\circ(T)$ и содержит всего 3 эмпирических параметра (ξ , a , b), ответственных за гидратацию этой молекулы. Выражение для химического потенциала компонента в водном окружении $\mu_{\text{aq}}^\circ(P, T)$ при заданных давлении P и температуре T имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{aq}}^\circ(P, T) = & \mu_g^\circ(T) - RT \ln N_w + \\ & + (1 - \xi)RT \ln f_1^\circ + RT\xi \ln \left(\frac{10RT}{M_w} \rho_1^\circ \right) + \\ & + RT\rho_1^\circ \left[a + b \left(\frac{10^3}{T} \right)^{0.5} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где $R = 8.31441 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная, $N_w = 55.508 \text{ моль кг}^{-1}$, $M_w = 18.0152 \text{ г моль}^{-1}$, f_1° – фугитивность (МПа) и ρ_1° – плотность (г см^{-3}) чистой воды при заданных PT -параметрах.

Термодинамические свойства растворителя H_2O (f_1°, ρ_1°) приняты по (Wagner, Pruß, 2002). Для нелетучих компонентов термодинамические свойства $\mu_g^\circ(T)$ рассчитывались методами квантовой химии (DFT B3LYP с набором базовых функций 6-311+G(d,p) для всех атомов) с использованием пакета программ Gauss 09W, Revision C.01 (Frisch et al., 2009). Термохимическим расчетам предшествовала процедура оптимизации структуры молекулы, при этом все молекулярные

структуры были проанализированы на отсутствие мнимых частот с помощью программы GaussView 5.

Знание термодинамических свойств газовой молекулы при стандартных условиях $S_g^\circ(T_r)$ и зависимости теплоемкости от температуры $C_{p,g}^\circ(T)$ позволяет рассчитать химический потенциал газовой молекулы при заданной температуре T :

$$\begin{aligned} \mu_g^\circ(T) = & \mu_g^\circ(T_r) - S_g^\circ(T_r)(T - T_r) + \\ & + \int_{T_r}^T C_{p,g}^\circ(T) dT - T \int_{T_r}^T C_{p,g}^\circ(T) d(\ln T). \end{aligned} \quad (2)$$

Обработка экспериментальных данных проводилась следующим образом.

1. Сначала с помощью программы OptimA (Shvarov, 2015) рассчитывались значения химических потенциалов Cu-содержащих водных компонентов при заданных в гидротермальном эксперименте давлении и температуре с учетом экспериментальной погрешности. Программа OptimA, совмещенная с расчетным комплексом HCh, дает возможность обрабатывать данные одновременно по нескольким экспериментам, выполненным в одной и той же химической системе (но с разными составами) при одних и тех же условиях (температуре и давлении). Оптимизация значений химических потенциалов проводилась с весами, обратно пропорциональными квадрату экспериментальной погрешности. При этом термодинамические данные “базовых” компонентов (Na^+ , OH^- , Cl^-) и электронейтральных молекул NaCl(aq) , NaOH(aq) были заимствованы из базы термодинамических данных SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) и ее дополнений (Sverjensky et al., 1997; Shock et al., 1997) без какого-либо пересмотра и уточнения. НКФ параметры HCl(aq) были приняты по работе (Tagirov et al., 1997).

Расчеты коэффициентов активности γ проводились по уравнению Дебая–Хьюккеля во 2-м приближении (Helgeson et al., 1981):

$$\lg \gamma = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + 4.5B\sqrt{I}} - \lg(1 + 0.018m^*),$$

где m^* – сумма моляльных концентраций всех компонентов раствора.

2. Имеющиеся в литературе и полученные из эксперимента значения химических потенциалов Cu(I)-содержащих компонентов в ряде PT -точек, обрабатывались затем в помощью программы OptimB, также совмещенной с пакетом HCh (Shvarov, 2015). Назначение этой программы – нахождение параметров модифицированной модели Хелгесона–Киркхама–Флауэрс (НКФ) (Tanger, Helgeson, 1988) компонента по экспериментальным значениям свободной энергии частицы, измеренным при различных значениях

Таблица 3. Термодинамические свойства твердых фаз, принятые в настоящей работе по Robie, Hemingway (1995)

Минерал	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж моль ⁻¹	S_{298}° , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	V° , см ³ моль ⁻¹	$\Delta_f H_{298}^\circ$, кДж моль ⁻¹	$C_p^\circ(T, K)$ (273–1273 K), Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Cu(кр.)	0	33.14 ± 0.03	7.113	0	$60.84 - 2.875 \times 10^{-2}T + 3.331 \times 10^5 \times$ $\times T^{-2} - 5.671 \times 10^2 T^{-0.5} + 1.420 \times 10^{-5} T^2$
Cu ₂ O(куприт)	-147.8 ± 0.1	92.4 ± 0.3	23.44	-170.6 ± 0.1	$4.26 \times 10^2 - 2.508 \times 10^{-1}T + 4.898 \times$ $\times 10^6 T^{-2} - 6.078 \times 10^3 T^{-0.5} + 9.244 \times 10^5 T^2$

температуры и давления. Веса значениям химических потенциалов точек w задавались в соответствии с доверительным интервалом химического потенциала σ , вычисленного программой OptimA на предыдущем шаге: $w = 1/\sigma$. Величины свободной энергии $\Delta_f G_{298}^\circ$, энтропии S_{298}° и параметра Борна ω молекулы при стандартных условиях вначале рассчитывались с использованием корреляций по методу, предложенному в (Shock et al., 1997), а затем при необходимости уточнялись в основном теле программы OptimB. Аналогичным образом в процедуру оптимизации были включены параметры c_1 и c_2 уравнения теплоемкости при условии постоянства $C_{p,298}$. Значения параметров $a_1 \dots a_4$, характеризующих зависимость мольного объема от температуры и давления, рассчитывались с использованием корреляционных соотношений (Shock et al., 1997).

3. Для CuOH(aq) нейтрального комплекса также имеются экспериментальные данные по его присутствию в малоплотных водных флюидах. В связи с этим для описания его термодинамических свойств во всем диапазоне экспериментальных условий было использовано УС AD. При этом расчет эмпирических параметров модели ($\mu_g^\circ(T_r)$, ξ , a , b) проводился методом линейной регрессии (уравнение 1) экспериментальных значений химических потенциалов $\mu_{aq}^\circ(P, T)$, полученных в OptimA.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Cu^+

В процессе оптимизации термодинамических параметров иона были использованы результаты, полученные на основе первичных экспериментальных данных по растворимости твердых фаз (табл. 3). Соответствующие значения химического потенциала Cu^+ $\mu^\circ(Cu^+)$ при экспериментальных значениях температуры и давления представлены в табл. 4 и на фиг. 2. Видно, что значения $\mu^\circ(Cu^+)$, представленные Palmer (2011), противоречат весьма надежному значению, принятому в сводке Wagman et al. (1982) при стандартных усло-

виях, а при повышенных температурах – данным Варьяш (1989) и настоящей работы. Поэтому в дальнейшем данным Palmer (2011) был придан нулевой статистический вес.

Значения энтропии S_{298}° иона и его химического потенциала μ_{298}° при стандартных условиях были приняты согласно Wagman et al. (1982) и не участвовали в процессе оптимизации. Параметр Борна ω иона рассчитан, исходя из значения его кристаллохимического радиуса $r_x = 0.6 \text{ \AA}$ (Shannon, 1976). Величины теплоемкости $C_{p,298}$ и мольного объема V_{298} иона рассчитаны с использованием корреляционных зависимостей этих термодинамических параметров с энтропией, предложенных в работе Shock et al. (1997). Оптимизированные значения параметров модели НКФ иона Cu^+ представлены в табл. 5, а сравнение расчета с экспериментом – в табл. 4 и на фиг. 2.

$Cu(OH)_2^- (CuO^-)$

В щелочных условиях растворимость куприта определяется вторым гидроксокомплексом меди (I) $Cu(OH)_2^-$. В рамках модели НКФ этот комплекс принято записывать в виде дегидратированной частицы CuO^- , этому формализму мы и будем следовать в дальнейшем.

Значения химического потенциала $\mu^\circ(CuO^-)$, полученные путем обработки имеющихся экспериментальных данных по растворимости куприта, представлены в табл. 6. Параметр Борна $\omega(CuO^-)$ был принят по результатам квантово-химического расчета размера полости гидратированного иона $Cu(OH)_2^-$ по методу SMD (Marenich et al., 2009), включенного в пакет Gaussian09 (Frisch M.J. et al., 2009). Значения энтропии S_{298}° иона CuO^- и его химического потенциала μ_{298}° при стандартных условиях, а также параметры c_1 и c_2 уравнения теплоемкости оптимизировались в программе OptimB (Shvarov, 2015) при некоторых заданных значениях $C_{p,298}$ и V_{298} этого иона. Затем эти последние уточнялись с учетом корреляционных зависимостей с энтропией, предложенных в

Таблица 4. Химические потенциалы иона Cu^+ , $\mu^\circ(\text{Cu}^+)$, в Дж моль $^{-1}$, установленные в результате обработки первичных экспериментальных данных по растворимости $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ и результаты расчета с параметрами из табл. 5

$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	$\mu^\circ(\text{Cu}^+),$ Дж моль $^{-1}$	$2\sigma,$ Дж моль $^{-1}$	Твердые фазы	Источник	$\mu^\circ(\text{Cu}^+)_{\text{model}},$ Дж моль $^{-1}$
25	1	49980	200	Cu_2O	Wagman et al., 1982	49980
19.5	1	45685	336	Cu_2O	Palmer, 2011	50200
25	1	45526	171	Cu_2O	Palmer, 2011	49979
50	1	45509	124	Cu_2O	Palmer, 2011	48892
51.8	1	45310	311	Cu_2O	Palmer, 2011	48808
75	1	45400	133	Cu_2O	Palmer, 2011	47637
100	1.0	44666	286	Cu_2O	Palmer, 2011	46204
150	4.8	41618	324	Cu_2O	Palmer, 2011	42843
200	15.5	39325	362	Cu_2O	Palmer, 2011	38933
250	39.8	37517	902	Cu_2O	Palmer, 2011	34648
300	85.9	36097	329	Cu_2O	Palmer, 2011	30216
350	165.3	36649	716	Cu_2O	Palmer, 2011	25347
300	500	26789	1447	$\text{Cu}(\text{кр.})$	Варьяш, 1989	28917
350	500	26951	695	$\text{Cu}(\text{кр.})$	Варьяш, 1989	23840
350	1000	26829	870	$\text{Cu}(\text{кр.})$	Варьяш, 1989	22324
450	500	7785	1244	$\text{Cu}(\text{кр.})$	Варьяш, 1989	3928
450	1000	17101	1664	$\text{Cu}(\text{кр.})$	Варьяш, 1989	9139
300	85.9	27777	4260	$\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{кр.})$	Наст. работа	30216

Таблица 5. Стандартные термодинамические свойства (298.15 К, 1 бар) и НКФ параметры компонентов водного раствора, принятые (для OH^-) и полученные (для Cu^+ и CuO^-) в настоящей работе

Компо- нент	$\Delta_f G_{298}^\circ$ ^a	$\Delta_f H_{298}^\circ$ ^a	S_{298}° ^b	$C_{p,298}^\circ$ ^b	V_{298}° ^b	$a_1 \times 10^7$ ^г	$a_2 \times 10^{-2a}$	a_3^d	$a_4 \times 10^{-4e}$	c_1^b	$c_2 \times 10^{-4e}$	$\omega \times 10^{-5a}$	Источник
OH^-	-37595	-54977	-2.56	-32.80	-4.18	1.2527	0.0738	1.8423	-2.7821	4.1500	-10.346	1.7246	Johnson et al., 1992
Cu^+	11945		9.70	13.66	-7.99	0.9243	-5.5244	7.9213	-2.5506	37.8575	-8.9250	0.6653	Наст. работа
CuO^-	-19574		-2.45	-12.69	-13.11	0.3673	-6.8845	8.4559	-2.4944	-55.4517	25.7204	1.0433	Наст. работа

Примечание. ^a кал моль $^{-1}$; ^b кал моль $^{-1}$ К $^{-1}$; ^c см 3 моль $^{-1}$; ^г кал моль $^{-1}$ бар $^{-1}$; ^д кал К моль $^{-1}$ бар $^{-1}$; ^е кал К моль $^{-1}$.

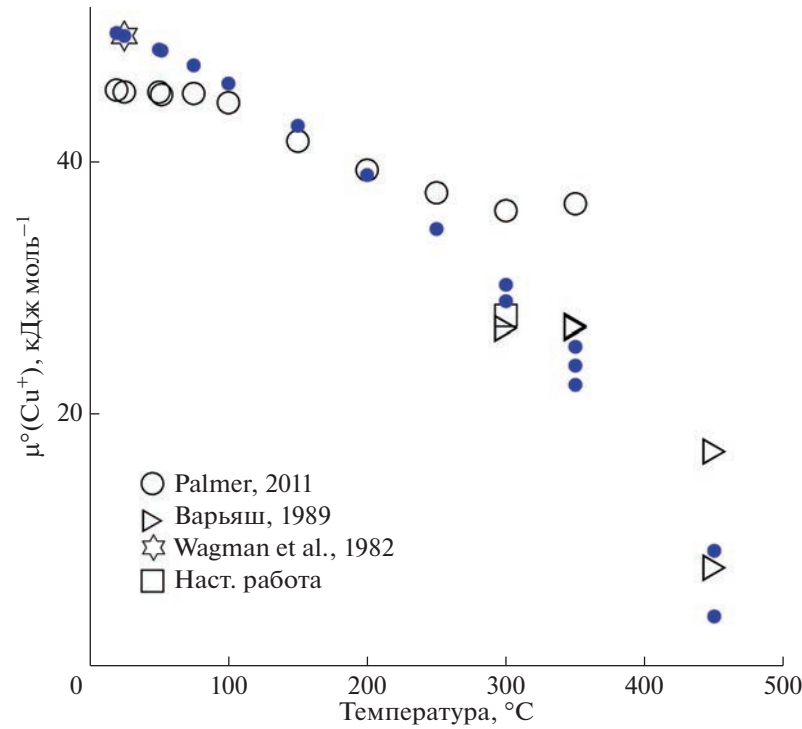
работе Shock et al. (1997). Следующий итерационный цикл вновь включал оптимизацию $S_{298}^\circ(\text{CuO}^-)$ и $\mu_{298}^\circ(\text{CuO}^-)$, c_1 и c_2 с учетом полученных на предыдущем этапе значений $C_{p,298}$ и V_{298} . Итерации сходятся довольно быстро, полученные значения параметров модели НКФ иона CuO^- представлены в табл. 5, а сравнение расчета с экспериментом — в табл. 6 и на фиг. 3.

Нейтральный гидроксокомплекс $\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7(\text{CuOH}, \text{aq})$

Существование нейтрального гидроксокомплекса CuOH, aq в плотных водных растворах обнаружено Palmer (2011) лишь при температурах до

100°C. При более высоких температурах его вклад в растворимость куприта нивелируется присутствием ионов Cu^+ или CuO^- . В малоплотных водных флюидах ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.2 \text{ г см}^{-3}$) из-за уменьшения диэлектрической проницаемости воды присутствие ионов в растворе существенно снижается, так что в этих условиях растворимость определяется нейтральным комплексом. Экспериментальные данные по растворимости в таких областях плотности водного растворителя можно использовать для установления термодинамических свойств нейтрального гидроксокомплекса CuOH, aq .

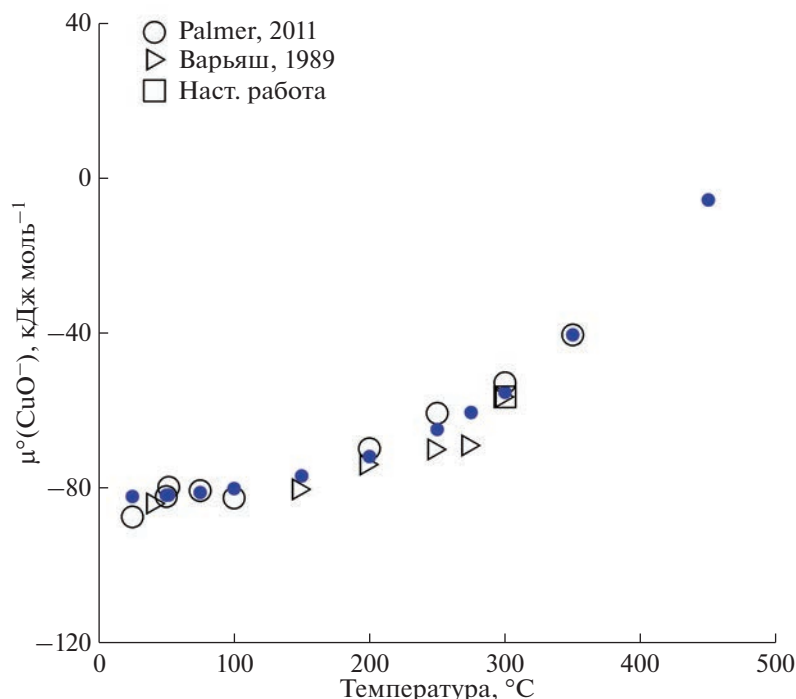
В настоящее время имеются две экспериментальные работы, посвященные растворимости куприта в малоплотных флюидах. В работе Россо-



Фиг. 2. Значения химического потенциала иона Cu^+ по экспериментальным данным. Залитые точки соответствуют расчетным значениям с параметрами из табл. 5.

Таблица 6. Химические потенциалы иона CuO^- , $\mu^\circ(\text{CuO}^-)$, в kJ mol^{-1} , установленные в результате обработки первичных экспериментальных данных по растворимости меди и куприта $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ и результаты расчета с параметрами из табл. 5

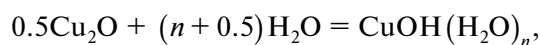
$T, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	$\mu^\circ(\text{CuO}^-), \text{ кДж моль}^{-1}$	$2\sigma, \text{ Дж моль}^{-1}$	Источник	$\mu^\circ(\text{CuO}^-)_{\text{модель}}, \text{ кДж моль}^{-1}$
25	1	-87.172	5.273	Palmer, 2011	-81.899
50	1	-81.912	0.366	Palmer, 2011	-81.546
51.8	1	-79.513	-1.998	Palmer, 2011	-81.511
75	1	-80.430	-0.469	Palmer, 2011	-80.898
100	1.01	-82.277	2.398	Palmer, 2011	-79.878
200	15.55	-69.573	-2.016	Palmer, 2011	-71.588
250	39.76	-60.411	-4.189	Palmer, 2011	-64.600
300	87.88	-52.524	-2.487	Palmer, 2011	-55.010
350	165.29	-40.162	-0.018	Palmer, 2011	-40.180
150	4.76	-80.041	3.432	Варьяш, 1989	-76.609
200	15.55	-73.655	2.066	Варьяш, 1989	-71.588
250	39.76	-69.783	5.184	Варьяш, 1989	-64.600
275	59.46	-68.717	8.516	Варьяш, 1989	-60.202
300	85.88	-56.217	1.207	Варьяш, 1989	-55.010
300	85.88	-56.225	1.215	Наст. работа	-55.010



Фиг. 3. Экспериментальные значения химического потенциала иона CuO^- по экспериментальным данным по растворимости куприта. Залитые точки соответствуют расчетным значениям с параметрами из табл. 5.

ск, Stewart (1963) изучалась растворимость куприта в сверхкритическом паре H_2O при температуре $\approx 620^\circ\text{C}$ и давлениях 186–310 бар, соответствующих плотностям водного растворителя 0.06–0.09 г см^{-3} . В работе Palmer (2011) исследовалась растворимость куприта при температурах 200–350 $^\circ\text{C}$ и давлениях ниже давления насыщенного пара H_2O ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.015\text{--}0.1$ г см^{-3}), а также при сверхкритической температуре 400 $^\circ\text{C}$ и давлениях 93–190 бар, соответствующих плотностям $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.035\text{--}0.1$ г см^{-3} . Зависимость изотерм растворимости от фугитивности воды при этих температурах (фиг. 4) свидетельствует о существенном влиянии гидратации на растворимость, так

что реакцию растворения следует записывать в виде:

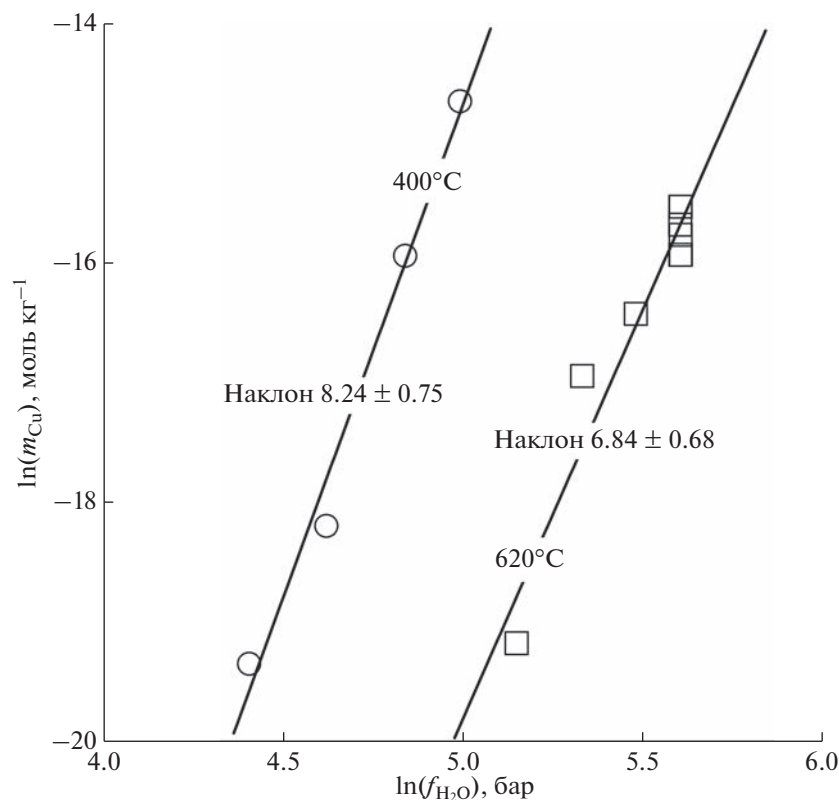


где $n = 6\text{--}8$. Столь высокие гидратационные числа даже в области малоплотных сверхкритических флюидов согласуются с недавно опубликованными расчетами методами молекулярной динамики при изучении стехиометрии хлоридных комплексов серебра (Messerly et al., 2022) при повышенных температурах и низких плотностях H_2O (до 0.1 г см^{-3}).

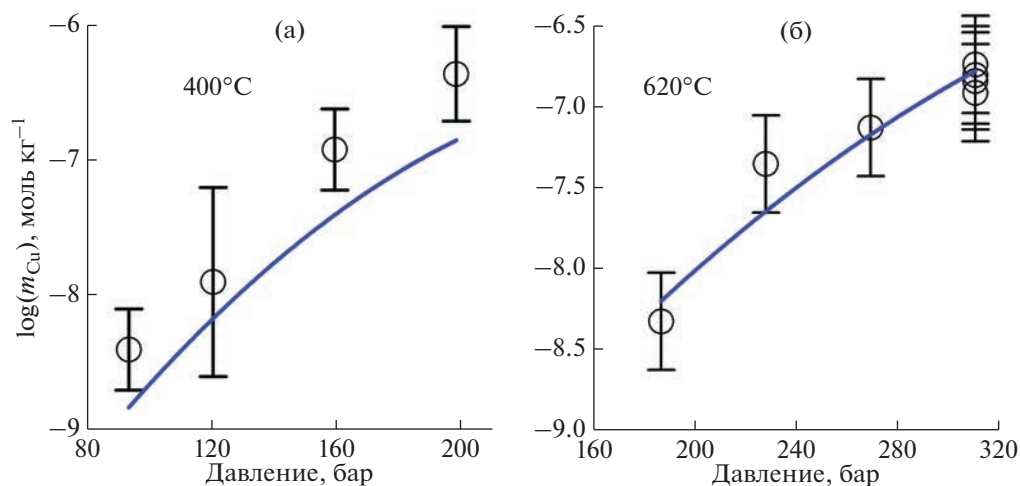
Поскольку имеющиеся экспериментальные данные охватывают весьма широкий диапазон плотностей растворителя, недоступный модели

Таблица 7. Термодинамические свойства нейтрального гидроксокомплекса Cu(I) , рассчитанные в настоящей работе

Компонент	Свойства в состоянии идеального газа			Параметры УС AD		
	$\Delta_f G_{298}^\circ$, кДж моль $^{-1}$	S_{298}° , Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	$C_{p, 298}$, Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	ξ	a , см 3 Г $^{-1}$	b , см 3 К $^{0.5}$ Г $^{-1}$
$\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_7$	-1818.074 ± 16.9	280.5 ± 99.9	951 ± 108	-2.92 ± 0.40	-50.91 ± 17.28	49.45 ± 12.92



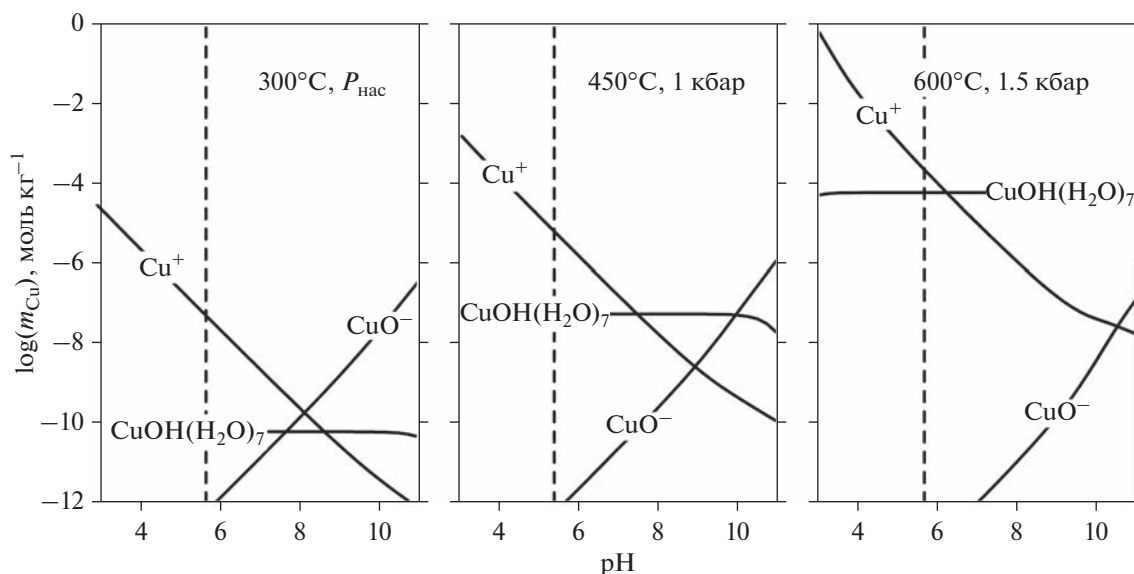
Фиг. 4. Зависимость равновесной моляльной концентрации меди во флюиде от фугитивности воды при растворении куприта Cu_2O в сверхкритическом водном паре при 400°C (Palmer, 2011) и 620°C (Росcock, Stewart, 1963).



Фиг. 5. Растворимость куприта с образованием нейтрального гидроксокомплекса. Точки — эксперимент: а) в мало-плотном водном флюиде ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.035\text{--}0.1 \text{ г см}^{-3}$) при $T = 400^\circ\text{C}$ (Palmer, 2011); б) — в малоплотном водном флюиде ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05\text{--}0.09 \text{ г см}^{-3}$) при $T = 620^\circ\text{C}$ (Росcock, Sewart, 1963). Линии — расчет с использованием данных для $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_7$ из табл. 7.

НКФ, описание растворимости куприта с образованием нейтрального гидроксокомплекса проводилось на основе уравнения состояния АД. Проведенный анализ показал, что наилучшее описание всего набора экспериментальных данных

реализуется при использовании стехиометрии водного комплекса $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_7$. Оптимизированные параметры этого комплекса приведены в табл. 7, а сравнение расчета с экспериментом на фиг. 5.



Фиг. 6. Рассчитанная растворимость металлической меди $\text{Cu}(\text{мет.})$ в присутствии редокс-буфера Ni-NiO в зависимости от pH при 300°C , $P_{\text{нас.}}$, 450°C , 1 кбар и 600°C , 1.5 кбар. Пунктиром показано положение точки нейтральности при заданных T , P .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендуемые в настоящей статье значения термодинамических параметров для иона Cu^+ и гидроксокомплекса $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ (CuO^-) позволяют надежно описывать их термодинамические свойства в широком диапазоне температур ($0-600^\circ\text{C}$) и давлений (1–3000 бар) в рамках модели НКФ. Свойства нейтрального комплекса $\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7$ определены с использованием модели AD (Akinfiev, Diamond, 2003). Они с достаточной точностью воспроизводят экспериментальные данные в малоплотных флюидах ($\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01-0.09 \text{ г см}^{-3}$), но для их надежной экстраполяции на высокие давления требуется дополнительное экспериментальное подтверждение.

Фиг. 6 иллюстрирует резкое увеличение растворимости меди ($\text{Cu}_{\text{кр}}$) в воде при росте температуры. При этом увеличивается роль иона и снижается влияние второго гидроксокомплекса $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$. Показанные на фигуре соотношения отвечают редокс-буферу Ni-NiO . Увеличение фугитивности кислорода на 4 порядка (примерно соответствующее буферу гематит–магнетит) приводит к увеличению растворимости меди на порядок.

Все приведенные соображения относятся к простой системе Cu-O-H без участия дополнительных лигандов (Cl^- , HS^- и др.). Их роль рассматривается в статье Рубцовой и др. (2023) этого же номера журнала.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Л.Н. Варьяш за предоставленный для опытов кристаллический куприт и С. Аксенову, принявшему участие в экспериментальной работе.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-17-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акинфиев Н.Н., Воронин М.В., Зотов А.В., Прокофьев В.Ю. Экспериментальное исследование устойчивости хлорборатного комплекса и термодинамическое описание водных компонентов в системе B-Na-Cl-O-H до 350°C // Геохимия. 2006. № 9. С. 937–949.
- Варьяш Л.Н. Экспериментальное изучение равновесий в системе $\text{Cu-Cu}_2\text{O-H}_2\text{O}$ в интервале температур $150-450^\circ\text{C}$ // Геохимия. 1989. № 3. С. 412–422.
- Рубцова Е.А., Тагиров Б.Р. и др. Совместная растворимость Cu и Ag в хлоридных гидротермальных флюидах ($350-650^\circ\text{C}$, 1000–1500 бар) // Геология руд. месторождений. 2023. В печати.
- Akinfiev N.N., Diamond L.W. Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters // Geochim. Cosmochim. Acta, 2003. V. 67. №. 4. P. 613–627. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(02\)01141-9](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)01141-9)
- Akinfiev N.N., Plyasunov A.V. Application of the Akinfiev–Diamond equation of state to neutral hydroxides of metal-oids ($\text{B}(\text{OH})_3$, $\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{As}(\text{OH})_3$) at infinite dilution in water over a wide range of the state parameters, including steam conditions. // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014.

V. 126. P. 338–351.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.013>

Born, Von M. Volumen und Hydratationswärme der Ionen. // *Zeitschr. Physik*, 1920. V. 1. P. 45–48.

Frisch M.J. et al. Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // *Am. Jour. Sci.* 1981. V. 291. P. 1249–1516.

Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C. Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV. Calculation of activity coefficient, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 KB // *Am. Jour. Sci.* 1981. V. 291. P. 1249–1516.

Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: 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 // *Comp. Geosci.* 1992. V. 18. P. 899–947.

Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G. Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // *J. Phys. Chem. B*. 2009. V. 113. P. 6378–6396.

Messerly R.A., Yoon T.J., Jadrich R.B., Currier R.P., Maerzke K.A. Elucidating the temperature and density dependence of silver chloride hydration numbers in high-temperature water vapor: A first-principles molecular simulation study // *Chem. Geol.* V. 594. P. 120766.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120766>

Palmer D.A. Solubility Measurements of Crystalline Cu₂O in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH // *J. Solution Chem.* 2011. V. 40. P. 1067–1093.

<https://doi.org/10.1007/s10953-011-9699-x>

Pocock F. J., Stewart J. F. The Solubility of Copper and Its Oxides in Supercritical Steam // *Journal of Engineering for Power*, 1963. V. 85. № 1. P. 33–44.

<https://doi.org/10.1115/1.3675213>

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at high temperatures // *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1995. P. 2131.

Shannon R.D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* V. A32. P. 751–767.

Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky D.A. Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 2157–2183.

Shock E.L., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. P. 2009–2036.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 907–950.

Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 907–950.

Shvarov Yu.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // *Applied Geochemistry*. 2015. V. 55. P. 17–27.

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

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

Tagirov B.R., Zotov A.V., Akinfiev N.N. Experimental study of dissociation of HCl from to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl(aq) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 4267–4280.

Tanger IV J.C., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes. // *Amer. J. Sci.*, 1988. V. 288. P. 19–98.

Wagman D.D., Evans W.H., et al. The NBS tables of chemical thermodynamic properties // *Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V. 11. Suppl. № 2.

Wagner W., Pruß A. The IAPWS formulation for the thermodynamic properties of ordinary water substances for general and scientific use // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. V. 31. P. 387–535.

УДК 550.4.02

СОВМЕСТНАЯ РАСТВОРИМОСТЬ МЕДИ И СЕРЕБРА В ХЛОРИДНЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ (350–650°C, 1000–1500 БАР)¹

© 2023 г. Е. А. Рубцова^а, Б. Р. Тагиров^а*, Н. Н. Акинфиев^а, В. Л. Реуков^а, Л. А. Королёва^а, И. Ю. Николаева^б, М. Е. Тарнопольская^б, В. А. Волчёнкова^с

^аИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^бМГУ им. М.В. Ломоносова, геологический факультет, Ленинские горы, д.1, Москва, 119991 Россия

^сИнститут металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Ленинский пр-т, 49, Москва, 119334 Россия

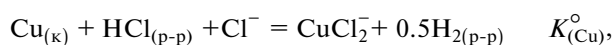
*e-mail: boris.1t@yandex.ru

Поступила в редакцию 05.05.2022 г.

После доработки 22.08.2022 г.

Принята к публикации 01.09.2022 г.

Совместная растворимость $\text{Cu}_{(к)}$ и $\text{Ag}_{(к)}$ измерена в кислых хлоридных растворах при 350°C/1000 бар, 450°C/1000 бар и 653°C/1450 бар в широком диапазоне концентраций хлоридов (0.02*m* HCl + (0–15*m*) NaCl). Опыты выполнены с использованием автоклавной (350, 450°C) и ампульной (653°C) методик, концентрации растворенных металлов определялись после закалки. Получены значения константы реакции совместного растворения металлов, связывающей основные формы переноса меди и серебра: $\text{Cu}_{(к)} + \text{AgCl}_2^- = \text{Ag}_{(к)} + \text{CuCl}_2^-$ $K_{(\text{Cu-Ag})}^\circ$. Рассчитанные значения константы реакции не зависят от содержания хлоридов. Известно, что для серебра в изученном диапазоне концентраций хлоридов доминирует комплекс AgCl_2^- . Таким образом, основной формой нахождения меди при всех составах растворов, вплоть до 47 мас. % NaCl, является комплекс CuCl_2^- . Определены следующие значения константы реакции совместного растворения металлов: $\lg K_{(\text{Cu-Ag})}^\circ = 2.65 \pm 0.20$ (350°C/1000 бар), 2.28 ± 0.10 (450°C/1000 бар), 1.49 ± 0.34 (653°C/1450 бар). Полученные в настоящей работе результаты и литературные данные в интервале температур 200–900°C при давлении до 2000 бар описываются уравнением плотностной модели $\lg K_{(\text{Cu-Ag})}^\circ = 1.066 + 1.108 \times 10^3 T(\text{K})^{-1} + 3.585 \lg d(w) - 1.443 \lg d(w) \times 10^3 T(\text{K})^{-1}$, где $d(w)$ – плотность воды. Согласно полученным данным, в хлоридных растворах медь существенно более растворима по сравнению с серебром, но разница в растворимости уменьшается с ростом температуры. Надежные литературные данные по константе растворения серебра позволяют рассчитать константу растворения меди:



$\lg K_{(\text{Cu})}^\circ = 1.39 \pm 0.20$ (350°C, 1000 бар), 1.91 ± 0.10 (450°C, 1000 бар), 2.06 ± 0.34 (653°C, 1450 бар). Выпол-

нено согласование экспериментальных значений $K_{(\text{Cu})}^\circ$ с литературными данными в рамках плотностной модели. Определены параметры уравнения, которое позволяет рассчитывать значения константы реакции растворения меди при температуре до 800°C и давлении до 2000 бар: $\lg K_{(\text{Cu})}^\circ = 6.889 - 3.298 \times 10^3 T(\text{K})^{-1} + 8.694 \lg d(w) - 4.807 \lg d(w) \times 10^3 T(\text{K})^{-1}$. Рассчитана растворимость халькопирита в системе с минеральными буферами пирит–гематит–магнетит и калиевый полевой шпат–мусковит–кварц.

Ключевые слова: медь, серебро, растворимость, гидротермальные флюиды, эксперимент, хлоридные комплексы

DOI: 10.31857/S0016777023010082, **EDN:** LBENUE

ВВЕДЕНИЕ

Порфировые месторождения являются важнейшим источником Cu, обеспечивая около 75% ми-

ровой добычи этого металла. Изучение газовой-жидких включений позволило установить, что гидротермальные флюиды, которые переносили Cu и другие металлы во флюидно-магматических системах при образовании порфировых месторождений, имели хлоридный состав при преобладающей

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016777023010082 для авторизованных пользователей.

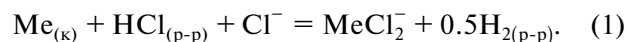
роли NaCl. Концентрация хлоридов в гомогенном высокотемпературном металлоносном флюиде, отделяющемся от остывающей магмы, составляла 4–10 мас. % экв.-NaCl. При остывании и снижении давления гомогенный флюид “вскипал” с образованием рассола с соленостью 30–70 мас. % экв.-NaCl, сосуществующего с малоплотной паровой фазой (Heinrich et al., 2004; Audetat et al., 2008; Sillitoe, 2010). Помимо порфировых месторождений, существенные количества металлов могут содержаться в линзах плотных рассолов, удерживаемых пористыми породами под действующими вулканами. Такие рассолы рассматриваются в качестве потенциального источника Cu и других металлов (Blundy et al., 2021). Для построения моделей рудообразования в порфировых системах и оценки содержания Cu в рудах гидротермальных месторождений, металлоносных хлоридных флюидах и рассолах необходимы данные по составу и устойчивости растворенных форм Cu.

В настоящее время установлено, что основными формами переноса Cu при высоких (около- и сверхкритических *PT*-параметрах) являются хлоридные комплексы (напр., Zotov et al., 1995). Эксперименты по изучению хлоридного комплексобразования Cu в гидротермальных растворах при повышенных температурах выполнены методами растворимости (Crerar, Barnes, 1976; Варьяш, 1991; Xiao et al., 1998; Liu et al., 2001; Alex, Zajacz, 2022), потенциометрии (Николаева и др., 1974) и спектрофотометрии (Liu et al., 2002). Кроме того, получены данные о состоянии Cu в хлоридных гидротермальных растворах с использованием рентгеновской спектроскопии поглощения XAS (Brugger et al., 2007; Schmidt et al., 2018). На основании полученных данных определены параметры модели НКФ (Хелгесон–Киркхэм–Флауэрс), позволяющие рассчитывать значения термодинамических свойств хлоридных комплексов Cu при параметрах существования гидротермальных систем (Акинфиев, Зотов, 2001; Liu, McPhail, 2005; Brugger et al., 2007). Экспериментальные данные интерпретированы с использованием комплексов состава $\text{CuCl}_{(p-p)}$, CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} в качестве основных форм нахождения Cu при до- и близкритических *PT*-параметрах (400°C/600 бар) и составах растворов вплоть до 15.6 *m* NaCl. Результаты опытов по растворимости, выполненных при 900°C/2000 бар (Alex, Zajacz, 2022), интерпретированы с привлечением комплекса $\text{NaCuCl}_{2(p-p)}$. Вместе с тем, несмотря на внушительное количество работ, существуют проблемы, нуждающиеся в разрешении. Первая касается количества частиц, необходимых для термодинамического описания растворимости минералов Cu при повышенных температурах и давлениях. Данные, полученные для других элементов подгруппы меди – Au (Zotov et al., 2018;

Tagirov et al., 2019) и Ag (Zotov et al., 2020), свидетельствуют о преобладании единственного комплекса состава MeCl_2^- при температурах 350°C и выше вплоть до концентрации насыщения NaCl, а для Au – и в безводных хлоридных расплавах. Эта модель находится в противоречии со значимым вкладом комплексов CuCl_3^{2-} и $\text{NaCuCl}_{2(p-p)}$ в перенос Cu при высоких концентрациях хлоридов. Вторая проблема – отсутствие надежных данных по состоянию Cu в сверхкритических (относительно критических параметров воды) флюидах. Все экспериментальные данные, которые позволяют получить количественную информацию по устойчивости хлоридных комплексов Cu, относятся к докритическим температурам и давлениям. Это не позволяет надежно экстраполировать данные на условия, в которых осуществляется перенос Cu и рудообразование в порфировых системах. Поэтому задачи настоящей работы состояли в (i) определении состава основных форм нахождения Cu в широком диапазоне концентрации хлоридов – от разбавленных растворов до концентраций, близких к насыщению по NaCl, (ii) получении ключевых значений констант устойчивости хлоридных комплексов для около- и сверхкритических *PT*-параметров и (iii) описание вновь полученных и надежных литературных данных с использованием уравнения плотностной модели, позволяющей рассчитывать константы реакций в широком диапазоне температур и давлений.

ОБОСНОВАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО МЕТОДА

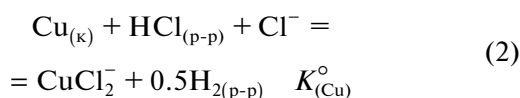
Реакцию растворения металла 16 подгруппы с образованием комплекса MeCl_2^- можно представить в виде



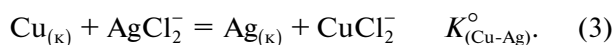
Для надежного определения константы реакции (1) необходимо точно контролировать окислительный потенциал системы (или концентрацию растворенного водорода ($m(\text{H}_2)$, моль $(\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$), кислотность экспериментальных растворов (рН или концентрацию ионной пары $\text{HCl}_{(p-p)}$) и активность Cl^- ($a(\text{Cl}^-)$). Благородные металлы – элементы подгруппы меди (Ag, Au) – слабо растворимы в кислых растворах хлоридов, и растворение металла слабо влияет на окислительный потенциал системы, рН и $a(\text{Cl}^-)$. Эти параметры, с небольшой поправкой на растворимость металла, могут быть точно рассчитаны исходя из загруженных в экспериментальную систему количеств вещества. Введение в систему известного количества водорода, снижающего растворимость, позволяет повысить точность рас-

считанных значений констант реакции. В отличие от благородных металлов, реакция растворения Cu идет “до конца” (до практически полного истощения свободной кислоты) даже в восстановительных условиях. Таким образом, простое измерение растворимости Cu не позволяет получить значения константы реакции (1) с точностью, достаточной для термодинамических расчетов, из-за высокой погрешности рассчитанных значений pH и $m(\text{HCl}_{(p-p)})$.

В настоящей работе для определения константы реакции растворения Cu



выбрана реакция совместного растворения Cu и Ag



Из реакции (3) исключены водород, хлорид-ион и соляная кислота. Поскольку взаимная растворимость Cu и Ag при температурах существования гидротермальных систем составляет первые ат. % (Murray, 1984), что находится в пределах погрешности опытов по растворимости, а состав и заряды комплексов в правой и левой частях уравнения совпадают ($\Delta Z^2 = 0$), константу реакции (3) можно записать в виде

$$\lg K_{(Cu-Ag)}^\circ = \lg m(\text{CuCl}_2^-) - \lg m(\text{AgCl}_2^-). \quad (4)$$

Таким образом, для определения значения $K_{(Cu-Ag)}^\circ$ достаточно измерить концентрации растворенных металлов. Устойчивость комплекса AgCl_2^- установлена с высокой степенью надежности путем интерпретации данных по растворимости $\text{AgCl}_{(к)}$ (Seward 1976; Zotov et al., 1995; Tagirov et al., 1997). Комбинация константы реакции растворения Ag, рассчитанной с использованием надежных значений термодинамических свойств комплекса AgCl_2^-



$$\begin{aligned} \lg K_{(Ag)}^\circ &= \lg a(\text{AgCl}_2^-) + 0.5 \lg a(\text{H}_{2(p-p)}) - \\ - \lg a(\text{HCl}_{(p-p)}) - \lg a(\text{Cl}^-) &= \lg m(\text{AgCl}_2^-) + \\ + 0.5 \lg m(\text{H}_{2(p-p)}) - \lg m(\text{HCl}_{(p-p)}) - \\ - \lg m(\text{Cl}^-) & \text{ (в силу условия } \Delta Z^2 = 0), \end{aligned} \quad (6)$$

с константой реакции совместного растворения $K_{(Cu-Ag)}^\circ$ дает возможность рассчитать значения $K_{(Cu)}^\circ$ (реакция 2)

$$\lg K_{(Cu)}^\circ = \lg m(\text{CuCl}_2^-) + 0.5 \lg m(\text{H}_{2(p-p)}) - \lg m(\text{HCl}_{(p-p)}) - \lg m(\text{Cl}^-). \quad (7)$$

Кроме того, в случае, если состав доминирующего комплекса Cu изменится (например, преобладающей частицей станет CuCl_3^{2-}), рассчитанные значения $K_{(Cu-Ag)}^\circ$ будут систематически меняться (расти) при увеличении концентрации соли. Таким образом, преобладание комплекса CuCl_2^- является условием постоянства значений константы совместного растворения $K_{(Cu-Ag)}^\circ$.

В настоящей работе было выполнено две серии опытов. Первая являлась методической и заключалась в определении растворимости каждого из металлов в отдельности. Результаты определения содержания Cu и Ag, полученные разными методами, сравнивались между собой, и выбирался оптимальный метод. Для Ag полученные данные сравнивались с надежными литературными с целью обосновать правильность определения растворимости с образованием базовой частицы AgCl_2^- . Во второй, основной серии опытов, изучалась совместная растворимость Cu и Ag.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты выполнены по классической автоклавной методике (350 и 450°C) и ампульной методике (653°C) с определением содержания растворенного компонента после заделки опыта. Для опытов при температуре 350, 450°C и давлении 1000 бар использовались титановые автоклавы (сплав ВТ-8) объемом ~20 см³. Предварительно внутреннюю поверхность автоклавов пассивировали 10% раствором HNO_3 при 450°C и 1000 бар. Растворы для опытов готовили на основе дистиллированной воды из NaCl квалификации “ос. ч.” и фиксаналов 0.1 М HCl. В методических опытах по раздельному растворению металлов в экспериментальную систему вводился водород, который получали непосредственно в автоклаве при реакции навески Al с водой. В верхней части автоклава на титановой перегородке подвешивали кусочки медной полосы и/или Ag-провода (99.9% металла). Давление задавали степенью заполнения автоклава раствором, учитывая плотность растворов NaCl при соответствующей температуре (программа SoWat, Driesner, Heinrich, 2007). Автоклавы заполняли при свободном доступе воздуха.

Заполненные автоклавы помещали в заранее разогретую печь. Температура измерялась термопарой нихросил–нисил (ООО “Обнинская термоэлектрическая компания”), откалиброванной на предприятии, и поддерживалась с точностью

$\pm 1^\circ\text{C}$. Длительность экспериментов составляла от нескольких часов до 14 суток. По окончании опыта автоклавы закачивали в холодной воде. Раствор готовили к анализу двумя способами:

1) Сначала из автоклава сливали конденсат, к которому добавляли равный объем теплой царской водки. Пустой автоклав заливали царской водкой и на 0.5–1 час ставили на теплую электрическую плитку. Затем сливали царскую водку из автоклава в отдельную пробирку и разбавляли равным объемом воды. Таким образом получали две пробы на основе 50% царской водки, отвечающие конденсату и смыву;

2) Из автоклава извлекали конденсат. В пустой автоклав заливали раствор, полученный смешением в пропорции 1 : 1 NH_4OH 25 мас. % и насыщенного раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Раствор оставляли в автоклаве на 30 минут, после чего добавляли в пробирку с конденсатом. Этот способ использовался для полного перевода серебра в раствор (Seward, 1976).

Опыты при температуре 653°C выполнены с использованием ампульной методики. На дно серебряной ампулы (диаметр 8 мм, длина 40 мм, толщина стенок 0.2 мм) помещался кусочек Cu -пластины и взвешенное количество раствора $\text{NaCl} + \text{HCl}$. Масса раствора рассчитывалась исходя из плотности растворов NaCl при параметрах опыта. Загруженные ампулы заваривались аргонодуговой сваркой при охлаждении водой. Ампулы помещались на дно автоклава из стали ЭП-455 с уплотнением по обтюратору с медной прокладкой (изготовлен в ИЭМ РАН). В верхней части автоклава уплотнялся капилляр из нержавеющей стали, соединенный вне печи с тензопреобразователем избыточного давления D250 (верхний предел измеряемого давления 2500 бар). Датчик давления калибровался относительно образцового манометра KELLER, точность измерения давления ± 2 бар. Температура измерялась термопарой нихросил–нисил. Конец термопары закреплялся снаружи автоклава на уровне нижней его трети. Точность измерения температуры $\pm 2^\circ\text{C}$. По окончании опыта автоклав закачивался в холодной воде. Из ампул извлекался экспериментальный раствор, кусочек медной пластины, после чего ампулы заполнялись раствором тиосульфата Na и аммиака и выдерживались 10 минут. Конденсат и смыв объединялись.

Концентрации Cu и Ag определяли методами атомно-абсорбционной спектроскопии ААС в пламенном варианте и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ИСП-МС. Анализ методом ААС выполняли на кафедре геохимии геологического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова на атомно-абсорбционном спектрометре высокого разрешения с источником сплошного спектра (ксеноновая лампа) ContrAA(r)700 фир-

мы Analytik Jena, а для экспериментальных растворов опыта, выполненного при 653°C – в Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова ИМЕТ РАН (атомно-абсорбционный спектрофотометр iCE 3500, Thermo Fisher Scientific). Для того чтобы избежать систематической ошибки при определении содержаний металлов, в ИМЕТ РАН анализ растворов проводили после сильного разбавления проб, а химический состав стандартных растворов, использованных при построении градуировочной кривой, отвечал составу проб. Пределы обнаружения для обоих элементов – 0.01 ppm, воспроизводимость $\pm 5\%$. Анализ методом ИСП-МС выполняли в ИГЕМ РАН на приборе NexION 2000C и в МГУ им. М.В. Ломоносова на приборе Element-2 Thermo Scientific. Содержание металлов в конденсате и смыве суммировали и относили к массе воды в автоклаве. Кроме того, растворимость металлов определяли по потере веса проволочек.

Состав твердых фаз (Cu , Ag) после опыта при 653°C определяли методом сканирующей электронной микроскопии СЭМ/ЭДС с использованием микроскопа JSM-5610LV, оснащенного энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) X-Max 80.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

В качестве стандартного состояния для воды и твердых фаз принято состояние чистого вещества при PT -параметрах опытов, для компонентов водного раствора – состояние идеального бесконечно разбавленного раствора, имеющего концентрацию 1 моль $(\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$. Коэффициенты активности нейтральных частиц и ионов в водном растворе рассчитывали согласно уравнению Дебая–Хюккеля во втором приближении

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2\sqrt{I}}{1 + 4.5B\sqrt{I}} - \lg(1 + 0.018m^*), \quad (8)$$

где I – ионная сила и m^* – сумма моляльных концентраций всех компонентов раствора. Параметр a принят равным $4.5 \text{ \AA}$ для всех ионов. Термодинамические свойства воды приняты по (Wagner and Pruss, 2002), OH^- – по (Bandura and Lvov, 2006), растворенных газов $\text{H}_2^{\circ}_{(p-p)}$, $\text{O}_2^{\circ}_{(p-p)}$ – по данным (Akinfiev and Diamond, 2003), частиц водного раствора Na^+ , Cl^- , NaCl° , NaOH° и металлов – согласно базе данных SUPCRT92 (Johnson et al., 1992), HCl° – по данным (Tagirov et al., 1997), *нантокита* $\text{CuCl}_{(к)}$ – по базе данных JANAF (Chase, 1998). Для термодинамических расчетов использовали пакет программ HCh (Шваров, 2008). Помимо определения константы реакции совместного растворения $K^{\circ}_{(\text{Cu-Ag})}$ непосредственно из результатов определения концентрации Cu и Ag , в качестве вспомогательного ме-

Таблица 1. Методическая серия опытов (450°C, 1000 бар): состав экспериментальных растворов, длительность опытов и растворимость меди и серебра. Сравнение результатов опытов с термодинамическим расчетом по литературным данным

Эксперимент											Расчет				
m , моль (кг H ₂ O) ⁻¹			время, ч	-lg $m_{\text{мет}}^a$				lg $K_{(\text{Ag})}^\circ$ ^б ИСП-МС	lg $K_{(\text{Ag})}^\circ$ ^б п/в	Способ смыва ^в	-lg $m_{\text{мет}}^\Gamma$		Концентрация, m		
				Cu		Ag					Cu	Ag	H ⁺	Cl ⁻	HCl ^о
HCl	NaCl	H ₂		п/в	ИСП-МС	п/в	ИСП-МС								
0.10	0.93	0.45	32			1.72	1.83	-0.39	-0.28	Т		1.77	4.0e-3	3.1e-1	7.9e-2
0.05	1.01	0.43	32			1.99	2.07	-0.36	-0.28	Т		2.04	1.9e-3	3.3e-1	3.9e-2
0.10	0	0.37	32			2.91	2.94	-0.29	-0.26	Т		2.91	1.9e-2	1.7e-2	8.0e-2
0.05	1.05	0.44	65			2.03	1.92	-0.23	-0.34	Ц В		2.02	1.9e-3	3.4e-1	4.0e-2
0.1	1.00	0.51	65			1.72	1.53	-0.09	-0.28	Ц В		1.77	3.9e-3	3.3e-1	7.9e-2
0.10	0.93	0.46	32	1.03	1.01					Ц В	1.00		6.0e-5	2.7e-1	9.7e-4
0.01	0.97	0.45	32	2.01	2.01					Ц В	2.01		3.7e-6	3.2e-1	7.5e-5
0.01	0.97	0.51	32	1.86	2.01					Ц В	2.01		3.9e-6	3.2e-1	8.0e-5
Среднее: lg $K_{(\text{Ag})}^\circ = -0.27 \pm 0.15$ (ИСП-МС); -0.29 ± 0.04 (п/в). lg $K_{(\text{Ag})}^\circ = -0.37$ (Акинфиев, Зотов, 2001)															

Среднее: $\lg K_{(\text{Ag})}^\circ = -0.27 \pm 0.15$ (ИСП-МС); -0.29 ± 0.04 (п/в). $\lg K_{(\text{Ag})}^\circ = -0.37$ (Акинфиев, Зотов, 2001)

^а Метод анализа: п/в — по потере веса, ИСП-МС — масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

^б K° — термодинамическая константа реакции $\text{Ag}_{(\text{к})} + \text{HCl}_{(\text{р-р})} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^- + 0.5\text{H}_{2(\text{р-р})}$;

^в способы смыва: Т — раствор тиосульфат + аммиак, Ц В — царская водка;

^г расчет по литературным данным: Ag (кроме AgCl°), Cu — (Акинфиев, Зотов, 2001), AgCl° — (Akinfiev, Zotov, 2016). Источник термодинамических данных остальных компонентов дан в тексте.

тогда выполнена оптимизация значений энергии Гиббса комплекса CuCl_2^- с использованием программы OptimA (Shvarov, 2015).

При моделировании растворения халькопирита и $\text{Au}_{(\text{к})}$ в присутствии буферов пирит (FeS_2)—гематит (Fe_2O_3)—магнетит (Fe_3O_4) и калиевый полевой шпат (KAlSi_3O_8)—мусковит ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{H}_2$)—кварц (SiO_2) термодинамические свойства халькопирита, пирита, KCl° , KOH° и частиц серы принимали согласно SUPCRT92, оксидов — по (Robie and Hemingway, 1995), силикатов — по (Berman et al., 1988) с поправками (Sverjensky et al., 1997), термодинамические свойства растворенных частиц Au и Cu (кроме CuCl_2^-) — по (Акинфиев, Зотов, 2001 и 2010).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

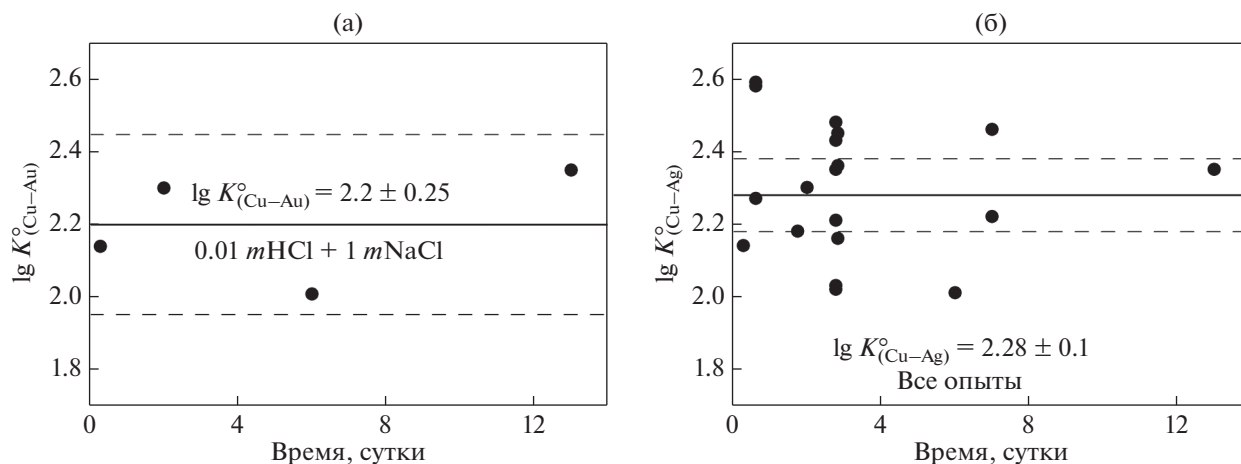
Методические опыты по отдельному растворению Cu и Ag

Результаты опытов представлены в табл. 1. В целом можно отметить хорошее согласие данных метода потери веса и ИСП-МС. Для Ag максимальное расхождение составляет 0.2 л.е. (один опыт), для остальных опытов согласие находится в пределах 0.1 л.е. Оптимальным реагентом для смыва Ag является раствор тиосульфата и аммиака

(обозначен как Т в табл. 1), поскольку смыв царской водкой может привести к выпадению AgCl . Как следует из данных табл. 1, в пробах, приготовленных на основе царской водки, AgCl не образовывался, поскольку определение Ag выполнялось непосредственно вслед за разгрузкой опытов. Вместе с тем, при длительной выдержке таких проб содержание серебра снижалось из-за выпадения AgCl , эти данные отбраковывались.

Для Cu оптимальным раствором для смыва со стенок автоклавов является царская водка, поскольку в растворах тиосульфата при длительной выдержке возможно образование твердой фазы. Концентрации Cu, определенные путем анализа растворов на основе царской водки, прекрасно согласуются с данными потери веса. Отметим, что полученные в этой серии опытов данные не позволяют определить константу реакции растворения Cu ($K_{(\text{Cu})}^\circ$, реакция 2). Это связано с высокой растворимостью металла. Растворимость Cu близка к исходной концентрации соляной кислоты, которая в ходе реакции растворения расходуется почти полностью. Это делает невозможным точный расчет равновесной концентрации $\text{HCl}_{(\text{р-р})}$ — одного из компонентов реакции (2).

Константа растворения Ag ($K_{(\text{Ag})}^\circ$, реакция 5), определенная в настоящей работе из потери веса серебряной проволоочки (-0.29 ± 0.04) и аналити-



Фиг. 1. Рисунок, демонстрирующий независимость константы совместного растворения $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ от времени опыта. Температура 450°C, давление 1000 бар. Точки – эксперимент, сплошная линия – усредненное значение, пунктир – доверительный интервал при доверительной вероятности 95%. (а) состав раствора 0.01 *m*HCl + 1 *m*NaCl. (б) все опыты.

ческого определения содержания Ag методом ИСП-МС (-0.27 ± 0.15), в пределах 0.1 л.е. согласуется с результатами термодинамического расчета (-0.37 , Акинфиев, Зотов, 2001). Хорошее согласие наших и надежных литературных данных позволяет перейти к основной серии опытов, задачей которой является определение константы совместного растворения металлов.

Опыты по совместному растворению Cu и Ag

Результаты опытов представлены в табл. 2. Концентрации Ag, определенные двумя методами – ИСП-МС и ААС, прекрасно согласуются между собой. Данные метода потери веса для большинства опытов из-за ошибки взвешивания при невысокой растворимости Ag существенно переоценивают содержание этого металла. Для Cu, напротив, метод потери веса и ИСП-МС дают близкие результаты. Для большинства опытов при расчете константы реакции мы использовали результаты анализа методом ИСП-МС, а в опытах, где этот метод давал заниженные концентрации из-за выпадения Cu в растворах тиосульфата, – данные потери веса. Для 653°C для обоих металлов концентрации определялись методом ААС путем анализа аммиачно-тиосульфатных растворов.

Значения константы реакции обменного растворения $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ показаны на фиг. 1а, б в координатах $\lg K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ – время. Поскольку константа не зависит от длительности опыта, можно полагать, что равновесная растворимость металлов достигается в течение первых часов, что согласуется с данными по растворимости Ag в хлоридных флюидах (Zotov et al., 2020). На фиг. 2а, б показан результат аппроксимации растворимости Cu и Ag

линейной зависимостью для температур 350 и 450°C (данные для 653 °C не приводятся из-за небольшого числа опытов и незначительной вариации концентрации металлов). В логарифмической шкале тангенс угла наклона линий, аппроксимирующих эксперимент, близок к единице, что отвечает стехиометрии реакции совместного растворения Cu и Ag с образованием комплексов $AgCl_2^-$ и $CuCl_2^-$ (реакция 3). Следует отметить большой разброс экспериментальных данных относительно результатов аппроксимации (фиг. 2а, б) и среднего значения константы (фиг. 1б). В системе Pt–Au, которая была изучена нами ранее аналогичным методом, разброс данных был существенно меньше (см. фиг. 2 в работе Зотов и др., 2017). Большой разброс экспериментальных данных, по-видимому, обусловлен особенностью системы Cu–Ag, в которой растворимость одного из металлов – Cu – настолько высока, что в ходе опыта расходуется вся свободная кислота, что приводит к нейтрализации или даже подщелачиванию раствора.

Рассчитанные значения константы $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ не зависят от концентрации хлоридов во всей области составов экспериментальных растворов, от 0.02*m* HCl до 0.02*m* HCl + 15*m* NaCl (47 мас. % NaCl) (фиг. 3). Это подтверждает вывод о преобладающей роли комплекса $CuCl_2^-$ как основной формы переноса Cu, поскольку надежно установлено, что основной формой нахождения Ag является комплекс $AgCl_2^-$ (Zotov et al., 2020). Отметим, что при расчете значений констант активность металлов принималась равной единице из-за низкой взаимной растворимости Cu и Ag (Murray, 1984). Результаты анализа химического состава

Таблица 2. Состав экспериментальных растворов, длительность опытов по совместному растворению меди и серебра, растворимость $\text{Cu}_{(к)}$ и $\text{Ag}_{(к)}$, и константа реакции совместного растворения $K_{(\text{Cu}-\text{Ag})}^{\circ}$ (уравнения 3, 4). Жирным шрифтом отмечены данные, использованные при расчете константы реакции

m , моль (кг H ₂ O) ⁻¹		Время, сутки	-lg $m_{\text{мет}}$						lg $K_{(\text{Cu}-\text{Ag})}^{\circ}$ ⁶	Смыв ^В
			Cu ^а			Ag ^а				
HCl	NaCl		п/в	ААС	ИСП-МС	п/в	ААС	ИСП-МС		
350°С/1000 бар										
0.02	0.99	2.7	1.76		1.76	2.75		3.83	2.08	Ц В
0.02	0	2.7	2.17		2.14	3.10		4.29	2.16	Ц В
0.1	0	2.7	1.34		1.36	2.70		3.79	2.43	Ц В
0.02	2.79	2.7	1.83		1.84	2.64		4.22	2.38	Ц В
0	0.20	1.8	2.55		2.59	2.92		5.18	2.47	Т
0	0.50	1.8	2.21		2.45	3.27		5.29	2.85	Т
0	1.00	1.8	2.25		2.53	2.71		4.67	2.19	Т
0	1.00	1.8	2.37		2.50	3.10		5.42	2.88	Т
0	2.99	1.8	2.45		2.63	2.99		5.71	3.04	Т
0.01	1.01	0.6	2.07		2.56	2.69		4.74	2.67	Т
0.1	1.01	0.6	1.02		2.05	2.06		4.27	3.25	Т
0.1	0.19	2.8	1.26		1.67	2.79		3.15	2.12	Т
0.1	0.51	2.8	1.23		2.75	2.49		3.65	2.64	Т
0.1	0.51	2.8	1.25		1.93	2.42		4.16	3.14	Т
0.1	1.02	2.8	1.22		1.89	2.53		3.72	2.73	Т
0.1	2.94	2.8	1.25		2.94	2.27		3.75	2.73	Т
0.1	2.94	2.8	1.29		2.68	2.25		4.36	3.31	Т
Среднее lg $K_{(\text{Cu}-\text{Ag})}^{\circ} = 2.65 \pm 0.20$										
450°С/1000 бар										
0.01	1.02	6	1.86	2.12	1.76	2.7	3.77	3.77	2.01	Ц В
0.01	1.02	13	1.80	2.12	1.73	2.58	4.11	4.09	2.35	Ц В
0.01	1.02	2	1.87	2.13	1.81	2.75	4.1	4.11	2.3	Ц В
0.01	1.02	0.3	1.86	2.19	1.83	2.99	3.97	3.97	2.14	Ц В
0.02	2.92	7	1.03	1.41	1.04	2.28	3.23	3.50	2.46	Ц В
0.01	2.94	7	1.74	2.12	1.69	2.98	3.88	3.92	2.22	Ц В
0.02	0	2.8	2.13		2.17	4.06		4.52	2.35	Ц В
0.02	0	2.8	1.74		1.66	2.89		3.69	2.03	Т
0.02	1.91	2.8	1.68		1.74	3.70		4.09	2.35	Ц В
0.02	1.91	2.8	1.70		1.67	3.09		4.14	2.48	Т
0.02	5.03	2.8	1.71		1.67	2.79		4.09	2.43	Ц В
0.02	9.85	2.8	1.73		1.68	2.63		3.72	2.03	Ц В
0.02	9.93	2.8	1.77		1.84	—		3.86	2.02	Т
0.02	15.0	2.8	1.81		1.81	3.25		4.02	2.21	Ц В
0.01	1.01	1.8	1.83		2.65	2.80		4.01	2.18	Т

Таблица 2. Окончание

m , моль (кг H ₂ O) ⁻¹		Время, сутки	-lg $m_{мет}$						lg $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ ^б	Смыв ^в
			Cu ^а			Ag ^а				
HCl	NaCl		п/в	AAC	ИСП-МС	п/в	AAC	ИСП-МС		
0	0.20	0.6	2.24		2.54	2.56		4.56	2.27	Т
0	1.00	0.6	1.84		2.24	2.87		4.68	2.59	Т
0	2.99	0.6	2.09		2.22	3.52		4.88	2.58	Т
0.02	4.98	2.8	1.53		1.73	2.79		3.89	2.36	Т
0.02	9.98	2.8	1.43		1.65	2.62		3.59	2.16	Т
0.02	5.02	2.8	1.52		1.74	2.65		3.97	2.45	Т
0.02	10.0	2.8	1.53		1.75	2.99		3.69	2.16	Т
Среднее lg $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ = 2.28 ± 0.10										
653°C/1450 бар										
0.022	0.100	0.23		1.40			2.84		1.44	Т
0.022	1.98	0.23		1.44			2.98		1.53	Т
0.0203	0.520	0.23		1.52			3.27		1.76	Т
0.0206	3.84	0.23		1.68			2.93		1.25	Т
Среднее lg $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ = 1.49 ± 0.34										

^а Метод анализа: п/в – по потере веса, ААС – атомно-абсорбционная спектрометрия, ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;

^б $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ – термодинамическая константа реакции $Cu_{(к)} + AgCl_2^- = Ag_{(к)} + CuCl_2^-$;

^в способы смыва: Т – раствор тиосульфат+аммиак, Ц В – царская водка.

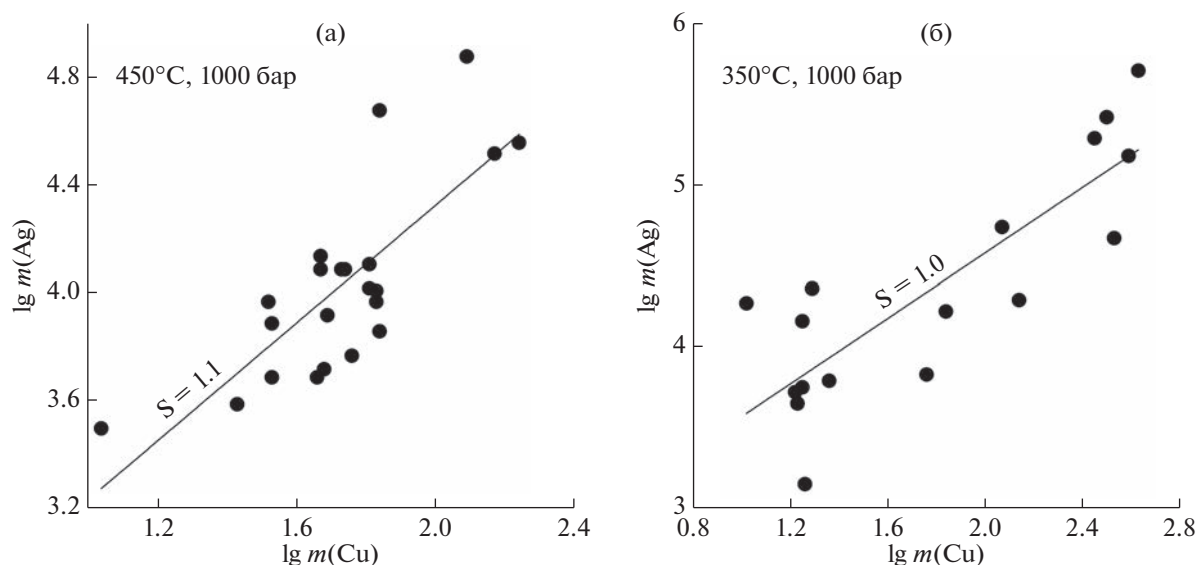
металлов после опыта при 653°C методом СЭМ/ЭДС отвечали фазовой диаграмме системы Cu–Ag; для всех опытов содержание примесного металла не превышало 3 мас. %.

Для проверки правильности полученной величины константы $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ нами предпринята попытка расчета энергии Гиббса комплекса $CuCl_2^-$ из данных по растворимости Cu с помощью программы OptimA. Методика расчета и его результаты приведены в Дополнительных материалах (Приложение). Для 450°C/1000 бар этим методом получено значение $\Delta G_{T,P}^{\circ}(CuCl_2^-) = -317.45 \pm \pm 7.27$ кДж моль⁻¹, что дает $lg K_{(Cu-Ag)}^{\circ} = 2.29 \pm 0.53$. При относительно высокой погрешности эта величина прекрасно согласуется с прямым расчетом константы реакции $lg K_{(Cu-Ag)}^{\circ} = 2.28 \pm 0.10$ (табл. 2).

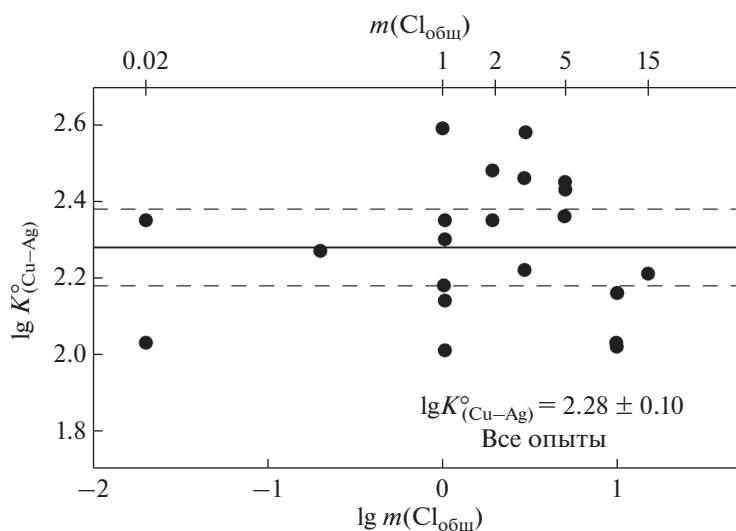
Константа обменного растворения $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$

Полученные нами значения $K_{(Cu-Ag)}^{\circ}$ сравниваются с рассчитанными по литературным данным

(методы обработки экспериментальных данных (Xiao et al., 1998) и (Alex, Zajacz, 2022) приведены в Дополнительных материалах) и модельными расчетами в верхней части табл. 3 и на фиг. 4. По результатам настоящей работы и данным (Xiao et al., 1998) рассчитаны коэффициенты уравнения плотностной модели (Anderson et al., 1991). Это уравнение позволяет с высокой точностью описать константы растворения металлов и ранее было использовано нами при обработке данных для Au при температуре до 1000°C (Zotov et al., 2018) и Pt при температуре до 450°C (Tagirov et al., 2019). Расчет выполнен с учетом статистических весов. Для литературных данных статистический вес значения константы принимался равным $1/(\text{доверит. интервал})^2$. Значению константы при 450°C/1000 бар был приписан статистический вес, равный максимальному для литературных данных, а статистический вес точек 350°C/1000 бар и 653°C/1450 был снижен в 4 и 11.5 раз соответственно, относительно веса точки 450°C/1000 бар, согласно разнице в погрешности. Результаты расчета имеют вид:



Фиг. 2. Линейная аппроксимация зависимости $\lg m(\text{Ag}) - \lg m(\text{Cu})$ при 450°C (а) и 350°C (б), $P = 1000$ бар. Символы – эксперимент (табл. 2). Рядом с линиями указан их наклон.



Фиг. 3. Рисунок, демонстрирующий независимость константы совместного растворения $K^\circ_{(\text{Cu-Ag})}$ от общей концентрации хлоридов $m(\text{NaCl}) + m(\text{HCl})$. Температура 450°C, давление 1000 бар. Точки – эксперимент, сплошная линия – усредненное значение, пунктир – доверительный интервал при доверительной вероятности 95%.

$$\lg K^\circ_{(\text{Cu-Ag})} = 1.066 + 1.108 \times 10^3 T (\text{K})^{-1} + 3.585 \lg d(w) - 1.443 \lg d(w) \times 10^3 T (\text{K})^{-1}, \quad (9)$$

где $d(w)$ – плотность воды, и представлены на фиг. 4. Температурный ход константы, определенный по результатам нашей работы, идентичен данным (Xiao et al., 1998). Разница с модельным расчетом (Акинфиев, Зотов, 2001) составляет 0.4–0.7 л.е. и увеличивается по мере роста температуры. Данные (Alex, Zajacz, 2022) не использо-

вались при расчете коэффициентов уравнения плотностной модели. Вместе с тем, полученное по этим данным значение константы реакции в пределах погрешности эксперимента согласуется с результатом экстраполяции, что свидетельствует в пользу выбранной модели комплексообразования (AgCl_2^- и CuCl_2^- – основные комплексы Ag и Cu) и говорит о надежности значений констант реакции, рассчитанных по уравнению (9).

Таблица 3. Сравнение констант реакций, определенных из экспериментальных данных, с рассчитанными по уравнениям плотностной модели $\lg K_{(\text{Cu-Ag})}^{\circ} = 1.066 + 1.108 \times 10^3 T(\text{K})^{-1} + 3.585 \lg d(w) - 1.443 \lg d(w) \times 10^3 T(\text{K})^{-1}$ (уравнение 9), $\lg K_{(\text{Cu})}^{\circ} = 6.889 - 3.298 \times 10^3 T(\text{K})^{-1} + 8.694 \lg d(w) - 4.807 \lg d(w) \times 10^3 T(\text{K})^{-1}$ (уравнение 11), где $d(w)$ – плотность воды, и с использованием компиляции (Акинфиев, Зотов, 2001)

Константа ^а	Температура/давление	$\lg K_{T,P}^{\circ}$	Источник данных	$\lg K_{T,P}^{\circ}$ ^б модель	$\Delta^в$ мод-эксп	$\lg K_{T,P}^{\circ}$ ^г (Ак/Зот)
$K_{(\text{Cu-Ag})}^{\circ}$	200°C/ $P_{\text{нас}}$	3.38 ± 0.06	Gammons et al., 1998	3.37	–0.01	3.60
	250°C/ $P_{\text{нас}}$	3.11 ± 0.04	Xiao et al., 1998	3.10	–0.01	3.39
	300°C/ $P_{\text{нас}}$	2.79 ± 0.08	Xiao et al., 1998	2.84	0.05	3.20
	350°C/1000 бар	2.65 ± 0.20	Наст. работа	2.69	0.04	3.08
	450°C/1000 бар	2.28 ± 0.10	Наст. работа	2.26	–0.02	2.78
	653°C/1450 бар	1.49 ± 0.34	Наст. работа	1.54	0.05	2.28
	900°C/2000 бар ^д	1.07 ± 0.13	Alex, Zajacz, 2022	1.00	–0.07	1.93
$K_{(\text{Cu})}^{\circ}$	40°C/ $P_{\text{нас}}$	-3.57 ± 0.09	Xiao et al., 1998	–3.62	–0.05	–3.96
	60°C/ $P_{\text{нас}}$	-3.05 ± 0.04	Xiao et al., 1998	–2.97	0.08	–3.18
	100°C/ $P_{\text{нас}}$	-1.61 ± 0.07	Xiao et al., 1998	–1.87	–0.26	–1.91
	150°C/ $P_{\text{нас}}$	-0.30 ± 0.23	Xiao et al., 1998	–0.80	–0.50	–0.71
	200°C/ $P_{\text{нас}}$	-0.03 ± 0.06	Xiao et al., 1998	0.01	0.04	0.19
	250°C/ $P_{\text{нас}}$	0.63 ± 0.04	Xiao et al., 1998	0.63	0	0.91
	300°C/ $P_{\text{нас}}$	1.13 ± 0.08	Xiao et al., 1998	1.09	–0.04	1.54
	28°C/ $P_{\text{нас}}$	-4.15 ± 0.08	Николаева и др., 1974	–4.05	0.10	–4.48
	50°C/ $P_{\text{нас}}$	-3.27 ± 0.08	Николаева и др., 1974	–3.28	–0.01	–3.56
	70°C/ $P_{\text{нас}}$	-2.56 ± 0.07	Николаева и др., 1974	–2.67	–0.10	–2.83
	90°C/ $P_{\text{нас}}$	-2.07 ± 0.07	Николаева и др., 1974	–2.12	–0.06	–2.19
	100°C/ $P_{\text{нас}}$	-1.80 ± 0.07	Николаева и др., 1974	–1.87	–0.08	–1.91
	125°C/ $P_{\text{нас}}$	-1.30 ± 0.06	Николаева и др., 1974	–1.30	0	–1.27
	150°C/ $P_{\text{нас}}$	-0.94 ± 0.06	Николаева и др., 1974	–0.80	0.13	–0.71
	350°C/1000 бар	1.39 ± 0.20	Наст. работа	1.48	0.09	1.83
	450°C/1000 бар	1.91 ± 0.10	Наст. работа	1.90	–0.01	2.41
	653°C/1450 бар	2.06 ± 0.34	Наст. работа	2.08	0.02	2.85
	900°C/2000 бар ^д	1.79 ± 0.13	Alex, Zajacz, 2022	2.11	0.32	2.65

^а $\text{Cu}_{(\text{к})} + \text{AgCl}_2^- = \text{Ag}_{(\text{к})} + \text{CuCl}_2^- K_{(\text{Cu-Ag})}^{\circ}$

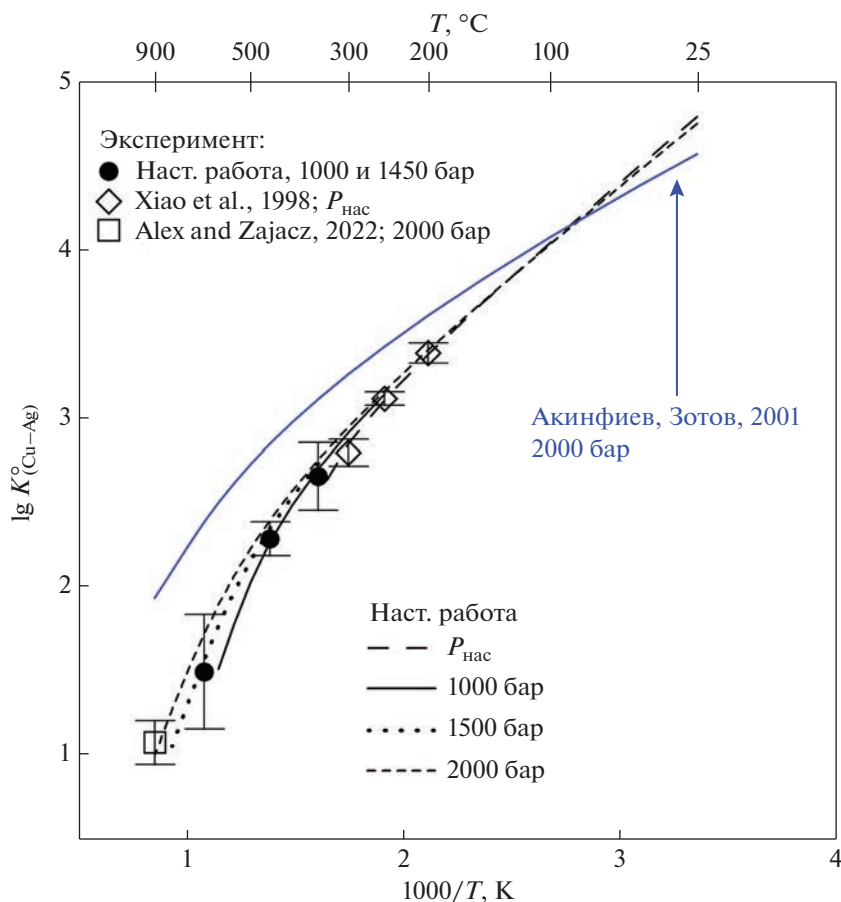
$\text{Cu}_{(\text{к})} + \text{HCl}_{(\text{р-р})} + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^- + 0.5\text{H}_{2(\text{р-р})} K_{(\text{Cu})}^{\circ}$;

^б расчет по уравнению плотностной модели (уравнения 9 и 11);

^в $\lg K^{\circ}(\text{модель}) - \lg K^{\circ}(\text{экспер.})$;

^г (Акинфиев, Зотов, 2001);

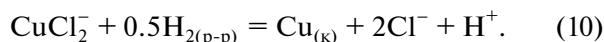
^д рассчитано по данным (Alex, Zajacz, 2022). Эти данные не использовались при расчете коэффициентов уравнения плотностной модели, приводятся для сравнения с экстраполяцией.



Фиг. 4. Зависимость константы совместного растворения $K_{\text{Cu-Ag}}^{\circ}$ (реакция 3) от температуры. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (9) (плотностная модель) и с использованием термодинамической базы данных (Акинфиев, Зотов, 2001).

*Константа растворения меди K_{Cu}°
при 25–800 °C и давлении до 2 кбар*

Константы реакции растворения меди K_{Cu}° , полученные в настоящей работе и рассчитанные по литературным данным, сведены в табл. 3. Методика обработки литературных данных представлена в Дополнительных материалах. В работе (Николаева и др., 1974) потенциометрическим методом при температуре 28–50 °C и давлении насыщенного пара $P_{\text{нас}}$ определена ЭДС реакции:

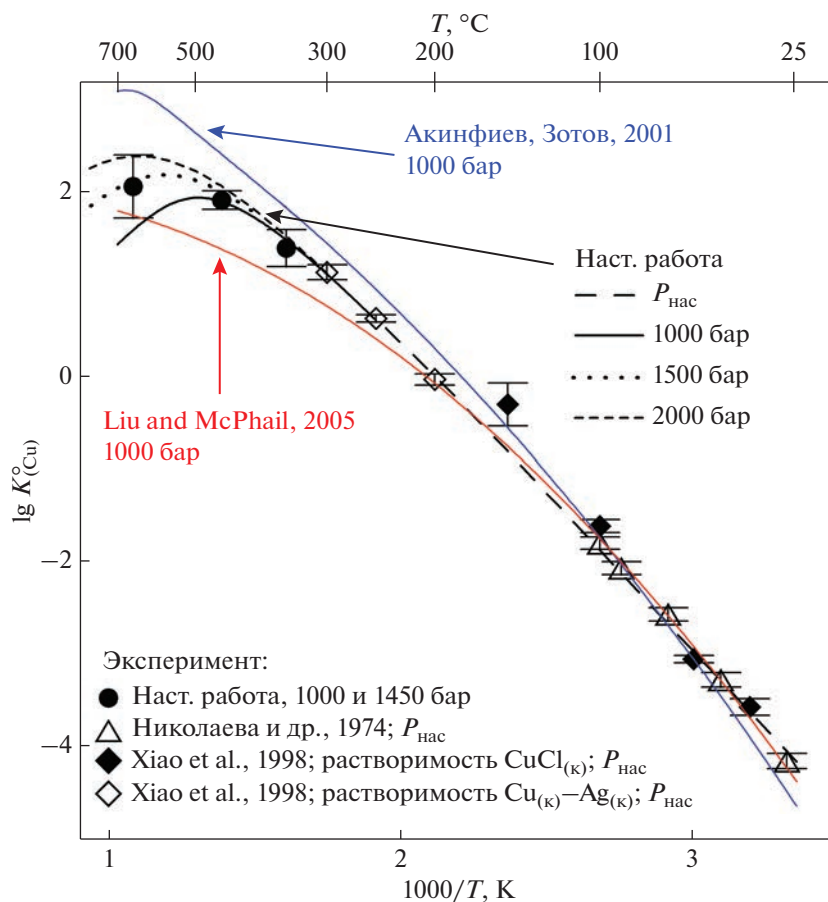


Поскольку измерения были выполнены в 1 М растворе NaCl, мы внесли поправку на ионную силу раствора и рассчитали значения стандартного потенциала реакции ($I = 0$) и константы K_{Cu}° . (Xiao et al., 1998) измерили растворимость *нанто-кита* $\text{CuCl}_{(\text{к})}$ при 40–150 °C, и $\text{Cu}_{(\text{к})} + \text{Ag}_{(\text{к})}$ при 200–300 °C. В настоящей работе эти данные были обработаны с расчетом констант образования CuCl , CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} .

В результате обработки установленных значений константы растворения Cu K_{Cu}° и литературных данных получено уравнение плотностной модели:

$$\lg K_{\text{Cu}}^{\circ} = 6.889 - 3.298 \times 10^3 T(\text{K})^{-1} + 8.694 \lg d(w) - 4.807 \lg d(w) \times 10^3 T(\text{K})^{-1}. \quad (11)$$

Рассчитанные значения констант реакции представлены в табл. 3 и показаны на фиг. 5 вместе с экспериментальными данными. Мы полагаем, что это уравнение может быть использовано при температуре до 800 °C и давлении до 2000 бар с возможным расширением области PT -параметров до 900 °C/5000 бар при снижении точности экстраполяции: разница между значениями K_{Cu}° , полученными для 900 °C/2000 бар по уравнению (11) и рассчитанным по данным (Alex, Zajacz, 2022), составляет 0.32 л.е. при погрешности эксперимента 0.13 л.е. (табл. 3, последняя строка) Результат расчета K_{Cu}° по уравнению (11) представлен в табл. 4,



Фиг. 5. Зависимость константы реакции растворения меди $K^\circ_{(\text{Cu})}$ (реакция 2) от обратной температуры. Точки — экспериментальные данные, линии — расчет по уравнению (11) (плотностная модель) и с использованием термодинамических данных из работ (Акинфиев, Зотов, 2001; Liu, McPhail, 2005).

а значения энергии Гиббса комплекса CuCl_2^- приведены в табл. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ГЕОЛОГИЧЕСКОЕ ПРИЛОЖЕНИЕ

Как следует из данных, представленных на фиг. 5, результаты определений устойчивости комплекса CuCl_2^- , выполненные разными методами — путем измерения растворимости $\text{CuCl}_{(\text{к})}$, совместной растворимости Cu и Ag и методом потенциометрии — хорошо согласуются между собой. Помимо экспериментальных данных и результата их обработки с использованием плотностной модели, на фиг. 5 показан результат расчета константы растворения $\text{Cu}K^\circ_{(\text{Cu})}$ по термодинамическим данным из работ (Акинфиев, Зотов, 2001) и (Liu, McPhail, 2005). В первой работе при расчете термодинамических свойств CuCl_2^- использованы данные (Варьяш, 1991) по раство-

римости меди при 300 и 350°C, $P = 500$ бар, а при 15–150°C — компиляция литературных данных (включая работу (Николаева и др., 1974)), также выполненная (Варьяш, 1991). Термодинамическая модель (Liu, McPhail, 2005) основана на экспериментальных данных (Варьяш, 1991; Xiao et al., 1998), данных (Liu et al., 2001) по растворимости *куприта* $\text{Cu}_2\text{O}_{(\text{к})}$ в растворах $\text{NaCH}_3\text{COO} + \text{NaCl}$ при 50–250°C, результатах спектрофотометрических измерений (Liu et al., 2002) при температуре 100–250°C, и данных для 25°C из работ (Fritz, 1980; Ciavatta, Iuliano, 1998). При низких температурах $< 150^\circ\text{C}$ обе модели хорошо согласуются между собой и с расчетом по уравнению (11). Как видно из фиг. 5, при температуре выше 300°C расхождение между расчетом по моделям (Акинфиев, Зотов, 2001) и (Liu, McPhail, 2005) начинает расти и при 500°C/1000 бар превышает 1 л.е. Ключевые значения $K^\circ_{(\text{Cu})}$, определенные в настоящей работе для 350°C/1000 бар, 450°C/1000 бар и 653°C/1450 бар, позволяют повысить точность экстраполяции на высокие PT -параметры, при

Таблица 4. Логарифм константы реакции $K_{(Cu)}^{\circ}, Cu_{(к)} + HCl_{(p-p)} + Cl^{-} = CuCl_2^{\circ} + 0.5H_{2(p-p)}^{\circ}$, в зависимости от температуры и давления. Расчет по уравнению (11)

T, °C	Давление, бар			
	$P_{нас}$	500	1000	2000
25	−4.16	−4.23	−4.29	−4.40
50	−3.28	−3.34	−3.39	−3.47
100	−1.87	−1.91	−1.95	−2.01
150	−0.80	−0.84	−0.86	−0.91
200	0.01	−0.01	−0.03	−0.06
250	0.63	0.62	0.61	0.60
300	1.09	1.10	1.11	1.12
350	1.36	1.44	1.48	1.52
400		1.62	1.74	1.83
450		1.52	1.90	2.06
500		1.16	1.94	2.23
550			1.88	2.33
600			1.75	2.38
650			1.60	2.39
700			1.44	2.37
750				2.32
800				2.26

которых происходит перенос Cu в порфировых системах, и точнее определять содержание растворенной меди при параметрах флюидно-магматического взаимодействия.

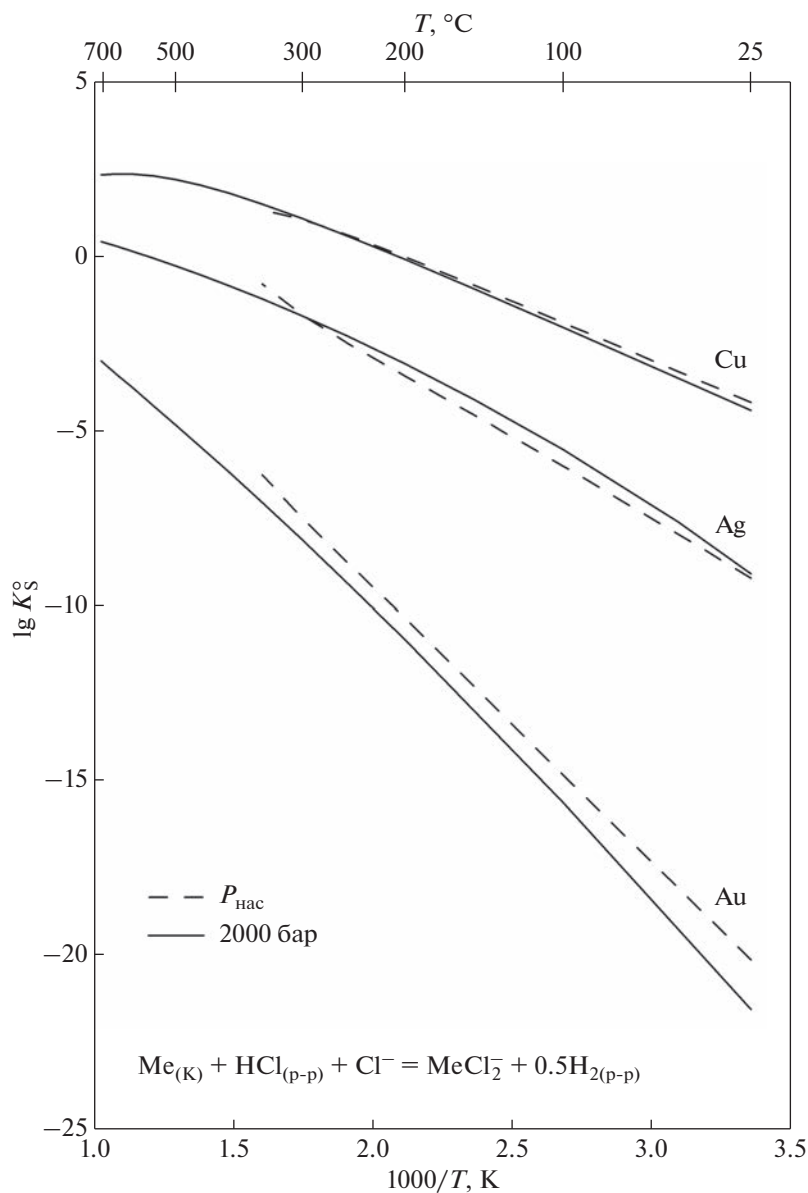
Еще одним важным результатом настоящей работы является вывод о постоянстве состава основного комплекса Cu в широком диапазоне концентраций хлоридов при высоких PT -параметрах. По нашим данным, при 450°C/1000 бар комплекс $CuCl_2^{\circ}$ преобладает при $m(Cl_{общ})$ от 0.02 до 15, то есть вплоть до концентраций, близких к насыщению по NaCl. Это противоречит модели (Liu, McPhail, 2005; Brugger et al., 2007), в которой для описания высокотемпературных растворов используется комплекс $CuCl_3^{2-}$. Обработка данных (Xiao et al., 1998) (Приложение, табл. П2, фиг. П2) показала, что вклад этого комплекса быстро снижается с ростом температуры, и выше 100°C роль этого комплекса в переносе Cu незначима. Таким образом, модель хлоридного комплексообразования одинакова для всех металлов (Me) подгруппы меди: основным комплексом, который обеспечивает перенос Cu, Ag и Au при высоких температурах, является $MeCl_2^{\circ}$, а в разбавленных хлоридных растворах, наряду с гидросульфидными комплексами, следует учитывать вклад нейтрального комплекса $MeCl_{(p-p)}^{\circ}$.

Таблица 5. Энергия Гиббса комплекса $CuCl_2^{\circ}$ (кДж моль^{−1}) в зависимости от температуры и давления. Расчет выполнен с использованием констант реакции $K_{(Cu)}^{\circ}$ из табл. 4 и значений энергии Гиббса Cl^{-} (SUPCRT92), $HCl_{(p-p)}$ (Tagirov et al., 1997) и $H_{2(p-p)}$ (Akinfiev, Diamond, 2003). Совместимы с энергией Гиббса $NaCl_{(p-p)}$ и $KCl_{(p-p)}$ из базы данных SUPCRT92

T, °C	Давление, бар			
	P_{sat}	500	1000	2000
25	−243.66	−241.74	−239.64	−235.08
50	−248.67	−246.36	−243.88	−238.60
100	−258.82	−256.24	−253.50	−247.66
150	−268.97	−266.50	−263.78	−257.90
200	−278.75	−276.73	−274.28	−268.70
250	−287.52	−286.55	−284.67	−279.74
300	−293.95	−295.36	−294.64	−290.80
350	−293.88	−301.89	−303.81	−301.70
400		−305.32	−311.61	−312.25
450		−293.67	−317.13	−322.24
500		−255.80	−319.16	−331.44
550			−317.09	−339.68
600			−312.04	−346.87
650			−306.61	−353.10
700			−303.09	−358.65
750				−363.81
800				−368.88

На фиг. 6 показаны константы растворения металлов подгруппы меди. При одинаковых параметрах состояния системы растворимость Cu существенно выше растворимости Ag и Au. Рост температуры приводит к быстрому росту растворимости. Вместе с тем, энтальпия (или температурный ход константы) реакции растворения металлов с образованием комплекса $MeCl_2^{\circ}$ различается. Наибольший рост константы наблюдается для Au, наименьший – для Cu. Кроме того, для Au зависимость от обратной температуры близка к линейной, а для Cu скорость изменения константы снижается при высоких температурах, что приводит к отклонению зависимости $\lg K_{(Cu)}^{\circ} - 1/T$ от линейной. В результате разница в растворимости металлов становится менее выраженной при высоких температурах.

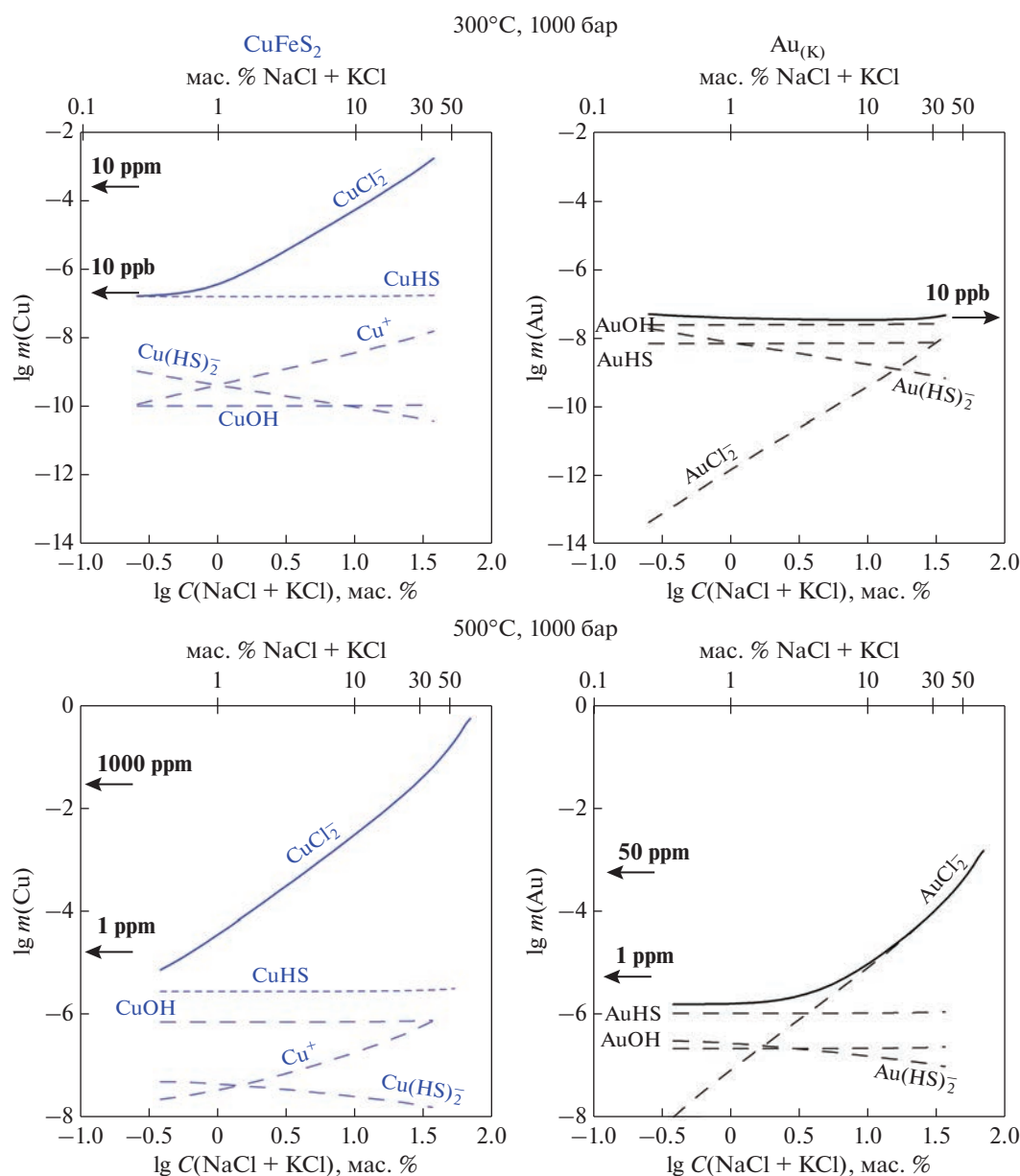
Хорошее соответствие экспериментальных данных уравнению плотностной модели позволя-



Фиг. 6. Константы реакции растворения металлов подгруппы меди (реакция 1) в зависимости от обратной температуры. Данные для Cu получены в настоящей работе (уравнение 11), Ag — по (Акинфиев, Зотов, 2001), Au — по (Zotov et al., 2018).

ет рассчитывать растворимость минералов меди в диапазоне температур и давлений, при которых существуют природные гидротермальные системы. На фиг. 7 показана растворимость халькопирита и золота в хлоридных растворах при температуре 300 и 500°C, $P = 1000$ бар. Расчет выполнен для системы с забуференными значениями летучести кислорода и pH (минеральные ассоциации пирит—гематит—магнетит и калиевый полевой шпат—мусковит—кварц). Отношение концентраций KCl/NaCl (мас. %) фиксировалось ~ 1 . Эксперименты по растворимости халькозина $\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{K})}$ в

растворах сероводорода (Трофимов и др., 2021) показали несоответствие экспериментальных данных и термодинамической модели (Акинфиев, Зотов, 2010) в области преобладания комплекса $\text{CuHS}_{(\text{p-p})}$. Поэтому в рассматриваемом интервале PT -параметров принимаем $\lg K_{\text{Cu}_2\text{S}}^\circ = -4.5 \pm 0.5$ по данным (Трофимов и др., 2021). Согласно фиг. 7, при низких концентрациях хлоридов, в области преобладания $\text{MeHS}_{(\text{p-p})}$ и $\text{MeOH}_{(\text{p-p})}$, концентрации Cu и Au близки. По мере увеличения концентрации хлоридов растет вклад хлоридного



Фиг. 7. Растворимость халькопирита и $\text{Au}_{(\text{K})}$ в зависимости от концентрации хлоридов. Отношение концентраций NaCl/KCl [мас. %] ~ 1 . Окислительный потенциал контролируется буфером пирит–гематит–магнетит, кислотность – буфером калиевый полевой шпат–мусковит–кварц. Сплошные линии – общая концентрация растворенных металлов, пунктир – вклад отдельных комплексов. Концентрация CuCl_2^- рассчитана по данным настоящей работы. Энергия Гиббса $\text{CuHS}_{(\text{p-p})}$ получена по (Трофимов и др., 2021) полагая, что при температурах 300–500°C, $P = 1000$ бар для реакции $0.5\text{Cu}_2\text{S}_{(\text{K})} + 0.5\text{H}_2\text{S} = \text{CuHS}_{(\text{p-p})}$ $\lg K^\circ = -4.5 \pm 0.5$. Эта оценка является предварительной. Термодинамические свойства остальных частиц приняты по (Акинфиев, Зотов, 2001, 2010).

комплекса MeCl_2^- , что приводит к росту растворимости. Однако для Cu вклад этого комплекса становится значимым при меньших концентрациях соли по сравнению с Au. При 500°C область преобладания хлоридных комплексов Cu и Au расширяется, а содержания металлов в концентрированных

хлоридных флюидах достигают ~ 1 мас. % для Cu и приближаются к 100 ppm для Au.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны М.А. Макаровой за определение меди и серебра методом ААС в МГУ им. М.В. Ломоно-

сова, А.В. Зотову за полезное обсуждение экспериментальных данных и рукописи статьи, М.С. Никольскому за анализ металлов методом СЭМ, и А.Ф. Редькину за предоставление автоклава для опытов при 653°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ № 20-17-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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 давлений 1–2000 бар // *Геохимия*. 2001. № 10. С. 1083–1099.
- Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu–Ag–Cu–S–O–H в диапазоне температур 0–600°C и 1–3000 бар // *Геохимия*. 2010. № 7. С. 761–767.
- Зотов А.В., Левин К.А., Котова З.Ю., Волченкова В.А. Экспериментальное исследование устойчивости гидроксохлоридных комплексов серебра в гидротермальных растворах // *Геохимия*. 1982. № 8. С. 1124–1136.
- Зотов А.В., Тагиров Б.Р., Королева Л.А., Волченкова В.А. Экспериментальное моделирование совместного переноса Au и Pt хлоридными гидротермальными флюидами (350–450°C, 500–1000 бар) // *Геология руд. месторождений*. 2017. Т. 59. № 5. С. 434–442.
- Николаева Н.М., Еренбург А.М., Скороход Л.С. Влияние температуры на константы равновесия реакций замещения в галогенидных комплексах меди (I) // *Известия Сибирского отделения АН СССР*. 1974. № 7. Сер. хим. наук. Вып. 3. С. 44–48.
- Трофимов Н.Д. Изучение комплексобразования меди в водном флюиде методом растворимости // Конференция “Ломоносов 2021”, тезисы докладов. Секция “Геохимия”. М.: МГУ, 2021.
- Шваров Ю.В. HCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // *Геохимия*. 2008. № 8. 898–903. (Интернет-сайт программы <http://www.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>)
- Akinfiev N.N., Diamond L.W. Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2003. V. 67. P. 613–627.
- Alex A., Zajacz Z. The solubility of Cu, Ag and Au in magmatic sulfur-bearing fluids as a function of oxygen fugacity // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2022. V. 330. P. 93–115. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2022.03.036>
- Anderson G.M., Castet S., Schott J., Mesmer R.E. The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 1769–1779.
- Bandura A.V., Lvov S.N. The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density // *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. 2006. V. 35. P. 15–30.
- Berman R.G. Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O–K₂O–CaO–MgO–FeO–Fe₂O₃–Al₂O₃–SiO₂–TiO₂–H₂O–CO₂ // *J. Petrology*. 1988. V. 29. P. 445–522.
- Blundy J., Afanasyev A., Tattitch B., Sparks S., Melnik O., Utkin I., Rust A. The economic potential of metalliferous sub-volcanic brines // *Royal Society Open Science*. 2021. V. 8. 202192.
- Brugger J., Etschmann B., Liu W., Testemale D., Hazemann J.-L., Emerich H., van Beek W., Proux O. An XAS study of the structure and thermodynamics of Cu(I) chloride complexes in brines up to high temperature (400 °C, 600 bar) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 4920–4941.
- Chase M.W., Jr. NIST-JANAF thermochemical tables, fourth edition // *Journal of physical and chemical reference data*. Monograph No. 9. 1998. American Chemical Society. 1951 p.
- Ciavatta L., Iuliano M. Copper(I) chloride complexes in aqueous solution // *Annali di Chimica*. 1998. V. 88. P. 71–89.
- Crerar D.A., Barnes H.L. Ore solution chemistry V. Solubilities of chalcopyrite and chalcocite assemblages in hydrothermal solution at 200 to 300°C // *Economic Geology*. 1976. V. 71. P. 772–794.
- Driesner T., Heinrich C.A. The system H₂O–NaCl. I. Correlation formulae for phase relations in temperature–pressure–composition space from 0 to 1000°C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 X_{NaCl} // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 4880–4901.
- Fritz J.J. Chloride complexes of CuCl in aqueous solution // *Journal of Physical Chemistry*. 1980. V. 84. P. 2241–2246.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C // *Computers & Geosciences*. 1992. V. 18. P. 899–947.
- Liu W., Brugger J., McPhail D.C., Spiccia L. A spectrophotometric study of aqueous copper(I)–chloride complexes in LiCl solutions between 100°C and 250°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2002. V. 66. P. 3615–3633.
- Liu W., McPhail D.C. Thermodynamic properties of copper–chloride complexes and copper transport in magmatic–hydrothermal solutions // *Chemical Geology*. 2005. V. 221. P. 21–39.
- Liu W., McPhail D.C., Brugger J. An experimental study of copper(I)–chloride and copper(I)–acetate complexing in hydrothermal solutions between 50°C and 250°C and vapor saturated pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. P. 2937–2948.
- Murray J.L. Calculations of stable and metastable equilibrium diagrams of the Ag–Cu and Cd–Zn systems // *Metallurgical and Materials Transactions A*. 1984. V. 15. P. 261–268.
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ Pascals) pressure and at higher temperatures // *U.S. Geological Survey Bulletin* 2131. 1995. U.S. Government Printing Office, Washington.
- Schmidt C., Watenphul A., Jahn S., Schäpan I., Scholten L., Newville M.G., Lanzirotti A. Copper complexation and solubility in high-temperature hydrothermal fluids: A combined study by Raman, X-ray fluorescence, and X-ray absorption spectroscopies and ab initio molecular dynamics simulations // *Chemical Geology*. 2018. V. 494. P. 69–79.

- Seward T.M.* The stability of chloride complexes of silver in hydrothermal solutions up to 350°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1976. V. 49. P. 1329–1341.
- Shvarov Y.A.* A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // *Applied Geochemistry*. 2015. V. 55. 17–27.
- Sverjensky D.A., Hemley J.J., D'Angelo M.D.* Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991. V. 55. P. 989–1004.
- Tagirov B.R., Filimonova O.N., Trigub A.L., Akinfiev N.N., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Zotov A.V.* Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modeling // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2019. T. 254. P. 86–101.
- Tagirov B.R., Trigub A.L., Filimonova O.N., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S., Lafuerza S., Chareev D.A.* Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and *Ab initio* molecular dynamics // *ACS Earth and Space Chemistry*. 2019. V. 3. P. 240–261.
- Tagirov B.R., Zotov A.V., Akinfiev N.N.* Experimental study of dissociation of HCl from to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl(aq) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 4267–4280.
- Wagner W., Pruss A.* The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // *Journal of Physical Chemistry Reference Data*. 2002. V. 31. P. 387–535
- Xiao Z., Gammons C.H., Williams-Jones A.E.* Experimental study of copper(I) chloride complexing in hydrothermal solutions at 40 to 300 °C and saturated water vapor pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. P. 2949–2964.
- Zotov A.V., Diagileva D.R., Koroleva L.A.* Silver solubility in supercritical fluids in a wide range of NaCl concentration (0.6–50 wt %) – experimental and thermodynamic description // *ACS Earth and Space Chemistry*. 2020. V. 4. 2403–2413.
- Zotov A.V., Kuzmin N.N., Reukov V.L., Tagirov B.R.* Stability of AgCl_2^- from 25 to 1000°C at pressures to 5000 bar and consequences for hydrothermal gold mobilization // *Minerals*. 2018. V. 8. 286.
- Zotov A.V., Kudrin A.V., Levin K.A., Shikina N.D., Var'yash L.N.* Experimental studies of the solubility and complexing of selected ore elements (Au, Ag, Cu, Mo, As, Sb, Hg) in aqueous solutions // *Fluids in the crust. Equilibrium and transport properties*; Shmulovich, K.I., Yardley, B.W.D., Gonchar, G.G., Eds. Chapman & Hall. 1995. P. 95–137.

УДК 553.26+544.31+550.41+544.03

КАДМИЙ В H₂S-СОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ CdS ПРИ 25–80°C¹

© 2023 г. Е. Ф. Базаркина^a, А. В. Зотов^a, Д. А. Чареев^{a, b}, Л. Трюш^c, М. Е. Тарнопольская^a

^aИнститут геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

^bИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^cUniversité Grenoble Alpes, ISTERRE, UMR 5275 CNRS, BP 53, 38041, Grenoble, France

*e-mail: akinfieva@igem.ru

Поступила в редакцию 25.07.2022 г.

После доработки 17.10.2022 г.

Принята к публикации 17.10.2022 г.

Экспериментально исследованы влияние температуры и содержания сульфидной серы на комплексобразование кадмия в восстановительных условиях. Определена растворимость гринокита (CdS) в растворах H₂O–H₂S–HClO₄–NaHS при 25–80°C в зависимости от pH и концентрации серы. На основании измерений в сильно-кислых растворах уточнены стандартные термодинамические свойства гринокита. Рекомендованное значение $\Delta_f G_{298.15}^0$ (гринокит) = -151.5 ± 0.3 кДж моль⁻¹. Растворимость гринокита выше, чем предполагали на основании прежних литературных данных. Определены константы устойчивости гидросульфидных комплексов кадмия при 80°C: $10^{-5.65 \pm 1.00}$ для реакции $\text{CdS}_{(s)} + \text{H}^+ = \text{CdHS}^+$, $10^{-6.00 \pm 0.40}$ для $\text{CdS}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(aq)}^0 = \text{Cd}(\text{HS})_2^0$, $10^{-3.87 \pm 0.10}$ для $\text{CdS}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(aq)}^0 + \text{HS}^- = \text{Cd}(\text{HS})_3^-$, и $10^{-3.53 \pm 0.20}$ для $\text{CdS}_{(s)} + \text{H}_2\text{S}_{(aq)}^0 + 2\text{HS}^- = \text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$. Моделирование поведения кадмия при температурах от 3 до 200°C показывает, что доля комплексов $\text{Cd}(\text{HS})_n^{2-n}$ ($n = 1-4$) увеличивается с ростом концентрации серы и уменьшается с температурой. В морских условиях при $m\text{H}_2\text{S} \geq 10^{-5}$ преобладающей формой кадмия будут не хлоридные, а гидросульфидные комплексы. Эти изменения должны быть учтены при расчетах изотопного фракционирования кадмия. Важнейшим фактором геохимического поведения кадмия является режим серы: высокие концентрации H₂S приводят к его мобилизации, а низкие — к осаждению.

Ключевые слова: CdS, гринокит, сульфид, гидросульфид, Cd–HS комплексы, растворимость, термодинамические свойства

DOI: 10.31857/S0016777023010045, **EDN:** LAUBWE

ВВЕДЕНИЕ

Понимание процессов мобилизации и накопления кадмия в природе крайне важно из-за очень высокой токсичности этого металла. Болезнь Итай-Итай было названо массовое отравление кадмием в префектуре Тояма (Япония), вызванное добычей кадмий-содержащей руды и связанным с этим загрязнением вод. По данным Всемирной ВОЗ (2011), нижний предел содержания кадмия в питьевой воде составляет всего 3 части на миллиард (ppb), что в 10, 3 и 2 раза ниже,

чем урана, свинца и неорганической ртути. По геохимической классификации Гольдшмидта, Cd является халькофильным элементом — имеет низкое сродство к кислороду и предпочитает связываться с серой. Будучи высоко рассеянным элементом в земной коре (среднее содержание 80 частей на миллиард (Rudnick, Gao, 2014), кадмий концентрируется в гидротермальных сульфидных рудах до нескольких мас. % (коэффициент концентрирования около 10⁷). Высокое сродство к восстановленной сере делает гринокит одной из основных твердых фаз кадмия в окружающей среде. При этом существует большой разброс в значениях произведения растворимости грино-

¹ Дополнительная информация для этой статьи доступна по doi 10.31857/S0016777023010045 для авторизованных пользователей.

кита по литературным данным. Растворимость слабо кристаллизованных и тонкодисперсных фаз гринокита на 1–3 порядка выше, чем хорошо кристаллизованных (Daskalakis and Helz, 1992; Wang and Tessier, 1999). Этим, по-видимому, объясняются серьезные расхождения в термодинамических свойствах гринокита, приводимых в разных справочниках (Mills, 1974; Robie, Hemingway, 1995; Lide, 2003). Уточнение стандартных термодинамических свойств гринокита является одной из задач настоящего исследования.

Распределение растворенного кадмия в водной толще и осадках в океане представляет большой научный интерес (Janssen et al., 2014; Little et al., 2015). Как это ни парадоксально, распределение растворенного Cd и фосфата коррелируют друг с другом, что указывает на потенциальную физиологическую роль кадмия в фитопланктоне (Cullen, Maldonado, 2013; Xu, Morel, 2013). Таким образом, кадмий является не только загрязнителем, но и важным косвенным палео-океанографическим показателем (Crea et al., 2013; Janssen et al., 2014).

В эвксинных условиях, когда воды лишены кислорода и содержат H₂S, кадмий осаждается в виде CdS, но при литификации осадков может ремобилизоваться, образуя водные гидросульфидные комплексы. Самые крупные современные эвксинии встречаются в Черном море, в бассейне Кариак в Венесуэле и на окраине Перу. Диапазон температур в этих водоемах и их осадках в процессе диагенеза достаточно широк — от 3 до 200°C. Чтобы предсказывать поведение кадмия, необходимо знать стехиометрию и устойчивость его гидросульфидных комплексов. На сегодняшний день имеются лишь редкие данные только для 25°C.

Прямые определения разных комплексов кадмия в природных водах ограничены крайне низкими концентрациями меньше 0.1 ppb (Crea et al., 2013). При комнатных температурах наиболее важным лигандом служит Cl[–] (Базаркина и др., 2010; Bazarkina et al., 2010; Foti et al., 2011; Powell et al., 2011). Хлоридные комплексы кадмия характеризуются высокой устойчивостью и сильной температурной зависимостью (Базаркина и др., 2010; Bazarkina et al., 2010). Вопрос о возможной роли в транспорте кадмия гидросульфидных комплексов остается открытым из-за недостатка экспериментальных данных. Все предыдущие исследования проводились лишь при комнатных температурах (Ste-Marie et al., 1964; Van Hövell tot Westerflieper et al., 1987; Daskalakis and Helz, 1992; Zhang and Millero, 1994; Al-Farawati and Van Den Berg, 1999; Wang and Tessier, 1999). Наиболее обстоятельно последнее исследование (Wang and Tessier, 1999). Его авторы определили константы устойчивости четырех комплексов CdHS⁺, Cd(HS)_{2(aq)}⁰,

Cd(HS)₃[–], and Cd(HS)₄^{2–} из измерений растворимости CdS. Также было показано, что смешанные комплексы типа CdOHS[–] значения не имеют. Термодинамические данные, предложенные этими авторами, описывают также эксперименты (Daskalakis and Helz, 1992; Al-Farawati and Van Den Berg, 1999). Цель нашего исследования — установить температурную зависимость констант устойчивости гидросульфидных Cd-комплексов.

Наши знания о природном механизме фракционирования стабильных изотопов кадмия основаны на определенных моделях комплексообразования (Zhu et al., 2015). Согласно теоретическим расчетам (Yang et al., 2015), наблюдается тенденция обогащения тяжелым изотопом в порядке: Cd-гидроксиды > Cd-нитраты > Cd-гидраты > Cd-хлориды > Cd-гидросульфиды. При фракционировании гидросульфидные комплексы имеют наиболее легкий изотопный состав Cd. Для интерпретации природных изотопных составов кадмия необходимо знать поля преобладания гидросульфидных комплексов. Цель настоящей работы — пересмотр термодинамических свойств гринокита CdS и определение устойчивости Cd–HS-комплексов посредством измерения растворимости хорошо окристаллизованной синтетической фазы CdS. Новые данные необходимы для моделирования переноса и отложения Cd в различных условиях при температурах 3–200°C.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Опыты по растворимости CdS проведены при 25–80°C и давлении 1 бар в стеклянных ампулах из пирекса с внутренним объемом 50 и 250 см³ и в автоклавах из титанового сплава BT-8, футерованных фторопластом (30 и 40 см³). Ампулы использовали в опытах с сильно кислыми (pH 0.3–1.5) растворами, автоклавы — в нейтральных и щелочных условиях. Кристаллы CdS величиной 0.5–3 мм были перекристаллизованы из мелкодисперсного порошка CdS при избытке элементарной серы методом газового потока (Schafer, 1962). Синтез проводили в вакуумированных запаянных кварцевых ампулах при стационарном градиенте (850°C на горячем конце ампулы и 790°C — на холодном), в качестве флюса использовали NH₄Cl. Рентгеноструктурный анализ (дифрактометр Rigaku D/Max-2200, CuK_α излучение) и сканирующая электронная микроскопия (микроскоп JSM-5610LV, спектрометр INCA-450) показали наличие одной фазы — гексагональной модификации CdS (гринокит), гавлеит (кубический CdS) не обнаружен.

Экспериментальные растворы готовили смешением растворов H₂O–HClO₄–NaOH как без сероводорода, так и насыщенных H₂S. Растворы стандартизированы йодометрически и по вели-

чине рН (см. ниже). Во избежание окисления, бидистиллированную воду для приготовления растворов кипятили и продували аргоном во время охлаждения, чтобы удалить следы кислорода. Газообразный сероводород, используемый для насыщения растворов $\text{H}_2\text{O}-\text{HClO}_4-\text{NaOH}$, получали при взаимодействии Al_2S_3 с водой. Составы экспериментальных растворов представлены в табл. 1–3, в моль $(\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$. Пузырьки газа во всех опытах не превышали 0.1% от общего объема.

Время достижения равновесия в системе $\text{CdS}-\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{S}$ составляло 7 дней при 25°C и 5 дней при 80°C. Это согласуется с данными (Wang and Tessier, 1999) при 25°C. При более длительных опытах при 80°C (до 41 дня, табл. 3) существенной разницы в концентрации по сравнению с пятисуточными опытами не наблюдалось. После закалки из каждой ампулы отбирали по 2 пробы (по 2 мл) для определения рН и концентрации H_2S . Остаток раствора фильтровали (3 мкм) и обрабатывали для анализа на Cd. Измерения рН производили в ячейке из стеклянного рН-электрода и Ag, AgCl/3М KCl-электрода сравнения. Калибровка электродов осуществлялась по NBS буферным растворам. Расчет рН экспериментальных растворов проводили по программе HCh (Шваров, 2008). В большинстве опытов расчетные и измеренные значения рН согласуются в пределах 0.1 ед. рН. Значительные расхождения (0.5 ед. рН) в некоторых опытах, по-видимому, связаны с дегазацией при закалке. Значения рН, приведенные в табл. 1–3, рассчитаны в соответствии с составом системы и измерениями рН перед опытом. Аликвоты для анализа суммарной концентрации сульфидов отбирали в раствор йода, подкисляли HCl до рН ~ 1 и сразу же титровали тиосульфатом с крахмалом в качестве индикатора. Концентрация гидросульфида в опытах с HClO_4 без добавления H_2S рассчитывали по растворимости CdS. Пробы для анализа Cd (20–30 мл) подкисляли HCl до рН ~ 4 и выпаривали при температуре около 50°C. Влажный остаток (0.5 г) растворяли в 4 см³ царской водки, упаривали до 0.3 см³ и разбавляли раствором 1.5% HCl–1.5% HNO_3 до 30 см³. Концентрацию Cd измеряли в зависимости от концентрации методами атомной адсорбции, масс- и эмиссионной спектроскопии с индукционно связанной плазмой (ICP-MS и ICP-AES). Особое внимание уделялось содержанию кадмия в холостых опытах, аналогичных по составу и способам обработки экспериментальных растворов из табл. 1–3 (только без CdS). Концентрация Cd во всех холостых пробах ниже 10^{-9} м.

Термодинамический анализ данных по растворимости CdS позволил рассчитать константы устойчивости гидросульфидных комплексов при бесконечном разбавлении. Обработка произведена в рамках модифицированной HKF модели

Таблица 1. Растворимость гринокита CdS в растворах HClO_4 при 25°C

Эксперимент	N, сутки	$m\text{HClO}_4$	$\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$	$m\text{Cd}_{\text{exp}}$	$m\text{Cd}_{\text{calc}}$
101	41	0.575	0.41	7.4×10^{-5}	8.6×10^{-5}
106	14	0.516	0.46	7.1×10^{-5}	7.6×10^{-5}
107	14	0.516	0.46	7.6×10^{-5}	7.6×10^{-5}
110	14	0.516	0.46	7.3×10^{-5}	7.6×10^{-5}
117	28	0.185	0.87	2.8×10^{-5}	2.5×10^{-5}
119	28	0.185	0.87	2.0×10^{-5}	2.5×10^{-5}
112	28	0.0404	1.47	5.9×10^{-6}	5.0×10^{-6}
120	28	0.0404	1.47	5.5×10^{-6}	5.0×10^{-6}
Error		$\pm 1\%$	± 0.05	$\pm 20\%$	

Таблица 2. Растворимость гринокита CdS в растворах HClO_4 при 80°C

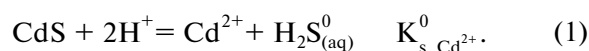
Эксперимент	N, сутки	$m\text{HClO}_4$	$\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$	$\text{pH}_{80^\circ\text{C}}$	$m\text{Cd}_{\text{exp}}$	$m\text{Cd}_{\text{calc}}$
103	41	0.575	0.41	0.43	3.5×10^{-4}	3.9×10^{-4}
105	14	0.516	0.46	0.47	3.0×10^{-4}	3.5×10^{-4}
109	14	0.516	0.46	0.47	2.8×10^{-4}	3.5×10^{-4}
108	14	0.516	0.46	0.47	2.5×10^{-4}	3.5×10^{-4}
111	14	0.185	0.87	0.88	1.0×10^{-4}	1.1×10^{-4}
113	14	0.185	0.87	0.88	9.9×10^{-5}	1.1×10^{-4}
115	14	0.185	0.87	0.88	1.1×10^{-4}	1.1×10^{-4}
114	14	0.0404	1.47	1.48	2.0×10^{-5}	2.0×10^{-5}
116	14	0.0404	1.47	1.48	2.6×10^{-5}	2.0×10^{-5}
121	14	0.0404	1.47	1.48	2.4×10^{-5}	2.0×10^{-5}
Error		$\pm 1\%$	± 0.05	± 0.05	$\pm 20\%$	

(Oelkers et al., 2009). Коэффициенты активности заряженных частиц считали по уравнению Дебая–Хюккеля во втором приближении, нейтральных молекул и комплексов – с использованием уравнения Сеченова с коэффициентами для $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}^0$ (Suleimenov and Krupp, 1994). Расчеты выполнены с использованием программного пакета HCh (Шваров, 2008), включающего OptimA и OptimC программы (Shvarov, 2015).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Растворимость CdS при 25–80°C

Растворимость CdS в сильно кислой HClO_4 среде ($\text{pH}_{25^\circ\text{C}} = 0.4\text{--}1.5$, табл. 1 и 2) описывается реакцией:



Роль других кадмиевых комплексов в этих условиях пренебрежимо мала. В координатах $\lg m\text{CdS}-\text{pH}$ растворимость описывается линией с наклоном 1 при доверительной вероятности

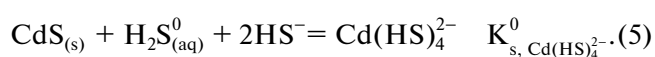
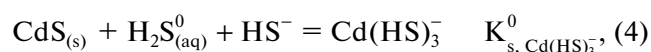
Таблица 3. Растворимость гринокита CdS в H₂S-содержащих растворах при 80°C

Sample	N, days	mHClO ₄	mNaHS	ΣmS ^{II}	pH _{25°C}	pH _{80°C}	mCd
9	5	0.575	0	0.10	0.41	0.43	2.9 × 10 ⁻⁶
52	7	0.575	0	0.10	0.41	0.43	4.0 × 10 ⁻⁶
53	12	0.575	0	0.10	0.41	0.43	2.4 × 10 ⁻⁶
11	41	0.575	0	0.10	0.41	0.43	1.8 × 10 ⁻⁶
77	14	0.0141	0	0.060	1.90	1.91	3.5 × 10 ⁻⁸
78	17	0.0141	0	0.060	1.90	1.91	1.1 × 10 ⁻⁸
711	17	0.0141	0	0.060	1.90	1.91	7.8 × 10 ⁻⁸
76	14	0.00296	0	0.060	2.55	2.56	5.6 × 10 ⁻⁷
715	17	0.00296	0	0.060	2.55	2.56	8.1 × 10 ⁻⁸
731	17	0.00296	0	0.060	2.55	2.56	1.5 × 10 ⁻⁷
716	14	0.00101	0	0.060	3.01	3.00	6.6 × 10 ⁻⁸
721	17	0.00101	0	0.060	3.01	3.00	3.6 × 10 ⁻⁸
725	17	0.00101	0	0.060	3.01	3.00	8.4 × 10 ⁻⁸
70	14	0	0	0.050	4.10	3.92	1.7 × 10 ⁻⁸
714	14	0	0	0.050	4.10	3.92	2.4 × 10 ⁻⁹
720	17	0	0	0.050	4.10	3.92	4.9 × 10 ⁻⁸
722	17	0	0	0.050	4.10	3.92	1.7 × 10 ⁻⁸
50	12	0	0.0191	0.046	6.78	6.32	9.4 × 10 ⁻⁸
511	12	0	0.0191	0.046	6.78	6.32	9.2 × 10 ⁻⁸
514	12	0	0.0191	0.038	6.92	6.47	7.5 × 10 ⁻⁸
525	12	0	0.0247	0.068	6.67	6.22	2.0 × 10 ⁻⁷
515	12	0	0.0247	0.055	6.83	6.37	1.4 × 10 ⁻⁷
57	12	0	0.0247	0.047	6.96	6.51	1.0 × 10 ⁻⁷
522	12	0	0.0523	0.090	7.04	6.58	3.5 × 10 ⁻⁷
521	12	0	0.0523	0.10	6.86	6.40	5.1 × 10 ⁻⁷
531	12	0	0.0523	0.10	6.86	6.40	5.6 × 10 ⁻⁷
58	12	0	0.0523	0.11	6.83	6.37	5.9 × 10 ⁻⁷
66	17	0	0.0960	0.11	7.81	7.35	2.2 × 10 ⁻⁷
615	16	0	0.0960	0.10	8.07	7.61	1.1 × 10 ⁻⁷
620	16	0	0.0960	0.10	8.07	7.61	1.2 × 10 ⁻⁷
622	16	0	0.466	0.50	7.93	7.45	7.8 × 10 ⁻⁶
625	17	0	0.466	0.50	7.93	7.45	8.5 × 10 ⁻⁶
631	16	0	0.466	0.50	7.93	7.45	8.2 × 10 ⁻⁶
60	17	0	0.753	0.81	7.87	7.39	3.8 × 10 ⁻⁵
611	17	0	0.753	0.81	7.87	7.39	3.7 × 10 ⁻⁵
621	17	0	0.753	0.81	7.87	7.39	3.9 × 10 ⁻⁵
Погрешность			±5%	±5–20% ^a	±0.05	±0.05	±20%

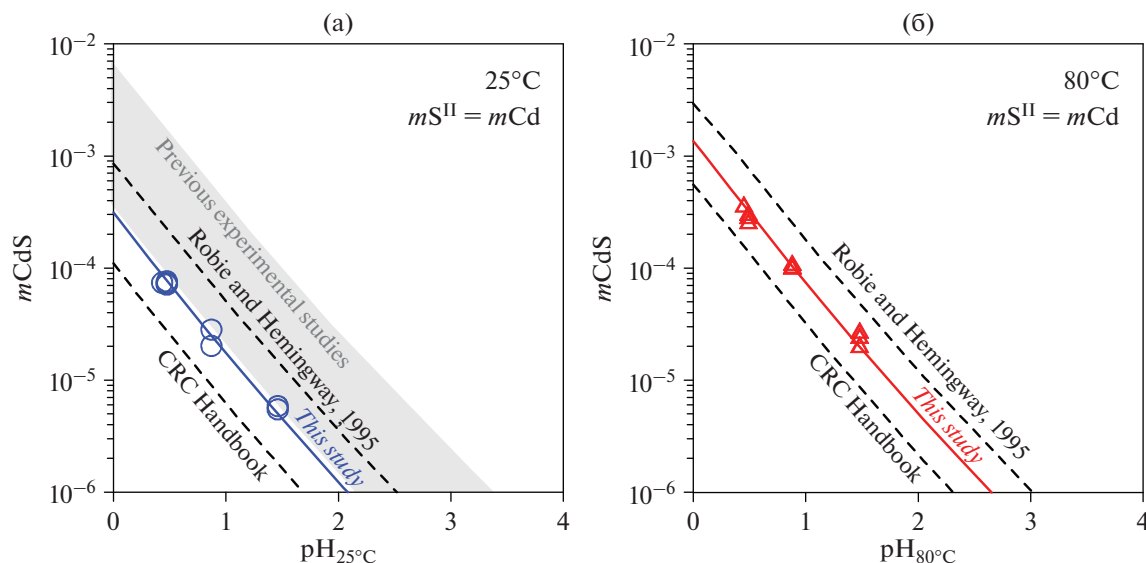
Примечание. ^a – погрешность повышается при pH ниже 6.

0.95 (фиг. 1). Измеренная растворимость сравнивается с литературными данными на фиг. 1.

В растворах HClO₄–NaOH–H₂O при концентрации сульфидов выше 0.05 *m* растворимость CdS определяют гидросульфидные комплексы согласно реакциям:



В опытах с концентрированными растворами (табл. 3, pH_{80°C} = 6–8 and ΣS = 0.05–0.80 *m*) зависимости растворимости от pH и концентрации HS[–] (фиг. 2a) отвечают преобладанию двух комплексов, Cd(HS)₃[–] и Cd(HS)₄^{2–}. Аппроксимация этих данных с использованием программы Optima (Shvarov, 2015) позволила определить константы устойчивости реакций K_{s, Cd(HS)₃[–]}⁰ (1),



Фиг. 1. Растворимость гринокита CdS в растворах HClO_4 при 25°C (а) и 80°C (б) в зависимости от pH, измеренная в этом исследовании (точки) и рассчитанная по этому исследованию (сплошные линии), предыдущие экспериментальные исследования (заштрихованная область) и термодинамические компиляции (пунктирные линии) из CRC Handbook (Lide et al., 2003) и (Robbie and Hemingway, 1995).

$K_{s, \text{Cd}(\text{HS})_4}^0$ (4) и $K_{s, \text{Cd}(\text{HS})_4}^0$ (5). Указанная погрешность (табл. 5) учитывает ошибки в определении pH и ΣS , а также погрешности расчета коэффициентов активности.

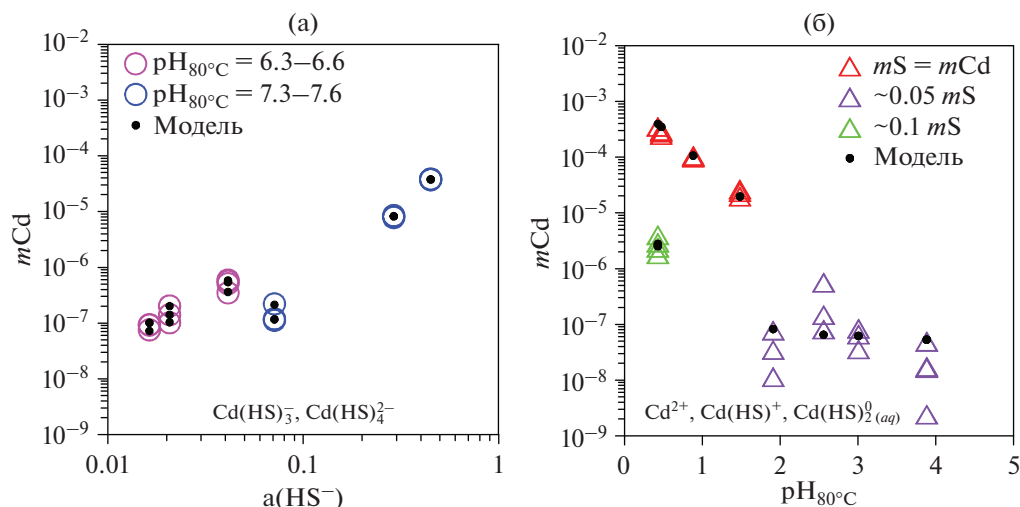
При $\text{pH}_{80^\circ\text{C}} = 2-4$, разброс экспериментальных данных много больше (табл. 3, фиг. 2б). При $\Sigma S = \sim 0.05$ *m* наилучшее согласование получено в случае преобладания $\text{Cd}(\text{HS})_{2(\text{aq})}^0$. Исключая из оптимизации точки с наибольшей и наименьшей Cd-концентрацией и приняв вклад Cd^{2+} , $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$ и $\text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$ согласно определенным значениям $K_{s, \text{Cd}^{2+}}^0$ (1), $K_{s, \text{Cd}(\text{HS})_3}^0$ (4) и $K_{s, \text{Cd}(\text{HS})_4}^0$ (5) (табл. 5), для реакции $K_{s, \text{Cd}(\text{HS})_2}^0$ получаем $\lg K_{s, \text{Cd}(\text{HS})_2}^0(3) = -6.00 \pm 0.40$. Эта константа описывает растворимость при $\text{pH}_{80^\circ\text{C}} = 2-4$ в пределах экспериментальной погрешности (фиг. 2б).

Наибольшая неопределенность связана со вкладом комплекса CdHS^+ и значения K_{s, CdHS^+}^0 (2). Максимальная доля этого комплекса (около 50%) достигается в опытах при $\text{pH} = 0.4$ и $\Sigma S = \sim 0.1$ *m*. На основании этих данных оценена с высокой погрешностью (1 лог. ед) величина K_{s, CdHS^+}^0 (2). Термодинамические константы реакций (2)–(5) при 80°C приведены в табл. 5. Независимая оптимизация в OptimA, выполненная одновременно для всех констант с использованием экспериментальных данных при всех pH, дает

очень похожие результаты. Описание экспериментальных точек показано на фиг. 2а и 2б. Рассчитанная на основании термодинамических данных, приведенных в табл. 4 и 5, растворимость CdS в зависимости от pH и общей концентрации H_2S при 80°C показана на фиг. 3а, распределение комплексов – на фиг. 3б. Значительные концентрации кадмия (выше 1 ppb) могут возникать при концентрации сульфидной серы выше 0.01 *m* и в слабо-кислых–нейтральных условиях.

Произведение растворимости и термодинамические свойства гринокита

Разница в константах равновесия реакции $K_{s, \text{Cd}^{2+}}^0$ (1) при 25°C по литературным данным достигает 2.7 лог. ед. (табл. 4). Наименьшее значение, рекомендованное в CRC Handbook (Lide, 2003), основано на более ранней компиляции (Wagman et al., 1982). Вслед за обзором (Archer, 1998) мы подозреваем ошибки в этих двух источниках. Найденное нами значение константы (табл. 4, фиг. 1а) близко к самым низким значениям (Belcher et al., 1969; Wang and Tessier, 1999) и к пересчитанному значению (Daskalakis and Helz, 1992). В более ранних работах (Ste-Marie et al., 1964; Van Hövell tot Westerflier et al., 1987) константа завышена на 1.7–2.7 лог. ед. Такие различия, по-видимому, связаны с разной кристаллическостью и способом приготовления твердой фазы. Наиболее высокие значения получены для слабо кристаллизованных свежесоздаваемых фаз, наименьшие – для высокотемпературных синтетиче-



Фиг. 2. Сравнение измеренной и рассчитанной растворимости CdS при 80°C в зависимости от активности HS в растворе NaHS–H₂S (а) и в зависимости от pH в растворах H₂O–HClO₄–H₂S (б).

ских фаз. Кроме того, поправки на водные среды в разных исследованиях могут быть причиной расхождений (см. наши пересчеты в табл. 4). Погрешность также может быть связана с определением концентрации Cd²⁺ в присутствии разных комплексообразователей (EDTA, ДТРА, SO₄²⁻, Cl⁻). В наших опытах (сильно кислые растворы HClO₄) единственными значимыми формами являются Cd²⁺ и H₂S_(aq). Рекомендованное значение K_{s, Cd²⁺}⁰ (K₁) описывают наши экспериментальные данные в пределах ±0.2 лог. ед. независимо от размеров кристаллов гринокита – от первых мкм (Wang and Tessier, 1999) до нескольких мм (настоящая работа).

На основании полученного значения K_{s, Cd²⁺}⁰ (K₁) и стандартных термодинамических свойств Cd²⁺ и H₂S_(aq)⁰, рекомендуемых CODATA

(Cox et al., 1989), определены Δ_fG_{298.15}⁰ (гринокит) = –151.5 ± 0.3 кДж моль⁻¹. Это значение хорошо согласуется с характеристикой предварительно обработанных фаз (Belcher et al., 1969; Wang and Tessier, 1999) и электрохимическим определением (Nasar and Shamsuddin, 1992).

Стандартная энтропия гринокита (S_{298.15}⁰ = 72.18 ± 0.26 Дж моль⁻¹ К⁻¹) принята на основании калориметрических измерений при 5–1100 К (Beyer et al., 1983). Это же значение (72.2 Дж моль⁻¹ К⁻¹) рекомендуется в (Robie and Hemingway, 1995), тогда как (Lide, 2003) рекомендует S_{298.15}⁰ = 64.9 Дж моль. Наши измерения не позволяют уточнить энтропию гринокита. Используя принятые значения энтропии и энергии Гиббса, определяем стандартное значение энтальпии образования гринокита (Δ_fH_{298.15}⁰ = –155.3 ± 0.3 кДж моль⁻¹). Рекомендованное значение энтальпии согласуется с

Таблица 4. Произведение растворимости гринокита CdS + 2H⁺ = Cd²⁺ + H₂S_(aq)⁰

lg ₁₀ K _{25°C}	lg ₁₀ K _{80°C}	Источник
–8.03 ± 0.05	–6.86 ± 0.05	Данная работа
–7.83 ± 0.03	–	(Wang and Tessier, 1999), хорошо раскристаллизованный CdS
–7.41 и –7.16	–	Wang and Tessier (1999), слабо раскристаллизованный CdS
–7.37 ± 0.26	–	(Daskalakis and Helz, 1992)
–5.31	–	(Van Hovell tot Westerflinter et al., 1987)
–8.04 до –6.05 ^a	–	(Belcher et al., 1969), CdS разного синтеза/обработки
–8.15 до –7.93 ^b	–	Расчет из (Wang and Tessier, 1999) по данным (Daskalakis and Helz, 1992)
–6.26 до –5.80 ^b	–	Экстраполяция на йонную силу 0 (–5.38 ^{I=1.0} , Ste-Marie, 1964)
–8.91	–7.54	Обзор CRC Handbook (Lide, 2003), (Wagman et al., 1982)
–7.09	–6.06	Обзор (Robbie and Hemingway (1995))

Примечание. ^a – разброс констант для CdS разного синтеза и разной обработки; ^b – экстраполяция на I = 0 принимая pH как активность или концентрацию (детали в тексте).

Таблица 5. Константы растворения CdS при 25 и 80°C

Реакция	Номер реакции	$\lg_{10} K_{25^\circ\text{C}}^0$	$\lg_{10} K_{80^\circ\text{C}}^0$
$\text{CdS} + \text{H}^+ = \text{CdHS}^+$	(2)	-7.64 ± 0.68^a	-5.65 ± 1.00^b
$\text{CdS} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}^0 = \text{Cd}(\text{HS})_2^0_{(\text{aq})}$	(3)	-7.58 ± 0.03^a	-6.00 ± 0.40^b
$\text{CdS} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}^0 + \text{HS}^- = \text{Cd}(\text{HS})_3^-$	(4)	-5.75 ± 0.58^a	-3.87 ± 0.10^b
$\text{CdS} + \text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}^0 + 2\text{HS}^- = \text{Cd}(\text{HS})_4^{2-}$	(5)	-3.58 ± 0.05^a	-3.55 ± 0.20^b

Примечание. ^a – расчет по (Wang and Tessier, 1999) и свойствам CdS пересмотренным в настоящей работе (Таблица 6); ^b – определены в настоящей работе.

калориметрическими измерениями (Nasag and Shamsuddin, 1992), но отличается от таковых в (Deore and Navrotsky, 2006). Рекомендуемые нами термодинамические свойства гринокита приведены в табл. 6. Они существенно пересмотрены по сравнению с данными термодинамических справочников (Mills, 1974; Robie and Hemingway, 1995; Lide, 2003).

Термодинамические свойства гидросульфидных комплексов кадмия

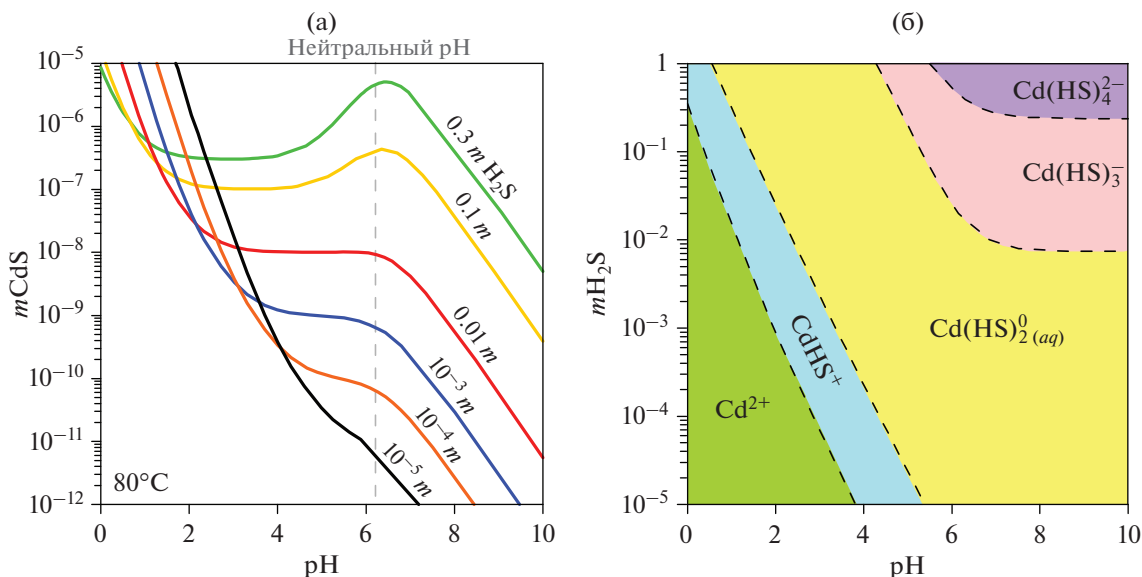
При расчете термодинамических свойств гидросульфидных комплексов $\text{Cd}(\text{HS})_n^{2-n}$ использованы наши результаты по константам реакций (2)–(5) при 80°C, пересмотренные свойства гринокита (табл. 5) и данные (Wang, Tessier, 1999) при 25°C (табл. 5). Стандартные значения энтропии и теплоемкости комплексов оценены из анализа псевдоколуಂಬических (pseudo-isocoulombic) реакций (2)–(5). Предполагается, что для этих реак-

ций $\Delta_r C_p^0 = 0$ и зависимость ΔG^0 от температуры линейна. Это позволяет определить $S_{298.15}^0$ комплексов $\text{Cd}(\text{HS})_n^{2-n}$ ($n = 1-4$), используя значения $S_{298.15}^0$ для $\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})}^0$, HS^- (табл. S8) и гринокита (табл. 6).

Экстраполяция констант равновесия при 25–80°C на более высокие температуры произведена по электростатической модели Рыженко–Брызгалова (Рыженко и др., 1985; Tagirov, Seward, 2010):

$$-\lg \beta^\circ(T, P) = -\frac{298.15}{T} \lg \beta_{298.15, 1\text{bar}}^\circ + f(T, P)A, \quad (6)$$

где T в градусах Кельвина, параметр $f(T, P)$ не зависит от вида комплекса и рассчитан по TP -зависимости константы диссоциации воды (Marshall and Franck, 1981), параметр A не зависит от температуры и соответствует значению константы диссоциации комплекса $\text{Cd}(\text{HS})_n^{2-n} = \text{Cd}^{2+} + n(\text{HS}^-)$. Параметры модифицированной модели Рыжен-



Фиг. 3. Растворимость гринокита CdS в растворах H_2O – NaHS – H_2S в зависимости от pH и концентрации S при 80°C (а) и соответствующие области преобладания водных частиц Cd (б).

Таблица 6. Термодинамические функции и параметры модифицированной модели Рыженко–Брызгалина (РБ) для гидросульфидных комплексов кадмия, иона кадмия, водных сероводородных гидросульфидных форм и гринокита CdS

	$\Delta_f G_{298.15}^0$, кДж моль ⁻¹	$\Delta_f H_{298.15}^0$, кДж моль ⁻¹	$S_{298.15}^0$, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	C_p^0 298.15, Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	Модель РБ:	
					$-\lg_{10} \beta_{298}$	A
CdHS ⁺	-107.88 ± 3.90^a	-81.90 ± 3.90^b	171 ± 122^b	47 ^{b*}	7.38 ± 0.68^a	1.81 ± 1.30^b
Cd(HS) _{2(aq)} ⁰	-136.16 ± 0.20^a	-135.70 ± 0.20^b	247 ± 31^b	226 ^{b*}	14.43 ± 0.03^a	1.49 ± 0.50^b
Cd(HS) ₃ ⁻	-134.60 ± 3.30^a	-141.00 ± 3.30^b	403 ± 49^b	139 ^{b*}	16.26 ± 0.58^a	2.74 ± 0.13^b
Cd(HS) ₄ ²⁻	-135.01 ± 0.30^a	-225.40 ± 0.30^b	300 ± 18^b	52 ^{b*}	18.43 ± 0.05^a	0.82 ± 0.25^b
Cd ²⁺	-77.73 ± 0.60^c	-75.90 ± 0.60^c	-72.8 ± 1.5^b	-14.23 ^г	—	—
HS ⁻	11.98 ^д	-16.15 ^д	68.20 ^д	-86.8 ^д	—	—
H ₂ S _(aq) ⁰	-27.92 ^е	-37.66 ^е	125.5 ^е	178.66 ^е	—	—
CdS	-151.50 ± 0.30^b	-155.00 ± 0.30^b	$72.18 \pm 0.26^*$	$47.29 \pm 0.03^{**}$	—	—

Примечание. ^a – расчет по данным (Wang and Tessier, 1999) и термодинамическим свойствам CdS, пересмотренным в данной работе; ^b – данная работа; ^{b*} – оценка на основании допущения $\Delta_r C_p^0$ 298 = 0 для реакций (2–5); ^в – CODATA (Cox and Wagman, 1989); ^г – (Johnson, 1992); ^д – расчет по экспериментальным данным (Suleimenov and Seward, 1997), принимая данные для H₂S согласно (Schulte et al., 2001); ^е – (Schulte et al., 2001); ^ж – (Beyer et al., 1983); ^з – C_p^0 298.15 = $35.38 + 1.50 \times 10^{-2}T - 5.33 \times 10^{-5}T^{-2} + 2.36 \times 10^{-2}T^{-0.5} - 2.40 \times 10^{-6}T^2$ (298–1100 K) (Robbie and Hamingway, 1995); “—” – модель не применялась.

ко–Брызгалина для Cd–HS комплексов, рассчитанные по данным при 25 и 80°C с помощью программы OptimC (Shvarov, 2015), приведены в табл. 6. Соответствующие константы диссоциации в интервале 5–200°C даны в приложении (табл. S6). Приведенные термодинамические данные позволяют предсказать подвижность кадмия в H₂S-содержащих растворах при температурах до 200°C.

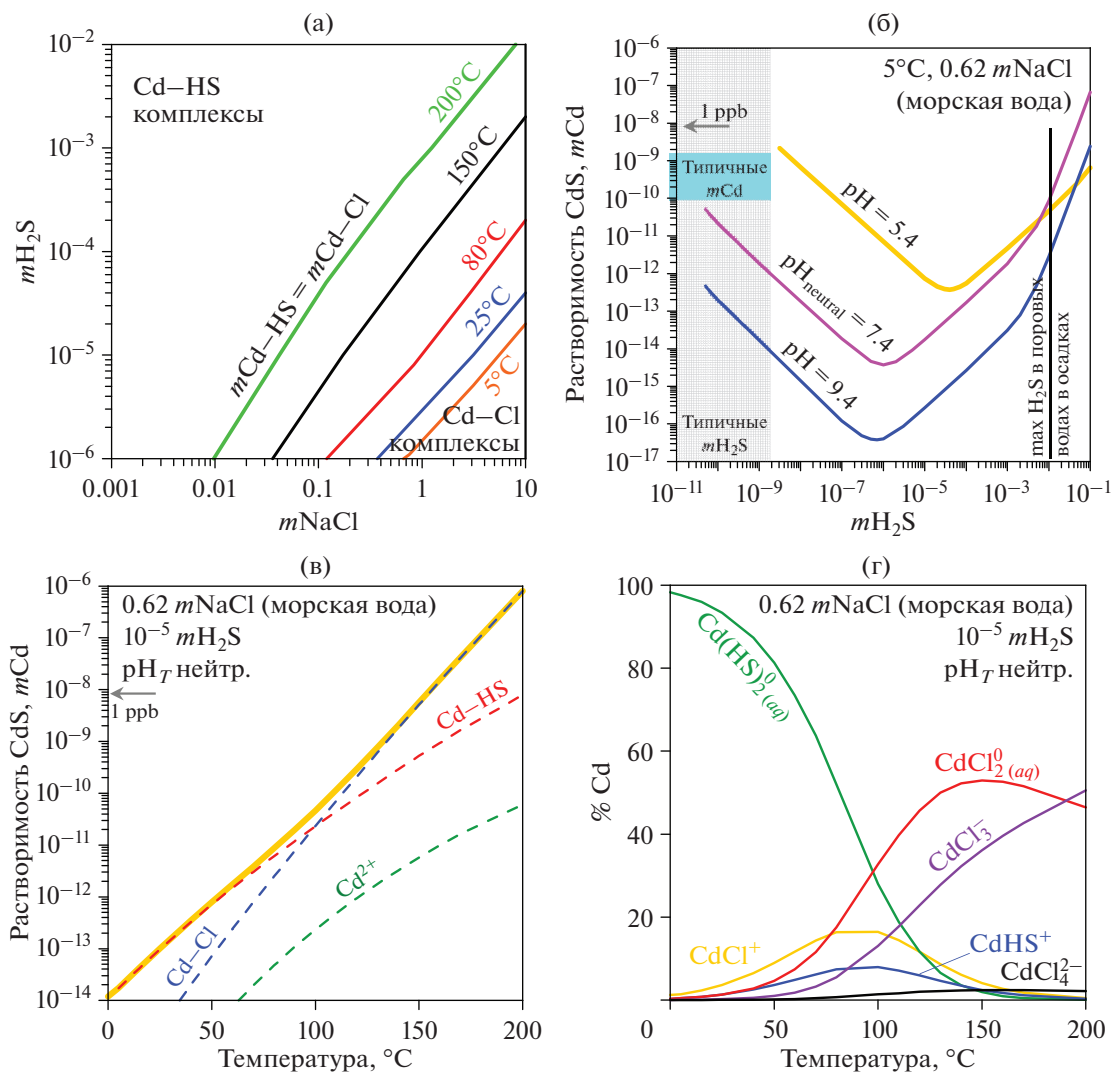
ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ПРИЛОЖЕНИЯ

Термодинамические данные, полученные в данной работе, позволяют рассчитывать модели поведения кадмия в водных средах, содержащих H₂S в зависимости от температуры (от 0 до ~200°C), значения pH и концентрации серы. Примеры расчета даны на фиг. 3–6. На фиг. 3 растворимость CdS рассчитана в гидротермальном низкотемпературном водном флюиде (80°C) в зависимости от значения pH. Эти условия характерны для некоторых природных гидротермальных рудообразующих систем с высокой активностью серы. При pH ≤ 3 увеличение концентрации серы приводит к осаждению кадмия. Остаточная концентрация серы в растворе при таких условиях не превышает 1 ppb. При pH = 4–8 растворимость CdS увеличивается с увеличением концентрации серы и достигает значений, близких к 1 ppm при pH ~ 6.5 и mS 0.3. При pH ≥ 8 и mS = 10⁻⁵–10⁻² ожидаемая растворимость CdS ниже 1 ppb. Однако такие сильнощелочные условия остаются слабо изученными. В таких щелочных условиях полимерные лиганды серы (Kamyshny et al., 2007; Wang and Tessier, 2009; Truche et al., 2014;

Pokrovski and Dubessy, 2015) могут влиять на поведение Cd. Однако стабильность и термодинамические свойства таких водных лигандов S и возможные водные формы переноса Cd с участием этих лигандов нуждаются в уточнении.

В присутствии более распространенных комплексообразующих лигандов (например Cl⁻, HCO₃⁻) растворенный гидросульфид HS⁻ воздействует на поведение Cd. С одной стороны, CdS является наиболее стабильной минеральной фазой с наименьшей растворимостью. По этой причине, например, H₂S может инициировать осаждение CdS. С другой стороны, в средах, богатых сероводородом, CdS может повторно растворяться благодаря образованию комплексов Cd–HS. Роль гидросульфидных и хлоридных лигандов в подвижности Cd и растворимости CdS продемонстрирована на фиг. 4–6. Во многих средах при 5–200°C и почти нейтральном значении pH преобладают комплексы Cd–HS, контролирующие общую концентрацию Cd. Например, в гидротермальных флюидах NaCl–H₂S при pH, близком к нейтральному, эти частицы преобладают при T ниже 100°C и концентрации S выше 10⁻⁵ m.

Наиболее значимой формой переноса, преобладающей в широком диапазоне pH–mH₂S, является электронейтральный комплекс Cd(HS)_{2(aq)}⁰ (см. фиг. 3б для 80°C). Однако с увеличением T область преобладания Cd(HS)_{2(aq)}⁰ сужается, а слабо заряженных частиц (CdHS⁺ и Cd(HS)₃⁻) расширяется. Роль высокозарядных частиц (Cd²⁺ и



Фиг. 4. Относительное преобладание комплексов Cd–HS по сравнению с комплексами Cd–Cl: (а) молярное равенство комплексов обоих типов при разных T при нейтральном pH_T , над линией преобладают комплексы Cd–HS при соответствующих T ; (б) растворимость CdS в морской воде при нейтральном, кислом и щелочном pH при 5°C ; (в) растворимость CdS в морской воде, содержащей $10^{-5} mH_2S$ в зависимости от T ; (г) распределение комплексов Cd в морской воде с $10^{-5} mH_2S$ в зависимости от T . Типичные концентрации Cd и максимальные концентрации H_2S в бескислородных водах в (б) указаны в соответствии с (Janssen et al., 2014) и (Little et al., 2015) соответственно.

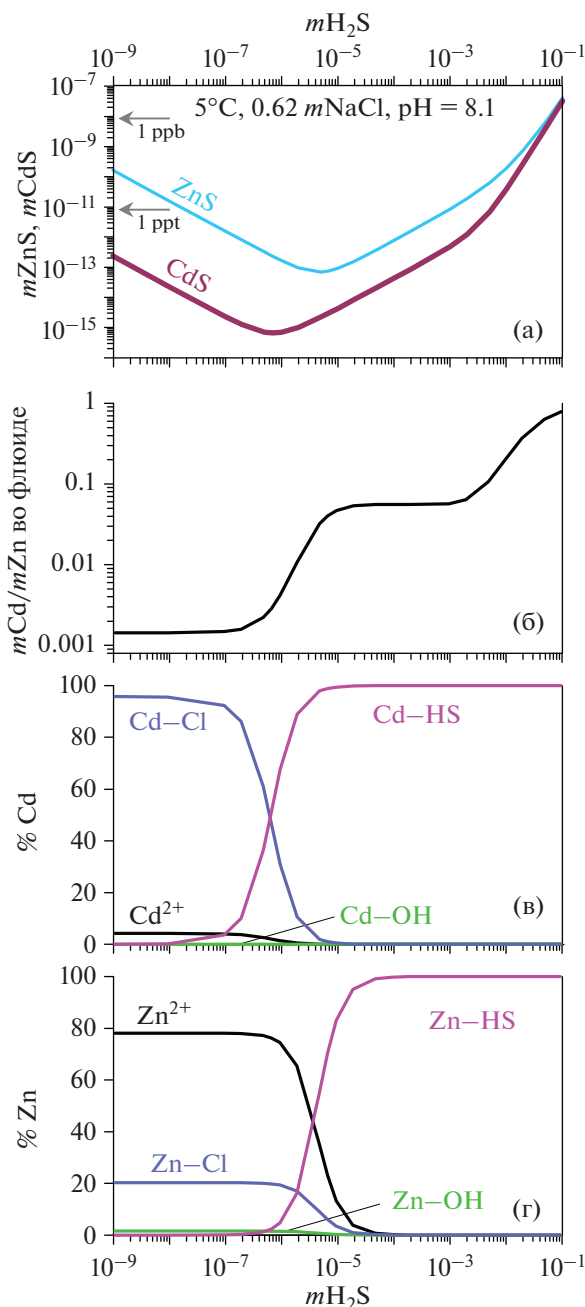
$Cd(HS)_4^{2-}$ уменьшается с увеличением T . Это согласуется с общим ослаблением диэлектрической проницаемости воды с увеличением T . Аналогичное уменьшение высокозарядных частиц было описано для комплексов Cd–Cl (Bazarkina et al., 2010a).

Экологические приложения

Типичные концентрации Cd в морской воде очень низки, на уровне ppb (Janssen et al., 2014), что очень близко к насыщению CdS (фиг. 4б). Таким образом, в кислородно-дефицитных или эксинных морских зонах (соленость 35‰, что соот-

ветствует эквиваленту $0.62 mNaCl$, mH_2S выше 10^{-5}) CdS является наиболее ожидаемой фазой в осадках. Это согласуется с природными наблюдениями (Janssen et al., 2014; Little et al., 2015). Однако при концентрации растворенных сульфидов в поровой воде в этих осадках 10^{-4} – $10^{-2} m$, Cd может частично ремобилизоваться в виде растворенных форм Cd–HS. Это необходимо учитывать при расчетах баланса Cd в осадках таких бассейнов, как Черное море, бассейн Кариакко, Перуанская котловина и Фрамварен-фьорд в Северном море.

Влияние кислотности на состав и токсичность любого металла в морской воде является важным вопросом морской геохимии (Millero et al., 2009;



Фиг. 5. Сравнение водных форм переноса Cd и Zn в морской воде (0.62 m NaCl) в зависимости от концентрации H₂S при 5°C и pH_{5°C} = 8.1. (a) растворимость гринокита CdS и сфалерита ZnS (б), соответствующее молярное отношение Cd/Zn в растворе (в), соответствующее распределение растворенных форм Cd и Zn (г).

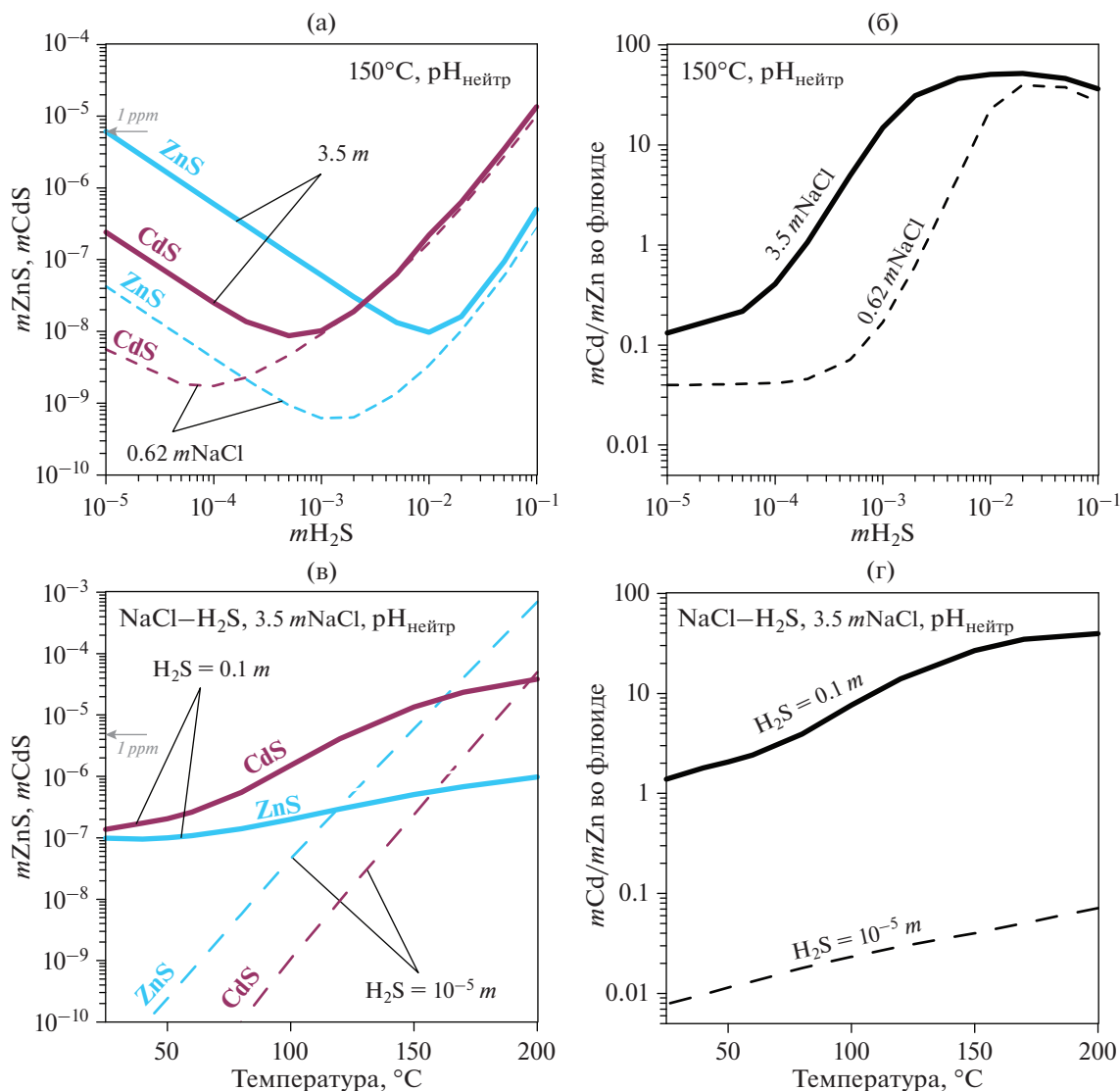
Millero and DiTrollo, 2010; Shi et al., 2016; Stockdale et al., 2016). В условиях, близких к насыщению CdS в морской воде, pH контролирует растворимость CdS и преобладающие водные формы переноса Cd. В морской воде с pH = 8.1 и $mH_2S \leq 10^{-9}$ преобладают комплексы Cd–Cl. Хлорид является pH-независимым лигандом, но подкисление до pH = 7.4 приводит к увеличению растворимости

CdS (т.е. концентрации иона Cd²⁺ и комплексов Cd–Cl) в ~5 раз. Для иона Cd²⁺ влияние pH можно описать реакцией $K_{s, Cd^{2+}}^0$ (1); в случае соединений Cd–Cl можно предложить следующую химическую реакцию:



при значениях $n = 1-4$. Таким образом, pH морской воды может иметь решающее значение для содержания Cd. Свободный ион представляет собой лишь незначительную фракцию Cd в морской воде, но играет важную роль в токсичности Cd. Таким образом, как биологическая доступность Cd (т.е. концентрация свободного Cd²⁺), так и удаление Cd (осаждение CdS) зависят от pH в условиях, близких к насыщению CdS, даже в случаях, когда преобладают комплексы Cd–Cl (типичные морские среды).

Образование водных форм переноса (комплексобразование) оказывает большое влияние на геохимию окружающей среды Cd. Предложено два основных способа выведения Cd из окружающей среды: 1) с помощью химико-физических обработок, таких как адсорбция, фильтрация или осаждение (Carolin et al., 2017); 2) путем биосорбции или биоремедиации микроорганизмами, однако этот путь требует снижения токсичности Cd (Colantonio, Kim, 2016; Chen et al., 2019). Возможное образование водных комплексов Cd–HS и осаждение CdS могут играть определяющую роль в обоих процессах. Сера необходима для роста и развития биоты и связана со стрессоустойчивостью. Некоторые организмы могут снижать токсичность металлов за счет внеклеточной секвестрации на поверхности клеток посредством осаждения сульфидов металлов, тогда как комплексобразование является механизмом внутриклеточной секвестрации (Chen et al., 2019). Интересно, что восстановленная сера участвует в механизмах детоксикации Cd в биоте (Pokrovsky et al., 2008). Знание области стабильности неорганических видов Cd–HS может помочь улучшить как химико-физические, так и биоремедиационные технологии. Основные двухвалентные катионы в морской воде, такие как Ca и Mg, не конкурируют с Cd в комплексобразовании с Cl[–] или HS[–]. Однако они влияют на адсорбцию Cd взвешенными частицами (карбонатами, оксидами, силикатами и органическими веществами). Конкуренция между этими ионами за активные центры в твердых телах приводит к снижению сорбции Cd при добавлении Ca и Mg (Paalman et al., 1994). Этот механизм может быть более эффективным при насыщении CdS, когда mH_2S увеличивается, потому что mCd^{2+} уменьшается с увеличением mH_2S (см. фиг. S3).



Фиг. 6. Сравнение подвижностей Cd и Zn в NaCl- и H₂S-содержащих гидротермальных флюидах при pH, близком к нейтральному, в модельной системе месторождений типа долины Миссисипи: (а) растворимость гринокита CdS и сфалерита ZnS при 150°C в зависимости от концентрации H₂S и соответствующее молярное отношение Cd/Zn во флюиде (б) и в зависимости от температуры (в) с соответствующим молярным отношением Cd/Zn во флюиде (г).

Cd–HS комплексы в гидротермальных флюидах в сравнении с Zn

В гидротермальных системах Cl⁻ и HS⁻ могут конкурировать за комплексообразование кадмия. Область преобладания гидросульфидных комплексов сужается с увеличением T (фиг. 4а). В соленых растворах с нейтральным pH, подобных морской воде с повышенным содержанием H₂S (выше 10⁻⁵ m), T является наиболее важным фактором, контролирующим растворимость CdS. Так, например, увеличение T от 5 до 200°C приводит к увеличению растворимости CdS на 8 порядков (фиг. 4в). В pH-нейтральных растворах, содержащих H₂S и NaCl, комплексы

$\text{Cd}(\text{HS})_2^0_{(\text{aq})}$, $\text{Cd}(\text{HS})_3^-$, $\text{CdCl}_2^0_{(\text{aq})}$ и CdCl_3^- являются наиболее важными частицами Cd в области температур от 5 до 200°C (фиг. 4г). В гидротермальных условиях комплексы Cd–HS могут переносить высокие концентрации Cd. Так, при 200°C mCd достигает ~10⁻⁵ в растворе 0.1 mH₂S – 0.01 mNaCl. Для сравнения, эта растворимость (10⁻⁵ mCd) близка к растворимости CdS в высоко-соленых флюидах, бедных H₂S когда преобладают комплексы Cd–Cl (5 mNaCl–10⁻⁵ mH₂S). Последнее означает, что комплексы Cd–HS и Cd–Cl могут играть существенную роль в природных гидротермальных рудообразующих флюидах.

Цинк является геохимическим аналогом кадмия. Отношение Cd/Zn было предложено для от-

слеживания эволюции гидротермальных систем (Urabe, 1977; Гричук, 2005; Schwartz, 2000; Bazarkina et al., 2010a). Растворимость и состав Cd и Zn сравниваются в водных системах, содержащих NaCl и HS, на фиг. 5 и 6. Во многих моделях рудообразующих процессов предполагается, что источником флюидов является морская вода. При низких температурах, типичных для глубоководных условий океана (т.е. около 3–5°C) с концентрацией H₂S ниже 10^{–6} м, растворимость CdS на ~3 порядка ниже, чем растворимость ZnS (фиг. 5а). В таких растворах преобладают комплексы Cd–Cl и свободный ион Zn²⁺ (фиг. 5в, г). Свободные ионы являются наиболее биологически активными формами металлов. Таким образом, в отсутствие сильных органических лигандов и при низких концентрациях H₂S в морской воде биодоступность Zn выше, чем у Cd. Кривые растворимости CdS и ZnS в зависимости от H₂S в растворах 0.62 м NaCl имеют сходный вид (фиг. 5). При преобладании свободных ионов металлов или их хлоридных комплексов, растворимость обоих сульфидов уменьшается с увеличением H₂S. Это справедливо при концентрациях H₂S ниже 5 × 10^{–7} м для Cd и 5 × 10^{–6} м H₂S для Zn. Дальнейшее увеличение м H₂S приводит к сильному увеличению растворимости сульфидов обоих металлов. При м H₂S = ~0.05 м растворимости CdS и ZnS равны. Вопреки распространенному мнению, что гидросульфидные комплексы не играют существенной роли в переносе Cd и Zn, морская вода, содержащая 0.1 м H₂S, может переносить большее количество как Cd, так и Zn по сравнению с бескислородной морской водой, содержащей 10^{–9} м H₂S (фиг. 5б). В результате количество H₂S в морской воде является критическим параметром. В условиях, близких к насыщению, отношение Cd/Zn в растворе зависит от содержания H₂S. С увеличением содержания H₂S соотношение Cd/Zn в растворе увеличивается (фиг. 5б).

При формировании месторождений гидротермальных сульфидных руд лиганды HS[–] и Cl[–] также конкурируют за перенос Cd и Zn. Природные сфалериты (ZnS) из месторождений типа долины Миссисипи (150°C, флюиды NaCl–H₂S и близкий к нейтральному pH, контролируемый карбонатными минералами) содержат значительные концентрации кадмия. Эти сфалериты очень часто зональные (Belissant et al., 2014; Bonnet et al., 2016). Вариации содержания кадмия в разных зонах могут быть использованы для более полной реконструкции эволюции гидротермальных систем. Наше моделирование (фиг. 6) показывает, что флюиды, богатые Cd, весьма характерны при высоких концентрациях H₂S. Растворимость ZnS во флюидах выше, чем у CdS, только при низких содержаниях H₂S. Наибольшее отношение Cd/Zn в гидротермальных флюидах ожидается при температурах 150–200°C при высоком содержании серы.

Фракционирование стабильных изотопов кадмия в серосодержащих средах

Ожидается, что для металлов, не меняющих степень окисления (+2 для Cd), изменение состава и формы нахождения является основным фактором, определяющим фракционирование стабильных изотопов. Так, образование комплексов Cd–HS связано с фракционированием изотопов Cd. Геохимические маркеры, основанные на изотопном составе Cd, были предложены для различения антропогенных, биологических и геологических путей мигрирования Cd (Martinkova et al., 2016; Teng et al., 2017; Zhu et al., 2015, 2018). Наши данные показывают, что наиболее важным комплексом Cd в H₂S-содержащих средах является

Cd(HS)₂⁰_(aq). Имеющиеся теоретические расчеты выполнены только для CdHS⁺ (Yang et al., 2015). Частичное растворение Cd приводит к более тяжелому изотопному составу Cd в остаточных твердых веществах. Этот эффект может быть сильнее, когда состав Cd меняется с Cd–Cl на Cd–HS (см. фиг. 4–6). Частичное растворение гринокита (CdS) в условиях преобладания комплексов Cd–HS может привести к более легкому изотопному составу ремобилизованного Cd. Недавние теоретические расчеты, выполненные для S-содержащих органических комплексов Cd, предсказывают, что S-содержащие органические комплексы обогащены легкими изотопами (Zhao et al., 2021). Для оценки влияния комплексов Cd–HS на изотопный состав Cd и для лучшего использования вариаций изотопного состава Cd, известных для природных вод, необходимы дальнейшие теоретические и экспериментальные исследования, по крайней мере, для Cd(HS)₂⁰_(aq).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных данных по растворимости CdS в растворах H₂O–H₂S–HClO₄–NaHS при 25–80°C в зависимости от pH и концентрации серы изучены термодинамические свойства CdS и водных форм переноса CdHS⁺, CdCl₂⁰_(aq), CdCl₃[–] и Cd(HS)₄^{2–}. Новые данные о комплексах Cd–HS в водных растворах, представленные в этом исследовании, расширяют наши знания о геохимии Cd в природных водах и гидротермальных флюидах от окисленных до восстановленных S-содержащих условий при 5–200°C. Кроме того, они могут помочь интерпретировать данные о биотолерантности Cd при повышенных концентрациях серы в восстановительных условиях (например, в присутствии бактерий, восстанавливающих сульфаты), которые могут применяться для технологий биоремедиации. В глобальном масштабе эти данные открывают новые перспективы для изучения роли серы при переносе Cd в окружающей среде и при образовании гидротермальных рудных месторождений.

БЛАГОДАРНОСТИ

Надежда Д. Шикина, Нина Н. Баранова, Людмила А. Королева, Глеб С. Покровский, Николай Н. Акинфиев, Одиль Робак и Жан-Луи Азман признательны за помощь. Авторы благодарны Леониду Я. Арановичу за поддержку при подготовке рукописи и рецензенту за полезные предложения и комментарии.

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Дополнительные материалы включают в себя обзор доступных экспериментальных данных по производству растворимости CdS и стабильности комплексов Cd–HS (таблица S1), константам стабильности Cd–HS при 25°C (таблица S2), термодинамическим данным для CdS (таблицы S3 и S4) и Cd²⁺ (таблица S5), константы устойчивости комплексов Cd–HS при 5–200°C, рассчитанные в данном исследовании (таблица S6), стандартные термодинамические свойства простых веществ, использованных в этом исследовании (таблица S7), параметры модели HKF для основных форм серы, использованные в этом исследовании (таблица S8) и уравнение для расчета коэффициентов активности, константы диссоциации H₂S (рисунок S1), сравнение между измеренной и рассчитанной растворимостью CdS (рисунок S2) и концентраций водных форм переноса Cd в морской воде в зависимости от H₂S (рисунок S3).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Базаркина Е.Ф., Зотов А.В., Акинфиев Н.Н. Устойчивость хлоридных комплексов кадмия в зависимости от давления: потенциометрические измерения при 1–1000 бар и 25°C // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 2. С. 186–197.
- Гричук Д.В. Отношение Cd/Zn как индикатор вклада магматических флюидов в питание гидротермальных систем // Новые идеи в науках о Земле: Матер. VII междунар. конф. – М.: МГРИ-РГГРУ. 2005. Т. 2. С. 83.
- Рыженко Б.Н., Брызгалов О.В., Артамкина И.Ю., Снасенных М.Ю., Шапкин А.Л. Электростатическая модель электролитической диссоциации растворенных в воде неорганических веществ // Геохимия. 1985. № 6. С. 884–890.
- Шваров Ю.В. HCh: новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. №8. С. 898–903.
- Al-Farawati R. and Van Den Berg C.M.G. Metal-sulfide complexation in seawater // Mar. Chem. 1999. V. 63. P. 331–352.
- Archer D.J. Thermodynamic properties of import to environmental processes and remediation. I. Previous thermodynamic property values for cadmium and some of its compounds // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 27. P. 915–946.
- Bazarkina E.F., Pokrovski G.S., Zotov A.V. and Hazemann J.-L. Structure and stability of cadmium chloride complexes in hydrothermal fluids // Chem. Geol. 2010. V. 276. P. 1–17.
- Belcher R., Townshen A. and Farr J.P.G. Solubility product of cadmium sulphide // Talanta 1969. V. 16. P. 1089–1093.
- Belissant R., Boiron M.-C., Luis B. and Cathelineau M. LA-ICP-MS analyses of minor and trace elements and bulk Ge isotopes in zoned Ge-rich sphalerites from the Noailhac – Saint-Salvy deposit (France): Insights into incorporation mechanisms and ore deposition processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **126**, 518–540.
- Beyer R.P., Ferrante M.J. and Mrazek R.V. An automated calorimeter for heat-capacity measurements from 5 to 300 K The heat capacity of cadmium sulfide from 5.37 to 301.8 K and the relative enthalpy to 1103.4 K // J. Chem. Thermodyn. **15**, 827–834.
- Bonnet J., Mosser-Ruck R., Caumon M.-C., Rouer O., Andre-Mayer A.-S., Cauzid J. and Peiffert C. Trace Element Distribution (Cu, Ga, Ge, Cd, and Fe) IN Sphalerite From the Tennessee MVT Deposits, USA, By Combined EMPA, LA-ICP-MS, Raman Spectroscopy, and Crystallography // Can. Mineral. **54**, 1261–1284.
- Carolyn C.F., Kumar P.S., Saravanan A., Joshiba G. J. and Naushad Mu. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review // J. Environ. Chem. Eng. **5**, 2782–2799.
- Chen S.H., Cheow Y.L., Ng S.L. and Ting A.S.Y. Mechanisms for metal removal established via electron microscopy and spectroscopy: a case study on metal tolerant fungi *Penicillium simplicissimum* // J. Hazard. Mater. 2019. P. 394–402.
- Colantonio N. and Kim Y. Cadmium (II) removal mechanisms in microbial electrolysis cells // J. Hazard. Mater. 2016. P. 134–141.
- Cox J.D., Wagman D.D. and Medvedev V.A. *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corporation, New York.
- Crea F., Foti C., Milea D. and Sammartano S. Speciation of Cadmium in the Environment. In *Cadmium: From Toxicity to Essentiality Metal Ions in Life Science*. Astrid Sigel, Helmut Sigel, Roland K.O. Sigel. pp. 63–83.
- Cullen J.T. and Maldonado M.T. Biogeochemistry of Cadmium and Its Release to the Environment. In *Cadmium: From Toxicity to Essentiality Metal Ions in Life Science*. Astrid Sigel, Helmut Sigel, Roland K.O. Sigel. pp. 31–62.
- Daskalakis K.D. and Helz G.R. Solubility of cadmium sulfide (greenockite) in sulfidic waters at 25°C // Environ. Sci. Technol. 1992. V. 26. P. 2462–2468.
- Deore S. and Navrotsky A. Oxide melt solution calorimetry of sulfides: Enthalpy of formation of sphalerite, galena, greenockite, and hawleyite. *Am. Mineral.* 2006. V. 91. P. 400–403.
- Foti C., Lando G., Millero F.J. and Sammartano S. Experimental study and modelling of inorganic Cd²⁺ speciation in natural waters // Environ. Chem. 2011. V. 8. P. 320–331.
- Janssen D.J., Conway T.M., John S.G., Christian J.R., Kramer D.I., Pedersen T.F. and Cullen J.T. Undocumented water column sink for cadmium in open ocean oxygen-deficient zones // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 2014. V. 19. P. 6888–6893.
- Johnson J.W. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C // Comput. Geosci. 1992. V. 18. P. 899–947.
- Kamyshny A., Gun J., Rizkov D., Voitsekovski T. and Lev O. Equilibrium distribution of polysulfide ions in aqueous solutions at different temperatures by rapid single phase derivatization // Environ. Sci. Technol. 2007. V. 41. P. 2395–2400.
- Li M.-L., Liu S.-A., Xue C.-J., Li D. Zinc, cadmium and sulfur isotope fractionation in a supergiant MVT deposit with bacteria // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2019. V. 265. P. 1–18.
- Lide D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 84th ed., CRC Press. 2003.

- Little S.H., Vance D., Lyons T. and McManus J. Controls on trace metal authigenic enrichment in reducing sediments: insights from modern oxygen-deficient settings // *Am. J. Sci.* 2015. V. 315. P. 77–119.
- Marshall W.L. and Franck E.U. (1981) Ion product of water substance, 0–1000°C, 1–10000 bars. New International Formulation and its background // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1981. V. 10. P. 295–304.
- Martinkova E., Chrastny V., Francova M., Sipkova A., Curik J., Myska O. and Mizic L. Cadmium isotope fractionation of materials derived from various industrial processes // *J. Hazard. Mater.* 2016. V. 302. P. 114–119.
- Millero F.J. and DiTrollo B. Use of thermodynamics in examining the effects of ocean acidification // *Elements*. 2010. V. 6. P. 299–303.
- Millero F.J., Woosley R., DiTrollo B. and Waters J. Effect of ocean acidification on the speciation of metals in seawater // *Oceanography*. 2009. V. 6. P. 299–303.
- Mills K.C. *Thermodynamic Data for Inorganic Sulphides, Selenides and Tellurides.*, Butterworths, London. 1974.
- Nasar A. and Shamsuddin M. An investigation of the thermodynamic properties of cadmium sulfide // *Thermochim. Acta*. 1992. V. 197. P. 373–380.
- Oelkers E.H., Bénéžeth P. and Pokrovski G.S. Thermodynamic databases for water-rock interaction. In *Thermodynamics and Kinetics of Water-Rock Interaction Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 70. Mineralogical Society of America. 2009. pp. 1–46.
- Paalman M.A.A., van der Weijden C.H. and Loch J.P.G. Sorption of Cd on suspended matter under estuarine conditions; competition and complexation with major seawater ions // *Water. Air. Soil Pollut.* 1994. V. 73. P. 49–60.
- Pokrovski G.S. and Dubessy J. Stability and abundance of the trisulfur radical ion S₃⁻ in hydrothermal fluids // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2015. V. 411. P. 298–309.
- Pokrovsky O.S., Pokrovski G.S. and Feurtet-Mazel A. A structural study of cadmium interaction with aquatic microorganisms // *Environ. Sci. Technol.* 2008. V. 42. P. 5527–5533.
- Powell K.J., Brown P.L., Byrne R.H., Gajda T., Hefter G., Leuz A.-K., Sjöberg S. and Wanner H. Chemical speciation of environmentally significant metals with inorganic ligands. Part 4: The Cd²⁺ + OH⁻, Cl⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻, and PO₄³⁻ systems (IUPAC Technical Report) // *Pure Appl. Chem.* 2011. V. 83. P. 1163–1214.
- Robie R. A. and Hemingway B. S. Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K and 1 bar (10⁵ pascals) pressure and at high temperatures, U. S. Geol. Surv. Bull. 1995. P. 2131.
- Rudnick R. L. and Gao S. Composition of the continental crust. In *Treatise on Geochemistry* (2nd Edition) (eds. H.D. Holland and K. K. Turekian). Elsevier, Oxford. 2014. pp. 1–51.
- Schafer H. (1962) *Chemische Transportreaktionen. Der Transport Anorganischer Stoffe Über Die Gasphase und Seine Anwendungen.*, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstr.
- Schulte M.D., Shock E.L. and Wood R.H. The temperature dependence of the standard-state thermodynamic properties of aqueous nonelectrolytes // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2001. V. 65. P. 3919–3930.
- Schwartz M.O. Cadmium in zinc deposits: economic geology of a polluting element // *International Geology Review*. 2000. V. 42. P. 445–469.
- Shi W., Zhao X., Han Y., Che Z., Chai X. and Liu G. Ocean acidification increases cadmium accumulation in marine bivalves: a potential threat to seafood safety // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 20197.
- Shvarov Y.V. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // *Appl. Geochem.* 2015. V. 55. P. 17–27.
- Ste-Marie J., Torma A.E. and Gubeli A.O. The stability of thiocomplexes and solubility products of metal sulfides I. Cadmium sulfide // *Can. J. Chem.* 1964. V. 42. P. 662–668.
- Stockdale A., Tipping E., Loftis S. and Mortimer R.J.G. Effect of ocean acidification on organic and inorganic speciation of trace metals // *Environ. Sci. Technol.* 2016. V. 50. P. 1906–1913.
- Suleimenov O.M. and Krupp R.E. Solubility of hydrogen sulfide in pure water and in NaCl solutions, from 20 to 320°C and at saturation pressures // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 2433–2444.
- Suleimenov O.M. and Seward T.M. A spectrophotometric study of hydrogen sulphide ionisation in aqueous solutions to 350°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 5187–5198.
- Tagirov B.R. and Seward T.M. Hydrosulfide/sulfide complexes of zinc to 250 °C and the thermodynamic properties of sphalerite // *Chem. Geol.* 2010. V. 269. P. 301–311.
- Teng F.-Z., Dauphas N. and Watkins J.M. Non-Traditional stable isotopes: Retrospective and perspective // *Rev. Mineral. Geochem.* 2017. V. 82. P. 1–26.
- Truche L., Bazarkina E.F., Barre G., Thomassot E., Berger G., Dubessy J. and Robert P. The role of S₃⁻ ion in thermochemical sulphate reduction: geological and geochemical implications // *Earth Planet. Sci. Lett.* 2014. V. 396. P. 190–200.
- Urabe T. Partition of Cadmium and Manganese between Coexisting Sphalerite and Galena from some Japanese Epithermal Deposits // *Mineral. Deposita (Berl.)* 1997. V. 12. P. 319–330.
- Van Hövell tot Westerflier S.W.F.M., Kolar Z., Binsma J.J.M., Stein H.N. and Vandecasteele C. Solubility of particulate cadmium sulfide at pH = 1–14: A radiotracer study // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1987. V. 111. P. 305–317.
- Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Schumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L. and Nuttall R.L. The NBS tables of chemical thermodynamic properties. Selected values for inorganic and C₁ and C₂ organic substances in SI units // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1982. v. 11.
- Wang F. and Tessier A. Cadmium complexation with bisulfide. *Environ. Sci. Technol.* 1999. V. 33. P. 4270–4277.
- Wang F. and Tessier A. Zero-valent sulfur and metal speciation in sediment porewaters of freshwater lakes // *Environ. Sci. Technol.* 2009. V. 43. P. 7252–7257.
- WHO ed. *Guidelines for Drinking-water Quality*. Fourth edition., WHO Press, Geneva. 2011.
- Xu Y. and Morel M.M. Cadmium in Marine Phytoplankton. In *Cadmium: From Toxicity to Essentiality* Metal Ions in Life Science. Astrid Sigel, Helmut Sigel, Roland K.O. Sigel. 2013. pp. 509–528.
- Yang J., Li Y., Liu S., Tian H., Chen C., Liu J. and Shi Y. Theoretical calculations of Cd isotope fractionation in hydrothermal fluids // *Chem. Geol.* 2015. V. 391. P. 74–82.
- Zhang J.-Z. and Millero F.J. Investigation of metal sulfide complexes in sea water using cathodic stripping square wave voltammetry // *Anal. Chim. Acta*. 1994. V. 284. P. 497–504.
- Zhao Y., Li Y., Matthias W., Jang J., Sarret G., Cheng Q., Liu J. and Shi Y. Theoretical isotope fractionation of cadmium during complexation with organic ligands // *Chem. Geol.* 2021. V. 571.
- Zhu C., Wen H., Zhang Y., Yin R. and Cloquet C. Cd isotope fractionation during sulfide mineral weathering in the Fule Zn-Pb-Cd deposit, Yunnan Province, Southwest China // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 616–617. P. 64–72.
- Zhu C., Wen H., Zhang Y., Liu Y., Wei R. Isotopic geochemistry of cadmium: A review // *Acta Geol. Sin.* 2015. V. 89. P. 2048–2057.

УДК 550.4

ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ШЕЕЛИТА С РАСТВОРАМИ HCl ПРИ 400 И 500°C, 100 МПа И РАЗЛИЧНЫХ $f(\text{O}_2)$ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И РАСЧЕТНЫМ ДАННЫМ)

© 2023 г. А. Ф. Редькин^а, *, Н. П. Котова^а, **

^а Институт экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского РАН,
ул. Академика Осипяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: redkin@iem.ac.ru

**e-mail: kotova@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 11.05.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

Проведены экспериментальные исследования по растворимости шеелита в растворах HCl в интервале концентраций от 0.01 до 0.316 моль кг^{-1} H_2O при 400 и 500°C, давлении 100 МПа и фугитивности кислорода (водорода), заданной буферами $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}-\text{NiO}$ и $\text{Co}-\text{CoO}$. Установлено, что шеелит в растворах HCl при указанных параметрах растворяется инконгруэнтно. В растворах, содержащих от 0.01 до 0.0316 $m\text{HCl}$, в продуктах опытов, наряду с шеелитом, обнаруживаются незначительные количества оксидов вольфрама WO_3 и (или) WO_{3-x} . В растворах, содержащих от 0.1 до 0.316 $m\text{HCl}$, наблюдается образование кальций-вольфрамовых бронз (СТВ) Ca_xWO_3 , средний состав которых соответствует формуле $\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$. На основе анализа полученных экспериментальных данных рассчитаны свободные энергии образования оксидов вольфрама WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$, шеелита и кальций-вольфрамовой бронзы. С использованием взаимосогласованных термодинамических данных рассчитана растворимость шеелита в растворах HCl, (Na,K)Cl с участием алюмосиликатных буферов. Показано, что шеелит имеет широкую область конгруэнтной растворимости в солевых системах.

Ключевые слова: вольфрам, кальций, шеелит, трехокись вольфрама, кальций-вольфрамовые бронзы, растворимость, хлоридные растворы, термодинамические расчеты

DOI: 10.31857/S0016777023010070, EDN: LBAUFZ

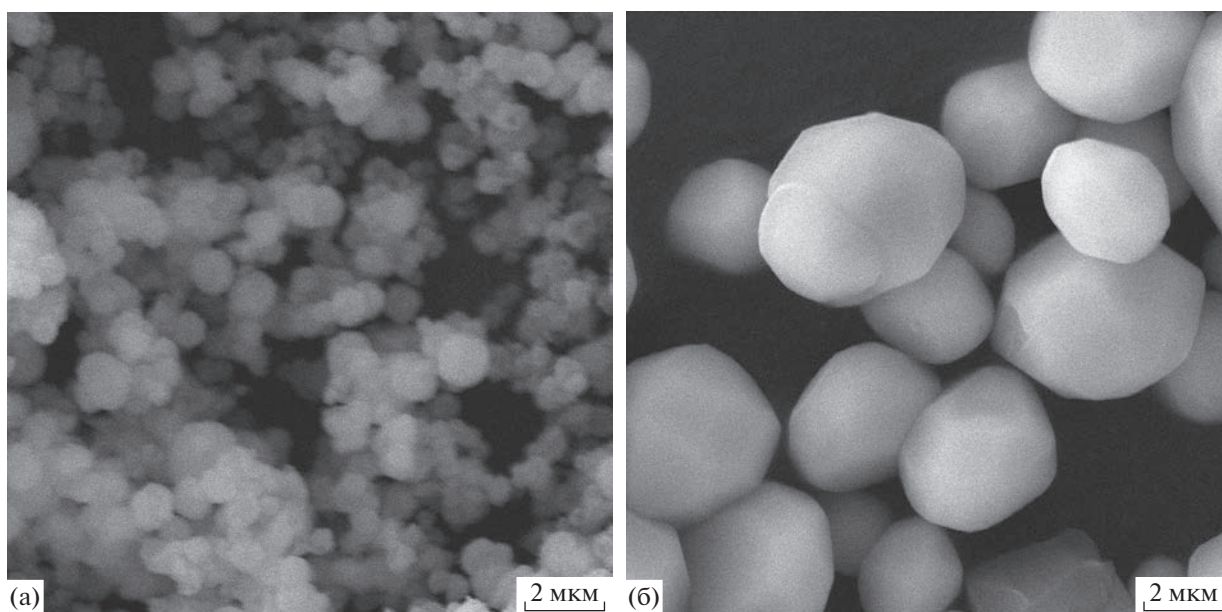
ВВЕДЕНИЕ

Шеелит CaWO_4 – важнейший рудный минерал, в состав которого входит элемент вольфрам, способный менять свою валентность при переходе из твердой фазы в раствор. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию растворимости этого минерала (Khodakovskiy, Mishin, 1971; Forster, 1977; Wood, Samson 2000), вопрос о влиянии окислительно-восстановительных условий на растворимость шеелита и валентное состояние вольфрама в гидротермальных условиях ранее никогда не рассматривался. Имеющиеся в литературе экспериментальные данные по растворимости шеелита в воде при низких температурах не отличаются большой точностью, что объясняется невысоким качеством исходного материала и его агрегатным состоянием. В исследованиях, проведенных при высоких температурах и давлениях (Рафальский и др., 1984), также отмечается низкая сходимость результатов по растворимости шеелита в воде и

водных растворах KCl. В достаточно кислом, равновесном с шеелитом растворе, происходило образование WO_3 , что приводило к значительному превышению концентрации кальция над вольфрамом (Рафальский и др., 1984). В работе (Hu et al., 2011) было установлено, что в синтетическом нанокристаллическом шеелите отношение Ca^{2+} к W^{6+} составляло 1.2 : 1, что, согласно авторам этой публикации, также могло привести к изменению соотношения ионов металлов в растворе при растворении этой твердой фазы. В связи с вышесказанным, исследование растворимости шеелита в различных растворах представляет интерес для построения моделей формирования гидротермальных рудоносных растворов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В настоящей работе представлены результаты экспериментального исследования влияния фугитивности кислорода $f(\text{O}_2)$ и кислотности



Фиг. 1. Исходный (а) химический реактив CaWO_4 и после перекристаллизации (б) в 0.1 $m\text{HCl}$ при 500°C, 100 МПа в опыте длительностью 20 суток.

($m\text{HCl}$) на растворимость шеелита (CaWO_4) при 500 и 400°C и 100 МПа. В качестве исходного материала использовали шеелит (Sch), полученный перекристаллизацией химического реактива CaWO_4 марки (ч.) в 0.1 $m\text{HCl}$ при 500°C, 100 МПа, в течение 20 дней и с последующей сушкой при 100°C (фиг. 1). Опыты проводили в запаянных электродуговой сваркой платиновых ампулах ($7 \times 0.2 \times 50$ мм). В опытах при 400°C и 100 МПа в Pt-ампулу вводили 40 мг шеелита и 0.8 мл раствора HCl , а в опытах при 500°C и 100 МПа — 40 мг шеелита и 0.65 мл раствора HCl . Для контроля возможной потери веса во время проведения экспериментов все ампулы до и после опытов взвешивались на электронных весах с точностью до ± 0.01 мг.

Эксперименты проводили на гидротермальной установке высокого давления в реакторах с внутренним диаметром 30 мм, изготовленных из сплава ЭИ-437Б. Нагрев осуществлялся с помощью двухсекционных печек, имеющих широкую (10 см) безградиентную ($\pm 3^\circ\text{C}$) зону. Температура измерялась бронированными хромель-алюмелевыми термопарами, находящимися внутри реактора на уровне навески в ампуле, с точностью $\pm 2^\circ\text{C}$. Давление в системе задавалось с помощью гидравлического насоса с мультипликатором по манометру сверхвысокого давления типа СВ-2500 с точностью ± 2 МПа.

В реактор одновременно загружали 4 платиновые ампулы с исследуемым веществом и 0.01, 0.0316, 0.1 и 0.316 моляльными растворами HCl . Фугитивность кислорода в реакторах задавалась бу-

ферными парами Co/CoO , Ni/NiO , $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ и $\text{Cu}_2\text{O/CuO}$. Цилиндрический негерметичный Ni-контейнер с буферной смесью помещался в реактор под Pt-ампулами. Длительность опытов составляла 14 суток. После опытов реакторы в течение 3–5 мин охлаждались водно-воздушной капельной смесью до комнатной температуры.

Продукты опытов переносили из ампул в градуированные конические полипропиленовые пробирки, вымывая содержимое ампул трижды дистиллированной водой. Доводили общий объем до 4.5 мл и отделяли раствор от твердых фаз центрифугированием при 6000 об./мин. Чистый разбавленный раствор отбирали для анализа. Контроль разбавления проводили на аналитических весах. Содержание кальция в этих растворах определяли методами ICP-AES и AAS, а вольфрама — ICP-MS.

Высушенные при 100°C твердые продукты опытов исследовались методом порошковой рентгеновской дифракции XRD и на электронных сканирующих микроскопах VEGA-TESCAN и Cam Scan MV2300.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Раствор

Жидкая фаза после опытов представляла собой бесцветный раствор, не содержащий коллоидной взвеси. Результаты ICP и AAS анализов растворов после опытов представлены в табл. 1. Согласно полученным данным, солянокислый раствор, равновесный с шеелитом, был обогащен

Таблица 1. Результаты анализа закаленных растворов на содержание вольфрама (ICP-MS) и кальция (ICP-AES и AAS). Общее давление 100 МПа, длительность опытов 14 суток

№	T, °C	Буфер	lg $f(\text{O}_2)$, Па	Концентрация, моль/кг H ₂ O			
				HCl _{исх}	Ca _{aq} ICP-AES	Ca _{aq} AAS	W _{aq} ICP-MS
1	400	Co—CoO	–23.768	0.01	3.628E–03	2.822E–03	1.026E–04
2	400	Co—CoO		0.0316	1.062E–02	9.119E–03	1.022E–04
3	400	Co—CoO		0.1	4.480E–02	3.558E–02	1.018E–04
4	400	Co—CoO		0.316	1.331E–01	1.026E–01	2.443E–05
8	400	Ni—NiO	–22.423	0.01	3.454E–03	7.243E–03	5.577E–05
7	400	Ni—NiO		0.0316	1.157E–02	1.027E–02	9.989E–05
6	400	Ni—NiO		0.1	5.313E–02	4.993E–02	7.621E–05
5	400	Ni—NiO		0.316	1.275E–01	1.081E–01	1.999E–05
9	400	Fe ₃ O ₄ —Fe ₂ O ₃	–18.600	0.01	4.052E–03	3.623E–03	2.223E–04
10	400	Fe ₃ O ₄ —Fe ₂ O ₃		0.0316	1.049E–02	1.057E–02	1.580E–04
11	400	Fe ₃ O ₄ —Fe ₂ O ₃		0.1	3.729E–02	3.816E–02	8.746E–05
12	400	Fe ₃ O ₄ —Fe ₂ O ₃		0.316	1.316E–01	1.562E–01	2.925E–05
25	400	Cu ₂ O—CuO	–6.401	0.01	1.667E–03	3.197E–03	4.988E–04
26	400	Cu ₂ O—CuO		0.0316	8.636E–03	9.930E–03	2.983E–04
27	400	Cu ₂ O—CuO		0.1	3.921E–02	3.661E–02	3.981E–04
28	400	Cu ₂ O—CuO		0.316	1.409E–01	1.255E–01	1.539E–04
13	500	Ni—NiO	–17.706	0.01	3.644E–03	3.341E–03	7.036E–04
14	500	Ni—NiO		0.0316	8.505E–03	9.146E–03	1.332E–03
15	500	Ni—NiO		0.1	2.599E–02	3.034E–02	1.096E–03
16	500	Ni—NiO		0.316	7.740E–02	8.690E–02	1.944E–03
17	500	Co—CoO	–19.089	0.01	3.883E–03	3.102E–03	1.231E–03
18	500	Co—CoO		0.0316	3.804E–03	1.032E–02	8.731E–04
19	500	Co—CoO		0.1	9.913E–03		8.941E–04
20	500	Co—CoO		0.316	1.008E–01	1.033E–01	1.927E–04
21	500	Cu ₂ O—CuO	–3.567	0.01	3.584E–03	2.754E–03	7.688E–04
22	500	Cu ₂ O—CuO		0.0316	8.650E–03	8.892E–03	1.062E–03
23	500	Cu ₂ O—CuO		0.1	3.005E–02	3.583E–02	6.820E–04

кальцием и содержал относительно низкие концентрации вольфрама.

Анализы на определение кальция в растворах после опытов методами ICP-AES и AAS показали близкие результаты (табл. 1). Согласно полученным данным, концентрация кальция в закаленных растворах не зависит от окислительно-восстановительных условий ($f(\text{O}_2)$). Но она увеличивается с ростом концентрации HCl в исходном растворе, причем угол наклона $\lg m\text{Ca}_{\text{aq}}/m\text{HCl}_{\text{init}}$ близок к 1.0 ± 0.1 при 400 и 500°C (табл. 2). Содержание кальция в исходных растворах 0.01, 0.0316, 0.1 и 0.316 $m\text{HCl}$ было незначительно и составляло 3.0, 2.2, 1.9 и 16×10^{-5} моль/кг H₂O соответственно.

Концентрация вольфрама в растворах после опытов, наоборот, мало зависела от $m\text{HCl}_{\text{init}}$, но увеличилась при изменении температуры с 400 до 500°C в среднем на один порядок (в 10 раз). Установлено влияние окислительно-восстановительных условий ($f(\text{O}_2)$) на $m\text{W}_{\text{aq}}$, но оно было незначительным.

Твердые продукты опытов

Шеелит, используемый в опытах, изначально белого цвета, в ходе эксперимента претерпел изменения. Если в опытах, содержащих 0.01 $m\text{HCl}$, белый цвет сохранился или появилась бледная желтоватая окраска, то с увеличением концентрации HCl наблюдалось изменение окраски от светло-голубой в 0.0316 $m\text{HCl}$ до темно-синей, почти черной, в 0.316 $m\text{HCl}$. Интенсивность темной окраски возрастала с уменьшением $f(\text{O}_2)$ от Cu₂O—CuO до Co—CoO буфера. В 0.1 $m\text{HCl}$ растворах в продуктах опытов при 500°C имела место значительная перекристаллизация шеелита в крупные отдельные кристаллы размером более 100 мкм. Здесь же присутствовали новообразованные кристаллы черного цвета, имеющие форму полиэдра, подобную кристаллам шеелита. Количество черных кристаллов в опытах с 0.316 $m\text{HCl}$ (при 500°C, буферы Ni—NiO и Co—CoO) намного превышало количество прозрачных кристаллов шеелита.

Таблица 2. Коэффициенты линейной зависимости концентрации кальция от концентрации соляной кислоты в равновесии с шеелитом: $\lg mCa_{aq} = a + b \lg mHCl_{init}$

O ₂ буфер	400°C, 100 МПа		500°C, 100 МПа	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Co—CoO	-0.384 ± 0.058	1.059 ± 0.042	-0.503 ± 0.040	0.981 ± 0.027
Ni—NiO	-0.347 ± 0.080	1.049 ± 0.064	-0.633 ± 0.033	0.923 ± 0.024
Fe ₃ O ₄ —Fe ₂ O ₃	-0.347 ± 0.043	1.055 ± 0.031	—	—
Cu ₂ O—CuO	-0.268 ± 0.076	1.179 ± 0.055	-0.476 ± 0.046	1.025 ± 0.034
Среднее знач.	-0.332 ± 0.035	1.091 ± 0.026	-0.544 ± 0.027	0.974 ± 0.019

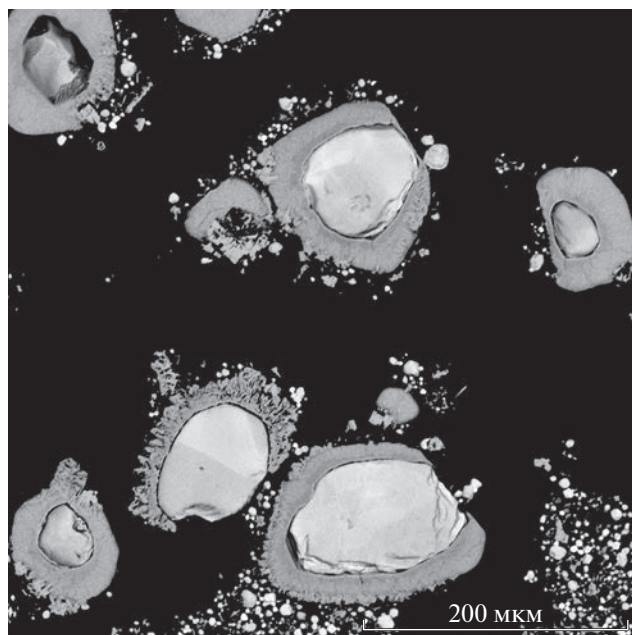
При исследовании твердых продуктов опытов на сканирующем электронном микроскопе было установлено, что в растворах, содержащих 0.01 *mHCl*, наряду с шеелитом образовались игольчатые кристаллы WO₃, количество которых весьма незначительно. В 0.0316 *mHCl* растворе вместо тонких иголок образовались столбики и прямоугольные или ромбоэдрические двойниковые сростки кристаллов темно-синего цвета (цвет наблюдался в оптическом микроскопе), содержащие также только W и O (WO_{3-x}). Черные кристаллы, образовавшиеся в растворах, содержащих 0.1 и 0.316 *mHCl*, при шлифовании и полировке показали зональное строение: внутри они сложены шеелитом, а снаружи на глубину до 40 мкм покрыты оболочкой кальций-вольфрамовых бронз (СТВ) (фиг. 2). Составы СТВ фаз представлены в таблице 3. СТВ представляют собой тонковолокнистые текстуры и являются конечным продуктом замещения Sch в кислой среде. Сумма оксидов CaO и WO₃ в воль-

фрамовых бронзах ниже, чем в шеелите. Это указывает на наличие воды в структуре СТВ. Вынос кальция из Sch осуществлялся по каналам в структуре СТВ, а также по межзерновому пространству, которое образуется на границе Sch—СТВ. Обращает на себя внимание тот факт, что происходит очень существенная перекристаллизация кристаллов исходной шихты. Наряду с мелкими кристаллами Sch были обнаружены относительно крупные (до 150 мкм) кристаллы Sch и продукты его замещения.

Рентгенограммы твердых продуктов опытов (фиг. 3) указывают на то, что шеелит в 0.01 *mHCl* остается практически чистым, в 0.0316 *mHCl* появляются линии, характерные для WO₃, а в растворах 0.1 и 0.316 *mHCl* наблюдается значительный рост рефлексов, близких к $\langle 002 \rangle$ (или $\langle 001 \rangle$), $\langle 020 \rangle$ $\langle 200 \rangle$ и изменение их интенсивностей.

Влияние кислородных буферов

Во всех опытах длительностью 2 недели, согласно рентгенофазовому анализу, присутствовали буферные пары Co + CoO, Ni + NiO, Fe₃O₄ + Fe₂O₃, Cu₂O + CuO, что указывает на то, что в реакторе и проницаемых для водорода платиновых ампулах поддерживалась постоянная фугитивность кислорода (водорода). В продуктах опытов с использованием буфера кобальт-кобальт (II) оксид произошло накопление CoO, а интенсивность линий Co значительно уменьшилась по сравнению с исходной смесью. В никель-бунзеновом буфере наблюдался незначительный рост интенсивности линий NiO при уменьшении характеристических линий Ni. Куприт-теноритовый буфер изначально содержал практически чистый CuO, а после опытов при 400 и 500°C частично восстановился до Cu₂O. В опытах с железо-оксидным буфером при 400°C был использован чистый магнетит (Mgt), который, согласно замыслу, должен был окислиться до гематита (Hem). Однако на рентгенограмме твердых продуктов опытов не были обнаружены линии гематита. Вместе с тем, детальный анализ показал, что кроме линий магнетита на рентгенограмме имеются линии маггемита (Mgh) γ -Fe₂O₃, и, таким образом, равновесная



Фиг. 2. Шлифованные продукты опыта (№ 16) по растворимости шеелита при 500°C, 100 МПа, Ni—NiO буфере в 0.316 *mHCl* растворе.

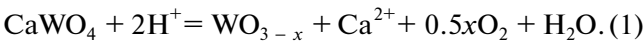
Таблица 3. Содержание кальция (среднее, молей) в нестехиометрических вольфраматах кальция (кальций-вольфрамовых бронзах – СТВ), Ca_xWO_3 , образовавшихся в опытах по растворению шеелита в растворах HCl при 500°C , 100 МПа при различных окислительно-восстановительных условиях

№ эксп.	15	16	19	20	23	24
$\lg f(\text{O}_2)$	Ni–NiO	Ni–NiO	Co–CoO	Co–CoO	CuO–Cu ₂ O	CuO–Cu ₂ O
$m\text{HCl}$	0.1	0.316	0.1	0.316	0.1	0.316
Выборка	11	8	14	12	11	15
Ca	0.075 ± 0.010	0.078 ± 0.007	0.064 ± 0.016	0.072 ± 0.010	0.124 ± 0.019	0.059 ± 0.026

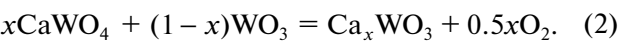
$f(\text{O}_2)$ задавалась буфером магнетит-маггемит (Mgt–Mgh).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Очевидно, что шеелит в растворах HCl в изученном интервале концентраций от 0.01 до 0.316 моль · кг^{–1} H_2O растворялся инконгруэнтно. В относительно разбавленных растворах, содержащих от 0.01 до 0.0316 $m\text{HCl}$, в продуктах опытов, наряду с шеелитом, обнаруживаются незначительные количества оксидов вольфрама WO_3 и (или) WO_{3-x} . Реакцию растворения Sch с образованием оксидов вольфрама можно представить в виде:



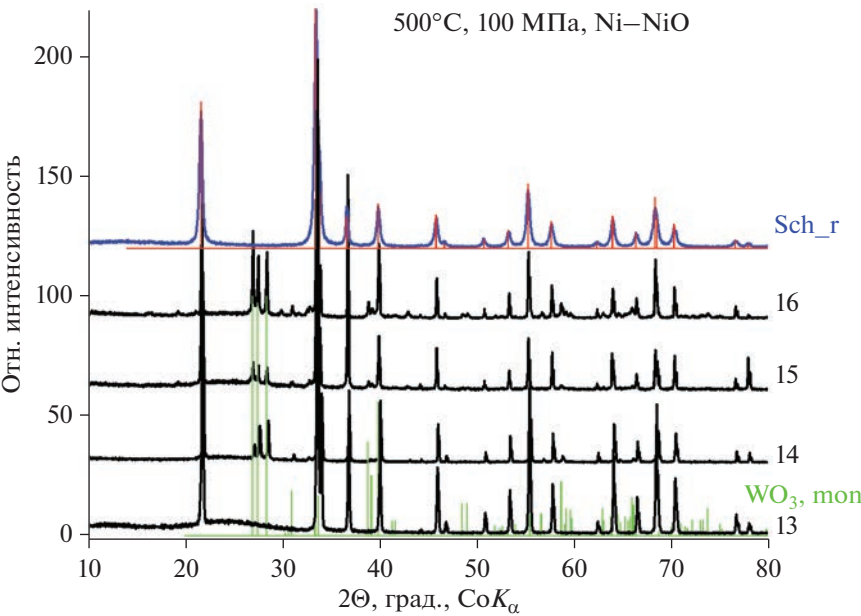
В растворах, содержащих от 0.1 до 0.316 $m\text{HCl}$, наблюдается образование кальций-вольфрамовых бронз (СТВ) Ca_xWO_3 , средний состав которых соответствует формуле $\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$. Образование СТВ идет согласно реакции:



WO_3 , образовавшийся по реакции (1), взаимодействуя с Sch, приводит к формированию СТВ. То, что в опытах идет расход WO_3 , видно на снимках образцов. В продуктах опытов, проведенных в растворах, содержащих 0.316 $m\text{HCl}$, оксиды вольфрама практически отсутствуют.

Результаты анализа растворов позволяют оценить количество WO_3 , образовавшегося при растворении шеелита по реакции (1). Так как на всех этапах проведения опытов проводился весовой контроль реагентов, используя закон действия масс, нетрудно рассчитать выход WO_3 . Расчеты показали, что раствор 0.01 $m\text{HCl}$, взаимодействуя с Sch, приводит к образованию (1.6 ± 0.8) моль % WO_3 при 400 и 500 $^\circ\text{C}$. Окислительно-восстановительные условия мало влияют на выход WO_3 (или WO_{3-x}) в этом растворе. Чувствительности рентгенофазового метода анализа недостаточно для идентификации WO_3 , поэтому на рентгенограммах обнаруживаются линии, присущие только Sch.

Увеличение концентрации HCl , как это и следовало ожидать из данных табл. 1, способствует



Фиг. 3. Типичная рентгенограмма продуктов опытов (№ 13–16). Условные обозначения: Sch_r – перекристаллизованный шеелит (=PDF 85-0443), WO_3 , mon – трехокись вольфрама (PDF 71-2141).

выходу WO_3 (или WO_{3-x}). Согласно расчетам, в растворе, содержащем 0.0316 mHCl , выход продукта составляет 4.8 ± 1.1 моль %, в растворе 0.1 mHCl — 19.6 ± 6.0 , а в 0.316 mHCl — 58.1 ± 15.6 . Повышение температуры уменьшает выход WO_3 , что связано с ростом растворимости этой фазы.

Согласно данным (Cazzanelli et al., 1999), в WO_3 фазе имеют место следующие структурные переходы: моноклинная или ε -фаза от 5 до 278 К; триклинная или δ -фаза от 278 до 290–300 К; моноклинная или γ -фаза от 290–300 К до 600 К; орторомбическая β - WO_3 от 600 до 1010 К; тетрагональная α - WO_3 от 1010 К до температуры плавления 1746 К. Исследуя промышленный, химически чистый WO_3 , Черкашина с соавторами (Черкашина и др., 2019) пришли к выводу, что триклинная фаза устойчива в интервале температур от 83 до 673 К, рентгенограмма которой имеет большое сходство с моноклинной WO_3 фазой. Уточненные данные по структурным переходам даются в работе (Han et al., 2020). В интересующем нас температурном интервале от 673 К до 773 К, согласно (Salje, 1977; Woodward and Sleight, 1997; Voght et al., 1999; Han et al., 2020; Rao, 2013), должна быть устойчива орторомбическая WO_3 , относящаяся к структурной группе $Pmn\bar{b}$ (D_{2h}^{16}). Орторомбическая структура, согласно EPS-спектрам (Ghosh et al., 2017), имеет, кроме $W(VI)$ ($35.8 \text{ эВ} \in W4f_{7/2}$, $37.9 \text{ эВ} \in W4f_{5/2}$ для частиц W^{6+}), также заметное количество $W(V)$, на что указывают пики при 34.5 и 37.2 эВ, относящиеся к $W4f_{7/2}$ $W4f_{5/2}$ колебаниям W^{5+} . Исследования оксидов $\text{WO}_{2.97}$ и $\text{WO}_{2.89}$ (Mews et al., 2016) указывают на наличие W^{5+} только во второй фазе, тогда как в $\text{WO}_{2.97}$ фазе, согласно EPS-спектрам, присутствует преимущественно W^{6+} .

Рентгенофазовый анализ не позволяет точно идентифицировать структурный тип стехиометрических новообразованных оксидов WO_3 и WO_{3-x} ($\text{WO}_{2.9}$, или $W_{20}O_{58}$, и $\text{WO}_{2.72}$ или $W_{18}O_{49}$), устойчивых при параметрах опытов (Wriedt, 1989). В системе W–O термодинамически стабильными являются 3 фазы разного цвета: WO_3 (желтый), $\text{WO}_{2.9}$ (темно-синий) и WO_2 (темно-коричневый). Метастабильный оксид $\text{WO}_{2.72}$ красно-фиолетового цвета в продуктах опытов не обнаружен. Окислительно-восстановительные условия, даже при Co – CoO буфере, были не достаточны для восстановления WO_3 и $\text{WO}_{2.9}$ до WO_2 . Морфология полученных в опытах оксидов вольфрама связана, прежде всего, с физико-химическими условиями их образования (температурой, давлением, кислотностью раствора, концентрацией кальция, фугитивностью кислорода). Мы не исключаем, что в кристаллах WO_3 , образовавшихся при 673 и 773 К 100 МПа в опытах длительностью 14 суток, при охлаждении могли произойти структурные переходы: орторомбическая (β - WO_3 $Pmn\bar{b}$) $\rightarrow$ моноклинная (γ - WO_3 $P2_1/n$). Возможно также, что при дегидратации гидроксида $W(VI)$, образующе-

гося на начальной стадии растворения шеелита, осаждался метастабильный гексагональный оксид h - WO_3 , который в режиме опыта переходил в моноклинный γ - WO_3 (Lassner, Schubert, 1999). Однако, принимая во внимание относительно крупный размер кристаллов, их окраску, можно прийти к выводу, что в опытах с 0.01 mHCl и Cu_2O – CuO буфером в равновесии с раствором был моноклинный γ - WO_3 . Форма кристаллов — длинные иголки (10–100 мкм) желтого цвета.

Что касается темно-синих кристаллов оксидов вольфрама (ТВО) (Lunk et al., 1993), имеющих форму параллелепипедов (близкую к прямоугольникам), то правомерно отнести эти кристаллы к стабильной при 400 и 500°C орторомбической аллотропной модификации $\text{WO}_{2.9}$ ($W_{20}O_{58}$). Параллелепипедная форма кристаллов могла образоваться в результате реакции дегидратации гидроксидов вольфрама (эльпасалита) — промежуточного продукта инконгруэнтного растворения шеелита (Lassner, Schubert, 1999).

Темно-синие образования на поверхности шеелита — это результат его последовательного замещения метастабильной гексагональной гидроокисью или трехокисью вольфрама (h - WO_3), с последующей трансформацией с восстановлением ($W^{6+} \rightarrow W^{5+}$) в гексагональную вольфрамовую бронзу НТВ (Lassner, Schubert, 1999). В структуре НТВ имеются гексагональные и треугольные каналы вдоль оси C , через которые могут входить катионы металлов и других частиц с положительным зарядом. Согласно (Lunk et al., 1993), предельный состав НТВ, в котором все каналы заполнены катионами A , соответствует формуле $A_{0.33}\text{WO}_3$. Принимая во внимание данные анализа на электронном микроскопе, можно утверждать, что состав НТВ может изменяться от безводного катион-дефицитного $\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$ до предельно-насыщенного $(\text{H}_3\text{O})_{0.19}\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$.

Таким образом, анализ твердых продуктов показал, что:

- в растворах, содержащих 0.01 – 0.0316 mHCl , при 400 – 500°C , 100 МПа устойчивы оксиды вольфрама WO_3
- в растворах, содержащих 0.1 – 0.316 mHCl , при 400 – 500°C , 100 МПа устойчивы гексагональные кальций-вольфрамовые бронзы, в которых молярное отношение в среднем составляет $\text{Ca}/\text{W} = 0.07$.

Формирование WO_3 при инконгруэнтном растворении шеелита в кислых растворах ранее отмечалось в работах (Рафальский и др., 1984; Forster, 1977). Согласно данным (Forster, 1977), растворимость шеелита в воде при давлении 100 МПа зависит от температуры и в интервале 265 – 555°C составляет $(4\text{--}23) \times 10^{-6}$ моль кг^{-1} . В растворах сильных электролитов (NaCl , KCl) растворимость шеелита увеличивается с ростом концентрации хлоридов (ионной силы раствора) и кислотности раствора.

Введение хлорида кальция в исследуемый раствор, напротив, снижает растворимость Sch. Согласно (Рафальский и др., 1984), в 1 *m* NaCl растворе, равновесном с шеелитом, имеющем pH = 3, добавление 0.001 *m* CaCl₂ снижает *mW* с 5×10^{-5} моль кг⁻¹ до 3×10^{-6} моль кг⁻¹. Результаты термодинамических расчетов растворимости шеелита в растворах HCl (область pH от 2 до 6), выполненные в цитируемой работе, дают значения *mW* на 2–2.5 порядка ниже, чем представленные в табл. 1 для 400–500°C, 100 МПа для всех использованных кислородных буферов. Очевидно, что в области инконгруэнтной растворимости содержание вольфрама в растворе будет контролироваться оксидом вольфрама или СТВ, а содержание кальция будет определяться равновесием реакции (1). В области концентраций HCl от 0.1 до 0.316 моль кг⁻¹ стабильными фазами являются шеелит и кальций-вольфрамовые бронзы. Если предположить, что состав СТВ соответствует формуле Ca_{0.07}WO₃ и (или) (H₃O)_{0.19}Ca_{0.07}WO₃, то полученных данных достаточно для уточнения термодинамических свойств СТВ.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ

Как отмечалось выше, полученные данные указывают на то, что шеелит при 400–500°C, 100 МПа в растворах 0.01–0.316 *m* HCl растворяется инконгруэнтно. В зависимости от *m* HCl и *f*(O₂) в ходе опытов образуются WO₃, WO_{2.9} и кальций-содержащие НТВ. Эти наблюдения положены в основу термодинамических расчетов.

Очевидно, что при согласовании термодинамических свойств компонентов водного раствора и равновесных с ним твердых фаз необходимо выбрать что-то за основу. Нами в расчетах были использованы следующие частицы водного раствора: H₂O, H⁺, OH⁻, Cl⁻, HCl⁰, Ca²⁺, CaCl⁺, CaCl₂⁰, CaOH⁺, WO₄²⁻, HWO₄⁻, H₂WO₄⁰ (табл. 4) В настоящее время считается, что наилучшие термодинамические данные (константы равновесия) для частиц W(VI) представлены в работе (Wood, Samson, 2000). Для частиц W(V) нами (Redkin, Sygan, 2020) предложены комплексы W₅O₁₆³⁻ (при 400°C), WO₃⁻ и H₂W₂O₇⁻ (при 500°C). Для удовлетворительного соответствия расчетов результатам экспериментов необходимо корректировать термодинамические свойства (свободные энергии Гиббса, энтропию) твердых фаз, которые, как правило, имеют значительную погрешность, или вводить новые частицы водного раствора. В любом случае необходим анализ существующих данных и их критический отбор. На результаты расчетов также оказывает влияние выбор модели для описания коэффициентов активности частиц водного раствора. Известно, что повышение температуры расширяет пределы концентраций солей при использовании уравнений Дебая–Гюк-

келя, хотя против этого мнения существуют многочисленные возражения.

Расчеты проводились по программе Гиббс (Шваров, 2007). Индивидуальные коэффициенты активности частиц рассчитывались по расширенному уравнению Дебая–Хюккеля во втором приближении (Akinfiev et al., 2020). Размерный параметр (эффективный радиус иона) для всех заряженных частиц принят равным 4.5 Å (Рафальский, 1973). В расчетах были использованы молярные концентрации частиц Ca и W. Для этого результат моделирования содержания элементов в молях делился на молярную долю воды (активность воды) в растворе.

При выборе термодинамических свойств твердых фаз (оксидов вольфрама, шеелита) был проведен количественный и качественный анализ. В результате исследований установлено, что существующие термодинамические данные по окислительно-восстановительным равновесиям в вольфрам-оксидных системах в интервале температур 300–600°C имеют значительную несогласованность. Поэтому за основу были приняты величины свободных энергий WO₃(s) (Han et al., 2020), WO₂(s) (Наумов и др., 1971), а *G*_T⁰ для WO_{2.9} были рассчитаны из констант равновесия реакции



из данных (Chase_JANAF, 1998). Оксид вольфрама WO_{2.72} был исключен из рассмотрения ввиду того, что в системе W–O он устойчив при температуре выше 585°C при *P* = 100 Па и выше 640°C при 100 МПа. Величины Δ*H*_{298.15}⁰, (и Δ*G*_{298.15}⁰), представленные (Charlu, Kleppa, 1973; Chase_JANAF, 1998), имеют значительное (7 кДж моль⁻¹) отрицательное отклонение от линейной зависимости состава для крайних фаз WO₂ и WO₃.

Энтальпия образования шеелита заимствована из данных (Poling et al., 2008), а энтропия и уравнение теплоемкости из работы (Жидикова, Ходаковский, 1984). Расчеты с использованием данных работ (Wood, Samson, 2000) для Sch и (Chase_JANAF, 1998) для WO₃ и WO_{2.9} приводят к результатам, значительно отличающимся от наших экспериментальных данных при 400 и 500°C. Свободная энергия СТВ рассчитана по результатам экспериментов при Co–CoO буфере. Было отмечено, что фазы Ca_{0.07}WO₃ и (или) (H₃O)_{0.19}Ca_{0.07}WO₃ имеют равные значения Δ*G*_T⁰ и одинаковую растворимость в растворах HCl, несмотря на то, что кажущееся содержание W(V) у них существенно различается — 14 и 33 моль % соответственно. Значения свободных энергий образования твердых фаз, использованные в расчетах, представлены в табл. 5.

Так как в расчетах принимают участие только частицы W(VI), то *f*(O₂) оказывает слабое влияние на содержание кальция и вольфрама в растворе, равновесном с шеелитом. На фиг. 4 представлены

результаты термодинамического моделирования инконгруэнтной растворимости шеелита с образованием WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$ и $\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$ (или $(\text{H}_3\text{O})_{0.19}\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$) при 400 и 500°C, 100 МПа. Расчеты показали, что в условиях Cu_2O – CuO буфера ($f(\text{O}_2) = 3.98 \times 10^{-7}$ Па) при 400°C область конгруэнтной растворимости шеелита находится при концентрации HCl ниже 4.34×10^{-3} м. При 500°C и фугитивности Cu_2O – CuO буфера ($f(\text{O}_2) = 2.71 \times 10^{-4}$ Па) область конгруэнтной растворимости шеелита находится при концентрации HCl ниже 4.08×10^{-3} м. Растворимость Sch в H_2O , согласно расчетам, составляет 2.78×10^{-6} и 2.93×10^{-6} моль кг^{-1} H_2O . Рост концентрации HCl приводит к осаждению WO_3 из раствора. Полное замещение Sch новообразованной фазой WO_3 проходит в растворах, содержащих $m\text{HCl} > 0.42$ при 400°C и 0.56 при 500°C.

В окислительно-восстановительных условиях, соответствующих Fe_3O_4 – Fe_2O_3 ($f(\text{O}_2) = 2.51 \times 10^{-19}$ Па при 400°C), Ni – NiO ($f(\text{O}_2) = 3.78 \times 10^{-23}$ Па при 400°C и 1.97×10^{-18} Па при 500°C) и Co – CoO ($f(\text{O}_2) = 1.71 \times 10^{-24}$ Па при 400°C и 8.16×10^{-20} Па при 500°C) буферам, шеелит растворяется с образованием СТВ. Область конгруэнтной растворимости шеелита, так же, как и с Cu_2O – CuO буфером, достаточно узкая и ограничена $m\text{HCl} < 2 \times 10^{-3}$. В растворах, содержащих $m\text{HCl} > 0.36$, при заданном соотношении шеелит/раствор = 0.18 моль Sch/1000 г H_2O , при 400°C устойчивой фазой является WO_3 . Согласно расчетам, воздействие растворов, содержащих $m\text{HCl} > 0.56$, на 0.22 моль Sch при 500°C и $f(\text{O}_2)$ (Ni – NiO) приводит к образованию WO_3 , тогда как при Co – CoO буфере устойчив оксид $\text{WO}_{2.9}$.

На фиг. 5 представлены результаты моделирования растворимости Sch в растворах 0.001–1.0 м KCl на линиях гидролизного равновесия микроклина (Mc) с кварцем (Qtz) и мусковитом (Ms):



при 400 и 500°C, $P = 100$ МПа. В расчетах использованы термодинамические данные (Redkin, Sygan, 2020), согласованные с экспериментами (Hemley, 1959; Редькин, 1983). Согласно расчетам, растворение Sch при 400 и 500°C в растворах KCl происходит конгруэнтно и фугитивность кислорода (Co/CoO , Ni/NiO и $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ буферы) не оказывает влияния на результаты расчетов. Отмечается удовлетворительное соответствие с экспериментальными данными Фостера (Foster, 1977) при 400 и 500°C, $P = 100$ МПа. Согласно расчетам, основной вклад в растворимость шеелита вносит частица HWO_4^- . Рост растворимости шеелита связан, главным образом, с ростом ионной силы раствора (Брызгалин, 1976).

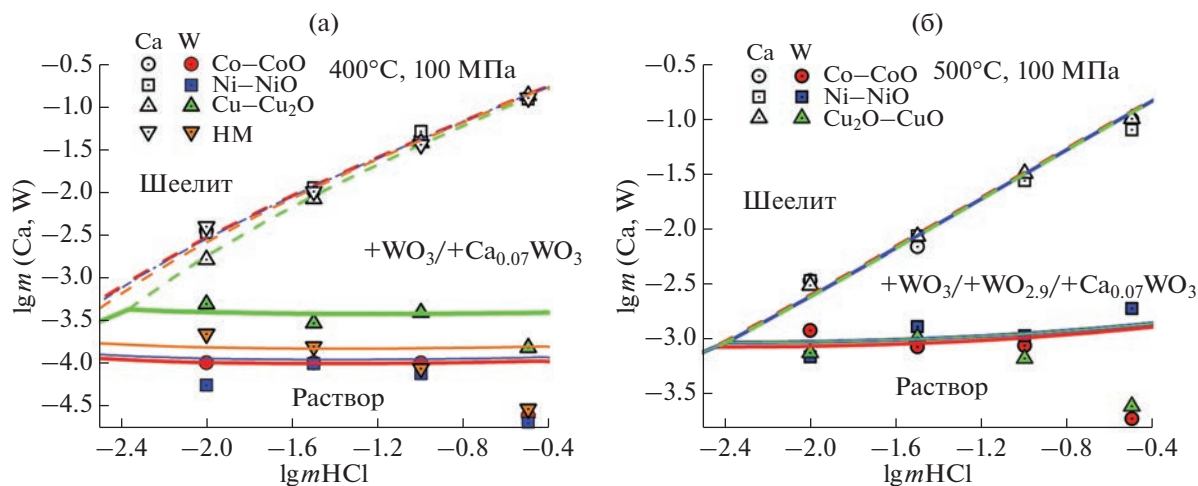
Таблица 5. Свободные энергии образования вольфрам содержащих твердых фаз при $P = 100$ МПа, принятые в настоящих расчетах

$T, ^\circ\text{C}$	$g_T^\circ, \text{кДж моль}^{-1}$			
	CaWO_4	$\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$	WO_3	$\text{WO}_{2.9}$
400	–1592.600	–849.257	–802.178	–
500	–1599.000	–859.671	–820.620	–798.310

Принимая во внимание, что в природных гидротермальных растворах концентрация солей натрия выше, чем калия, нами выполнены расчеты по растворимости шеелита в растворах NaCl – KCl – HCl . Т.к. состав рудоносных растворов нам не известен, но известно, что они производят кварц-мусковитовое изменение вмещающих пород, то можно ввести граничные условия. Поле ассоциации $\text{Qtz} + \text{Ms}$, согласно (Meier, Hemley, 1967), при 500 и 400°C, 100 МПа и $m\text{Cl} = \text{const}$ ограничено следующими невариантными точками: Qtz-Ab (альбит)– Mc-Ms , Qtz-Ab-Prg (парагонит)– Ms и Qtz-And (андалузит)– Prg-Ms (при 500°C) или Qtz-Pf (пирофиллит)– Prg-Ms (при 400°C). Термодинамические данные для всех Al-Si фаз, использованные в работе (Redkin, Sygan, 2020), представлены в табл. 6. Очевидно, что если концентрация хлоридов в системе меняется, то невариантные точки превращаются в гидролизные равновесия, определяющие отношения $m\text{KCl}/m\text{HCl}$ и $m\text{NaCl}/m\text{HCl}$. Таким образом, растворимость Sch на линиях реакций гидролиза алюмосиликатов будет соответствовать предельным значениям.

На фиг. 6 представлены результаты расчета растворимости Sch в растворах $(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ в системе, где кислотность растворов и окислительно-восстановительные условия контролируется алюмо-силикатными буферами и металл-оксидными буферами. Расчеты выполнены при 400 и 500°C, давлении 100 МПа. Было показано, что шеелит растворяется конгруэнтно в растворах, контролируемых буферами Qtz-Ab-Mc-Ms , Qtz-Ab-Prg-Ms , и Qtz-And-Prg-Ms при 500°C, Qtz-Ab-Mc-Ms и Qtz-Ab-Prg-Ms при 400°C. Окислительно-восстановительные условия не влияют на концентрацию вольфрама в растворе ввиду того, что в рассматриваемых условиях (500°C, 100 МПа, $m\text{KCl}, f(\text{O}_2)$) устойчива единственная твердая фаза, содержащая W(VI) : Sch. Содержание вольфрама растет с общей концентрацией хлоридов и с кислотностью Al-Si буфера (фиг. 6).

Согласно расчетам, в условиях буфера Qtz-Pf-Prg-Ms при 400°C, 100 МПа в растворах, содержащих $m\text{Cl}_{\text{init}} = m(\text{NaCl} + \text{KCl})_{\text{init}} > 0.094$, наряду с Sch устойчив триоксид вольфрама – WO_3 . Для гидротермальных месторождений вольфрама не характерно одновременное присутствие Sch и



Фиг. 4. Влияние $m\text{HCl}$ на содержание $m\text{W}$ и Ca в растворе, равновесном с шеелитом при 400 и 500°C, $P = 100$ МПа и фугитивности кислорода, заданной различными металл-оксидными буферами, по экспериментальным (символы) и расчетным (линии) данным.

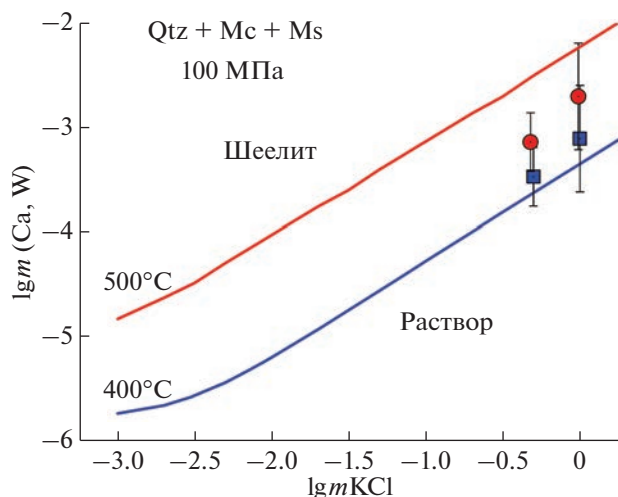
WO_3 . Газово-жидкие включения в минералах на месторождениях вольфрама свидетельствуют о высокой солёности высокотемпературных гидротермальных растворов (Wood, Vlassopoulos, 1989). Очевидно, что рудоносные растворы существовали не сами по себе, а были в состоянии, близком к равновесию с вмещающими алюмосиликатными породами, роль которых подобна рассматриваемым буферам. Т.к. из рассмотрения должны быть исключены растворы, в которых образуется WO_3 , то из этого следует, что кислотность ($m\text{H}^+$) вольфрамово-рудных растворов была ниже, чем

задается буфером Qtz-Pf-Prg-Ms при 400°C в 0.1 $m(\text{Na}, \text{K})\text{Cl}$ растворе. В качестве показателя кислотности Al-Si буферной ассоциации может рассматриваться равновесное отношение $m\text{Na}^+/m\text{H}^+$ (или $m\text{K}^+/m\text{H}^+$). Если предположить, что главным механизмом осаждения шеелита из раствора было охлаждение последнего, то можно показать, что растворы, насыщенные шеелитом и равновесные с Qtz-Ab-Mc-Ms и Qtz-Ab-Prg-Ms минеральными ассоциациями при 500°C, 100 МПа, при изменении температуры до 400°C способны отложить 90–92% Sch.

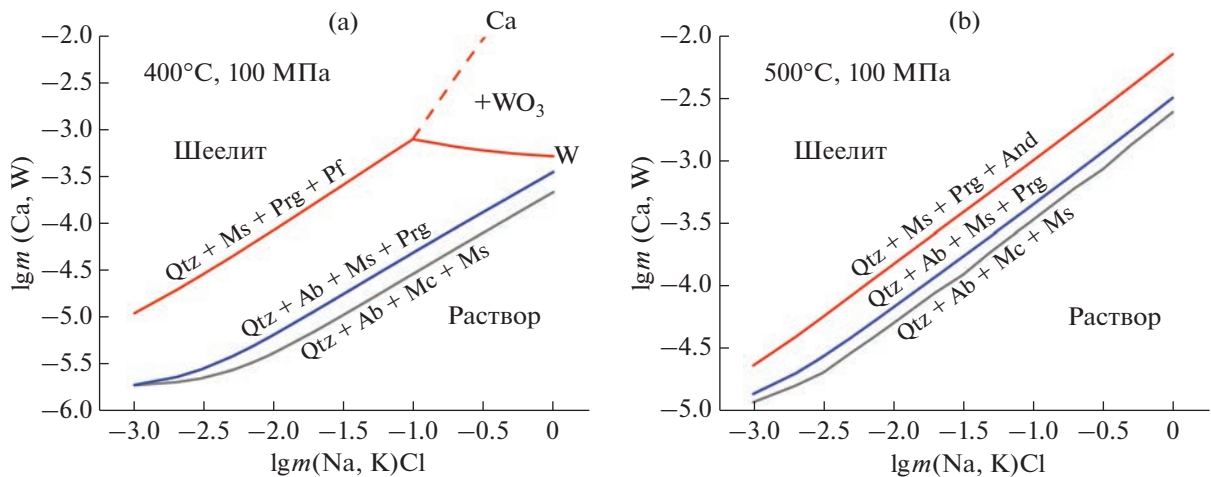
Сравнение данных по растворимости ферберита (Redkin, Cygan, 2020) и шеелита (фиг. 6) в буферных Al-Si системах могут быть использованы для оценки равновесия этих рудных фаз в хлоридной системе. Согласно термодинамическим расчетам, величина $m\text{Ca}_{\text{aq}}/(m\text{Ca}_{\text{aq}} + m\text{Fe}_{\text{aq}})$ зависит от ионной силы раствора и составляет 0.41 ± 0.03 и 0.78 ± 0.08 при 500 и 400°C, 100 МПа для Qtz-Ab-Mc-Ms и Qtz-Ab-Prg-Ms. Эти величины имеют хорошее соответствие с экспериментальными данными (Коржинская, Зарайский, 1997) по обменному равновесию $\text{Ferb} + \text{CaCl}_2 = \text{Sch} + \text{FeCl}_2$, изученному в условиях Ni-NiO буфера.

ВЫВОДЫ

Изучена растворимость шеелита в растворах HCl при 400 и 500°C, $P_{\text{общ}} = 100$ МПа. Установлено, что Sch в растворах HCl от 0.01 до 0.316 m растворяется инконгруэнтно с образованием WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$ и кальций-вольфрамовых бронз, средний состав которых соответствует формуле $\text{Ca}_{0.07}\text{WO}_3$. Увеличение концентрации HCl способствует выходу WO_3 (или WO_{3-x}). Повышение температуры уменьшает выход WO_3 , что связано с ростом растворимости этой фазы.



Фиг. 5. Влияние $m\text{KCl}$ на содержание $m\text{W}$ и Ca в растворе, равновесном с шеелитом в условиях контролируемых кварц-микроклин-мусковитовым буфером, при 400 и 500°C, 100 МПа и фугитивности кислорода, заданной никель-бунзенитовым (NNO) буфером по экспериментальным ((Foster, 1977) символы: квадратные – 400°C, круглые – 500°C,) и расчетным (линии) данным.



Фиг. 6. Влияние концентрации хлоридов (NaCl, KCl) на растворимость шеелита при 400 (а) и 500°C (б), 100 МПа, $\text{Cu}_2\text{O}-\text{CuO}$ буферах и кислотности, регулируемой Al–Si ассоциациями Qtz+Ab+Mc+Ms, Qtz+Ab+Ms+Prg, Qtz+Pf+Ms+Prg (при 400°C) и Qtz+And+Ms+Prg (при 500°C). +WO₃ – шеелит растворяется инконгруэнтно с образованием триоксида вольфрама.

Таблица 6. Стандартные термодинамические свойства Al–Si твердых фаз, принятые в настоящих расчетах.

Минерал	$\Delta_f G_{298}^\circ$	S_{298}°	V_{298}	$C_p^\circ = a + bT \times 10^{-3} + cT^{-2} \times 10^5 + dT^{-0.5} + fT^2$			Источник
индекс	Дж моль ⁻¹	Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	Дж бар ⁻¹	a	b	c	
Ab	–3715775 [#]	194.20 [#]	10.007	583.94	–92.852	16.78*	Robie et al., 1978
And	–2417980 [#]	93.220	4.9900 [#]	164.42 [#]	33.594 [#]	–46.078 [#]	Robie et al., 1978
Mc	–3742330	214.2	10.872	759.55	–217.11	47.642*	Robie et al., 1978
Ms	–5600547 [#]	245.000 [#]	14.0810	917.70	–81.11	28.34*	Robie et al., 1995
Pf	–5240840 [#]	239.400 [#]	12.8100	–87.4007	847.683	–45.1557*	Krupka et al., 1979
Prg	–5546450 [#]	277.82	13.253	407.647	102.508	–110.625	Покровский, 1984
Qtz	–856240	41.340	2.2688	46.940	34.31	–11.30	Helgeson et al., 1978

Примечание. [#] авторы; * Ab: $d = -6.4242 \times 10^3$, $f = 2.2722 \times 10^{-5}$; Mc: $d = -9.5268 \times 10^3$, $f = 6.4333 \times 10^{-5}$; Ms: $d = -1.0348 \times 10^4$; Pf: $d = 4.31112 \times 10^3$, $f = -4.51557 \times 10^{-4}$;

На основе анализа полученных экспериментальных данных рассчитаны свободные энергии образования оксидов вольфрама WO₃, WO_{2,9}, шеелита и кальций-вольфрамовой бронзы. Используя взаимосогласованные термодинамические данные, рассчитана растворимость Sch в растворах HCl, (Na,K)Cl с участием алюмо-силикатных буферов. Показано, что шеелит имеет широкую область конгруэнтной растворимости в солевых системах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны А.Н. Некрасову (ИЭМ РАН) за помощь в проведении микронзондовых анализов, Н.А. Дрожжиной (ИЭМ РАН) за рентгеновские анализы твердых продуктов опытов, к.х.н В.К. Карандашеву (ИПТМ РАН) за ИСП-анализы растворов после опытов. Мы признательны рецензенту д.х.н. Н.Н. Акифьеву за ценные замечания и полезные рекомендации.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа проведена при финансовой поддержке гранта РФФИ 20-05-00307а и ФНИ государственных Академий Наук FMUF-2022-0003.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брызгалин О.В. О растворимости вольфрамовой кислоты в водно-солевых растворах при высоких температурах // Геохимия. 1976. № 6. С. 864–870.
- Жидикова А.П., Ходаковский И.Л. Термодинамические свойства ферберита, гюбнерита, шеелита и повелита. Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1984. 156 с.
- Коржинская В.С., Зарайский Г.П. Экспериментальное исследование равновесия шеелит-ферберит в хлоридном флюиде при $T = 300-600^\circ\text{C}$, $P = 1$ кбар // Докл. АН. Сер. Геохимия. 1997. Т. 353. № 5. С. 663–666.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Атомиздат, 1971. 384 с.

- Покровский В.А. Исследование минеральных реакций в модельных гидротермальных системах: автореф. дисс. ... канд. геол.-минералог. наук. М: МГУ, 1984.
- Редькин А.Ф. Экспериментальное и термодинамическое изучение реакций, контролирующих условия образования околорудных березитов: автореф. дисс. ... канд. хим. наук. М: ГЕОХИ АН СССР, 1983. 27 с.
- Рафальский Р.П., Брызгалов О.В., Федоров П.Л. Перенос вольфрама и отложение шеелита в гидротермальных условиях // Геохимия. 1984. № 5. С. 611–624.
- Рафальский Р.П. Гидротермальные равновесия и процессы минералообразования. М.: Атомиздат, 1973. 288 с.
- Черкашина Н.И., Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Фазовые переходы и изменение электрофизических свойств WO_3 в температурном диапазоне 83–673 К // Известия ВУЗов. Физика. 2019. Т. 62. № 5 (737). С. 126–131.
- Шваров Ю.В. О термодинамических моделях реальных растворов // Геохимия. 2007. № 6. С. 670–679.
- Akinfiev N.N., Korzhinskaya V.S., Kotova N.P., Redkin A.F., Zotov A.V. Niobium and tantalum in hydrothermal fluids: Thermodynamic description of hydroxide and hydroxofluoride complexes // Geochim. Cosmochim. Acta. 2020. V. 280. P. 102–115.
- Akinfiev N., Zotov A. Thermodynamic description of equilibria in mixed fluids (H_2O -non-polar gas) over a wide range of temperature (25–700°C) and pressure (1–5000 bars) // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63 (13/14). P. 2025–2041.
- Cazzanelli E., Vinegoni C., Mariotto G., Kuzmin A. and Purans J. Low-temperature polymorphism in tungsten trioxide powders and its dependence on mechanical treatments // J. Solid State Chem. 1999. V. 143. P. 24–32.
- Charlu T.V., Kleppa O.J. High-temperature combustion calorimetry 1. Enthalpies of formation of tungsten oxides // J. Chem. Thermodyn. 1973. V. 5. P. 325–330.
- Chase Jr. M.W. NIST-JANAF thermochemical tables // Journal of physical and chemical reference data, Monograph, no. 9. American Chemical Society; Woodbury N.Y. American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology. 1998. 1961 p.
- Foster R.P. Solubility of scheelite in hydrothermal chloride solutions // Chem. Geol. 1977. V. 20(1). P. 7–43.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000°C // Computers & Geosciences. 1992. V. 18 (7). 899–947.
- Ghosh K., Roy A., Tripathi S., Ghule S., Singh A.K., Ravishankar N. Insights into nucleation, growth and phase selection of WO_3 : morphology control and electrochromic properties // J. Mater. Chem. 2017. V. 5. P. 7307–7316.
- Han B., Khoroshilov A.V., Tyurin A.V., Baranchikov A.E., Razumov M.I., Ivanova O.S., Gavrichev K.S., Ivanov V.K. WO_3 thermodynamic properties at 80–1256 K revisited // J. Therm. Anal. Calorim. 2020. V. 142. P. 1533–1543.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Amer. J. Sci. 1978. V. 278-A. 229 p.
- Hemley J.J. Some mineralogical equilibria in the system $K_2O-Al_2O_3-SiO_2-H_2O$ // Amer. J. Sci. 1959. V. 257. P. 241–270.
- Hu W., Tong W., Li L., Zheng J., Li G. Cation non-stoichiometry in multi-component oxide nanoparticles by solution chemistry: a case study on $CaWO_4$ for tailored structural properties // Phys. Chem. 2011. V. 13. P. 11634–11643.
- Khodkovskiy I.L., Mishin I.V. Solubility products of calcium molybdate and calcium tungstate; ratio of powellite to scheelite mineralization under hydrothermal conditions // Int. Geol. Rev. 1971. V. 13. №. 5. P. 760–768.
- Krupka K.M., Robie R.A., Hemingway B.S. High-temperature heat capacities of corundum, periclase, anorthite, $CaAl_2Si_2O_8$ glass, muscovite, pyrophyllite, $KAlSi_3O_8$ glass, grossular, and $NaAlSi_3O_8$ glass // Am. Min. 1979. V. 64 (1–2). P. 86–101.
- Lassner E., Schubert W.-D. Tungsten: properties, chemistry, technology of the element, alloys, and chemical compounds. Kluwer Academic / Plenum Publishers New York, 1999. 447 p.
- Lunk H.-J., Ziemer B., Salmen M., Heidemann D. What is behind 'tungsten blue oxides'? // Proceedings of the 13 International Plansee Seminar, Eds. H. Bildstein and R. Eck, Metallwerk Plansee, Reutte. 1993. V. 1. P. 38–56.
- Mews M., Korte L., Rech B. Oxygen Vacancies in Tungsten Oxide and Their Influence on Tungsten Oxide/Silicon Heterojunction Solar Cells // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2016. V. 158. P. 77–83.
- Meyer C., Hemley J.J. Wall rock alteration. In: Geochemistry of Hydrothermal Ore Deposits (ed. H.L. Barnes). New York: Holt, Rinehart, and Winston, 1967. P. 166–235.
- Poling B.E., Thomson G.H., Friend D.G., Rowley R.L., Wilding W. Section 2. Physical and Chemical Data. Perry's Chemical Engineers' Handbook. 8-th Edition. (Don W. Green and Robert P.E. Perry eds.). McGraw-Hill Companies, Inc. New York, NY, 2008. 2728 p. <https://doi.org/10.1036/0071511245>
- Rao M.C. Structure and properties of WO_3 thin films for electrochromic device application // J. Non oxide Glasses. 2013. V. 5 (1). P. 1–8.
- Redkin A.F., Cygan G.L. Experimental determination of ferberite solubility in the $KCl-HCl-H_2O$ system at 400–500°C, and 20–100 MPa // In Advances in Experimental and Genetic Mineralogy (Eds.: Yu. Litvin., O. Safonov). Springer. New York. 2020. Chapter 7. P. 137–162.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geological Survey Bulletin 1452. Washington. 1978. 456 p.
- Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures // U.S. Geological Survey Bulletin 2131. Washington. 1995. 461 p.
- Salje E. The orthorhombic phase of WO_3 // Acta Cryst. B33. 1977. P. 574–577.
- Sverjensky D.A., Hemley J.J., and D'Angelo W.M. Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 989–1004.
- Vogt T., Woodward P. M. and Hunter B. A. The high-temperature phases of WO_3 // J. Solid State Chem. 1999. V. 144. P. 209–215.
- Wood S. A. and Samson I. M. The hydrothermal geochemistry of tungsten in granitoid environments: I. Relative solubilities of ferberite and scheelite as a function of T, P, pH, and m_{NaCl} // Economic Geology. 2000. V. 95(1), P. 143–182.
- Wood S.A. and Vlassopoulos D. Experimental determination of the hydrothermal solubility and speciation of tungsten at 500°C and 1 kbar // Geochim. Cosmochim. Acta. 1989. V. 53. P. 303–312.
- Wriedt H.A. The O-W (Oxygen-Tungsten) system // Bull. Alloy Phase Diagr. 1989. V. 10(4). P. 368–384.

УДК 550.89

МЕТАЛЛ-СУЛЬФИДНОЕ РАССЛОЕНИЕ РУДООБРАЗУЮЩЕГО РАСПЛАВА В СИСТЕМЕ Fe–Fe(CuNi)S–C И ЕГО РОЛЬ В ГЕНЕЗИСЕ МАГМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФИДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ НОРИЛЬСКОГО РАЙОНА (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ И ГЕОЛОГИЧЕСКИМ ДАННЫМ)

© 2023 г. Н. С. Горбачев^{a, *}, А. В. Костюк^{a, **}, П. Н. Горбачев^a, А. Н. Некрасов^a, Д. М. Султанов^a

^aИнститут экспериментальной минералогии им. академика Д.С. Коржинского,
ул. Академика Осипьяна, 4, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*e-mail: gor@iem.ac.ru

**e-mail: nastya@iem.ac.ru

Поступила в редакцию 22.04.2022 г.

После доработки 03.10.2022 г.

Принята к публикации 10.10.2022 г.

Приводятся результаты экспериментального изучения плавления графит-насыщенной системы Fe–Fe(CuNi)S–C при 0.5 ГПа и 1150–1250°C с добавлением примесных элементов Ag, Au, Re, Pt, Pd, Rh. Закаленный сульфидный расплав слагает матрицу образца, при 1150–1200°C представленную FeNiS-пирротиновой фазой (Mss) с включениями FeCuS-фазы (Iss), аномально обогащенной Cu. При 1250°C сульфидный расплав закаливается в виде гомогенной пирротиновой Ms-фазы Fe(CuNi)S-состава. Смена Ms-состава закаленного сульфидного расплава двухфазной Mss + Iss ассоциацией рассматривается как свидетельство существования надликвидусного Mss и Iss расслоения сульфидного Fe–Ni–Cu расплава в интервале 1150–1250°C. В результате фракционирования элементов между несмесируемыми Fe-сульфидным (Ms) и Fe-металлическим (Mc) расплавами, Fe, Ni, Pt, Re, Au преимущественно концентрируются в металлическом расплаве, а Cu, Ag – в сульфидном расплаве. Обсуждается роль надликвидусного Mss–Iss расслоения в генезисе сульфидного оруденения месторождений Талнахского рудного узла, в том числе в образовании расслоенных пирротин-халькопиритовых “капель” в пикритовых габбро-долеритах, а также пирротиновых и халькопиритовых типов руд зональных сульфидных залежей. Рассмотрена роль Ms и Mc расслоения Fe-сульфидного расплава при контаминации углеродом в Cu–Pd-специализации магматических сульфидных месторождений Норильского района.

Ключевые слова: металл, сульфид, расслоение, эксперимент, руда, Норильск

DOI: 10.31857/S0016777023010069, **EDN:** LAXFOA

ВВЕДЕНИЕ

Плавление и фазовые соотношения в системе Fe–Fe(CuNi)S–C представляют интерес в связи с проблемами ранней дифференциации космических тел, фазового и химического состава метеоритов и магматических железо-сульфидных месторождений. Этот интерес обусловлен тем, что при контаминации сульфидного расплава углеродом наблюдается расслоение сульфидного расплава на Fe-металлический (Mc) и Fe-сульфидный (Ms) расплавы, несмесируемые с силикатными (Radhavan, 1987, 1988; Банных и др., 1986). Учитывая различную сидерофильность и халькофильность элементов, можно ожидать их фракционирования в результате перераспределения между металлическим и сульфидным расплавами, что

изменяет первичные соотношения и влияет тем самым на состав сульфидного расплава, сформировавшего оруденение. В ряде экспериментальных работ несмесируемость металлического и сульфидного расплавов уже использовалась при исследовании процессов аккреции, ранней дифференциации планет, их спутников и метеоритов (Горбачев, Осадчий, 1980; Gorbachev et al., 1980; Маракушев и др., 1995). Хотя уже имеются публикации о влиянии давления на металл-сульфидное расслоение (Dasgupta et al., 2009; Gorbachev et al., 2021), распределении элементов между сосуществующими фазами системы Fe–S–C (Hayden et al., 2011; Горбачев и др., 2021) и о существовании надликвидусной Mss–Iss несмесируемости в сульфидных Fe–Ni–Cu расплавах (Горбачев, Некрасов, 2004), однако фазовые соотношения в системе Fe–Fe(Cu,Ni)S–C, гео-

химия расслоения и его рудообразующее значение все еще недостаточно изучены.

Полученные экспериментальные данные в системе Fe—Fe(CuNi)S—C об условиях и геохимии расслоения сульфидных руд Норильского района представляют несомненный интерес и используются для обоснования роли Ms—Ms-расслоения в формировании магматических сульфидных месторождений и обособлении пирротиновых и халькопиритовых типов массивных руд (Горбунов, 1968; Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1989; Горбачев, Некрасов, 2004).

В отличие от Fe—FeS—C системы, содержащей Cu, Ni и микроэлементы, в сульфидных системах, не содержащих углерод, существуют эвтектические соотношения между Fe и сульфидными фазами с полной смесимостью надликвидусных расплавов (Синякова, Косяков, 2007, 2012; Косяков, Синякова, 2012; Косяков и др., 2012; Sinyakova et al., 2019). Результаты экспериментального исследования фракционной кристаллизации Cu—Fe—Ni сульфидных расплавов с добавками микроэлементов при квазиравновесной направленной кристаллизации расплава используются для моделирования процессов формирования минералогической зональности сульфидных руд месторождений Норильского района, и изучения поведения главных элементов и примесей благородных металлов при их кристаллизации. Выявленная в этих экспериментах последовательность выделения фаз из расплава и распределение главных элементов вдоль образца Mss (зона I)/ $Mss + Iss$ (зона II)/ Iss (зона III) ($Mss - (Fe_z Ni_{1-z})S_{1+\delta}$, $Iss - (Fe_x Cu_y Ni_{1-x-y})_z S_{1-z}$), сходны с наблюдаемой минералогической и геохимической зональностью в главных типах массивных руд Норильских месторождений — пирротиновые, пирротин-халькопиритовые, кубанитовые, халькопиритовые. Первостепенное значение имеют полученные данные по распределению макрокомпонентов с оценкой зависимости коэффициентов распределения между сульфидными твердыми растворами и сульфидным расплавом от доли закристаллизованного расплава, а также данные о формах нахождения примесей в сульфидах и коэффициентах распределения между рудообразующими сульфидами и сульфидным расплавом.

Ниже рассмотрены некоторые особенности фазовых соотношений и распределения элементов в системе Fe—Fe(CuNi)S—C при $P = 0.5$ ГПа, $T = 1150–1250^\circ\text{C}$, обсуждается их значение при формировании магматических сульфидных месторождений Норильского района.

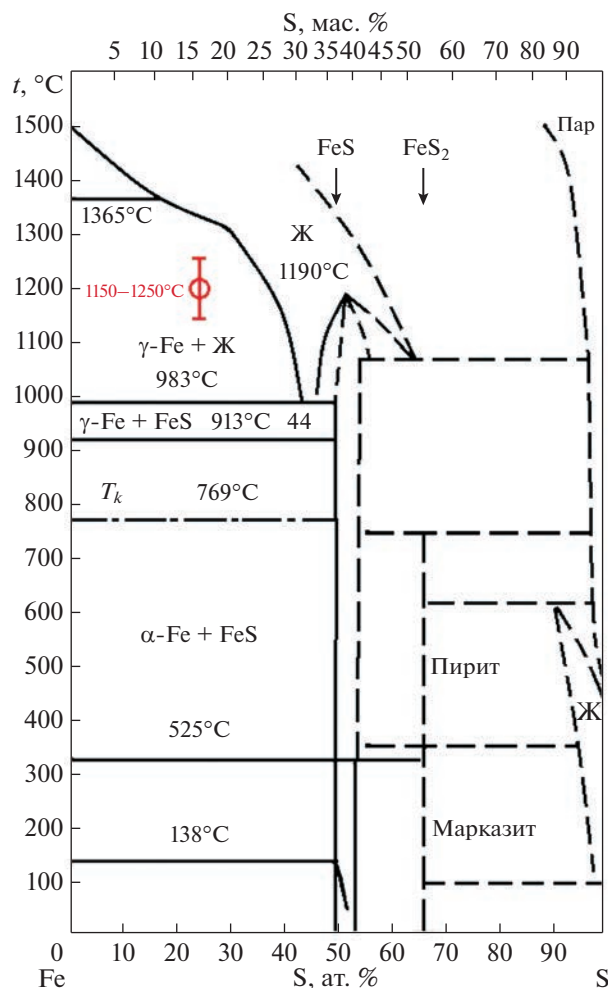
МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исходная шихта состояла из равных весовых частей порошков пирротина (1 г) и металличе-

ского железа (1 г) с добавлением 10 мас. % технического углерода (0.2 г), а также металлов Ag, Au, Re, Pt, Pd, Rh. Пирротин с микровключениями пентландита и халькопирита взят из массивных пирротиновых руд Октябрьского месторождения Норильского района, металлическое железо — химически чистый реактив, технический углерод представлен реактивом “сажа”, марка П-803. Химический состав исходного пирротина (мас. %): Fe = 57.06, Ni = 5.62, Cu = 2.72, S = 34.60 ($Fe_{0.94}Ni_{0.08}Cu_{0.03}S_{1.0}$). Микроэлементы добавляли либо в элементарной форме, либо в виде сплавов (Pt—Rh), с концентрацией, не превышающей 0.5 мас. % (~ 0.01 г каждый). Общий вес исходной смеси ~2.3 г. Валовый состав смеси без учета микроэлементов и углерода (мас. %): Fe = 78.5, Ni = 3.0, Cu = 1.5, S = 17.0; формульный состав: $Fe_{1.41}Cu_{0.02}Ni_{0.05}S_{0.53}$. В составе исходной смеси не учитывался углерод, добавленный в виде реактива, так как готовая смесь помещалась в графитовую ампулу с крышкой, которая служила дополнительным источником углерода в опыте, а ее вес в несколько раз превышал вес исходной навески. На диаграмме Fe—S (Баных, 1986) при таком составе в интервале $T = 1150–1250^\circ\text{C}$ исходная смесь попадает в поле Fe—L (фиг. 1).

Эксперименты длительностью 24 часа проводились на установке высокого газового давления (УВГД-10000) с внутренним нагревом. Преимущество в использовании этой установки заключается в том, что газовые бомбы имеют большой внутренний объем и широкую безградиентную зону (Граменицкий и др., 2000). Графитовая ампула со стартовым материалом диаметром 4 мм помещалась в Pt ампулу диаметром 5 мм, которая герметически заваривалась. Температура определялась с точностью не выше $\pm 5^\circ\text{C}$ по калибровочной кривой с использованием термпар Pt30Rh/Pt6Rh, с толщиной электродов 0.3 мм, спай которых вводился в центральную позицию в ячейках.

После опыта ампулу распиливали поперек и запрессовывали в полистирол. Продукты экспериментов изучались с помощью цифрового сканирующего микроскопа Tescan Vega II XMU с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром (EDS) с полупроводниковым Si (Li) детектором INCA Energy 450 и волнодисперсионным спектрометром (WDS) INCA Wave 700 в режиме Energy Plus. Волнодисперсионный спектрометр использовался для анализа минимальных концентраций Ag, Au, Re, Pt, Pd, Rh. Исследования выполнялись при ускоряющем напряжении 20 kV, ток поглощенных электронов на цилиндре Фарадея составлял 82 нА, время набора спектра на EDS равнялось 200 секундам. Время набора данных WDS: стандартизация 40 сек; время набора спектра для S, Fe, Ni, Cu — 40 сек; для Ag, Au, Re, Pt, Pd, Rh — 100 сек. Аналитические эталоны: SK_{α} ,



Фиг. 1. Фазовая диаграмма Fe–S (Банных, 1986). В температурном диапазоне 1150–1250°C выделена область стартового состава исследуемой системы.

CuK_α , NiK_α , AgL_β , PdL_α , RhL_α , AuM_β , PtM_α , ReM_β . При этих условиях пределы обнаружения с вероятностью 99.73% равны 3 сигма.

Результаты рентгеноспектрального микроанализа обрабатывались в программе INCA ver. 4.06 с последующим пересчетом полученных результатов с помощью пакета программ, разработанного в ИЭМ РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На фиг. 2 представлены микрофотографии поперечного разреза платиновых ампул с графитовым вкладышем и закаленным образцом после опыта. На фиг. 3 приведены микрофотографии закалочных образцов, характеризующие фазовые соотношения при частичном плавлении углерод-насыщенной системы Fe–Fe(CuNi)S–C при 1150, 1200 и 1250°C, в табл. 1 – составы сосуществующих

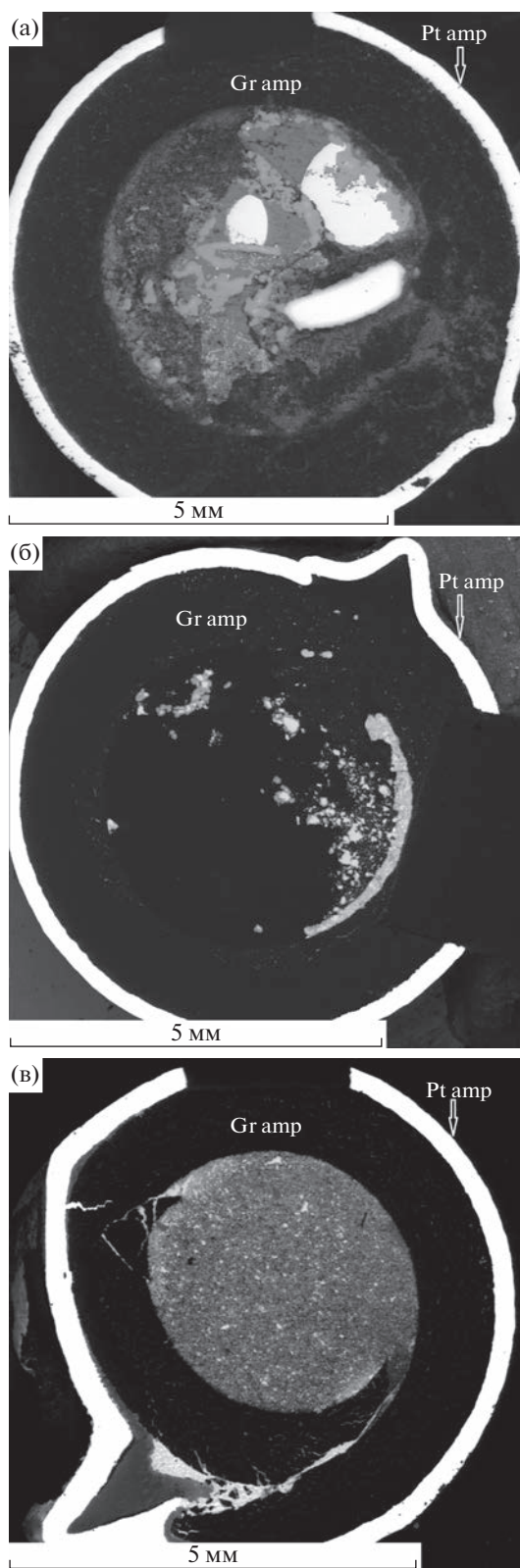
фаз в отношении главных минералообразующих элементов – Fe, Ni, Cu, S и элементов-примесей – Ag, Au, Pd, Pt, Rh, Re. Межфазовые коэффициенты разделения ряда элементов между сосуществующими фазами приведены в табл. 3.

При 1150°C жидкие фазы представлены несмешиваемыми Fe-сульфидным (Ms) и Fe-металлическим (Mc) расплавами, сосуществующими с реститом из металлического железа (Mc_R) (фиг. 3а). Закаленный сульфидный расплав слагает матрицу образца, представленную FeNiS-фазой (Mss) с включениями FeCuS-фазы (Iss). По соотношению Fe и S состав Mss отвечает троилит-пирротину ($\text{Fe}_{0.95-1.11}\text{S}_{1.0}$). Атомные доли Ni в составе троилита не превышают 0.02, Cu – 0.04. Iss-фаза характеризуется аномальным составом $\text{Cu}_{2.2}\text{Fe}_{0.64}\text{S}_{2.0}$, отличающимся по соотношению Cu–Fe–S от сульфидов меди и железа – халькопирита (CuFeS_2), кубанита (CuFe_2S_3), борнита (Cu_5FeS_4), идаита (Cu_5FeS_6), талнахита ($\text{CuFeS}_{1.8}$) дефицитом Fe и избытком Cu. Закалочные сульфидные фазы Mss и Iss характеризуются низкими концентрациями элементов-примесей, их суммарные концентрации не превышают 1 мас. %.

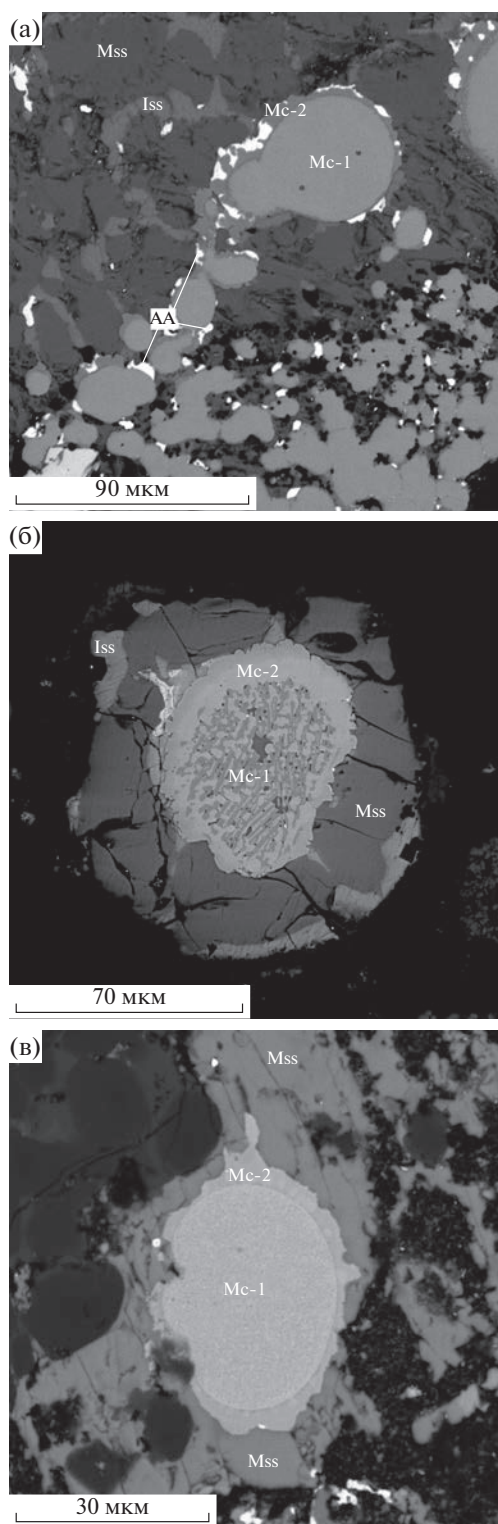
Сульфидная матрица содержит включения закаленного металлического расплава (Mc) в виде каплевидных выделений диаметром до 50 мкм. Зачастую эти выделения имеют зональное строение, в которых центральная часть (ядро) обозначена на фиг. 3а и в табл. 1 как Mc-1) окружена реакционной каймой (на фиг. 3а и в табл. 1 обозначена как Mc-2), не превышающей 1/10 радиуса глобулы. Кайма характеризуется резкими внутренними и внешними контактами. Ядро закаленного Mc-расплава содержит 81–85 мас. % Fe. Кайма обеднена Re, Pt, Au, обогащена Ni, Cu, Pd по сравнению с ядром. К кайме приурочены выделения Ag–Au-фазы (AA) переменного состава, с содержанием 83–84 мас. % Ag, 7–8 мас. % Au, около 4 мас. % Cu, 2 мас. % Pd и Fe (табл. 1). Не проводили специальных исследований о формах углерода в экспериментальных образцах. По данным (Buono et al., 2013), в Fe–C-системах в когните (Fe_3C) растворяется 5–7 мас. % углерода; в Fe-металлическом расплаве 3–5 мас. % углерода.

Выделения реститовой Fe-металлической фазы (Mc_R) ксеноморфной формы с овальными, оплавленными контурами локализованы в сульфидной матрице, окружены тонкой, до 5 мкм, микрокаймой, к которой приурочены включения AA-фазы (фиг. 4а). Реститовая Fe-металлическая фаза характеризуется зональностью, от центра к краю увеличиваются концентрации Fe, Ni, Cu, Au, уменьшаются Re, Pd, однако ее составы не выходят за пределы составов металлических глобул (фиг. 4б, табл. 2).

При 1200°C текстуры, фазовые соотношения и состав закалочных образцов сходны с образцами



Фиг. 2. Микрофотографии поперечного разреза платиновых ампул с графитовым вкладышем и закаленным образцом после опыта. Эксперименты при: а – 1150, б – 1200, в – 1250°C.



Фиг. 3. Микрофотографии закалочных образцов в отраженных электронах, характеризующие фазовые соотношения при частичном плавлении углерод-насыщенной системы Fe–Fe(Ni,Cu)S–C при температурах: а – 1150; б – 1200; в – 1250°C. Mc-1 – центральная часть, Mc-2 – кайма каплевидных Fe-металлических выделений, AA – Au–Ag фаза; Mss – сульфидная матрица FeNiS состава, Iss – включения в сульфидной матрице FeCuS состава.

Таблица 1. Представительные составы (мас. %) сосуществующих фаз при частичном плавлении углерод-насыщенной системы Fe–FeS–C при $P = 0.5$ ГПа

Фаза	S	Fe	Ni	Cu	Rh	Pd	Ag	Re	Pt	Au	Сумма
1150°C											
Mc-1	0.06	84.21	1.74	0.93	0.00	0.53	0.00	5.78	0.19	6.56	100
Mc-2	0.13	82.14	12.61	1.50	0.00	2.18	0.00	0.23	0.15	1.05	100
Mss	33.20	63.45	0.45	1.63	0.00	0.10	0.08	0.16	0.21	0.72	100
Iss	25.96	16.65	0.10	55.62	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.66	100
AA	0.17	2.46	0.14	3.63	0.00	1.88	84.42	0.18	0.00	7.12	100
1200°C											
Mc-1	0.57	92.86	1.29	0.53	0.17	0.11	0.07	1.07	0.91	2.42	100
Mc-2	0.29	92.04	2.01	0.49	0.03	0.38	0.18	1.68	0.63	2.27	100
Mss	34.15	62.39	0.73	1.94	0.12	0.01	0.15	0.16	0.02	0.35	100
Iss	23.56	13.36	0.15	60.99	0.21	0.05	0.18	0.64	0.55	0.32	100
AA	0.00	4.98	0.18	3.77	0.00	0.48	69.68	0.00	1.87	19.03	100
1250°C											
Mc-1	0.77	86.99	1.71	0.39	1.05	0.22	0.22	1.62	5.03	2.01	100
Mc-2	0.16	90.25	3.92	0.86	0.72	0.42	0.06	0.35	0.27	2.99	100
Ms	32.09	63.78	0.33	1.55	0.27	0.13	0.28	0.17	0.74	0.67	100
AA	0.23	2.90	0.03	3.20	0.00	0.00	85.28	0.00	0.51	7.84	100

Примечание: Mc-1 – ядро, Mc-2 – кайма металлической фазы; Mss – FeNiS фаза; Iss – FeCuS фаза; AA – Ag-Au фаза.

Таблица 2. Химический состав зонального Fe-металлического релита

Элемент	1	2	3	4	5	6	7
S	0.00	0.04	0.23	0.00	0.08	0.05	23.29
Fe	65.55	73.39	80.21	82.77	83.03	88.65	25.84
Ni	1.56	2.02	1.61	1.90	2.17	6.21	0.53
Cu	0.46	0.60	0.58	0.92	1.29	0.91	50.07
Pd	1.08	0.85	0.91	0.98	0.43	2.05	0.00
Ag	0.00	0.21	0.00	0.00	0.01	0.00	0.07
Re	28.89	19.05	10.87	7.62	6.24	0.00	0.00
Pt	0.00	0.00	0.05	0.03	0.20	0.00	0.00
Au	2.46	3.84	5.54	5.78	6.54	2.13	0.20
Сумма	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Примечание. Сканирование от центра к краю вдоль точек 1–7 на фиг. 4б.

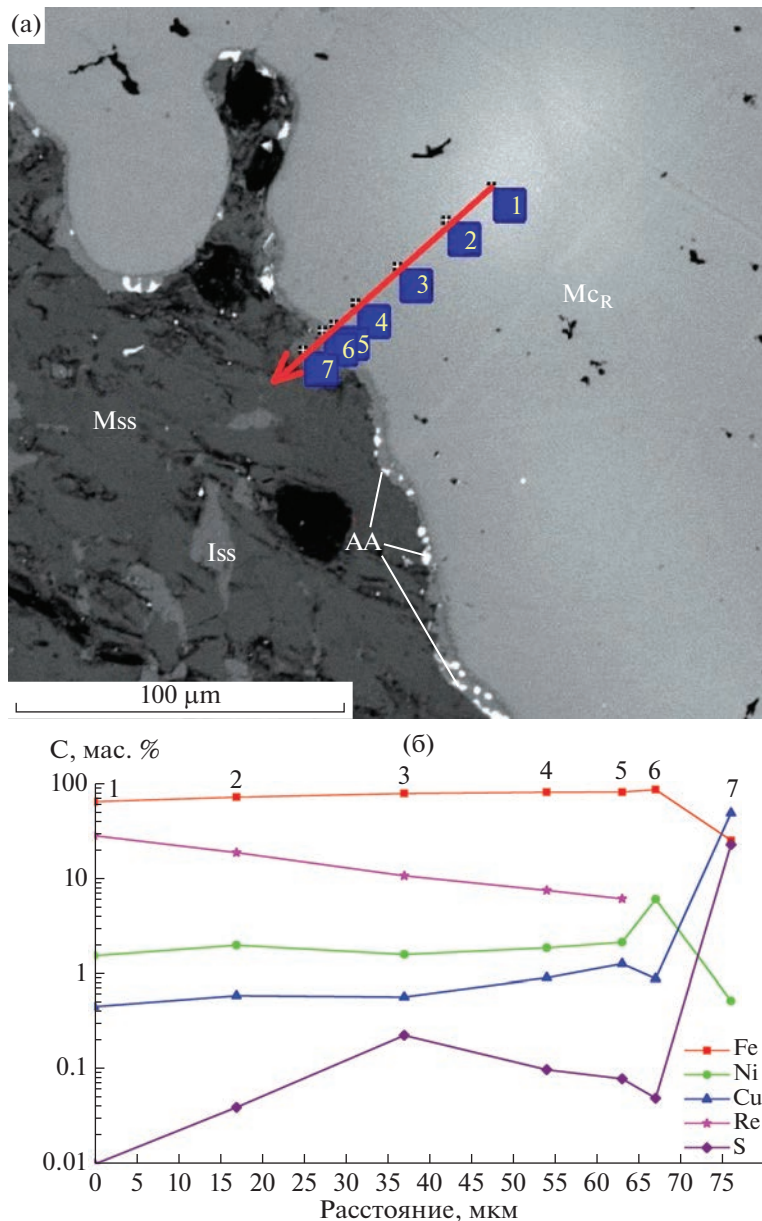
при 1150°C. Закаленный сульфидный расплав представлен Mss и Iss ассоциацией, а закаленный Fe-металлический расплав образует изолированные зональные глобулы, с реакционной каймой, контактирующей с Mss. На фиг. 3б и в табл. 1 Mc-1 – центр, Mc-2 – кайма такой глобулы. Кайма содержит включения AA-фазы переменного состава.

При 1250°C сульфидный расплав закаливается только в виде гомогенной пирротиновой Ms-фазы, образующей изолированные ксеноморфные выделения с овальными, оплавленными контурами. Закаленный Mc-расплав сходен по текстуре и составу с глобулами при 1150 и 1200°C. Контакт каймы глобулы с окружающей сульфидной фазой неровный, зубчатый. В кайме редко встречаются включения AA-фазы (фиг. 3в).

Таблица 3. Коэффициенты разделения $D^{Mc/Ms}$

$D^{Mc/Ms}$	1200°C		1250°C	
	1	2	1	2
S	0.02	0.05	0.02	0.05
Fe	6.95	1.38	1.36	1.38
Ni	8.37	0.80	5.24	0.81
Cu	0.01	0.09	0.25	0.10
Rh	0.83	н.о	3.93	н.о
Pd	2.16	0.87	1.71	0.73
Ag	0.40	0.01	0.79	0.01
Re	1.68	400	9.63	2400
Pt	1.67	60	6.79	42
Au	7.56	3.1	2.99	2.10

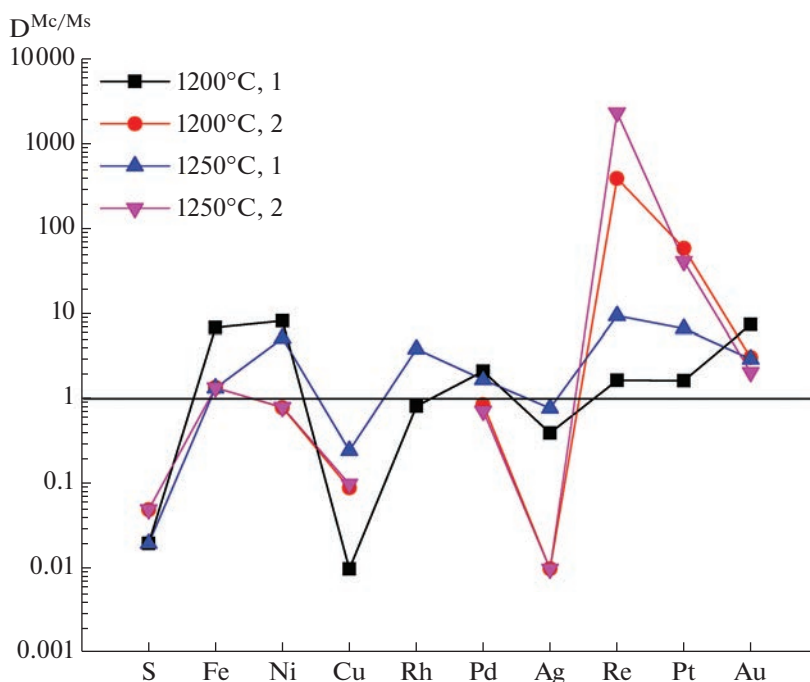
Примечание. 1 – наши данные, 2 – Hayden et.al., 2011.



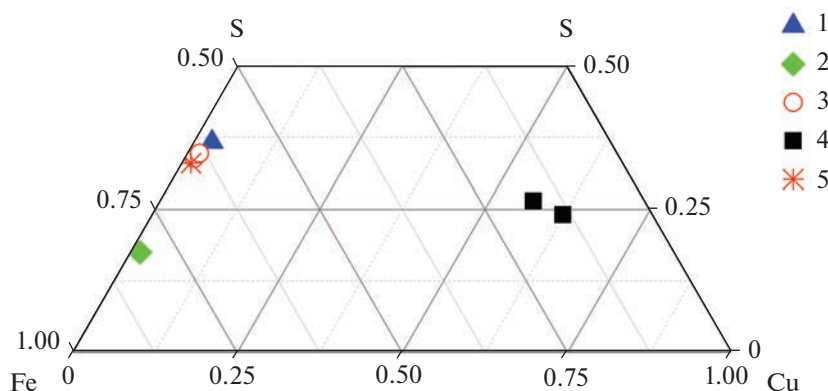
Фиг. 4. Выделения зональной реститовой Fe-металлической фазы (Mc_R), локализованной в сульфидной матрице FeNiS состава (Mss): а – микрофотография закалочного образца в отраженных электронах; б – распределение главных минерал-образующих элементов вдоль линии сканирования (точки 1–7). Эксперимент при 1150°C.

На фиг. 5 и в табл. 3 приведены коэффициенты разделения $D^{Mc/Ms}$ ряда элементов между металлическим и сульфидным расплавами при 1200 и 1250°C и 0.5 ГПа. На этом же рисунке приведены $D^{Mc/Ms}$ по экспериментальным данным Хайдена (Hayden et al., 2011). Для расчета коэффициентов разделения элементов между металлической и сульфидной фазами было решено не брать в расчет кайму металлических капель и включения Iss в сульфидной матрице Mss пирротинового состава. Расчеты проводились для Mc-1 и прилегающей к ней Mss фазы.

Наиболее высокой сидерофильностью – сродством к металлическому расплаву с $D^{Mc/Ms}$ от 5 до 10 – характеризуются Ni, Pt, Re, Au, умеренным сродством – $D^{Mc/Ms}$ от 2 до 5 – Pd. Элементы с $D^{Mc/Ms} < 1$ характеризуются халькофильными свойствами, которые возрастают с уменьшением $D^{Mc/Ms}$ в последовательности $S \rightarrow Cu \rightarrow Ag$. При повышении температуры от 1200 до 1250°C наблюдаются незакономерные вариации $D^{Mc/Ms}$ с тенденцией к возрастанию $D^{Mc/Ms}$ у Cu, Rh, Pt, Re, обратный эффект наблюдается у Ni и Au. В целом коэффициенты разделения, по эксперименталь-



Фиг. 5. Коэффициенты разделения $D^{Mc/Ms}$ ряда элементов между металлическим и сульфидным расплавами при 1200 и 1250°C. 1 — наши данные (распределение между Mc-1 и Mss), 2 — данные (Hayden et al. 2011).



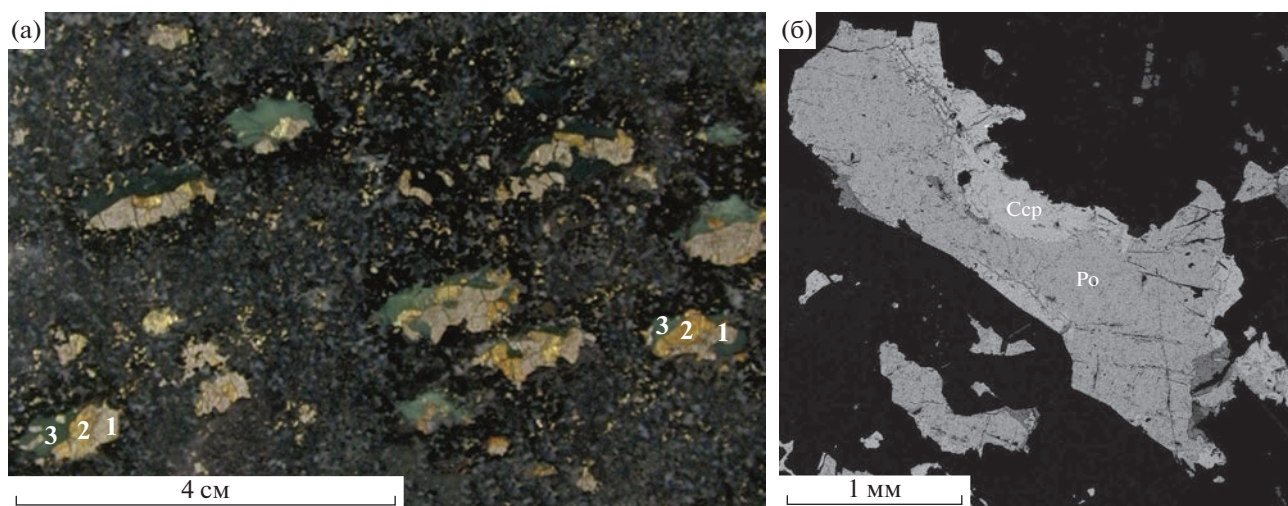
Фиг. 6. Фазовая диаграмма Fe—Cu—S. Составы: 1 — исходный пирротин, 2 — стартовая смесь, 3 — сульфидная матрица Mss (FeNiS состава) при 1150–1200°C, 4 — включения в сульфидной матрице Iss (FeCuS состава) при 1150–1200°C, 5 — сульфидный расплав (Ms) при 1250°C.

ным данным Хайдена, при 1 атмосфере одного порядка с нашими данными, за исключением более высоких (на порядок) значений $D^{Mc/Ms}$ для Pt и Re.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В экспериментах, при плавлении исходной навески, состоящей из Fe—Fe(NiCu)S—C фаз, образуются несмешиваемые Fe—сульфидный и Fe—металлический расплавы, сосуществующие с реликтом Fe-фазы — тугоплавким остатком от плавления.

При 1150 и 1200°C при закалке сульфидного расплава образуется 2-фазная ассоциация FeNiS (Mss) и FeCuS (Iss) составов, в то время как при 1250°C сульфидный расплав закаливается только в виде Ms. В ассоциации Mss—Iss доля Iss фазы в закаленных образцах не превышает 5%. На фазовой Fe—Cu—S диаграмме (фиг. 6) приведены составы S-содержащих компонентов системы, исходных веществ: пирротина и исходной навески, а также сульфидных фаз, образующихся при закалке сульфидного расплава: Mss и Iss при 1150–1200°C и Ms при 1250°C. На диаграмме отчетливо



Фиг. 7. Фотографии пикритового габбро-долерита с расслоенными халькопирит-пирротинowymi сульфидными “каплями”: а – в штупе: 1 – Po, 2 – Csr, 3 – Srp (фото П. Лайтфута); б – в отраженных электронах. Состав (в мас. %): Csr (Iss) Fe = 35.1, Ni = 0.4, Cu = 32.3, S = 32.2; Po (Mss) Fe = 59.3, Ni = 0.6, Cu = 0.3, S=39.6.

выражено контрастное расслоение сульфидного расплава на Mss и Iss при 1150 и 1200°C.

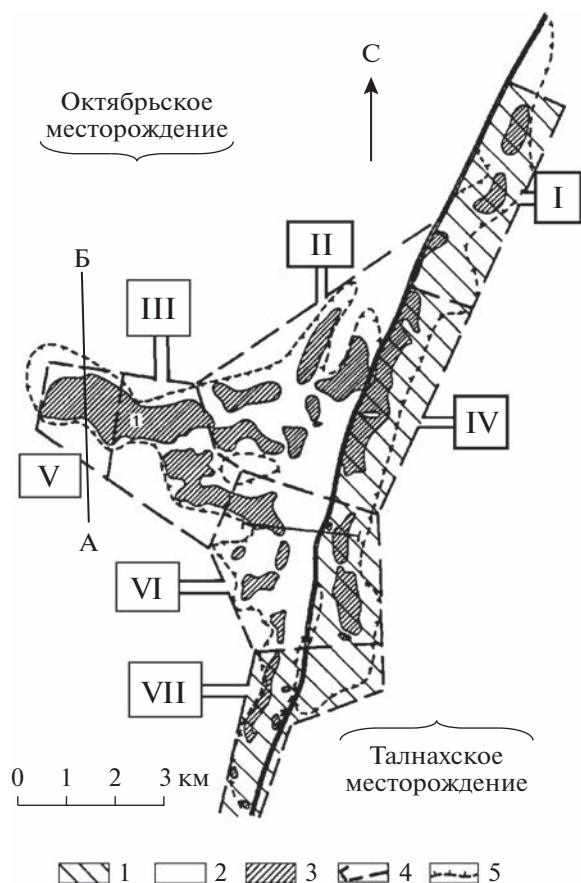
Структурные соотношения Mss и Iss – включения Iss-фазы в виде удлинённых, овальной формы выделений в сульфидной матрице Mss-состава, отличаются от структур распада Fe–Ni–Cu сульфидов, образующихся в субсолидусе при закалке сульфидных расплавов в экспериментальных образцах и природных рудах. К тому же состав закаленного Iss отличается от составов Fe–Cu–S минералов. Поэтому существование 2-фазной ассоциации Mss + Iss в этих экспериментах при 1150 и 1200°C и в виде Ms при 1250°C, скорее всего, обусловлено надликвидусным расслоением (ликвацией) сульфидного Fe–Ni–Cu расплава на несмешивающиеся жидкости Mss и Iss составов. Область существования гомогенного надликвидусного расплава ограничена 1250°C. Следовательно, расслоение Fe–Ni–Cu–сульфидного расплава на Mss–Iss жидкости происходило при $1250 > T > 1200^\circ\text{C}$, до начала кристаллизации пирротина. В таком случае разделение сульфидного расплава на пирротиную и халькопиритовую зоны в расслоенных “сульфидных” каплях в пикритовых габбро-долеритах Норильских интрузивов (фиг. 7) происходило раньше начала кристаллизации в каплях пирротина.

О реальности такого процесса свидетельствуют сульфидные жилы нижнего экзоконтакта рудоносного интрузива Норильск I с явными признаками жидкостной Mss–Iss несмешимости. Состав Mss отвечает Ni-содержащему пирротину, состав Iss-жидкости отвечает кубаниту – первый тип расслоения; второй тип расслоения наблюдается в высокомедистой области, включает обеднённую никелем халькопиритовую фазу, сосущую

с аномально обогащённой Ni и Cu фазой (Дистлер и др., 1996).

Mss–Iss расслоение сульфидного расплава и образование расслоенных халькопирит-пирротинowych сульфидных “капель” в пикритовых габбро-долеритах

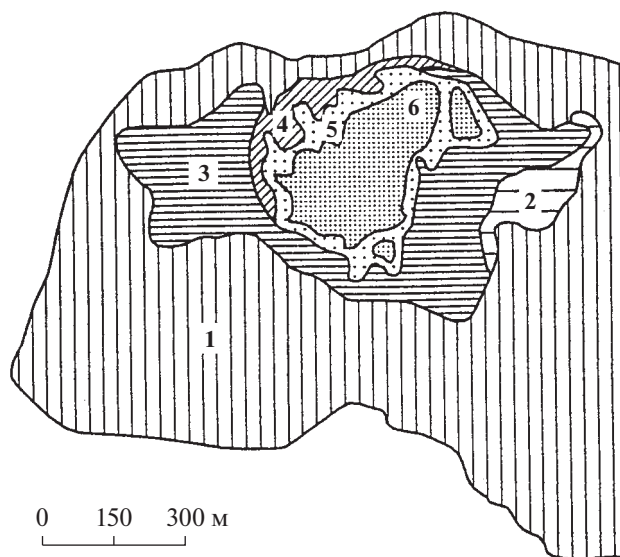
Наблюдаемое в экспериментах Mss–Iss расслоение сульфидного расплава может рассматриваться как микромодель формирования расслоенных халькопирит-пирротинowych сульфидных “капель” в пикритовых габбро-долеритах рудоносных интрузивов Норильского района. Как правило, их формирование связывают с фракционной кристаллизационно-гравитационной дифференциацией Fe–Ni–Cu-содержащего сульфидного расплава (Годлевский, 1967). Первым кристаллизовался пирротин, оседающий на дно “капли” и отжимающий обогащённый медью и летучими расплав в верхнюю часть капли. Затем, при понижении температуры, кристаллизовался халькопирит. При взаимодействии летучих с силикатным субстратом вокруг халькопиритовой части капель формировалась реакционная кайма, представленная серпентином (Srp) (фиг. 7). Mss–Iss расслоение сульфидного расплава, наблюдаемое в экспериментах, происходило при температурах больше 1200°C, превышающих температуру плавления пирротина. Следовательно, исходя из результатов эксперимента, халькопирит-пирротиновое расслоение сульфидных “капель” в пикритовых габбро-долеритах происходило в надликвидусных условиях, до начала кристаллизации пирротина с последующей кристаллизацией Mss и Iss расплавов.



Фиг. 8. Схема Талнахского рудного поля. 1 — Талнахское месторождение; 2 — Октябрьское месторождение; 3 — залежи сплошных сульфидных руд (I — Главная (Хараелахская) сульфидная залежь, ГСЗ); 4 — границы рудников (I–VII); 5 — контуры интрузива (Додин и др., 1998; Додин и др., 2000, с изменениями). Рудники: I — Северный, II — Глубокий, III — Таймырский, IV — Скалистый, V — Октябрьский, VI — Комсомольский, VII — Маяк.

Mss–Iss расслоение сульфидного расплава и формирование пирротиновых и халькопиритовых типов сплошных руд сульфидных залежей месторождений Талнахского рудного узла

Mss–Iss расслоение сульфидного расплава может рассматриваться как микромодель не только при образовании расслоенных халькопирит-пирротиновых сульфидных “капель” в пикритовых габбро-долеритах, но и при формировании минералогической зональности сплошных руд сульфидных залежей Норильских месторождений, крайними членами которой являются пирротиновые и халькопиритовые минеральные типы руд (Дистлер и др., 1975; Горбачев, 2006). Ликвационная природа пространственно обособленных пирротиновых и халькопиритовых руд в зональных рудных телах рассматривалась и раньше (Горбунов, 1968, Генкин и др., 1981, Дистлер и др., 1989). Впервые явные признаки жидкостной



Фиг. 9. Минералогическая зональность сплошных руд ГСЗ: 1) Po, Po–Ccp; 2) Cbn–Po–Ccp; 3) Ccp–Cbn; 4) Po–Ccp–Cbn; 5) Cbn–Mh; 6) Mh (Stekhin, 1994).

Mss–Iss несмесимости наблюдались В.В. Дистлером с соавторами (1996) в сульфидных жилах нижнего экзоконтакта рудоносного интрузива Норильск I. Так как минеральный состав сульфидной жилы отвечал зональности распределения минеральных типов руд в залежах сплошных сульфидных руд, то авторами публикации было высказано предположение о происхождении минералогической зональности пирротин-халькопиритового типа в результате Mss–Iss расслоения сульфидного расплава.

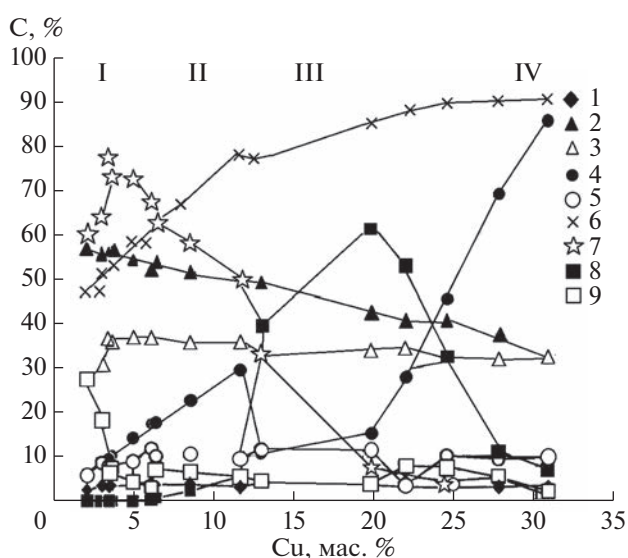
Исходным материалом для обоснования предположения о формировании минералогической зональности сплошных сульфидных руд в результате Mss–Iss расслоения сульфидного расплава служили особенности их минерального состава, а также данные о распределении содержаний рудных элементов в образцах сплошных сульфидных руд. Образцы для исследований были отобраны из керна разведочных скважин и горных выработок Октябрьского месторождения (рудники Октябрьский, Таймырский, Комсомольский), анализировались в лабораториях Университета г. Торонто (Канада) и Геологической службы провинции Онтарио (Канада) методом инструментального нейтронно-активационного анализа М. Азифом по методике, описанной ранее (Asif, Parry, 1989). Аналитические данные, характеризующие реальное содержание металлов, пересчитывались на 100% сульфидов. Часть этих данных использовалась в ряде публикаций с участием автора (Naldrett et al., 1992; Горбачев и др. 1993; Naldrett et al., 1998; Горбачев, Налдретт, 2000; Горбачев, 2006, 2012).

Особый интерес в этом отношении представляют сплошные руды, образующие ряд линзовидных залежей, локализованные в подошве Хараелашского интрузива (фиг. 8). Геологические данные свидетельствуют о разрыве во времени между становлением интрузива, содержащего сингенетическую вкрапленность сульфидов, и внедрением сульфидного расплава, формирующего залежи сплошных сульфидных руд. Это дает основание говорить о существовании самостоятельной сульфидной магмы, с внедрением и кристаллизацией которой связаны формирование сплошных руд, особенности их минерального и химического состава и околорудного ореола.

Среди сплошных руд выделяется размерами (4×2 км), мощностью (до 50 м), совершенством и масштабами минералогической и геохимической зональности Главная (Хараелашская) сульфидная залежь (ГСЗ) Октябрьского рудника (фиг. 9). Центральная часть главной сульфидной залежи характеризовалась ярко выраженной минералогической зональностью, основная ее часть за более чем тридцатилетнюю эксплуатацию уже отработана. Минералогическая зональность заключалась в смене главных минеральных типов руд в последовательности (от флангов к центру): пирротиновые (Po), кубанитовые (Cbn), халькопиритовые (Csp), таллахитовые (мойхукитовые) (Tal–Mh). Во всех типах руд присутствует пентландит (Pn). Переход между ними осуществлялся через промежуточные разновидности (подтипы) руд — пирротин-халькопиритовые, пирротин-халькопирит-кубанитовые, кубанит-халькопиритовые (Горбачев, 2006). Для сравнения использовались составы сплошных руд из рудника Комсомольский.

Вариации главных рудообразующих минералов и элементов в сплошных рудах показаны на фиг. 10. От пирротиновых руд к халькопиритовым увеличивается содержание халькопирита и Cu, уменьшается — пирротина, Fe и S. Кубанитовые руды характеризуются максимальными содержаниями Cbn и минимальными — Po и Csp. Хотя содержание пентландита и Ni варьирует в относительно узких пределах, все-таки намечается отрицательная зависимость Ni от Cu с небольшими максимумами в пирротиновых и кубанитовых рудах.

В отношении главных рудообразующих элементов минеральные типы руд в наибольшей степени различаются по содержанию Cu и отношению $Cu/(Cu + Ni)$, которые варьируют от 2.7 мас. % и 0.3 в пирротиновых до 26 мас. % и 0.9 в халькопиритовых типах руд соответственно. Столь широкие вариации Cu и отношения $Cu/(Cu + Ni)$ в рудах позволяют использовать эти параметры в качестве критерия дифференциации сульфидной магмы для анализа поведения рудных элементов в



Фиг. 10. Вариации содержаний главных рудообразующих элементов (1–3) и минералов (4–5, 7–9), в зависимости от содержания Cu в сплошных рудах: 1 — Ni, 2 — Fe, 3 — S, 4 — Csp, 5 — Pn, 6 — $100 \cdot Cu/(Cu + Ni)$, 7 — Po, 8 — Cbn, 9 — Mt.

этом процессе. Применительно к кристаллизации сульфидного расплава содержание Cu и отношение $Cu/(Cu + Ni)$ играют такую же роль, как MgO и магнезиальность $mg^* = Mg/(MgO + FeO)$ в магматической петрологии.

В геохимическом отношении от Po к Csp рудам увеличиваются содержания несовместимых с моносulfидным твердым раствором (Mss) элементов — Cu, Pt, Pd, Au, отношение $Cu/(Cu + Ni)$, уменьшаются содержания серы, железа. Распределение Mss-совместимых элементов — Ir, Os, Rh и Ru — более сложное. Их содержание уменьшается от пирротиновых к высокомедистым халькопиритовым типам руд.

Наряду с системой Fe–FeS–C, содержащей Cu, Ni и микроэлементы, в которой наблюдается Mss–Iss несовместимость при ликвации углерод-содержащего сульфидного расплава, в системах, не содержащих углерод, существуют эвтектические соотношения между Fe и сульфидными фазами с полной смесимостью надлигвидусных расплавов (Синякова, Косяков, 2007, 2012; Косяков, Синякова, 2012; Косяков и др., 2012; Sinyakova et al., 2019). Полученные результаты экспериментального моделирования формирования минералогической и геохимической зональности сульфидных руд Норильских месторождений с использованием методов фракционной кристаллизации Cu–Fe–Ni сульфидных расплавов с добавками микроэлементов свидетельствуют о том, что при фракционном затвердевании сульфидных расплавов в процессе квазиравновесной направленной кристаллизации возникает зональность, со-

Таблица 4. Концентрации основных рудных элементов в массивных рудах Октябрьского и Комсомольского месторождений

Сu, мас.%	Ni, мас.%	Au, мг/т	Pd, мг/т	Pt, мг/т	Os, мг/т	Ru, мг/т	Ir, мг/т	Rh, мг/т
Комсомольское месторождение								
2.87	6.00	33.39	6924.88	1263.10	186.37	527.83	287.98	2357.49
3.89	5.59	43.97	5256.58	1002.67	88.13	247.57	120.75	1284.84
2.02	6.27	32.43	5982.30	1056.03	124.05	481.89	190.61	1717.67
3.79	6.22	111.51	11 272.12	2612.96	45.36	80.33	108.41	1698.94
3.70	5.78	45.19	9549.53	2101.71	82.09	147.77	105.59	742.43
3.27	5.69	85.36	6338.00	1511.02	201.78	423.30	279.36	1600.38
3.77	5.53	80.13	5862.56	1178.00	188.23	272.54	276.25	1412.44
4.16	6.73	99.41	7477.32	1210.38	256.70	478.64	271.19	1635.50
3.69	5.79	36.67	3907.45	1061.28	128.60	224.78	187.54	1334.15
2.72	5.63	29.39	6452.18	1457.54	10.26	3.99	15.78	347.05
4.02	4.92	56.43	4655.00	856.17	23.16	40.29	40.65	786.87
3.03	5.11	41.83	4259.04	807.98	22.75	30.94	28.44	680.23
22.44	4.16	3301.82	52416.65	20381.77	10.26	15.24	2.78	17.83
12.66	4.83	812.46	29779.25	4487.00	2.00	12.63	10.77	147.51
20.41	3.98	6901.97	42 172.94	14297.36	80.44	137.51	75.38	211.24
31.31	3.80	4368.15	41 557.16	27382.03	17.98	37.87	3.11	17.67
33.09	3.69	6422.53	61 123.23	19289.64	19.44	45.46	2.36	18.22
31.97	6.50	2108.37	77416.22	25484.81	30.55	19.24	1.66	9.38
14.69	3.13	4080.72	10925.91	3211.56	46.76	15.85	22.18	138.76
14.72	6.29	2978.97	50734.77	21651.33	129.65	380.48	165.35	1574.77
12.68	7.83	1947.85	26924.48	7871.70	200.40	70.51	157.60	712.40
28.45	3.22	4706.71	77 161.40	16814.27	127.79	107.42	0.73	3.94
15.08	7.54	3235.59	68690.98	19540.92	30.58	35.09	158.28	1453.35
29.52	3.03	4526.42	71 446.86	16675.25	222.37	395.18	0.39	3.11
27.41	3.77	4840.01	63 731.86	25409.52	85.12	28.94	18.00	90.65
Октябрьское месторождение								
6.57	5.07	415.61	11976.26	4257.48	189.16	14.87	4.60	234.03
6.09	4.27	182.33	9753.86	3045.40	1032.47	105.22	18.53	3.01
5.90	4.64	93.19	10 141.34	1980.12	291.40	23.09	17.23	8.25
7.90	4.51	363.31	9519.17	4306.29	150.18	14.34	17.21	20.44
6.94	5.31	193.96	15595.69	3209.20	294.99	20.64	20.91	10.80
3.32	4.49	88.65	6696.03	1242.01	417.20	16.55	63.18	25.28
5.02	4.69	1201.00	23914.64	2756.18	353.65	27.32	10.51	61.22
6.45	5.24	51.86	6367.73	4201.68	799.07	10.51	7.35	23.47
3.51	4.60	95.58	8009.27	850.04	224.30	29.49	24.13	28.11
4.64	4.59	218.20	10394.72	1823.56	487.50	7.35	33.06	8.62
5.37	4.72	1601.37	25477.34	2120.49	34.24	24.13	37.95	13.55
33.10	2.54	2081.72	36638.28	6454.04	30.41	2.66	8.76	25.40

Таблица 4. Окончание

11.66	3.23	880.79	22079.89	5447.14	155.25	14.31	42.79	142.17
13.63	3.79	1460.68	15269.67	4206.69	509.16	64.50	5.49	0.24
25.55	3.06	4141.81	47122.55	12451.96	6.65	0.72	14.96	1.49
26.67	1.83	363.47	37654.22	12145.56	8.92	0.88	17.53	24.26
12.76	3.75	766.36	17376.56	3690.40	42.84	1.89	13.23	32.00
23.36	2.24	1865.08	17615.89	5956.78	114.22	14.47	24.26	24.00
15.69	3.85	1307.03	22270.07	6517.77	201.94	17.10	13.36	16.22
12.02	5.37	755.53	17835.11	4244.15	203.61	21.36	16.55	69.10
14.14	5.07	848.84	14135.40	6746.33	167.60	13.36	0.91	64.34
19.00	2.12	1905.44	30959.43	4347.58	3.15	0.91	31.78	160.03
17.40	3.04	1928.60	33078.47	8832.80	831.89	63.18	24.18	60.83
19.35	3.54	2255.34	43169.61	12706.75	233.32	24.18	58.60	45.85
27.26	3.15	885.02	13117.06	14468.67	11.44	11.07	12.84	26.29
20.19	2.56	328.76	14268.04	14960.54	158.29	12.84	61.85	49.61
11.21	5.42	256.86	23619.71	5203.48	489.01	61.85	29.49	131.20
20.15	2.03	128.33	9887.80	2956.59	57.34	33.06	37.96	47.13

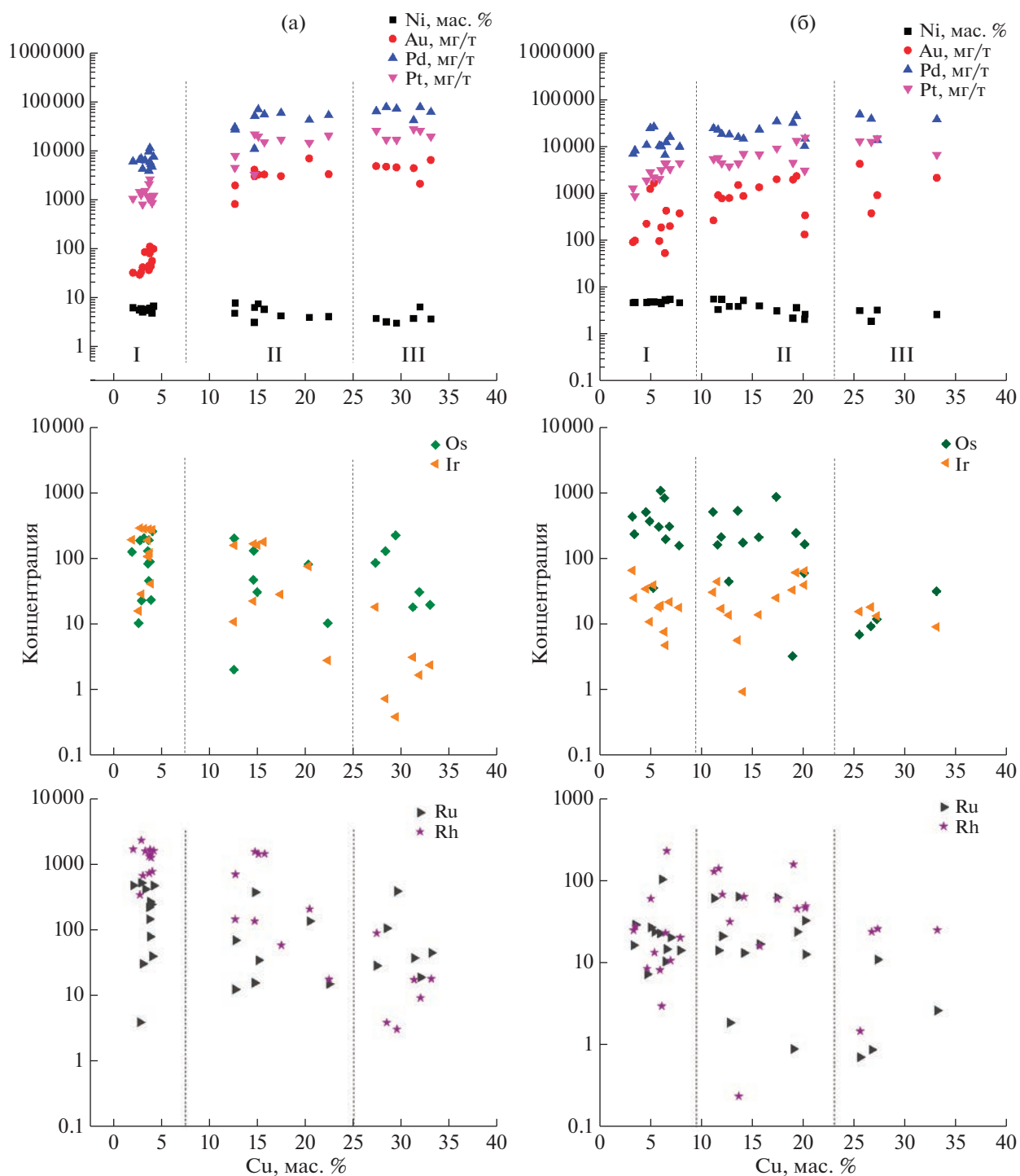
ответствующая наблюдаемой зональности в главных и переходных типах массивных руд. Эти результаты представляют большой интерес для выяснения особенностей кристаллизационной дифференциации сульфидной магмы. Они подтверждают важную индикаторную роль меди в процессах дифференциации сульфидного расплава (Горбачев, 2000), которая, по мнению М.Н. Годлевского, ведет себя в этом процессе как вполне подвижный компонент (Годлевский, 1967). Однако эти результаты не объясняют обособление пирротиновых и халькопиритовых типов массивных руд и прерывистые тренды распределения в них меди и других элементов, которые связывают с Mss–Iss несмесимостью при кристаллизации сульфидного расплава (Горбунов, 1968; Генкин и др., 1981; Дистлер и др., 1989; Горбачев, Некрасов, 2004).

*Распределение рудных элементов в сплошных рудах
Октябрьского и Комсомольского рудников*

В табл. 4 приведены представительные составы массивных руд Октябрьского и Комсомольского рудников, на фиг. 11 – распределение рудных элементов в зависимости от концентрации меди в рудах. Особенность в распределении рудных элементов заключается в том, что на геохимических диаграммах, характеризующих распределение элементов в сплошных рудах, их содержания образуют три изолированные области. *Первая* охватывает пирротиновые и халькопирит-пирротиновые типы руд, с концентрацией меди до 10 мас. %, *вторая* – кубанитовые и халькопи-

ритовые типы руд с концентрацией меди до 20 мас. %. *Третья* область, не имеющая отношения к рассматриваемому Mss–Iss расслоению, связана с наиболее поздними, обогащенными Cu (до 30 и более мас. %), обедненными серой рудами, с главными сульфидными минералами талнахитом и мойхукитом, характеризующимися дефицитом Fe и S и избытком Cu. Формирование этого типа руд связано с расплавами низкотемпературного этапа, обогащенными летучими и легкоплавкими элементами (Pb, Sn, Bi, Sb, As), в которые могут трансформироваться остаточные сульфидные расплавы (Годлевский, 1968). В этих рудах с этими элементами связаны основные минеральные типы платинометального оруденения (Спиридонов, 2010).

Рассмотренные геохимические особенности магматических сульфидных месторождений Норильского района интересно было бы сравнить с подобными типами месторождениями, приуроченными к различным геологическим обстановкам развития сульфидного Cu–Ni-оруденения: к плюмовому магматизму платформ (Норильск), архей-протерозойским коматиитам (Камбалда), астроблемам (Садбери) и другим. Особенности составов таких сульфидных месторождений рассмотрены в монографии Налдретта (Naldrett, 1989). Важными параметрами, определяющими специфику месторождений, являются соотношения в них Cu–Ni и Pt–Pd, выраженных на петрохимических диаграммах отношениями мольных долей этих элементов: $X_{Pt} = Pt/(Pt + Pd)$, $X_{Cu} = Cu/(Cu + Ni)$. Месторождения Ag–Pt коматиитов



Фиг. 11. Вариации содержаний основных рудных элементов в зависимости от концентрации меди в рудах (а) Комсомольского и (б) Октябрьского месторождений. I – Po–Csr, II – Cbn и Csr, III – Tal–Mh типы руд.

имеют низкие, практически постоянные молярные доли меди $X_{Cu} = 0.1–0.2$, при переменных молярных долях платины X_{Pt} от 0.28 до 0.55. Месторождения базальтоидных магматических формаций характеризуются отрицательной зависимостью X_{Pt} от X_{Cu} : X_{Pt} в месторождениях этого

типа уменьшаются от 0.8 до 0.2, а X_{Cu} увеличиваются от 0.2 до 0.8. По соотношению X_{Pt} и X_{Cu} Норильские руды попадают в среднюю часть интервала месторождений базальтоидных магматических формаций, по данным Налдретта – $X_{Pt} = 0.28$, $X_{Cu} 0.68$. По нашим данным, рассчитан-

ным из более чем 50 анализов массивных сульфидных руд на месторождениях Талнахского рудного узла (рудники Октябрьский и Комсомольский), X_{Pt} 0.22 и 0.24, а X_{Cu} 0.76 и 0.72 соответственно.

По данным А. Налдретта, распределение сидерофильных элементов в месторождениях имеет экстремальный характер с минимумами у Os, Ir, Ru, Rh, с максимумами у Ni, Cu и Pt, Pd. Максимальные концентрации этих элементов характерны для Pt-металльных месторождений – риф Меренского в Бушвельде, J-M риф Стиллутера, промежуточные – для месторождений базальтоидных магматических формаций и коматиитов, минимальные – для месторождений, связанных с астроблемами – Садбери.

*Расслоение сульфидного расплава при
контаминации углеродом в генезисе сульфидных
месторождений Норильского района.*

Особый интерес расслоение Fe–S–C расплава на Ms и Ms жидкости представляет в связи с проблемами генезиса магматических сульфидных месторождений. Обычно в генетических моделях таких месторождений рассматривается равновесие Fe-сульфидного расплава с силикатным. Однако использование этой модели для оценки исходного состава сульфидного расплава не всегда позволяет объяснить наблюдаемые геохимические особенности месторождений, в частности Cu–Pd-специализацию сульфидных руд Норильского района.

Роль углерода в процессах формирования магматических сульфидных месторождений, за исключением А.А. Маракушева (Маракушев и др., 2014), практически никем не рассматривалась, не считая находок *глыб* металлического железа в базальтах Норильского района (Рябов, 1985) и Гренландии, о. Диско (Pedersen, 1979). Их образование связано с восстановлением FeO силикатного расплава до металлического при взаимодействии базальтового расплава с углеродом (например, с пластами угля), однако рудообразующего значения этот процесс не имеет. Между тем, учитывая особенности геологической обстановки формирования магматических сульфидных месторождений Норильского района, такие как: существование в верхах мантии и на разных уровнях земной коры фрагментов магматических очагов и подводящих каналов (Кривцов и др., 2001); наличие мощного, до 13 км, осадочного чехла, обогащенного не только серой (ангидрит, пирит), но и углеродом (черносланцевые, нефтегазоносные и угленосные отложения) – ассимиляция сульфидным расплавом серы и углерода из пород платформенного чехла не только возможна, но и неизбежна. С ассимиляцией коровой серы связано обогащение сульфидных руд месторождений Но-

рильского района тяжелым изотопом серы $\delta S^{34} = +8... +13$ (Гриненко, 1967; Горбачев, Гриненко, 1973). Ассимиляция углерода должна приводить к расслоению Fe–S–C расплава на несмешивающиеся Fe–C и Fe–S жидкости, сосуществующие с силикатным расплавом. Фракционирование рудообразующих халькофильных и сидерофильных элементов между металлическим и сульфидным расплавами приводит к предпочтительному распределению Ni и Pt в Ms-расплав, а Cu и Pd в Ms-расплав, влияя на состав сульфидного расплава и обеспечивая тем самым Cu–Pd-специализацию сульфидных руд Норильского района.

Для протекания такого процесса не требуется восстановительных условий, отвечающих C–CO–CO₂ буферу, $f(O_2)$ которого при атмосферном давлении ниже равновесия Fe–FeO. Такие восстановительные условия существовали при формировании интрузивов в ходе траппового магматизма района, о чем свидетельствует ряд трапповых интрузивов (Джалтульский, Хунгтукунский, Хининдинский, Маймечинский, Чуйский) с полупромышленными концентрациями магматогенного самородного железа, содержащего Au, платиновые металлы, образовавшихся в процессе магматической металлизации базальтового расплава ювенильными метан-водородными флюидами (Олейников, Копылова, 1995; Олейников и др., 1999).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при частичном плавлении графит-насыщенной системы Fe–Fe(CuNi)S–C при давлении 0.5 ГПа и температурах 1150, 1200, 1250°C жидкие фазы представлены несмешиваемыми сульфидным и металлическим расплавами, сосуществующими с Fe-металлическим реститом. В результате фракционирования элементов между сосуществующими жидкостями Fe, Ni, Pt, Re, Au, Pd преимущественно концентрируются в металлическом расплаве, а S, Cu, Ag – в сульфидном расплаве. При 1150 и 1200°C сульфидный расплав закаливается с образованием Fe–Ni–S- и Fe–Cu–S-фаз, при 1250°C – гомогенной Ms-фазы. Существование 2-фазной ассоциации Mss + Iss в этих экспериментах при 1150 и 1200°C, и в виде Ms при 1250°C, свидетельствует о существовании надликвидусного расслоения сульфидного Fe–Ni–Cu-расплава на несмешивающиеся жидкости Mss- и Iss-составов. Область существования гомогенного надликвидусного расплава ограничена 1250°C.

Пирротин-халькопиритовые “капли” в пикритовых габбро-долеритах рудоносных интрузивов, а также пирротиновые и халькопиритовые руды контрастно расслоенных залежей сплошных сульфидных руд с дискретным характером распределения в

них металлов, формировались при участии процессов расслоения сульфидного расплава на Mss и Iss жидкости, с их разделением и последующей кристаллизационной дифференциацией при остывании.

Особенности геологической обстановки формирования магматических сульфидных месторождений Норильского района: существование в верхах мантии и на разных уровнях земной коры фрагментов магматических очагов и подводящих каналов; наличие мощного, до 13 км, осадочного чехла, обогащенного углеродом (черносланцевые, нефтегазоносные и угленосные отложения) — способствовали ассимиляции сульфидным расплавом углерода из пород платформенного чехла, его расслоению на Ms и Ms расплавы, их разделению. Фракционирование элементов при металл-сульфидном расслоении сульфидного расплава приводило к обогащению рудообразующего Fe -сульфидного расплава Cu , Pd и другими халькофильными элементами, обеспечив тем самым Cu — Pd специализацию сульфидных руд Норильского района.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена в рамках темы НИР ИЭМ РАН FMUF-2022-0001, а также при финансовой поддержке гранта РНФ № 21-17-00119.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа // *Металлургия*. 1986. С. 440.
- Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука, 1981. С. 236.
- Годлевский М.Н. О дифференциальной подвижности компонентов при формировании сульфидных медно-никелевых руд // *Геология руд. месторождений*. 1967. С. 17—31.
- Годлевский М.Н. Магматические месторождения // *Генезис эндогенных рудных месторождений*. М.: Недра, 1968. С. 7—84.
- Горбачев Н.С. Минералогическая и геохимическая зональность сплошных сульфидных руд Октябрьского месторождения и ее генезис // *Геология руд. месторождений*. 2006. Т. 48. № 6. С. 540—556.
- Горбачев Н.С. Источники и условия формирования сульфидно-силикатных магм Норильского района // *Геология руд. месторождений*. 2012. Т. 54. № 3. С. 195—220.
- Горбачев Н.С., Гриненко Л.Н. Изотопный состав серы сульфидов и сульфатов Октябрьского месторождения сульфидных руд (Норильский район) в связи с вопросами его генезиса // *Геохимия*. 1973. № 8. С. 1127.
- Горбачев Н.С., Налдретт А.Д. Кристаллизационная и флюидно-расплавная дифференциация сульфидной магмы (на примере Октябрьского Pt — Cu — Ni месторождения, Норильский район) // *ДАН*. 2000. Т. 371. № 3. С. 362—365.
- Горбачев Н.С., Некрасов А.И. Расслоение сульфидных расплавов Fe — Ni — Cu : экспериментальное изучение и геологические приложения // *ДАН*. 2004. Т. 399. № 4. С. 520—523.
- Горбачев Н.С., Осадчий Е.Г. Несмесимость в расплавах как фактор ранней дифференциации метеоритов и планет // *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 255. № 3. С. 693—697.
- Горбачев Н.С., Бругманн Г., Налдретт А. и др. Окислительно-восстановительные условия и распределение платиновых металлов в сульфидно-силикатных магматических системах // *ДАН*. 1993. Т. 331. № 2. С. 220—223.
- Горбачев Н.С., Шаповалов Ю.Б., Костюк А.В., Горбачев П.Н., Некрасов А.Н., Султанов Д.М. Фазовые соотношения в системе Fe — S — C при $P = 0.5$ ГПа, $T = 1100$ — $1250^\circ C$: расслоение Fe — S — C расплава и его роль в формировании магматических сульфидных месторождений // *ДАН*. 2021. Т. 497. № 1. С. 23—29.
- Горбунов Г.И. Геология и генезис сульфидных медно-никелевых месторождений Печенги. М.: Недра, 1968. С. 352.
- Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М., Шекина Т.И., Плечов П.Ю. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 2000. 416 с.
- Гриненко Л.Н. Источники серы никеленосных и безрудных интрузий габбро-долеритов на северо-западе Сибирской платформы // *Геология руд. месторождений*. 1967. № 1. С. 3—15.
- Дистлер В.В., Генкин А.Д., Филимонова А.А., Хитров В.Г., Лапутина И.П. Зональность медно-никелевых руд Талнахского и Октябрьского месторождений // *Геология руд. месторождений*. 1975. № 2. С. 16—27.
- Дистлер В.В., Гроховская Т.Л., Евстигнеева Т.Л., Служеникин С.Ф., Филимонова А.А., Дюжигов О.А., Лапутина И.П. Петрология сульфидного магматического рудообразования. М.: Наука, 1989.
- Дистлер В.В., Кулагов Э.А., Служеникин С.Ф., Лапутина И.П. Закаленные сульфидные твердые растворы в рудах Норильских месторождений // *Геология руд. месторождений*. 1996. Т. 38. № 1. С. 41—53.
- Додин Д.А., Оганесян Л.В., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Минерально-сырьевой потенциал платиновых металлов России на пороге XXI века. М.: ЗАО “Геоинформ марк”, 1998.
- Додин Д.А., Чернышов Н.М., Яцкевич Б.А. Платинометальные месторождения России. СПб.: Наука, 2000.
- Косяков В.И., Синякова Е.Ф. Физико-химические предпосылки образования первичной зональности рудных тел в медно-никелевых сульфидных месторождениях (на примере систем Fe — Ni — S и Cu — Fe — S) // *Геология и геофизика*. 2012. Т. 53. № 9. С. 1126—1153.
- Кривцов А.И., Кочнев-Первухов В.И., Конкина О.М. Cu — Ni —МППГ месторождения норильского типа // *Руды и металлы*. 2001. № 6. С. 89а—89.
- Маракушев А.А., Панях Н.А., Маракушев С.А. Сульфидное рудообразование и его углеводородная специализация. М.: ГЕОС, 2014. 183 с.
- Маракушев А.А., Шаповалов Ю.Б. Зиновьева Н.Г., Мутрейкина О.Б. Экспериментальное исследование про-

- цессов образования хондритов // Доклады академии наук СССР. 1995. Т. 345. № 6. С. 797–801.
- Олейников Б.В., Копылова А.Г. Золото в металлической фазе земных базитов // Докл. АН СССР. 1995. Т. 345. № 5. С. 660–662.
- Олейников Б.В., Копылова А.Г., Коробейников А.Ф., Колпакова Н.А. Платина и палладий в металлической фазе земных базитов // ДАН. 1999. Т. 364. № 1. С. 107–109.
- Рябов В.В., Павлов А.Л., Лопатин Г.Г. Самородное железо сибирских траппов. Новосибирск: Наука, 1985. С. 169.
- Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Экспериментальное моделирование зональности сульфидных медно-никелевых руд // ДАН. 2007. Т. 417. № 4. С. 522–527.
- Синякова Е.Ф., Косяков В.И. Поведение примесных благородных металлов при фракционной кристаллизации Cu-Fe-Ni-сульфидных расплавов, содержащих As и Co // Геология и геофизика. 2012. Т. 53. № 10. С. 1374–1400.
- Спиридонов Э.М. Рудно-магматические системы Норильского рудного поля // Геология и геофизика. 2010. Т. 51. № 9. С. 1356–1378.
- Asif M., Parry S.J. Elimination of reagent blank problems in the fire-assay pre-concentration of the platinum group elements and gold with a nickel sulphide bead of less than one gram mass // Analyst. 1989. V. 114. № 9. P. 1057–1059.
- Buono A.S., Dasgupta R., Lee C.T.A., Walker D. Siderophile element partitioning between cohenite and liquid in the Fe-Ni-S-C system and implications for geochemistry of planetary cores and mantles // Geochim Cosmochim Acta. 2013. V. 120. P. 239–250.
- Dasgupta, R., Buono, A., Whelan, G., Walker, D. High-pressure melting relations in Fe-C-S systems: Implications for formation, evolution, and structure of metallic cores in planetary bodies // Geochim Cosmochim Acta. 2009. V. 73. № 21. P. 6678–6691.
- Gorbachev N. S., Osadchii E. G., Baryshnikova G. V. Immiscibility in ore-silicate melts as a factor in the early differentiation of meteorites and planets // Lunar and Planetary Science Conference. 1980. V. 11. P. 348–350.
- Gorbachev N.S., Kostyuk A.V., Gorbachev P.N., Nekrasov A.N., Sultanov D.M. Phase relations and distribution of elements in the Fe-S-C system // Experiment in Geosciences. 2021. V. 27. № 1. P. 42–44.
- Hayden L.A., Van Orman J.A., McDonough W.F., Ash, R.D., Goodrich, C.A. Trace element partitioning in the Fe-S-C system and its implications for planetary differentiation and the thermal history of ureilites // Geochim Cosmochim Acta. 2011. V. 75. № 21. P. 6570–6583.
- Naldrett A.J. Magmatic sulfide deposits. Oxford Monographs on Geology and Geophysics. № 14. 1989.
- Naldrett A.J., Fedorenko V.A., Lightfoot P.C., Gorbachev N.S., Doherty W., Asif M., Johan Z. A model for the formation of the Ni-Cu-PGE deposits of the Noril'sk region // International platinum. Theophrastus Publication. 1998. St Petersburg. P. 92–106.
- Naldrett, A. J., Lightfoot, P. C., Fedorenko, V., Doherty, W., Gorbachev, N. S. Geology and geochemistry of intrusions and flood basalts of the Noril'sk region, USSR, with implications for the origin of the Ni-Cu ores // Econ Geol. 1992. V. 87. № 4. P. 975–1004.
- Pedersen A.K. Basaltic glass with high-temperature equilibrated immiscible sulphide bodies with native iron from Disko, central West Greenland // Contrib. Mineral. Petrol. 1979. V. 69. № 4. P. 397–407.
- Raghavan V. The C-Fe-S (Carbon-Iron-Sulfur) system // J. Alloy Phase Diag. 1988. V. 4. № 2. P. 133–142.
- Raghavan V. Phase diagrams of ternary iron alloys. I // ASM International, 1987. P. 226.
- Sinyakova E., Kosyakov V., Palyanova G., Karmanov N. Minerals experimental modeling of noble and chalcophile elements fractionation during solidification of Cu-Fe-Ni-S melt // Minerals. 2019. V. 9. № 9. P. 531.
- Stekhin A.I. Mineralogical and geochemical characteristics of the Cu-Ni ores of the Oktyabr'sky and Talnakh deposits // Proceedings of the Sudbury-Noril'sk Symposium: Ontario Geological Spec. 1994. V. 5. P. 217–230.

УДК 553.2

СУЛЬФИДЫ И СЕЛЕНИДЫ СЕРЕБРА В РУДАХ Au–Ag ЭПИТЕРМАЛЬНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ ОХОТСКО-ЧУКОТСКОГО ВУЛКАНОГЕННОГО ПОЯСА

© 2023 г. Т. В. Беляева^а, *, Г. А. Пальянова^а

^аИнститут геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН,
просп. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: zhur0502@igm.nsc.ru

Поступила в редакцию 04.07.2022 г.

После доработки 06.09.2022 г.

Принята к публикации 06.09.2022 г.

Исследованы минеральные ассоциации и состав сульфоселенидов и других халькогенидов серебра эпитеpмальных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса (Северо-Восток России) – Роговик, Лунное, Джульетта, Валунистое, Коррида и Пепенвеем. Установлены разные типы взаимоотношений между науманнитом и акантитом в рудах исследуемых месторождений. Показано, что общей закономерностью в последовательности образования халькогенидов серебра является замещение S-науманнита и Se-содержащих минералов (Se-галенита, Se-стефанита) ранних парагенезисов Se-акантитом или акантитом на поздних стадиях. На основе результатов термодинамических расчетов и данных по составу основных продуктивных минеральных ассоциаций реконструированы физико-химические параметры (T , fS_2 , fSe_2 , fO_2 , pH) рудоотложения на этих месторождениях.

Ключевые слова: халькогениды серебра, акантит, науманнит, эпитеpмальные Au–Ag месторождения, оценка условий рудообразования

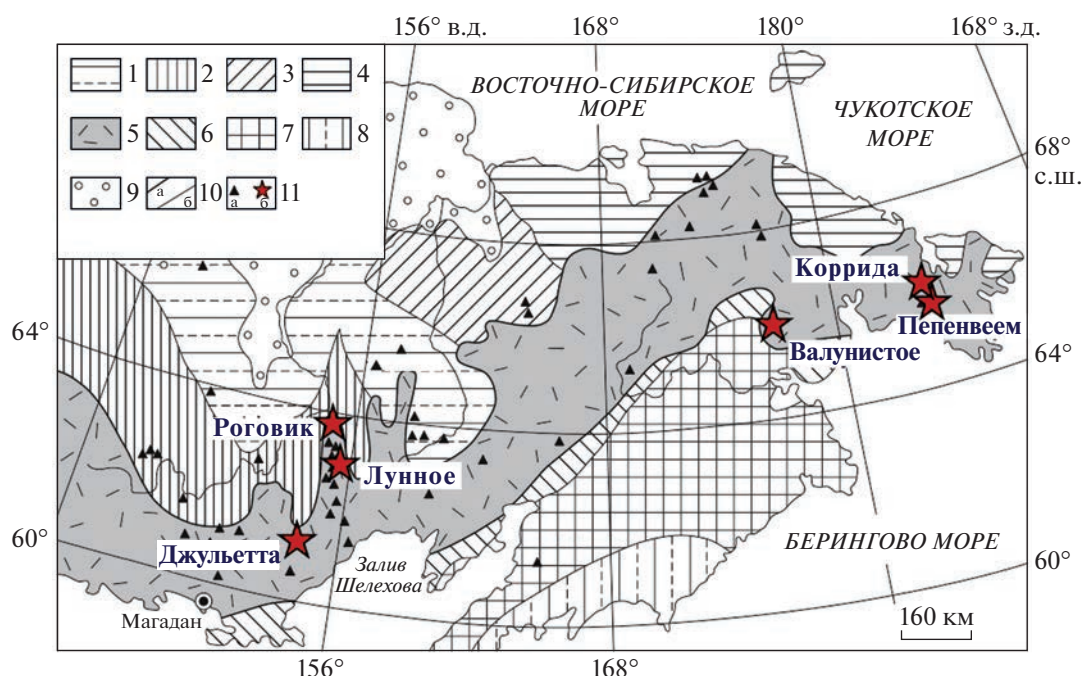
DOI: 10.31857/S0016777023010057, **EDN:** LAVBSY

ВВЕДЕНИЕ

Акантит (α -Ag₂S) и науманнит (α -Ag₂Se) являются важными рудными минералами на многих гидротермальных месторождениях. Согласно данным mindat.org, известны находки науманнита в 156 месторождениях (<https://www.mindat.org/min-2866.html>), акантита – в 1083 (<https://www.mindat.org/min-10.html>). Эти минералы встречаются в телетермальных месторождениях Au-селенидной и Au-U-селенидной формации (Эль Чир, Аргентина (Paar et al., 2004), Тилкерод, Германия (Tischendorf, 1969), Хоупс Ноз, Англия (Stanley et al., 1990), Пшибрам и Молдава, Чехия (Sejkora, Škácha, 2015; Škácha et al., 2017)), мезотермальных месторождениях (Янгбогари, Корея (So et al., 2002)), месторождениях медистых песчаников (Воронов Бор, Россия (Лавров, Кулешевич, 2009)) и других (Simon et al., 1997; Belogub et al., 2003, 2008; Pal'yanova, 2008; Pažout et al., 2019). Наиболее обширной группой месторождений, где представлены халькогениды серебра, являются месторождения эпитеpмальной формации (Milesi et al., 1999; Прокофьев, 2000; Rosana, Matsueda, 2002; Takahashi et al., 2002, 2007; Волков и др., 2012; Mango et al., 2014; Бортников и др.,

2022; Savva et al., 2022). Повышенные концентрации этих минералов установлены в рудах месторождений Тихоокеанского рудного пояса, из них селениды и сульфоселениды серебра наиболее распространены на месторождениях адуляр-серицитового (low sulphidation, LS, низкосульфидизированного (White, Hedenquist, 1995; Hedenquist et al., 2000) или восстановительно-щелочного (Кига́й, Тагиров, 2010; Кига́й, 2020)) типа (Дукат, Ольча, Асачинское (Россия), Хишикари, Такамада, Кушикино (Япония), Понгкор, Кибалунг (Индонезия), Брокен Хилз (Новая Зеландия), Гуанахуато (Мексика), Силвер Сити (США)), теллуриды и сульфотеллуриды – переходного (intermediate sulphidation, IS, среднесульфидизированного) и кислотно-сульфатного (high sulphidation, HS, высокосульфидизированного) типа (Находка, Прасоловское (Россия), Сузаки, Окуяма, Кавадзу (Япония)) (Petruk et al., 1974; Shikazono et al., 1990; Шило и др., 1992; So et al., 1995; Angeles et al., 2002; Warmada et al., 2003; Kovalenker, Plotinskaya, 2005; Takahashi et al., 2007; Савва, Шахтыров, 2011; Cocker et al., 2013; Николаев и др., 2016).

Данные по химическому составу халькогенидов серебра свидетельствуют о широких вариаци-



Фиг. 1. Расположение исследуемых эпитермальных месторождений в пределах ОЧВП (Савва и др., 2016): 1–4 – Верхояно-Чукотская складчатая зона, системы: 1 – Колымо-Омолонская, 2 – Яно-Колымская, 3 – Олойская, 4 – Чукотская; 5 – Охотско-Чукотский вулканогенный пояс (ОЧВП); 6–8 – Корякско-Камчатская металлогеническая провинция: системы: 6 – Охотская, 7 – Анадырско-Корякская, 8 – Олюторская; 9 – районы с неясной металлогенической специализацией, перекрытые современными рыхлыми отложениями; 10 – границы: а – ОЧВП, б – металлогенических систем; 11 – эпитермальные Au–Ag месторождения (а), исследуемые в данной работе месторождения – Роговик, Лунное, Джультетта, Валунистое, Коррида, Пепенвеем (б).

ях соотношения серы и селена, а также теллура (Синдеева, 1959; Petruk et al., 1974; Shikazono, 1978; Сахарова и др., 1993; Некрасов, 1997; Belogub et al., 2020). Сульфоселениды серебра – S-науманнит и Se-акантит – характеризуются переменным составом и наличием фазовых переходов и представляют интерес как минералы-геотермометры и индикаторы физико-химических условий рудообразования (Roy et al., 1959; Simon, Essene, 1996).

Многие эпитермальные Au–Ag месторождения адуляр-серицитового (LS) типа по результатам минералогических исследований относят к Se-подтипу (Плотинская, Коваленкер, 2008; Бортников и др., 2022). Ранее нами были детально изучены минеральные ассоциации и состав акантита, науманнита и других халькогенидов серебра шести эпитермальных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса: Роговик (Журавкова и др., 2015; Пальянова и др., 2015; Zhuravkova et al., 2017), Лунное (Беляева, 2022), Джультетта (Пальянова и др., 2016), Валунистое (Журавкова и др., 2019), Коррида (Kolova et al., 2021) и Пепенвеем (Беляева и др., 2022) (фиг. 1). Цель настоящей работы – сделать обзор по этим месторождениям Se-подтипа с привлечением данных по другим объектам, проанализировать и обоб-

щить особенности изменения состава халькогенидов серебра на разных продуктивных стадиях, выявить области устойчивости минеральных ассоциаций и реконструировать условия образования (T , P , fS_2 , fSe_2 , fO_2 , pH и др.) Ag–(Au)–S–Se(–Te) минерализации.

Для решения поставленных задач представляют интерес диаграммы системы Ag–S–Se–H₂O, содержащей одновременно серу, и селен. Диаграммы Eh–pH, lg fO_2 –pH для простых систем Ag–S–H₂O и Ag–Se–H₂O при температуре 25°C и общем давлении 1 бар (≈ 1 атм) приведены в ряде работ (Warren et al., 1984; El-Raghy, El-Demerdash, 1989; Акинфиев, Тагиров, 2006; Кривовичев и др., 2010, 2017; Вишневский и др., 2017 и др.). Саймон с соавторами (Simon, Essene, 1996; Simon et al., 1997) на основе физико-химического моделирования оценили фугитивности селена, серы, теллура, кислорода в зависимости от температуры и рассчитали области устойчивости бинарных селенидов (Ag, Au, Cu, Fe, Pb, Zn, Hg, Ni), а также сульфидов, теллуридов и оксидов при температурах до 400°C.

В настоящем исследовании учтено образование сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового твердых растворов (Palyanova et al., 2014), рассчитаны диаграммы lg fS_2 – T , lg fSe_2 – T ,

$\lg fO_2$ — T , $\lg fO_2$ — pH , $\lg fS_2$ — $\lg fSe_2$ и $\lg fS_2$ — $\lg fO_2$ и оценены условия стабильности сульфидов, селенидов, оксидов Ag, Au, Fe, Pb, Zn, Cu, а также самородных элементов в интервале температур 100—350°C и давлений 1—300 бар. Полученные результаты использованы для объяснения наблюдаемых ассоциаций в рудных месторождениях. Изучение фазовых взаимоотношений этих минералов имеет важное значение для понимания процессов образования золоторудной минерализации (Afifi et al., 1988; Simon, Essene, 1996; Simon et al., 1997; Xu et al., 2014).

Результаты данной работы позволят выявить особенности генезиса эпиптермальных Au—Ag месторождений адуляр-серицитового типа с Se-минерализацией и внести вклад в разработку их генетических моделей. Кроме того, данные об особенностях химического состава минералов золота и серебра в рудах являются важной информацией для разработки эффективных технологий переработки руд и извлечения из них благородных металлов.

КРАТКАЯ ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Охотско-Чукотский вулканогенный пояс (ОЧВП) представляет собой структуру, сформированную в условиях типичных окраинно-континентальных подвижных поясов и зон Тихоокеанского сегмента. В пределах ОЧВП выделены 2 зоны: внутренняя и внешняя, в которой локализованы многочисленные Au—Ag месторождения. Для Au—Ag эпиптермальной минерализации ОЧВП характерны следующие особенности: высокая селенистость руд, высокие значения отношений Ag/Au (от 10 до 1250), разнообразие минералов серебра (Горячев и др., 2010; Бортников и др., 2022). Все изученные месторождения находятся в пределах ОЧВП (фиг. 1, табл. 1). Согласно Стружкову и Константинову (2005), выделяющих в пределах внешней зоны ОЧВП 7 металлогенических областей, исследуемые объекты относятся к трем из них: Янско-Примагаданской (месторождение Джульетта), Омсукчанской (месторождения Роговик, Лунное) и Пегтымельско-Провиденской (месторождения Валунистое, Коррида, Пепенвем). Повышенная селенистость эпиптермальных Au—Ag месторождений объясняется унаследованностью от обогащенных Se черносланцевых флишевых толщ основания вулканоструктур (Волков и др., 2006; Савва, 2005).

Месторождение Роговик

В структурном отношении месторождение Роговик находится в периферической зоне центральной части ОЧВП в северном замыкании Балыгычано-Сугойского прогиба, в месте пересечения его

субширотным Усть-Сугойским разломом. Площадь месторождения сложена породами вулканогенно-осадочной толщи нижней подсвиты омсукчанской серии, представленными вулканомиктовыми песчаниками, пепловыми и витрокластическими туфами риолитового состава и туфогенными брекчиями. Вмещающие породы подвержены процессам аргиллизации, вплоть до полного исчезновения первичных структур (Кузнецов, Ливач, 2005; Кравцова и др., 2012, 2015).

Рудные тела представлены, в основном, зонами прожилково-вкрапленной и прожилковой минерализации. Основными жильными минералами являются кварц, адуляр, реже карбонаты. Согласно исследованиям Кравцовой с соавторами (2015), месторождение сформировано в ходе двух разновозрастных этапов минералообразования: раннего (вулканогенного) и позднего (вулканоплутонического). С ранним этапом связано формирование эпиптермальных золото-серебряных руд с пиритом, акантитом, пруститом, пираргиритом и кюстелитом. В более поздний этап, под влиянием гранитоидного магматизма, сформированы серебро-полиметаллические руды, в составе которых преобладают пирит, галенит, сфалерит, самородное Ag, сульфоселениды и сульфосоли серебра. На глубине участки разновозрастной золото-серебряной и серебро-полиметаллической минерализации и сформированные по ним “полиформационные” золото-серебро-полиметаллические руды совмещены.

Наиболее полные сведения о геологическом строении, структурно-тектонической позиции, минеральном составе пород и руд Роговика представлены в работах (Кузнецов и др., 1992; Кузнецов, Ливач, 2005; Кравцова и др., 2012, 2015; Палъянова и др., 2015; Кравцова, Макшаков, 2016; Макшаков и др., 2017; Zhuravkova et al., 2017).

Месторождение Лунное

Месторождение Лунное локализовано в Арылахском рудном узле, который расположен во внешней зоне центральной части ОЧВП и приурочен к вулкано-тектонической Арылахской депрессии. Рудное поле месторождения Лунное локализуется в месте сочленения Сарманской кальдеры и Арылахской интрузивно-купольной структуры. Рудовмещающими породами являются гранодиориты Арылахского интрузивного массива, песчаники и алевролиты омсукчанской свиты, андезиты каховской свиты и их туфы (Рыжов и др., 2000). Вмещающие породы подвержены различным процессам контактовых и гидротермально-метасоматических изменений: пропилитизации, березитизации, аргиллизации, вблизи рудных тел проявлены кварц-карбонат-гидрослюдистые и кварц-карбонат-серицитовые березиты и кварц-

Таблица 1. Сравнительная характеристика исследуемых эпитермальных месторождений ОЧВП

Признаки	Роговик	Лунное	Джультетта (уч. Тихий)	Валунистое (уч. Горный)	Коррида	Пепенвеем
Геологическая характеристика	Расположение	Периферическая зона центральной части ОЧВП	Джуджажакская кольцевая ВТС, Ивановская ВТД	Амгуэмо-Канчаланское вулканическое поле	Эргувеемская ВТД	Эргувеемская ВТД
	Вмещающие породы	Северное замыкание Балыгычано-Сугойского прогиба	Арылахская ВТД, центральная часть Балыгычано-Сугойского прогиба	Туфы андезитов, андезибазальтов, туфопесчаники, андезитов, трахириолитов, трахидиоритов	Игнимбрииты и туфы риолитов и андезитов, трахириолитов, трахидиоритов	Кристалло-класические туфы и игнимбрииты риодацитов
	Метасоматические преобразования	Вулканомиктовые песчаники, пепловые и витрокластические туфы риолитов, туфогенные брекчии	Вулканомиктовые песчаники, андезиты и их туфы, песчаники и алевролиты	Пропилиты, арпиллизиты	Пропилиты, <u>Qz-Ad-метасоматиты</u>	Пропилиты, <u>Qz-Ad-метасоматиты</u> , арпиллизиты
Минералогическая особенность	Халькогениды Ag	Aca, Nau	Cvl, Aca, Nau	Uyt, Pvk, Ptz, Aca, Nau	Aca, Nau, Uyt-Fis	Aca, Nau
	Минеральные ассоциации с халькогенидами Ag	1. Aca + Nau + Py + Gn + Sp + Ccp 2. Nau + Sph _{Se} + Ag _{Se} + Pyg _{Se} + Ag _{Hg} + Imi 3. Aca	1. Cvl + Aca + Sp + Ccp 2. Nau + Aca + Ag + Gn + Ccp + Py 3. Aca	1. Ptz + Au + Gn + Qz 2. Pvk + Uyt + Gn + Py 3. Aca + Uyt + Nau + Fb + Sph + Sp + Gn _{Se} + Py _{As} 4. Aca + Ptn	1. Au + Py + Apy + Sp + Uyt-Fis + Aca _{Se} + Ag _{Se} + Cth + Nau 2. Uyt-Fis + Pyg 3. Aca	1. Nau + Pea + Pyg + Prs 2. Aca + Au
Условия минерализации	Температура, °C	300...90	260...120	230...105	284...174	340...163
	мас. % NaCl-экв.	0.5–10.5	–	1.0–8.4	0.2–0.7	0.2–1.6
	Состав газов	CO ₂ ≥ CH ₄	–	CO ₂ ≥ CH ₄	CO ₂ ≥ CH ₄	CO ₂
	pH	6–8 → 2–7.5	6–9.5	5–7.5 → 2–7.5	2–5	4–8.5 → 2.17–3.84
Литература	Кравцова и др., 2015; Zhuravkova et al., 2017	Рыжов и др., 2000; Беляева, 2022; настоящая работа	Волков и др., 2016; Пальянова и др., 2016	Журавкова и др., 2019; Волков и др., 2020	Kolova et al., 2021	Беляева и др., 2022

Примечание (здесь, в табл.6, на фиг. 2–3). Qz – кварц, Kfs – калиевый полевой шпат, Ad – адуляр, Ms – мусковит, Chl – хлорит, Bt – биотит, Ep – эпидит, Rds – родохрозит, Rdn – родонит, Cal – кальцит, Dol – доломит, Lim – лимонит, Py – пирит, Sp – сфалерит, Ccp – халькопирит, Gn – галенит, Cth – клаусталит, Aca – акантит, Nau – науманнит, Cvl – кервеллит, Hes – гессит, Alt – алтаит, Pvk – петровскит; Uyt – ютенбогарит; Fis – фишессерит, Ptz – петзит, Au – самородное золото, Ag – самородное серебро, Ag_{Hg} – Hg-содержащее серебро, Pyg – пираргит, Pea – пруссит, Prs – пруссит, Py – пирит, Ptz – петзит, Tnt – теннантит, Tr – тетраэдрит, Plb – полибазит, Agu – агриродит, May – миаргирит, Mck – маккинзит, Ptn – платинерит, Ang – ангелит, Cv – ковеллин, Cc – халькозин, Cag – хлорагирит (Wang, 2021). – – не определено. Подчеркнуты метасоматические преобразования, в которых преимущественно локализуется рудная минерализация. ВТД – вулканотектоническая депрессия, ВТС – вулканотектоническая структура.

калишпатовые метасоматиты (Стружков, Константинов, 2005).

Рудные зоны обычно представлены одной или несколькими жилами и ореолами прожилково-вкрапленной минерализации. Для жил характерно крутое падение (60° – 90°), извилистая конфигурация и наличие многочисленных ответвлений. Текстуры руд брекчиевые, крустификационные, каркасно-пластинчатые, кокардовые, пятнистые, грубо- и тонкополосчатые (Стружков, Константинов, 2005). Жильные минералы представлены кварцем, гидрослюдой, адуляром, Fe-содержащим доломитом, Mn-содержащим кальцитом, родонитом. Количество рудных минералов составляет в среднем 1% (редко 10–15%). Основными рудными минералами являются пирит, сфалерит, халькопирит, галенит, кюстелит, акантит, второстепенными — арсенопирит, сульфоселениды и сульфосоли серебра, блеклые руды, самородное серебро (Рыжов и др., 2000).

Согласно исследованиям Рыжова с соавторами (2000), месторождение сформировано в ходе двух этапов минералообразования: раннего (поствулканического) и позднего (постинтрузивного), разделенных внедрением гранитоидных интрузий. На раннем этапе происходило формирование золото-кварц-селенидного и раннего кварц-серебро-сульфидного парагенезисов. В начале постинтрузивного этапа проявлены активные метасоматические преобразования вмещающих пород, с которыми связано образование кварц-родонит-карбонат-сульфосольного и позднего кварц-серебро-полиметаллического парагенезисов. В минеральных образованиях поздней кварц-серебро-полиметаллической стадии встречаются преимущественно переотложенные рудные минералы в результате наложения карбонатных жил на руды первого этапа.

Наиболее полные сведения о геологическом строении, структурно-тектонической позиции, минеральном составе пород и руд Лунного представлены в работах (Григорьев, Стружков, 1992; Рыжов и др., 2000; Стружков, 2003; Стружков, Константинов, 2005).

Месторождение Джульетта (участок Тихий)

Эпитермальное Au-Ag месторождение Джульетта входит в состав Энгтеринского рудного поля, площадь которого определяется границами Джугаджакской кольцевой вулканотектонической структуры (Волков и др., 2016). Месторождение приурочено к Иваньинской вулканотектонической депрессии (структура второго порядка). Участок Тихий расположен в 2 км к северо-западу от месторождения Джульетта (Пальянова и др., 2016). Вмещающими породами являются крупнопорфировые андезиты иваньинской толщи, пере-

крытые покровами андезидацитов и андезитов энгтеринской свиты, прорванными дайками микродиоритов, андезидацитов и андезибазальтов. Рудовмещающие породы подвержены пропилитизации и аргиллизации (Волков и др., 2016).

Рудное тело представляет собой жильную зону с многочисленными оперяющими прожилками и апофизами и сопровождается широкой полосой аргиллизитов. Текстуры руд участка Тихий — колломорфно-полосчатые, каркасно-пластинчатые, а также брекчиевые и массивные. Основными жильными минералами руд являются кварц, карбонаты, гидрослюды. Среди рудных минералов, количество которых составляет в среднем 1–3% (редко 5–10%), преобладает пирит, далее по распространенности следуют сфалерит, галенит, акантит, электрум, реже встречаются халькопирит, Au-Ag сульфиды, науманнит, Se-содержащие сульфосоли, блеклые руды, канфильдит, станнин и ленаит (Пальянова и др., 2016).

Предполагается, что руды формировались в три этапа: вулканогенный, метаморфогенный и гипергенный (Пальянова и др., 2016). В ходе первого (вулканогенного) этапа выделено 2 стадии, на которых происходило образование кварц-каолинит-адуляр-гидрослюдистого парагенезиса с пиритом и кварц-карбонат-гидрослюдистого парагенезиса сульфидными Fe, Pb, Zn, электрумом и сульфоселенидами Au-Ag. Второй (метаморфогенный) этап связан с контактовым метаморфизмом при внедрении пострудных интрузивных тел, происходит отложение кварц-карбонат-фрейбергит-акантитового парагенезиса с самородным серебром. Для гипергенного этапа характерно образование лимонит-англезит-ярозитового парагенезиса с гипергенными акантитом, платтнеритом, гётитом, пиролюзитом.

Более подробно геологическое строение, структурно-тектоническая позиция, а также минералого-геохимический состав и особенности формирования руд месторождения Джульетта рассмотрены в работах (Прокофьев и др., 2015; Волков и др., 2016; Пальянова и др., 2016; Савва, 2018).

Месторождение Валунистое (участок Горный)

В структурном отношении месторождение Валунистое находится в западном замыкании Восточно-Чукотской фланговой зоны ОЧВП (Сидоров и др., 2009). Валунистое рудное поле приурочено к двум сближенным вулкано-купольным структурам центральной части Канчаланской зоны разломов — Валунистой и Шалой (Волков и др., 2020). Рудное поле включает в себя ряд Au-Ag эпитермальных месторождений (Валунистое, Жильное) и рудопроявлений (Огненное, Шах и др.) (Бортников и др., 2022). В основании разреза

рудного поля залегают породы амгеньской толщи, представленные покровными игнимбритами и туфами риолитов, риодацитов, дацитов, трахириолитов, трахидацитов и субвулканическими дацитами. Выше по разрезу они сменяются породами экитыкинской и леурваамской свит (игнимбритами, лавами и туфами от кислого до основного состава, субвулканическими телами и дайками андезитов, базальтов, дацитов) (Русанов и др., 2019). Вмещающие породы подвержены дорудной пропилитизации и синрудной серицитизации и аргиллизации, слабо проявлены поверхностные гипергенные изменения (Журавкова и др., 2019).

Рудные тела представлены жильными зонами, сложенными кварцевыми и кварц-адуляровыми жилами мощностью до 10–15 м со слабopосчатой и брекчиевой текстурами эруптивного типа с обломками андезитов и дацитов. Основными нерудными минералами являются кварц, адуляр, кальцит и флюорит. Среди рудных минералов преобладает пирит, присутствуют также сфалерит, халькопирит, галенит, самородное золото и халькогениды и сульфосоли Ag (Журавкова и др., 2019).

Волковым с соавторами (2020) выделено два разновозрастных этапа рудообразования, существенно отличающихся по характеру жильной минерализации и метасоматических изменений пород в околосильном пространстве, а также по минеральному и геохимическому составу руд. Для раннего этапа установлены две продуктивные минеральные ассоциации руд: ранняя золото-полиметаллическая – с самородным золотом и сульфидами Pb, Zn, Cu и поздняя золото-сульфидно-сульфосольная – с самородным золотом и сульфосолями и халькогенидами серебра. Поздний этап характеризуется флюорит-кальцитовыми жилами с самородным золотом и сульфосолями серебра.

Наиболее полные сведения о геологическом строении, структурно-тектонической позиции, минеральном составе месторождения Валунистое представлены в работах (Брызгалов, Кривицкая, 1998; Новоселов и др., 2009; Константинов, 2010; Корочкин, 2011; Журавкова и др., 2019; Волков и др., 2006, 2019, 2020; Бортников и др., 2022).

Месторождение Коррида

Месторождение Коррида расположено в центральной части Восточно-Чукотского сектора ОЧВП и входит в состав Эргувеевского рудного района, приуроченного к одноименной вулканотектонической структуре кольцевого типа (Стружков, Константинов, 2005). Месторождение локализовано в кислых эффузивах амгеньской свиты, представленных туфами риолитов и риодацитов с

линзами туфоконгломератов с большим количеством грубообломочного пирокластического материала, а также игнимбритами риолитов с редкими прослоями пепловых туфов и дацитов. Вулканиды прорваны экструзиями, субвулканическими телами и дайками андезитов, базальтов, массивных и флюидальных риолитов. Гидротермально-метасоматические изменения вмещающих пород представлены гидрослюдисто-кварцевыми метасоматитами, развивающимися вблизи рудных жил, и зонами интенсивной аргиллизации и гематитизации (Kolova et al., 2021).

Рудные тела представляют собой совокупность прожилковых образований линзовидной морфологии и ореолов гидрослюдисто-кварцевых изменений. Жильные минералы: кварц, адуляр, карбонат. Рудная вкрапленность распространена неравномерно – от тонкой, равномерной, до спорадической, гнездовой. Предполагается, что формирование руд месторождения Коррида происходило в 2 этапа: плутоногенно-вулканогенный и гипергенный, в ходе которых образовались основные продуктивные минеральные ассоциации: пирит-арсенопирит-сфалерит-халькопиритовая с самородным золотом; галенитовая с самородным золотом, серебром и Au–Ag сульфоселенидами; лимонит-англезитовая с акантитом, хлоридами и бромиды серебра (Kolova et al., 2021).

Более подробно геологическое строение, структурно-тектоническая позиция, а также минералого-геохимический состав и особенности формирования руд месторождения Коррида рассмотрены в работах (Стружков, Константинов, 2005; Волков и др., 2019; Kolova et al., 2021; Бортников и др., 2022).

Месторождение Пепенвеем

Месторождение Пепенвеем входит в состав Эргувеевского рудного узла, территориально совпадающего с одноименной вулканотектонической депрессией (ВТД) и расположенного в Восточно-Чукотской фланговой зоне ОЧВП. Месторождение приурочено к сочленению Эргувеевской и Ватамкайваамской крупных зон разломов (Волков и др., 2006). Вмещающими породами являются андезиты нырвакинской толщи, витрокластические туфы и игнимбриты риодацитов амгеньской толщи (Беляева и др., 2022). Гидротермально-метасоматические изменения проявлены вдоль разломов северо-восточного простирания и представлены сульфидизированными пропилитами, кварц-адуляр-серицитовыми метасоматитами и аргиллизитами (Берман, Найбородин, 1967; Василенко, 2003). В осевых частях кварц-адуляр-серицитовых метасоматитов расположены рудоносные адуляр-кварцевые жилы.

Рудные тела представлены совокупностью жил и прожилков, зонами дробления и вкрапленной минерализации. Текстуры руд преимущественно брекчиевые, прожилковые, прожилково-вкрапленные и массивные с фрагментами крустификационных.

Рудоотложение происходило в три стадии: сначала отлагался пирит-арсенопиритовый парагенезис, затем — полисульфидный; на поздней стадии — ассоциация сульфосолей и сульфоселенидов серебра с самородным золотом (Беляева и др., 2022).

Наиболее полные сведения о геологическом строении, структурно-тектонической позиции, минеральном составе пород и руд месторождения Пепенвеем представлены в работах (Берман, 1965; Берман, Казаринова, 1968; Берман, Найбодин, 1967; Бабкин и др., 1969; Василенко, 2003; Беляева и др., 2022; Бортников и др., 2022).

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В ходе работы авторами детально исследованы коллекции из 30 аншлифов типичных образцов руд эпitherмальных месторождений Роговик, Лунное, Джулетта (участок Тихий), Валунистое (участок Горный), Коррида и Пепенвеем, а также тяжелые фракции технологических проб с участка Горный (Валунистое), предоставленные нам Р.Г. Кравцовой, Н.Е. Саввой и Ю.А. Калинин. Для их изучения использованы методы оптической и сканирующей электронной микроскопии. Химический состав халькогенидов золота и серебра и других минералов изучен с использованием MIRA 3 LMU SEM (TESCAN Ltd.) в комплексе с системой микроанализа INCA Energy 450+ на базе высокочувствительного кремниевого дрейфового детектора XMax-80 и WDS INCA Wave 500 (Oxford Instruments Ltd.) (ЦКП Многоэлементных и изотопных исследований СО РАН, аналитики к.г.-м.н. Н.С. Карманов, М.В. Хлестов). Анализы состава минералов выполнялись при ускоряющем напряжении 20 кВ и токе пучка электронов (probe current) 1.5 nA. Время набора спектров составляло 15–20 секунд. Набор спектра осуществлялся в режиме малого раstra с размером площади сканирования от 0.5×0.5 мкм² на мелких фазах и до 2×2 мкм² на более крупных фазах при дефокусированном пучке электронов, что позволило снизить влияние микрорельефа образца на качество анализа на том месте, где производился набор спектра, и уменьшить деструктивное воздействие электронного пучка на халькогениды серебра, в связи с их крайней неустойчивостью.

В качестве эталонов использованы: на Ag и Au — чистые металлы; на S, Cu, Fe — CuFeS₂; Se, Pb — PbSe; Zn — ZnS. Во избежание регистрации

фоновых количеств элементов, содержащихся в окружающих фазах, были проанализированы зерна размером больше 5 микрон, при этом пределы обнаружения элементов в анализе достигают десятых долей процента. Погрешность определения основных компонентов (>10 –15 мас. %) обычно не превышает 1 отн. %, компонентов с концентрациями 1–10 мас. % — в диапазоне 2–6 отн. %. При концентрациях вблизи предела обнаружения погрешность может достигать 20 отн. %.

Характеризуя состав самородного золота (Au — Au_{0.5}Ag_{0.5}) и серебра (Ag — Ag_{0.5}Au_{0.5}), авторы придерживались терминологии, используемой в ранее опубликованных работах: “высокопробное золото” — пробность 1000–700‰; “электрум” — 700–250‰, “кюстелит” — 250–100‰, “самородное серебро” — 0–100‰ (Boyle, 1979). Формулы сульфоселенидов серебра приведены с расчетом на (S + Se) = 1, формулы петровскаита, ютенбогаардтита и кервеллеита рассчитаны на общее количество атомов (3 — для петровскаита, 6 — для ютенбогаардтита и кервеллеита).

По методу Р.М. Гаррелса и Ч.Л. Крайста (1968) рассчитаны минеральные равновесия и построены диаграммы в координатах $\lg fS_2$ – T , $\lg fSe$ – T , $\lg fO_2$ – T , $\lg fO_2$ –pH, $\lg fS_2$ – $\lg fSe_2$ и $\lg fS_2$ – $\lg fO_2$ (для интервала температур 100–350°C и давлений 1–300 бар). Свободные энергии Гиббса (G_T), использованные при расчетах уравнений реакций, были взяты из различных баз данных: для сульфидов железа — Thermodem (<https://thermodem.brgm.fr>), для сложных сульфидов и оксидов свинца, меди и железа — sprons07.DB (Helgeson et al., 1978), для сульфатов свинца и серебра — s_Yokokawa.DB (Yokokawa, 1988). Термодинамические расчеты выполнены с учетом образования Au–Ag твердого раствора (Пальянова, 2008), фаз акантинового и науманнитового твердых растворов (Pal'yanova et al., 2014), Au–Ag сложных сульфидов (Ечмаева, Осадчий, 2009). Стандартные термодинамические характеристики для газов и частиц в растворе системы Ag–S–Se–H₂O были использованы из (Наумов и др., 1971). В таблицах 2 и 3 представлены основные химические реакции, константы равновесий и формулы для расчета фугитивностей серы, селена, кислорода, которые были использованы при построении диаграмм. Подробное описание методики оценки параметров рудообразования опубликовано нами в работах (Журавкова и др., 2015, 2019; Пальянова и др., 2016; Kolova et al., 2021; Беляева и др., 2022; Беляева, 2022).

Таблица 2. Уравнения реакций, рассчитанные значения их констант при 100, 200, 350°C, а также уравнения для расчета фугитивностей серы, селена и кислорода

№	Сокращение реакции	Уравнения реакций	Lg K _T			Lg fS ₂ /Lg fSe ₂
			100°C	200°C	350°C	
1	$S_{(s,liq)}^0/S_{2(g)}$	$2S_{(s,liq)}^0 = S_{2(g)}$	-9.40	-5.78	-2.41	lg K
2	$Se_{(s,liq)}^0/Se_{2(g)}$	$2Se_{(s,liq)}^0 = Se_{2(g)}$	-11.73	-7.45	-3.92	lg K
3	$Ag_{(s)}^0/Ag_2S$	$4Ag_{(s)}^0 + S_{2(g)} = 2Ag_2S$	21.00	15.42	10.49	-lg K
4	$Ag_{(s)}^0/Ag_2Se$	$4Ag_{(s)}^0 + Se_{2(g)} = 2Ag_2Se$	26.53	19.70	13.65	/lg fSe ₂ = -lg K
5	$Ag_{0.75}Au_{0.25}/Ag_3AuS_2$	$4Ag_{0.75}Au_{0.25} + S_{2(g)} = Ag_3AuS_2$	16.33	10.58*	—	-lg K
6	$Ag_{0.5}Au_{0.5}/AgAuS$	$2Ag_{0.5}Au_{0.5} + 0.5S_{2(g)} = AgAuS$	6.90	4.60	1.34*	-2 lg K
7	$Ag_{0.75}Au_{0.25}/Ag_3AuSe_2$	$4Ag_{0.75}Au_{0.25} + Se_{2(g)} = Ag_3AuSe_2$	21.07	14.44	8.09	-lg K
8	$Ag_{0.5}Au_{0.5} + Ag_2Se/Ag_3AuSe_2 + Au_{(s)}^0$	$4Ag_{0.5}Au_{0.5} + 0.5Ag_2Se + 0.75Se_2 = Ag_3AuSe_2 + Au$	13.80	10.14	5.82	/lg fSe ₂ = -1.33 lg K
9	Ag_3AuS_2/Ag_3AuSe_2	$Ag_3AuS_2 + Se_{2(g)} = Ag_3AuSe_2 + S_{2(g)}$	4.74	17.53	18.21	lg K + lg fSe ₂
10	$Au_{(s)}^0/AuSe$	$2Au_{(s)}^0 + Se_{2(g)} = 2AuSe$	13.97	8.99	3.20	/lg fSe ₂ = -lg K
11	Fe_7S_8/FeS_2	$Fe_7S_8 + 3S_{2(g)} = 7FeS_2$	73.87	49.17	21.22	-0.33 lg K
12	$Fe_7S_8/FeSe_2$	$Fe_7S_8 + 7Se_{2(g)} = 7FeSe_2 + 4S_{2(g)}$	29.25	20.92	9.47	0.25 lg K + 1.75 lg fSe ₂
13	$FeS_7/FeSe_2$	$FeS_2 + Se_{2(g)} = FeSe_2 + S_{2(g)}$	6.37	4.03	1.68	lg K + lg fSe ₂
14	$CuFeS_7/Cu_3FeS_4 + FeS_2$	$5CuFeS_2 + S_{2(g)} = Cu_3FeS_4 + 4FeS_2$	17.44	10.89	5.05	-lg K
15	$Cu_2Se + Fe_7S_8/CuFeS_2$	$7Cu_2Se + 2Fe_7S_8 + 6Se_{2(g)} = 14CuFeS_2 + 3.5Se_{2(g)}$	97.44	67.44	34.33	0.17 lg K + 0.58 lg fSe ₂
16	$CuFeS_7/Cu_2Se + FeS_2$	$2CuFeS_2 + 0.5Se_{2(g)} = Cu_2Se + 2FeS_2$	7.37	4.56	1.83	/lg fSe ₂ = -0.5 lg K
17	$Cu_2Se + FeSe_7/CuFeS_2$	$Cu_2Se + 2FeSe_2 + 2S_{2(g)} = 2.5Se_{2(g)} + 2CuFeS_2$	11.59	10.56	11.01	0.5 lg K + 1.25 lg fSe ₂
18	$Cu_3FeS_4/Cu_2Se + FeS_2$	$2Cu_3FeS_4 + 2.5Se_{2(g)} = 5Cu_2Se + 2FeS_2 + 2S_2$	1.96	1.02	-0.89	0.5 lg K + 1.25 lg fSe ₂
19	Cu_2S/CuS	$Cu_2S + 0.5S_{2(g)} = 2CuS$	7.18	4.51	2.07	-2 lg K
20	Cu_2Se/Cu_3Se_2	$3Cu_2Se + 0.5Se_{2(g)} = 2Cu_3Se_2$	7.69	—	—	/lg fSe ₂ = -2 og K
21	$Cu_3Se_7/CuSe$	$Cu_3Se_2 + 0.5Se_{2(g)} = 3CuSe$	7.26	—	—	/lg fSe ₂ = -2 lg K
22	Cu_2S/Cu_2Se	$Cu_2S + 0.5Se_{2(g)} = Cu_2Se + 0.5S_{2(g)}$	-0.94	-0.73	-0.55	2 lg K + lg fSe ₂
23	Cu_2S/Cu_3Se_2	$3Cu_2S + 2Se_{2(g)} = 2Cu_3Se_2 + 1.5S_{2(g)}$	4.86	—	—	0.67 lg K + 1.33 lg fSe ₂

Таблица 2. Окончание

№	Сокращение реакции	Уравнения реакций	Lg K _T			Lg fS ₂ /Lg fSe ₂
			100°C	200°C	350°C	
24	Cu ₂ S/CuSe	Cu ₂ S + Se _{2(g)} = 2CuSe + 0.5S _{2(g)}	6.46	3.88	1.52	2lg K + 2lg fSe ₂
25	CuS/CuSe	2CuS + Se _{2(g)} = 2CuSe + S _{2(g)}	-0.72	-0.63	-0.55	lg K + lg fSe ₂
26	FeAsS/FeS ₂ + As ⁰ _(s)	FeAsS + 0.5S _{2(g)} = FeS ₂ + As ⁰ _(s)	6.02	3.26	0.15	-2lg K
27	FeAs ₂ /FeAsS + As ⁰ _(s)	FeAs ₂ + 0.5S _{2(g)} = FeAsS + As ⁰ _(s)	16.85	12.33	7.29	-2lg K
28	Pb ⁰ _(s) /PbS	Pb ⁰ _(s) + 0.5S _{2(g)} = PbS	18.18	13.39	9.11	-2lg K
29	PbS/PbSe	PbS + 0.5Se _{2(g)} = PbSe + 0.5S _{2(g)}	1.87	1.45	1.07	2lg K + lg fSe ₂
№		Уравнения реакций	Lg K _T			Lg fS ₂ /Lg fO ₂
			100°C	200°C	350°C	
39	Ag ⁰ _(s) /Ag ₂ SO ₄	2Ag ⁰ _(s) + 0.5S _{2(g)} + 2O _{2(g)} = Ag ₂ SO ₄	87.86	64.81	44.18	-2lg K - 4lg fO ₂
40	Ag ₂ S/Ag ₂ SO ₄	Ag ₂ S + 2O _{2(g)} = Ag ₂ SO ₄	77.36	57.10	38.93	-0.5lg K
41	CuFeS ₂ /Cu ₃ FeS ₄ + Fe ₃ O ₄	15CuFeS ₂ + 8O _{2(g)} = 3Cu ₃ FeS ₄ + 4Fe ₃ O ₄ + 9S _{2(g)}	229.23	183.77	143.29	0.11lg K + 0.89lg fO ₂
42	CuFeS ₂ /Cu ₃ FeS ₄ + Fe ₂ O ₃	5CuFeS ₂ + 3O _{2(g)} = Cu ₃ FeS ₄ + 2Fe ₂ O ₃ + 3S _{2(g)}	94.75	74.75	56.90	0.33lg K + lg fO ₂
43	Fe ₇ S ₈ /Fe ₃ O ₄	3Fe ₇ S ₈ + 14O _{2(g)} = 7Fe ₃ O ₄ + 12S _{2(g)}	533.15	413.47	—	0.08lg K + 1.17lg fO ₂
44	FeS ₂ /Fe ₃ O ₄	3FeS ₂ + 2O _{2(g)} = Fe ₃ O ₄ + 3S _{2(g)}	44.50	37.99	32.03	0.33lg K + 0.67lg fO ₂
45	FeS ₂ /Fe ₂ O ₃	2FeS ₂ + 1.5O _{2(g)} = Fe ₂ O ₃ + 2S _{2(g)}	38.84	32.08	25.92	0.5lg K + 0.75lg fO ₂
46	Fe ₃ O ₄ /Fe ₂ O ₃	2Fe ₃ O ₄ + 0.5O _{2(g)} = 3Fe ₂ O ₃	27.51	20.25	13.70	/lg fO ₂ = -2lg K
47	Cu ₂ S/Cu ₂ O	Cu ₂ S + 0.5O _{2(g)} = Cu ₂ O + 0.5S _{2(g)}	2.90	2.02	1.15	2lg K + lg fO ₂
48	Cu ₂ O/CuO	Cu ₂ O + 0.5O _{2(g)} = 2CuO	13.95	9.82	6.16	/lg fO ₂ = -2lg K
49	Cu ₂ S/CuO	Cu ₂ S + O _{2(g)} = 2CuO + 0.5S _{2(g)}	16.84	11.85	7.32	2lg K + 2lg fO ₂
50	CuS/CuO	CuS + 0.5O _{2(g)} = CuO + 0.5S _{2(g)}	4.83	3.66	2.62	2lg K + lg fO ₂
51	PbS/PbSO ₄	PbS + 2O _{2(g)} = PbSO ₄	96.60	72.27	50.42	/lg fO ₂ = -0.5lg K

Примечание. Данные со звездочкой – экстраполяция термодинамических данных.

Таблица 3. Уравнения реакций с образованием сульфоселенидов серебра состава $\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25}$, $\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5}$ и $\text{Ag}_2\text{Se}_{0,75}\text{S}_{0,25}$ в системе $\text{Ag} - \text{S} - \text{Se} - \text{H}_2\text{O}$ и $\lg f\text{O}_2$, а также рассчитанные значения $\lg K_T$ при температурах 100–300°C и давлениях насыщенного пара

№	Уравнения реакций	LgK, при различных T (°C)			$\lg f\text{O}_2 =$
		100	200	300	
1	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 2\text{H}_2\text{O} = 1.5\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 0.5\text{HSe}^- + 4\text{Ag}^0 + 0.5\text{H}^+ + \text{O}_2$	126.17	124.54	121.55	$\lg K - 1.5\lg m\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} - 0.5\lg m\text{HSe}^- + 0.5\text{pH}$
2	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 2\text{H}_2\text{O} = 1.5\text{HS}^- + 0.5\text{HSe}^- + 4\text{Ag}^0 + 2\text{H}^+ + \text{O}_2$	142.76	146.23	151.25	$\lg K - 1.5\lg m\text{HS}^- - 0.5\lg m\text{HSe}^- + 2\text{pH}$
3	$4\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 4\text{H}_2\text{O} = 3\text{S}^{2-} + \text{HSe}^- + 8\text{Ag}^0 + 7\text{H}^+ + 2\text{O}_2$	337.96	354.04	378.15	$\lg K - 1.5\lg m\text{S}^{2-} - 0.5\lg m\text{HSe}^- + 3.5\text{pH}$
4	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 1.5\text{H}_2\text{O} + 2.25\text{O}_2 = 1.5\text{HSO}_4^- + 0.5\text{Se}^0 + 4\text{Ag}^0 + 1.5\text{H}^+$	–156.11	–148.60	–140.71	$-0.44\lg K + 0.67\lg m\text{HSO}_4^- - 0.67\text{pH}$
5	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 1.5\text{H}_2\text{O} + 2.25\text{O}_2 = 1.5\text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{Se}^0 + 4\text{Ag}^0 + 3\text{H}^+$	–148.32	–133.64	–114.52	$-0.44\lg K + 0.67\lg m\text{SO}_4^{2-} - 1.3\text{pH}$
6	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 1.5\text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{HSe}^- + 4\text{Ag}^0 + 3.5\text{H}^+$	–115.20	–100.54	–81.37	$-0.5\lg K + 0.75\lg m\text{SO}_4^{2-} + 0.25\lg m\text{HSe}^- - 1.75\text{pH}$
7	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 3.25\text{O}_2 + 2.5\text{H}^+ = 1.5\text{HSO}_4^- + 0.5\text{Se}^0 + 4\text{Ag}^+ + 0.5\text{H}_2\text{O}$	–197.13	–194.95	–192.88	$-0.31\lg K + 0.46\lg m\text{HSO}_4^- + 1.23\lg m\text{Ag}^+ + 0.77\text{pH}$
8	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 2\text{H}_2\text{O} = 1.5\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 0.5\text{H}_2\text{Se}_{(\text{aq})} + 4\text{Ag}^0 + \text{O}_2$	122.82	120.33	117.06	$\lg K - 1.5\lg m\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} - 0.5\lg m\text{H}_2\text{Se}_{(\text{aq})}$
9	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 1.5\text{HSO}_4^- + 0.5\text{HSe}^- + 4\text{Ag}^0 + 2\text{H}^+$	–	–115.50	–107.57	$-0.5\lg K + 0.75\lg m\text{HSO}_4^- + 0.25\lg m\text{HSe}^- + \text{pH}$
10	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 = 1.5\text{HSO}_4^- + 0.5\text{H}_2\text{Se}_{(\text{aq})} + 4\text{Ag}^0 + 1.5\text{H}^+$	–	–119.71	–112.06	$-0.5\lg K + 0.75\lg m\text{HSO}_4^- + 0.25\lg m\text{H}_2\text{Se} - 0.75\text{pH}$
11	$4\text{Ag}_2\text{S}_{0,75}\text{Se}_{0,25} + 8\text{H}^+ + 2\text{O}_2 = 3\text{S}^0 + \text{Se}^0 + 8\text{Ag}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$	–	–45.94	–56.21	$-0.5\lg K + 4\lg m\text{Ag}^+ + 4\text{pH}$
12	$\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5} + \text{H}_2\text{O} = 0.5\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} + 0.5\text{HSe}^- + 2\text{Ag}^0 + 0.5\text{H}^+ + 0.5\text{O}_2$	68.85	68.92	68.27	$2\lg K - \lg m\text{H}_2\text{S}_{(\text{aq})} - \lg m\text{HSe}^- + \text{pH}$
13	$\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5} + \text{H}_2\text{O} = 0.5\text{HS}^- + 0.5\text{HSe}^- + 2\text{Ag}^0 + \text{H}^+ + 0.5\text{O}_2$	74.38	76.15	78.17	$2\lg K - \lg m\text{HS}^- - \lg m\text{HSe}^- + 2\text{pH}$
14	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{S}^{2-} + \text{HSe}^- + 4\text{Ag}^0 + 3\text{H}^+ + \text{O}_2$	166.24	172.84	–	$\lg K - \lg m\text{S}^{2-} - \lg m\text{HSe}^- + 3\text{pH}$
15	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5} + \text{H}_2\text{O} + 1.5\text{O}_2 = \text{HSO}_4^- + \text{Se}^0 + 4\text{Ag}^0 + \text{H}^+$	–94.53	–87.37	–80.70	$-0.67\lg K + 0.67\lg m\text{HSO}_4^- - 0.67\text{pH}$
16	$2\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5} + \text{H}_2\text{O} + 1.5\text{O}_2 = \text{SO}_4^{2-} + \text{Se}^0 + 4\text{Ag}^0 + 2\text{H}^+$	–89.34	–78.40	–	$-0.67\lg K + 0.67\lg m\text{SO}_4^{2-} - 1.3\text{pH}$
17	$\text{Ag}_2\text{S}_{0,5}\text{Se}_{0,5} + \text{H}_2\text{O} + 0.5\text{O}_2 = 0.5\text{SO}_4^{2-} + 0.5\text{HSe}^- + 2\text{Ag}^0 + 1.5\text{H}^+$	–11.64	–6.10	0.63	$-2\lg K + \lg m\text{SO}_4^{2-} + \lg m\text{HSe}^- - 3\text{pH}$

Таблица 3. Окончание

№	Уравнения реакций	LgK, при различных T (°C)			$\lg fO_2 =$
		100	200	300	
18	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 2.5O_2 + 3H^+ = HSO_4^- + Se^0 + 4Ag^+ + H_2O$	-135.55	-134.73	-134.65	$-0.4lgK + 0.4lgmHSO_4^- + 1.6lgmAg^+ + 1.2pH$
19	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 3H^+ + 2O_2 = HSO_4^- + H_2Se_{(aq)} + 4Ag^+$	—	-76.95	-77.35	$-0.5lgK + 0.5lgmHSO_4^- + 0.5lgmH_2Se_{(aq)} + 2lgmAg^+ + 1.5pH$
20	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 4H^+ = H_2S_{(aq)} + H_2Se_{(aq)} + 4Ag^+$	—	83.08	75.40	$pH = 0.25lgK - 0.25lgmH_2S_{(aq)} - 0.25lgmH_2Se_{(aq)} - lgmAg^+$
21	$2Ag_2S_{0,5}Se_{0,5} + 2H_2O = H_2S_{(aq)} + H_2Se_{(aq)} + 4Ag^0 + O_2$	130.99	129.43	127.56	$lgK - lgmH_2S_{(aq)} - lgmH_2Se_{(aq)}$
22	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O = H_2S_{(aq)} + 3HSe^- + 8Ag^0 + 3H^+ + 2O_2$	294.35	295.61	294.03	$0.5lgK - 0.5lgmH_2S_{(aq)} - 1.5lgmHSe^- + 1.5pH$
23	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O = HS^- + 3HSe^- + 8Ag^0 + 4H^+ + 2O_2$	305.41	310.07	313.82	$0.5lgK - 0.5lgmHS^- - 1.5lgmHSe^- + 2pH$
24	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O = SO_4^{2-} + 3HSe^- + 8Ag^0 + 5H^+$	133.38	145.55	158.75	$pH = -0.2lgK + 0.2lgmSO_4^{2-} + 0.6lgmHSe^-$
25	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O + 4.5O_2 = SO_4^{2-} + 3SeO_3^{2-} + 8Ag^0 + 8H^+$	-137.35	—	—	$-0.22lgK + 0.22lgmSO_4^{2-} + 0.67lgmSeO_3^{2-} - 1.78pH$
26	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H_2O + 4.5O_2 = SO_4^{2-} + 3HSeO_3^- + 8Ag^0 + 5H^+$	-178.98	-158.83	-135.51	$-0.22lgK + 0.22lgmSO_4^{2-} + 0.67lgmHSeO_3^- - 1.11pH$
27	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 3H^+ + 6.5O_2 = SO_4^{2-} + 3HSeO_3^- + 8Ag^+$	-261.02	-251.54	-239.83	$-0.15lgK + 0.15lgmSO_4^{2-} + 0.46lgmHSeO_3^- + 1.23lgmAg^+ + 0.46pH$
28	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 3.5O_2 + 7H^+ = HSO_4^- + 3Se^0 + 8Ag^+ + 3H_2O$	-152.04	-155.70	-161.91	$-0.29lgK + 0.29lgmHSO_4^- + 2.29lgmAg^+ + 2pH$
29	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 4H^+ + 6.5O_2 = HSO_4^- + 3HSeO_3^- + 8Ag^+$	—	-261.51	-257.30	$-0.15lgK + 0.15lgmHSO_4^- + 0.46lgmHSeO_3^- + 1.23lgmAg^+ + 0.62pH$
30	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 8H^+ = H_2S_{(aq)} + 3H_2Se_{(aq)} + 8Ag^+$	—	177.66	162.74	$pH = 0.13lgK - 0.13lgmH_2S_{(aq)} - 0.38lgmH_2Se_{(aq)} - lgmAg^+$
31	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 8H^+ + 0.5O_2 = S^0 + 3H_2Se_{(aq)} + 8Ag^+ + H_2O$	—	132.29	119.84	$-2lgK + 6lgmH_2Se_{(aq)} + 16lgmAg^+ + 16pH$
32	$4Ag_2Se_{0,75}S_{0,25} + 8H^+ + 2O_2 = S^0 + 3Se^0 + 8Ag^+ + 4H_2O$	—	-41.05	-52.07	$-0.5lgK + 4lgmAg^+ + 4pH$

МИНЕРАЛЬНЫЕ АССОЦИАЦИИ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Месторождение Роговик

Халькогениды серебра в изученных нами образцах золото-серебро-полиметаллических руд встречаются в кварц-полевошпатовом метасоматите с вкрапленниками пирита и в жильном кварце. В ассоциациях с ними также установлены халькопирит, галенит, сфалерит, сульфосоли серебра (стефанит, аргиродит, пираргирит), имитерит и Au–Ag амальгамы.

Для сульфоселенидов серебра на основе минеральных ассоциаций, в которых они встречаются, и химического состава выделено несколько генераций. Акантит-I и науманнит-I встречаются в ассоциации с пиритом, халькопиритом, сфалеритом и галенитом. Сульфоселениды серебра I генерации наиболее часто образуют отдельные микровключения размером 2–8 мкм (в некоторых случаях до 20 мкм) во внутренних зонах кристаллов пирита (фиг. 2а). В акантите-I отмечены примеси Se (12.6–15.3 мас. %), редко Te (до 0.6 мас. %), в науманните-I – примеси S (0.7–2.9 мас. %) и Te (до 1.4 мас. %), что соответствует формульным составам $\text{Ag}_{1.91}\text{S}_{0.53}\text{Se}_{0.46}\text{Te}_{0.01}$ – $\text{Ag}_{2.22}\text{S}_{0.40}\text{Se}_{0.60}$ и $\text{Ag}_{2.11}\text{Se}_{0.93}\text{S}_{0.07}$ – $\text{Ag}_{2.15}\text{Se}_{0.73}\text{S}_{0.27}$ соответственно. Науманнит-I (с примесями S 1.8 мас. %) в ассоциации с галенитом, халькопиритом и сфалеритом встречается по периферии кристаллов пирита и иногда заполняет трещины и пространство между раздробленными индивидами.

Науманнит-II тесно связан с серебро-сульфоселеной ассоциацией. Наиболее часто он образует сростания со стефанитом, аргиродитом и пираргиритом, иногда с Hg-содержащим кюстелитом, самородным серебром, имитеритом (Ag_2HgS_2). Совместно с Se-содержащим стефанитом селенид серебра присутствует в аргиродите в виде удлиненных микровключений размером от 1–2 до 10 мкм. В науманните-II отмечены примеси серы до 0.33 мас. %. В составе сульфосолей серебра данной ассоциации установлены постоянные содержания селена: в стефаните – 3.9 мас. %, пираргирите – 0.4 мас. %, аргиродите – 4.8 мас. %.

Акантит-II образует каймы замещения по сульфоселенидам серебра науманнитового ряда (фиг. 2б), пириту, халькопириту и сульфосолям серебра или выполняет трещинки и прожилки в рудных минералах, находящихся в кварц-мусковит-калшпатовом агрегате. В ряде случаев акантит-II совместно с As-содержащим полибазитом образует тонкие смеси или окружен каймами последнего. В акантите-II отмечены малые содержания селена (до 1.2 мас. %).

Месторождение Лунное

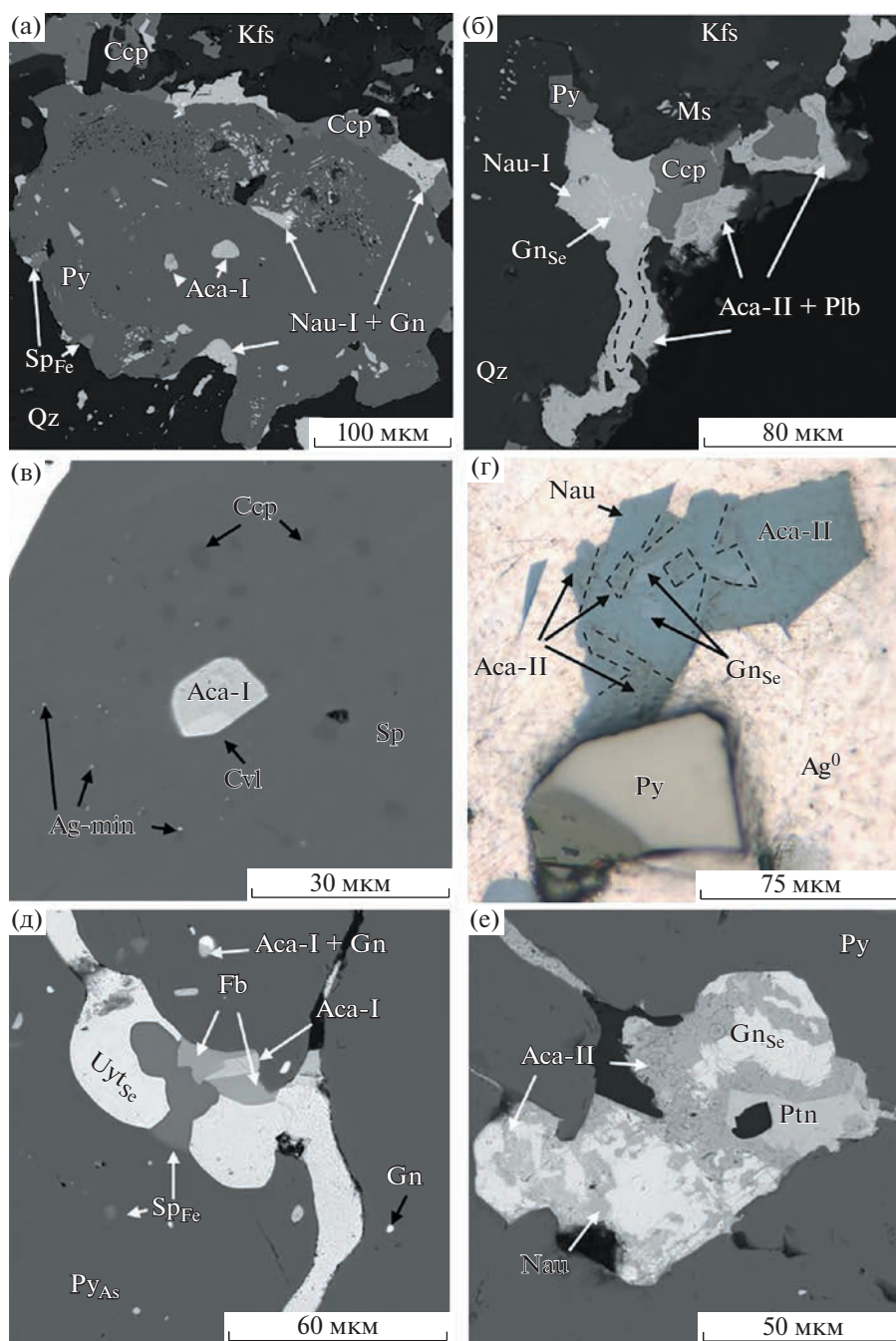
В рудных образцах установлены пирит, сфалерит, халькопирит, галенит и минералы серебра, а именно халькогениды и сульфосоли (акантит, науманнит, кервеллеит, стефанит) и самородное серебро.

Для сульфида серебра можно выделить несколько генераций. Акантит-I совместно с кервеллеитом находится в виде включений (до 15 мкм) в Mn-Fe-содержащем сфалерите с эмульсионной вкрапленностью халькопирита (фиг. 2в). Зерна сфалерита имеют зональное строение: в краевой зоне присутствуют микронные включения минералов Ag, состав которых точно определить не удалось. В составе сульфида серебра присутствуют примеси Cu (1.4 мас. %) и Se (0.5 мас. %), что соответствует формуле $\text{Ag}_{2.1}\text{Cu}_{0.06}\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$. В кервеллеите установлены примеси Cu (3.9 мас. %) и Zn (3.4 мас. %). Акантит-II совместно с науманнитом в единичных случаях встречаются в виде многофазных включений (размером до 120 мкм) в мирмекитоподобных структурах пирита и самородного серебра (фиг. 2г). Подобные сростания свидетельствуют об одновременном образовании минералов, входящих в их состав. В науманните определены содержания серы (до 2.6 мас. %), в акантите – Se (17.3 мас. %), что соответствует формулам $\text{Ag}_{2.31}\text{Se}_{0.74}\text{S}_{0.26}$ и $\text{Ag}_{2.1}\text{S}_{0.37}\text{Se}_{0.63}$. Акантит-III выполняет прожилки и интерстиции в сростаниях с халькопиритом, сфалеритом, галенитом в жильном кварце и образует каймы замещения по самородному серебру в ассоциации с халькопиритом в кварц-родонитовом агрегате. В составе акантита-III обнаружены Se (0–2.9 мас. %), Cu (0–0.9 мас. %) и Zn (0–0.8 мас. %).

Науманнит помимо сростаний с акантитом-II, описанных выше, совместно с халькопиритом, галенитом, стефанитом и акантитом-III установлен в прожилках и краевых частях ксеноморфных зерен самородного серебра. Содержания серы в составе науманнита варьируют в диапазоне от 0.5 до 1.7 мас. %, что соответствует формулам $\text{Ag}_{2.2}\text{Se}_{0.83}\text{S}_{0.17}$ – $\text{Ag}_{2.1}\text{Se}_{0.96}\text{S}_{0.04}$. В халькопирите установлены примеси серебра до 2.0 мас. %, в галените – селена до 1.7 мас. %.

Месторождение Джульетта (участок Тихий)

Образцы руд взяты в верхней части вулканокупольной структуры участка Тихий. Толща вмещающих вулканических пород претерпела метасоматические изменения и представлена каолинит-кварц-гидрослюдистыми метасоматитами. Халькогениды Au и Ag в рудах представлены науманнитом, акантитом, ютенбогардитом, петровскитом и петцитом. Науманнит обычно встречается в сростаниях с сульфидами Pb, Zn, Cu и сульфосолями Ag (преимущественно с Se-содержащим стефанитом), реже в виде отдельных зе-



Фиг. 2. Взаимоотношения и минеральные ассоциации халькогенидов серебра месторождений Роговик (а, б), Лунное (в, г), Джульетта (д, е): а — зональный корродированный кристалл пирита с включениями акантита-I, науманнита-I, галенита и сфалерита, обрастающий по периферии науманнитом-I, галенитом, халькопиритом и находящийся в кварц-полевошпатовом матриксе (Роговик); б — сростание науманнита-I с галенитом, халькопиритом и пиритом, обрастающее акантитом-II и полибазитом, в кварц-калшпат-мусковитовом агрегате (Роговик); в — включения Ag-содержащих минералов в сфалерите (Лунное); г — включения сульфоселенидов серебра с галенитом в самородном серебре (Лунное); д — сростание акантита-I, фрейбергита, ютенбогаардита, сфалерита в As-пирите (Джульетта); е — замещение науманнита и галенита тонкозернистой смесью акантита и платнерита (Джульетта). а–в, д, е — СЭМ фото (в обратно-рассеянных электронах), г — оптическое фото (в отраженном свете).

рен в кварце. Науманнит совместно со сфалеритом, галенитом и фрейбергитом установлен в крупных трещинах и округлых кавернах (до 100–150 мкм) мышьяковистого пирита. В науманните количество

серы варьирует от 0.2 до 3.1 мас. %, иногда он содержит примеси теллура 1.4–2.1 мас. %.

Акантит первой генерации совместно с галенитом встречается во включениях округлой фор-

мы в мышьяковистом пирите, а также образует сростания с Ag-содержащей блеклой рудой (фрейбергитом), сфалеритом, ютенбогаардитом (фиг. 2д), реже с селенополибазитом. Состав акантита-I характеризуется наличием примесей селена (8.2–11.1 мас. %). Акантит-II является более поздним и тяготеет к краевым частям зерен пирита, выполняет трещины и прожилки в нем, совместно с платтнеритом (PbO_2) формирует каймы замещения по науманниту и галениту (фиг. 2е). В его составе установлены примеси цинка (до 1.4 мас. %), свинца (~2 мас. %) и селена (до 2.4 мас. %).

Au–Ag сульфиды совместно с галенитом в виде округлых включений располагаются на границе зон мышьяковистого и безмышьяковистого пирита. Составы ютенбогаардтита и петровскаита отклоняются от идеальной стехиометрии, и в них отмечена постоянная примесь селена: в ютенбогаардите 0.8–2 мас. %, в петровскаите 2.2–2.3 мас. % (табл. 5)

Петцит (Ag_3AuTe_2), довольно редкий минерал в исследуемых рудах, встречается в ассоциации с самородным золотом. Зерна петцита размером до 5 мкм установлены в краевых частях ксеноморфных зерен электрума и галенита на контакте с кварцем. Примеси в петците не установлены, и он близок к идеальному составу.

Месторождение Валунистое (участок Горный)

Халькогениды Au и Ag представлены акантитом, науманнитом, ютенбогаардитом, петровскаитом, кервеллеитом. Халькогениды Au и Ag совместно с самородным золотом образуют тонковкрапленные скопления в пределах кварц-адуляр-сульфидных жил и агрегатов с признаками метаколлоидных текстур. Необходимо отметить крайнюю степень неравномерности распределения минералов благородных металлов в пределах адуляр-кварцевых жил.

Кервеллеит совместно с галенитом образуют округлые микровключения (до 2 мкм) в периферической зоне роста кристаллов пирита (фиг. 3а). В составе кервеллеита присутствует примесь селена 0.79 мас. %, содержания серы и теллура в нем превышают стехиометрические — $Ag_{3.33}Te_{1.44}S_{1.17}Se_{0.06}$.

Для акантита на основе анализа взаимоотношений с другими рудными минералами можно выделить 2 генерации. Акантит-I с электрумом образуют включения размером от 2–3 до 15 мкм в зональном пирите или сростания с сульфидами Pb, Zn, Cu, пиритом, самородным золотом или науманнитом. В акантите-I присутствуют примеси Se от 1.6 до 7.1 мас. %, в науманните — примеси S до 2.1 мас. %. Акантит-II является более поздним и совместно с ютенбогаардитом, петровскаитом, сульфидами меди или англезитом встреча-

ется в виде кайм и прожилков в рудных минералах (фиг. 3б), а также образует структуры замещения по сульфоселенидам серебра, самородному золоту или самородному серебру. Au–Ag сульфиды наиболее часто формируют каймы, пористые пленки или друзы тонкоигольчатых кристаллов на поверхности самородного золота, пробность которого варьирует в диапазоне 515–610‰. Состав Au–Ag сульфидов характеризуется избытком S и широкими вариациями Au и Ag; в минеральной фазе, близкой к ютенбогаардиту, установлены примеси Se до 3.6 мас. %, в акантите-II — до 3.7 мас. % (табл. 5).

Месторождение Коррида

В рудах месторождения Коррида установлены следующие халькогениды серебра: акантит, науманнит, ютенбогаардит-фишессерит. Основная часть этих минералов совместно с клаусталитом ($PbSe$), аргиродитом, андоритом, сульфосолями серебра и самородным золотом встречаются в виде субмикроскопической вкрапленности в халцедоновидном кварце.

Науманнит установлен в ассоциации со сфалеритом, стефанитом (фиг. 3в), арсенопиритом, клаусталитом, андоритом, самородным золотом и содержит примеси серы до 3 мас. %. Для акантита можно выделить 2 генерации. Акантит-I встречается в халцедоновидном кварце в ассоциации с науманнитом, тетраэдритом (фиг. 3г), самородным золотом, аргиродитом, ютенбогаардит-фишессеритом. Состав акантита-I отклоняется от стехиометрии, часто присутствует примесь селена от 1.3 до 15.7 мас. %, иногда примеси железа (до 3 мас. %) и цинка (до 6 мас. %). Акантит-II окаймляет агрегаты галенита, а также развивается по его спайности.

Месторождение Пепенвеем

В рудах месторождения Пепенвеем наиболее широко распространены сульфосоли серебра (пираргирит, стефанит, прустит, минералы пирсеит-полибазитового ряда), а сульфоселениды серебра редки. Акантит образует сростания с самородным золотом (фиг. 3д), а также каймы и прожилки по ранее образованным минералам, в его составе обнаружены примеси Fe (до 0.5 мас. %) и As (до 0.6 мас. %), что, вероятно, связано с присутствием микровключений других сульфидов. Науманнит встречен в сростаниях с Se-содержащим пирсеитом в периферической части кристалла пирита. По минералам серебра развивается тонкозернистая смесь сложного состава, содержащая Ag, Cu, Fe, S, As и O (фиг. 3е). В составе селенида серебра присутствует сера до 3.5 мас. %.

Таблица 4. Состав сульфоселенидов серебра в рудах исследуемых месторождений (мас. %)

Минерал	Ag	Cu	Zn	S	Se	Te	Σ	Формула
Месторождение Роговик								
Акантит-I	78.41	—	—	6.49	13.64	0.59	99.13	Ag _{1.91} S _{0.53} Se _{0.46} Te _{0.01}
	74.94	—	—	4.96	17.60	0.57	98.07	Ag _{1.82} S _{0.41} Se _{0.58} Te _{0.01}
	77.83	—	—	4.21	15.27	—	97.31	Ag _{2.22} S _{0.40} Se _{0.60}
Акантит-II	82.41	—	—	9.11	7.45	—	98.97	Ag _{2.02} S _{0.75} Se _{0.25}
	81.27	—	—	13.43	3.97	—	98.67	Ag _{1.61} S _{0.89} Se _{0.11}
	82.94	—	—	13.48	2.71	—	99.13	Ag _{1.69} S _{0.92} Se _{0.08}
	84.08	—	—	12.40	—	—	96.48	Ag _{2.01} S
Науманнит-I	73.53	—	—	1.44	21.88	1.39	98.24	Ag _{2.05} Se _{0.83} S _{0.14} Te _{0.03}
	77.05	—	—	2.90	19.19	—	99.14	Ag _{2.15} Se _{0.73} S _{0.27}
	74.09	—	—	0.71	23.99	—	98.79	Ag _{2.11} Se _{0.93} S _{0.07}
	74.57	—	—	2.51	20.50	0.74	98.32	Ag _{2.01} Se _{0.76} S _{0.23} Te _{0.01}
Науманнит-II	73.57	—	—	1.50	23.82	—	98.89	Ag _{1.96} Se _{0.87} S _{0.13}
	73.03	—	—	—	25.30	—	98.33	Ag _{2.11} Se
	74.11	—	—	0.49	24.96	—	99.56	Ag _{2.07} Se _{0.95} S _{0.05}
	74.66	—	—	2.58	23.09	—	100.33	Ag _{1.86} Se _{0.78} S _{0.22}
Месторождение Лунное								
Акантит-I	84.04	1.29	—	14.02	0.83	—	100.18	Ag _{1.74} Cu _{0.04} S _{0.98} Se _{0.02}
	83.80	1.46	—	11.81	0.45	—	97.52	Ag _{2.1} Cu _{0.06} S _{0.98} Se _{0.02}
Акантит-II	78.31	—	—	4.03	17.30	—	99.64	Ag _{2.1} S _{0.37} Se _{0.63}
	80.33	—	—	4.30	17.40	—	102.03	Ag _{2.1} S _{0.38} Se _{0.62}
Акантит-III	80.66	0.85	2.80	14.29	1.09	—	99.69	Ag _{1.62} Cu _{0.03} Zn _{0.09} S _{0.97} Se _{0.03}
	81.08	—	—	13.96	2.86	—	97.90	Ag _{1.59} S _{0.92} Se _{0.08}
	83.56	—	—	14.55	—	—	98.11	Ag _{1.71} S
Науманнит	77.13	—	—	2.58	18.08	—	97.79	Ag _{2.31} Se _{0.74} S _{0.26}
	75.85	—	—	0.45	25.30	—	101.60	Ag _{2.10} Se _{0.96} S _{0.04}
	76.20	—	—	1.72	20.90	—	98.82	Ag _{2.22} Se _{0.83} S _{0.17}
Месторождение Джульетта (уч. Тихий)								
Акантит -I	81.02	—	—	9.33	7.43	—	97.78	Ag _{1.95} S _{0.76} Se _{0.24}
	81.37	—	—	10.42	7.51	—	99.30	Ag _{1.80} S _{0.77} Se _{0.23}
Акантит-II	80.16	—	—	7.13	14.56	—	101.85	Ag _{1.83} S _{0.55} Se _{0.45}
	81.65	—	—	7.78	10.58	—	100.01	Ag _{2.01} S _{0.64} Se _{0.36}
	79.51	—	—	10.06	8.23	—	97.80	Ag _{1.76} S _{0.75} Se _{0.25}
Акантит-III	82.96	—	—	13.24	0.98	—	97.18	Ag _{1.81} S _{0.97} Se _{0.03}
	82.90	—	—	14.38	—	—	97.28	Ag _{1.71} S
	80.97	—	—	13.65	2.37	—	100.28	Ag _{1.65} S _{0.93} Se _{0.07}
Науманнит	72.42	—	—	0.24	24.13	2.01	98.80	Ag _{2.04} Se _{0.93} S _{0.02} Te _{0.05}
	78.05	—	—	3.11	18.12	—	99.28	Ag _{2.21} Se _{0.70} S _{0.30}
	75.21	—	—	0.99	24.14	—	100.34	Ag _{2.07} Se _{0.91} S _{0.09}

Таблица 4. Окончание

Минерал	Ag	Cu	Zn	S	Se	Te	Σ	Формула
Месторождение Валунистое (уч. Горный)								
Акантит-I	81.24	—	—	9.99	7.12	—	98.35	Ag _{1.87} S _{0.78} Se _{0.22}
	80.12	—	—	13.16	4.97	—	98.25	Ag _{1.57} S _{0.87} Se _{0.13}
	84.11	—	—	13.53	2.36	—	100.00	Ag _{1.73} S _{0.93} Se _{0.07}
Акантит-II	86.64	—	—	12.23	—	—	98.87	Ag _{2.11} S
	84.32	—	—	11.55	3.71	—	99.58	Ag _{1.92} S _{0.88} Se _{0.12}
	85.13	—	—	12.09	2.73	—	99.95	Ag _{1.92} S _{0.92} Se _{0.08}
Науманнит	75.18	—	—	1.95	20.39	—	97.52	Ag _{2.18} Se _{0.81} S _{0.19}
	78.04	—	—	2.06	21.72	—	101.82	Ag _{2.13} Se _{0.81} S _{0.19}
Месторождение Коррида								
Акантит	78.06	—	—	6.21	15.73	—	100.00	Ag _{1.84} S _{0.50} Se _{0.50}
	85.54	—	—	10.90	3.56	—	100.00	Ag _{2.06} S _{0.88} Se _{0.12}
	87.41	—	—	11.32	1.27	—	100.00	Ag _{2.20} S _{0.96} Se _{0.04}
Науманнит	72.76	—	—	—	27.24	—	100.00	Ag _{1.96} Se
	77.75	—	—	2.98	19.26	—	99.99	Ag _{2.13} Se _{0.72} S _{0.28}
Месторождение Пепенвеем								
Акантит	87.61	—	—	12.05	—	—	99.66	Ag ₂ S
	86.53	—	—	12.02	—	—	98.55	Ag ₂ S
Науманнит	76.61	—	—	3.47	18.88	—	98.96	Ag _{1.99} Se _{0.70} S _{0.30}

Примечание: “—” содержание элементов ниже предела обнаружения.

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ХАЛЬКОГЕНИДОВ СЕРЕБРА

Результаты проведенных исследований выявили широкие интервалы составов сульфоселенидов серебра (фиг. 4, табл. 4). Наиболее высокие концентрации серы в науманните установлены в рудах месторождений Коррида (2.98 мас. %), Джульетта (3.1 мас. %) и Пепенвеем (3.47 мас. %), что соответствует составу, близкому к Ag₂Se_{0.7}S_{0.3}. Максимальные концентрации селена в акантите определены в рудах месторождений Роговик и Лунное и не превышают 17.4–17.6 мас. %, что соответствует составу Ag₂S_{0.4}Se_{0.6}. Наиболее широким диапазоном состава характеризуются сульфоселениды серебра месторождений Роговик (Ag₂S–Ag_{2.22}S_{0.40}Se_{0.60} и Ag_{2.15}Se_{0.73}S_{0.27}–Ag₂Se), Джульетта (Ag₂S–Ag_{1.83}S_{0.55}Se_{0.45} и Ag_{2.21}Se_{0.70}S_{0.30}–Ag_{2.08}Se_{0.94}S_{0.02}Te_{0.04}) и Коррида (Ag₂S–Ag_{1.84}S_{0.50}Se_{0.50} и Ag_{2.14}Se_{0.72}S_{0.28}–Ag₂Se). Следует отметить, что состав акантита без примесей селена часто характеризуется отклонением в стехиометрии в сторону увеличения содержания серебра, что связано с его неустойчивостью под электронным пучком при анализе. Помимо изоморфных серы и селена в составе сульфоселенидов серебра

определены примеси теллура: акантит содержит до 0.6 мас. % (месторождение Роговик), науманнит — до 1.4 мас. % (месторождение Роговик) и до 2.1 мас. % (месторождение Джульетта).

Au–Ag сульфиды установлены в рудах месторождений Джульетта, Валунистое, Коррида. Основной примесью в Au–Ag сульфидах месторождения Джульетта является селен: в ютенбогартите установлены его содержания 0.8–2.0 мас. %, а в петровските — до 2.3 мас. %. На месторождении Валунистое в составе минеральной фазы, близкой к ютенбогартиту, также установлены примеси Se (до 3.6 мас. %) (табл. 5).

Кервеллеит встречается в образцах с участка Горный (месторождение Валунистое) (Журавкова и др., 2019). Петцит — редкий минерал в рудах участка Тихий (месторождение Джульетта) (Пальянова и др., 2016). В незначительных количествах присутствуют сульфиды серебра ряда штернбергит-аргентопирит-ленаит в рудах Корриды (Kolova et al., 2021). В Ag–Au–Pb рудах Роговика обнаружены микровключения гессита (Ag₂Te) (Кравцова и др., 2015).

Таблица 5. Состав Au–Ag сульфидов в рудах исследуемых месторождений (мас. %)

Минерал	Ag	Au	S	Se	Σ	Формула
Месторождение Джульетта (уч. Тихий)						
Петровскаит	34.57	58.61	6.75	2.33	102.26	$\text{Ag}_{1.12}\text{Au}_{1.04}\text{S}_{0.74}\text{Se}_{0.10}$
	34.54	58.07	7.14	2.23	101.98	$\text{Ag}_{1.11}\text{Au}_{1.02}\text{S}_{0.77}\text{Se}_{0.10}$
Ютенбогаардит	49.15	45.59	6.87	0.83	102.44	$\text{Ag}_{3.0}\text{Au}_{1.52}\text{S}_{1.41}\text{Se}_{0.07}$
	51.28	42.70	5.42	1.22	100.62	$\text{Ag}_{3.25}\text{Au}_{1.48}\text{S}_{1.16}\text{Se}_{0.11}$
	49.68	41.19	5.49	2.01	98.37	$\text{Ag}_{3.19}\text{Au}_{1.45}\text{S}_{1.18}\text{Se}_{0.18}$
	47.3	45.47	6.03	1.63	100.43	$\text{Ag}_{3.00}\text{Au}_{1.58}\text{S}_{1.28}\text{Se}_{0.14}$
	46.51	44.52	5.64	1.86	98.53	$\text{Ag}_{3.02}\text{Au}_{1.58}\text{S}_{1.23}\text{Se}_{0.17}$
	49.48	44.23	7.33	—	101.04	$\text{Ag}_{3.02}\text{Au}_{1.48}\text{S}_{1.50}$
Месторождение Валунистое (уч. Горный)						
Петровскаит	39.32	46.55	11.11	—	96.98	$\text{Ag}_{1.15}\text{Au}_{0.75}\text{S}_{1.10}$
Ютенбогаардит	53.28	33.31	11.94	—	98.53	$\text{Ag}_{2.86}\text{Au}_{0.98}\text{S}_{2.16}$
	54.32	33.95	12.74	—	101.01	$\text{Ag}_{2.82}\text{Au}_{0.96}\text{S}_{2.22}$
	53.66	34.17	9.87	3.62	101.32	$\text{Ag}_{2.91}\text{Au}_{1.02}\text{S}_{1.80}\text{Se}_{0.27}$
	49.51	38.14	10.87	1.85	100.37	$\text{Ag}_{2.71}\text{Au}_{1.14}\text{S}_{2.00}\text{Se}_{0.14}$
	51.54	42.54	9.49	—	103.57	$\text{Ag}_{2.90}\text{Au}_{1.31}\text{S}_{1.79}$

Примечание. “—” содержание элементов ниже предела обнаружения.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ Au–Ag–S–Se МИНЕРАЛИЗАЦИИ

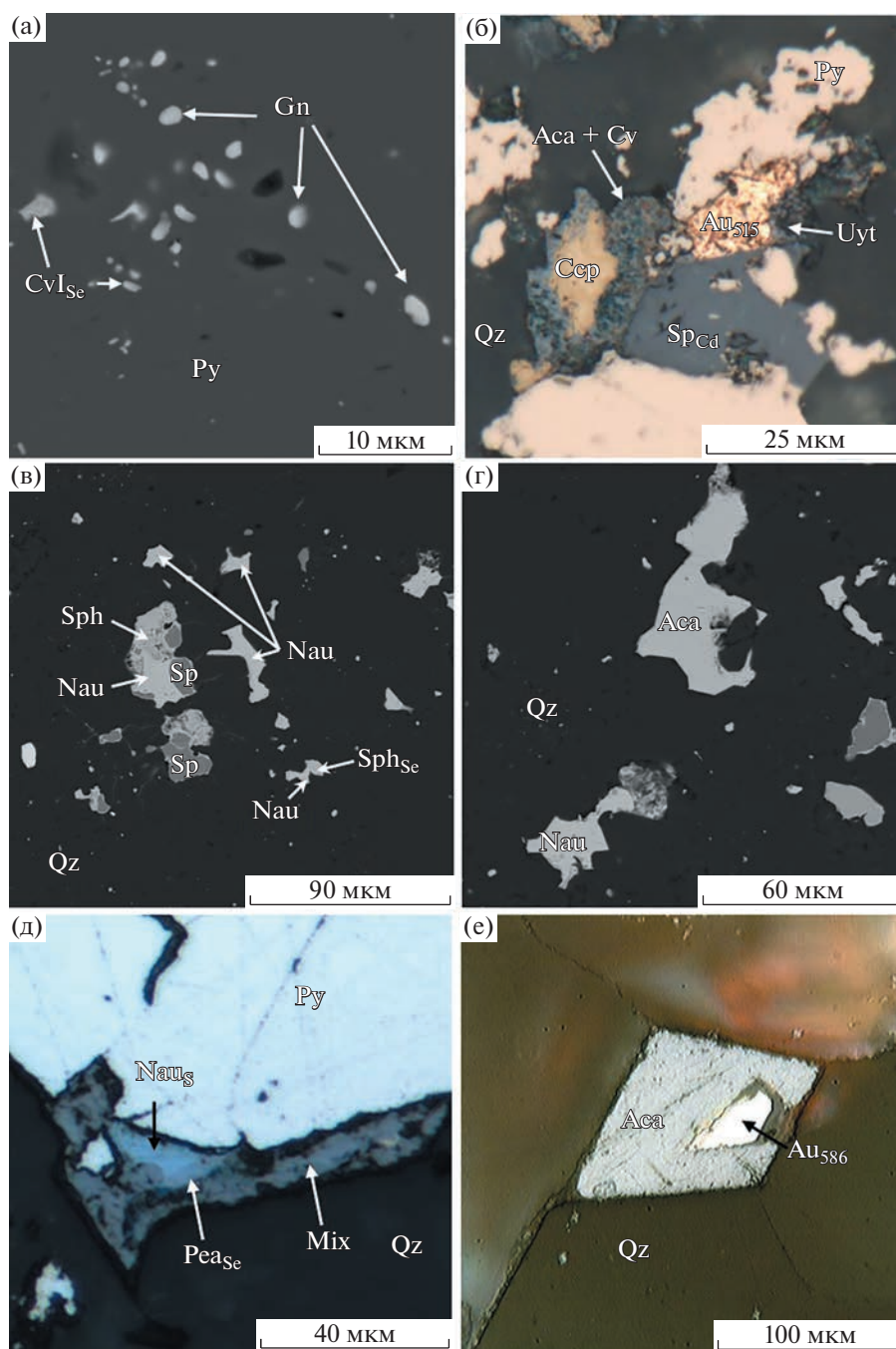
$$T, fS_2, fSe_2 \text{ и } fO_2$$

В табл. 1 приведены данные о T, X -условиях минералообразования для исследуемых месторождений. Температурный диапазон отложения Au–Ag–S–Se минерализации охватывает значения от 340 до 90°C. Наиболее высокие температуры образования определены для месторождений Роговик и Коррида. Наличие в составе руд халькогенидов серебра совместно с сульфиды Fe, Pb, Zn, Cu и самородными золотом и серебром позволило провести оценку ряда физико-химических параметров рудообразования — fS_2 , fSe_2 и fO_2 (в барах).

В табл. 3 представлены уравнения реакций с образованием сульфоселенидов серебра состава $\text{Ag}_2\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$, $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.75}\text{S}_{0.25}$ в системе Ag–S–Se–H₂O и $\lg fO_2$, а также рассчитанные значения $\lg K_T$ при температурах 100–300°C и давлениях насыщенного пара (1–300 бар). На диаграммах $\lg fO_2$ –pH хорошо видно положение полей устойчивости сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового рядов. В качестве примера приведен фиг. 5, построенный для 100°C и разных активностей элементов в растворе. С уменьшением активности серы в растворе от 10^{-1} до 10^{-3}

моль/1кг H₂O и селена от 10^{-6} до 10^{-8} моль/1кг H₂O поля устойчивости фаз $\text{Ag}_2\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ (фиг. 5а) и $\text{Ag}_2\text{S}_{0.25}\text{Se}_{0.75}$ (фиг. 5б) сокращаются. Поля устойчивости этих твердых фаз совместно с самородным селеном или самородными серой и селеном также уменьшаются, а поле самородного серебра увеличивается. Из диаграмм видно, что самородный селен значительно устойчивее самородной серы и имеет более широкое поле, как по pH, так и по fO_2 . Положение областей устойчивости сульфоселенидов серебра также зависит от окислительно-восстановительных условий и кислотности-щелочности растворов. При увеличении доли селена в составе сульфоселенида серебра (x_{Se}) от 0.25 до 0.75 происходит расширение поля устойчивости богатой селеном фазы в умеренно окислительные условия (fO_2 от 10^{-43} до 10^{-32} бар) и щелочные растворы (pH от 11 до 12). Увеличение или уменьшение активности серебра будет приводить к соответствующему расширению или сокращению полей устойчивости сульфоселенидов серебра относительно приведенных на фиг. 5.

Фиг. 6а, б показывает, что с увеличением температуры поля сульфоселенида серебра состава $\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ и ассоциирующих с ним самородных селена и серы уменьшаются в размере и смещаются в область более окислительных условий и слабокислых-близнейтральных растворов, при этом поле самородного серебра увеличивается.

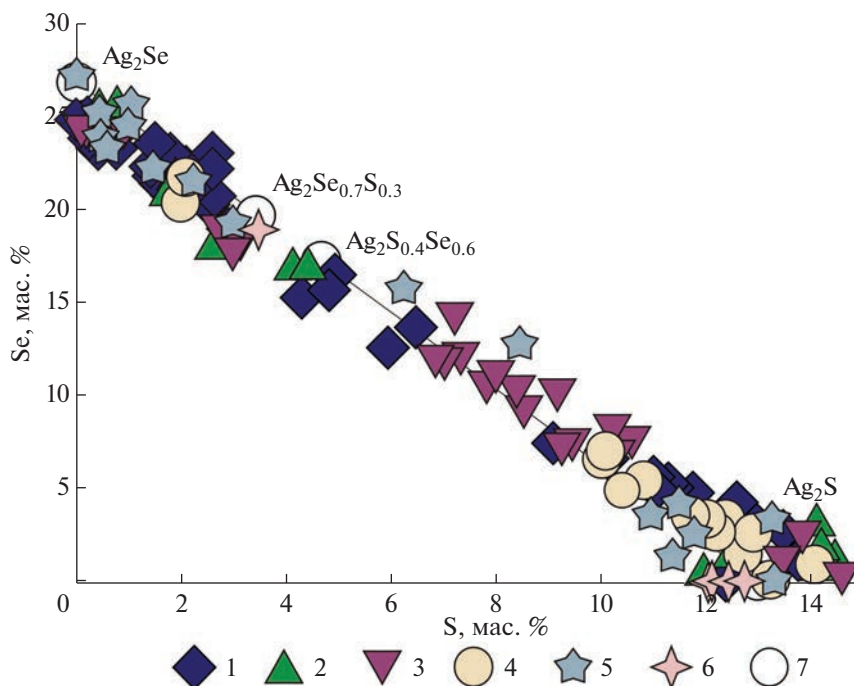


Фиг. 3. Взаимоотношения и минеральные ассоциации халькогенидов серебра месторождений Валунистое (а, б), Коррида (в, г) и Пепенвеем (д, е): а – включения Se-кервеллита и галенита в пирите (Валунистое); б – сростание электрума с пиритом, сфалеритом и халькопиритом в кварце, развиты вторичные каймы акантита и ковеллина по халькопириту и ютенбогаардтита по электруму (Валунистое); в – сростания науманнита, стефанита и сфалерита в кварце (Коррида); г – ассоциация акантита, науманнита и тетраэдрита в кварце (Коррида); д – сростание S-науманнита и Сепирсеита в оторочке тонкозернистой смеси сложного состава, содержащей Ag, Cu, Fe, S, As и O (Пепенвеем); е – сростание акантита и самородного золота в кварце (Пепенвеем). а, в, г – СЭМ фото (в обратно-рассеянных электронах), б, д, е – оптические фото (в отраженном свете).

Далее в подразделах приведены на примере месторождения Лунное диаграммы, использованные для оценки фугитивности серы, селена и кислорода, а также обобщенные результаты по остальным исследуемым объектам.

Месторождение Лунное

На месторождении Лунное на ранних стадиях формируются самородное серебро с пиритом, а также акантит-кервеллеитовые включения в сфа-



Фиг. 4. Вариации составов сульфоселенидов серебра (в мас. %) в различных типах руд исследуемых месторождений: 1 – Роговик; 2 – Лунное; 3 – уч. Тихий (месторождение Джульетта); 4 – уч. Горный (месторождение Валунистое); 5 – Коррида; 6 – Пепенвеем. 7 – крайние составы акантитового и науманнитового ряда.

лерите, что позволяет оценить предельные значения фугитивности серы и селена для данной ассоциации.

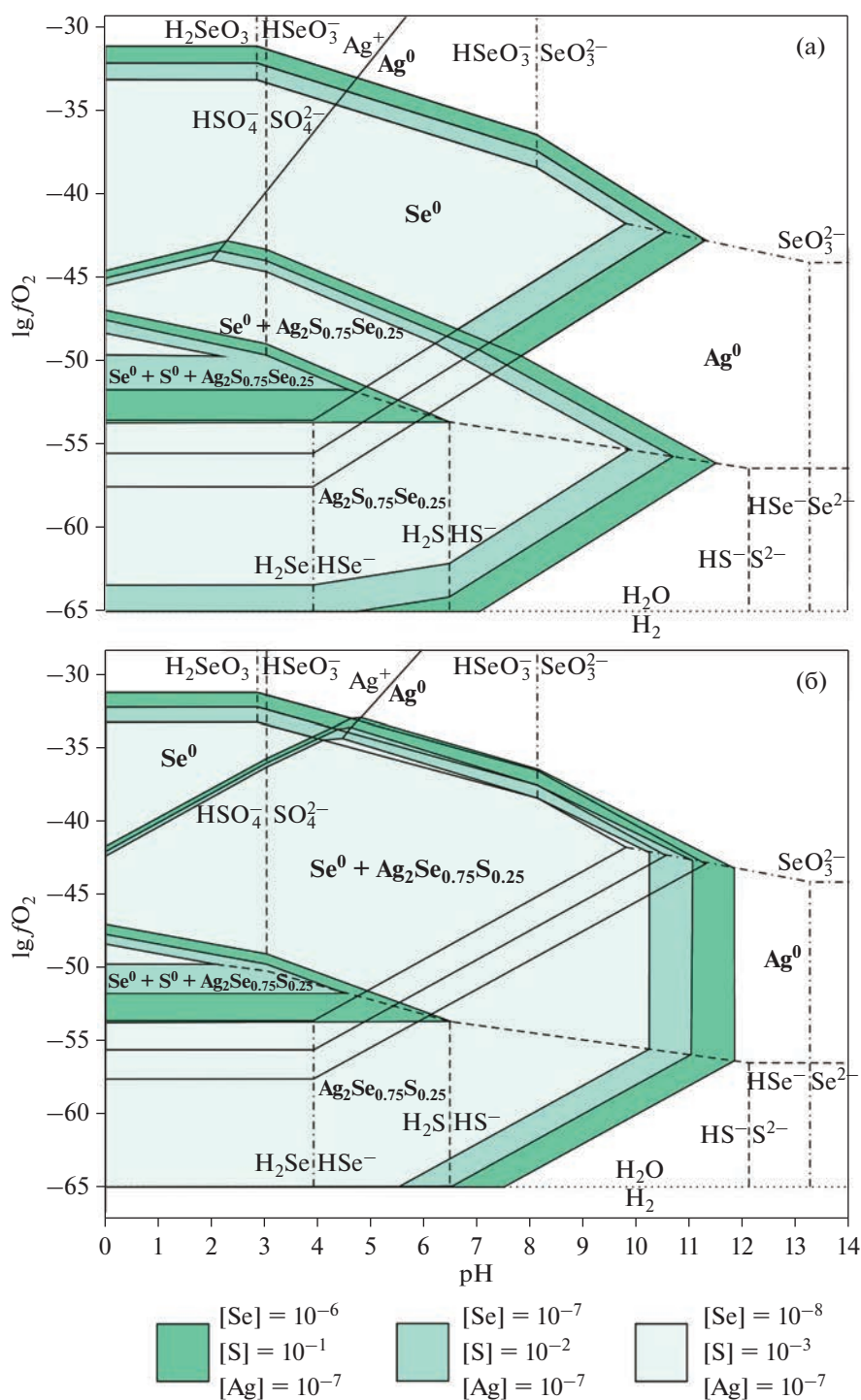
По данным исследования флюидных включений (Рыжов и др., 2000), Ag-содержащая минерализация на этом месторождении образуется в диапазоне температур 120–230°C. Поскольку сфалерит содержит включения халькопирита, а пирит и самородное серебро встречаются в виде мирмекитовых сростаний, это свидетельствует об одновременной их кристаллизации. Расчеты для этих ассоциаций были выполнены при 200°C. Поле 1 на фиг. 7а, б характеризует область устойчивости самородного серебра с пиритом и халькопиритом. Максимальные значения фугитивности серы и селена оценены по линиям устойчивости самородного серебра ($\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$) ($\lg f\text{S}_2 < -15$, $\lg f\text{Se}_2 < -22$), а минимальные значения фугитивности серы – по пирит-пирротиновому ($\text{Fe}_7\text{S}_8/\text{FeS}_2$) равновесию ($\lg f\text{S}_2 > -16.5$). Отсутствие в данной ассоциации магнетита и гематита позволяет оценить фугитивность кислорода ($\lg f\text{O}_2 < -42$).

Поля устойчивости халькогенидов серебра ($\text{Ag}_2\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$, Ag_4STe) ограничивают максимальные значения фугитивности селена ($\lg f\text{Se}_2 < -18$) и минимальные значения фугитивности серы ($\lg f\text{S}_2 > -16.5$) (фиг. 7а, б). Максимальные значения фу-

гитивности серы ($\lg f\text{S}_2 < -10.5$) оценены по линии устойчивости халькопирита ($\text{CuFeS}_2/(\text{Cu}_5\text{FeS}_4 + \text{FeS}_2)$). Отсутствие в данной ассоциации магнетита и гематита позволяет оценить фугитивность кислорода ($\lg f\text{O}_2 < -36$).

Наличие Se-содержащего акантита-II ($\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$) и S-содержащего науманнита ($\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$) в ассоциации с пиритом, галенитом, сфалеритом и халькопиритом позволяет оценить предельные значения фугитивности серы и селена для данной ассоциации при 100°C: $\lg f\text{S}_2 = -23 \dots -17.5$, $\lg f\text{Se}_2 = -27.5 \dots -21$ (фиг. 7в, г). Образование сульфоселенидов серебра науманнитового ряда ($\text{Ag}_2\text{Se}_{0.74}\text{S}_{0.26} \text{--} \text{Ag}_2\text{Se}_{0.96}\text{S}_{0.04}$) происходило при фугитивности селена $-27 \dots -21$ и серы $-23 \dots -17.5$, а сульфоселенидов акантитового ряда на фоне снижения температуры и фугитивности селена ($\lg f\text{Se}_2 = -27.5 \dots -22.5$).

Поздняя стадия рудообразования характеризуется наличием Se-содержащего акантита-III ($\text{Ag}_2\text{S} \text{--} \text{Ag}_{1.9}\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$). Поскольку сульфид серебра образуется на завершающей стадии, то расчеты были выполнены при 100°C. Поле устойчивости акантита указанного состава ограничено максимальными значениями фугитивности селена ($\lg f\text{Se}_2 < -24.5$) и минимальными значениями фугитивности серы ($\lg f\text{S}_2 > -21$). Максимальные значения фугитивности серы ($\lg f\text{S}_2 < -17.5$) оце-

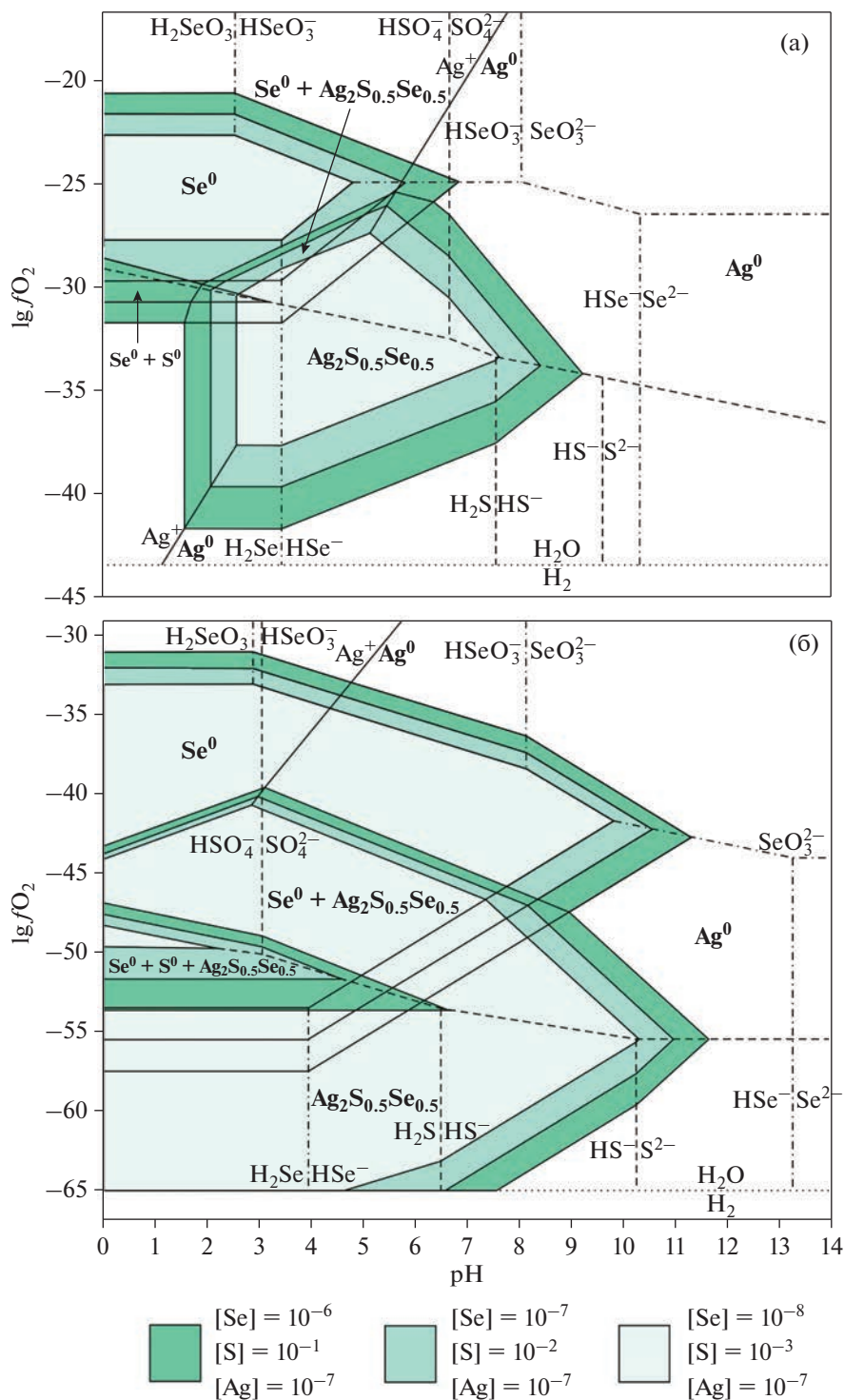


Фиг. 5. Диаграмма $\lg f_{O_2}$ –pH системы Ag–S–Se–H₂O при температуре 100°C и давлении насыщенного пара для разных активностей элементов в растворе: $\Sigma S = 1 \cdot 10^{-1} - 10^{-3}$; $\Sigma Se = 10^{-6} - 10^{-8}$; $\Sigma Ag = 10^{-7}$. Сплошные линии показывают поля устойчивости твердых фаз: самородной серы, селена, серебра, Ag₂S_{0.75}Se_{0.25} (а) и Ag₂Se_{0.75}S_{0.25} (б).

нены по линии устойчивости халькопирита (CuFeS₂/(Cu₅FeS₄ + FeS₂)). Отсутствие в данной ассоциации магнетита и гематита позволяют оценить фугитивность кислорода ($\lg f_{O_2} < -49$) (фиг. 7в, г).

Месторождение Роговик

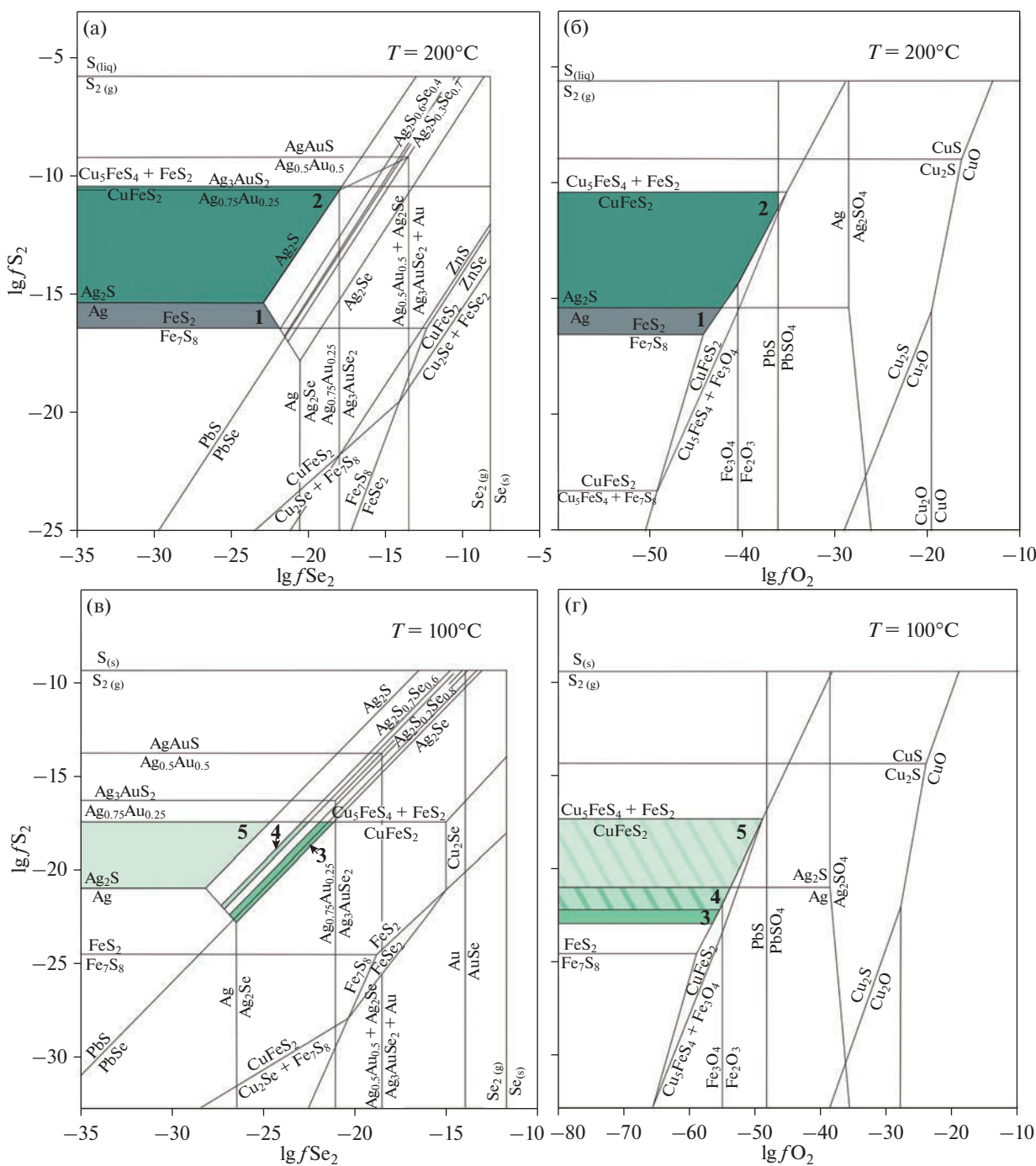
Для ранней стадии формирования Au–Ag-полиметаллических руд характерны ассоциации сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового рядов с As-содержащим пиритом,



Фиг. 6. Диаграммы $\lg f_{O_2}$ –pH системы Ag–S–Se–H₂O для температур 300°C (а) и 100°C (б) и давлений насыщенного пара. Активности элементов в растворе: $\Sigma S = 10^{-1}$ – 10^{-3} ; $\Sigma Se = 10^{-6}$ – 10^{-8} ; $\Sigma Ag = 10^{-7}$. Сплошные линии показывают поля устойчивости твердых фаз: $Ag_2S_{0.5}Se_{0.5}$ и самородных серы, селена и серебра.

галенитом, халькопиритом. Формирование данной ассоциации ограничено линиями устойчивости пирита и халькопирита (при 200°C $\lg f_{S_2} = -16.5 \dots -10.5$, $\lg f_{O_2} < -36$; при 100°C $\lg f_{S_2} =$

$-24.5 \dots -17.5$, $\lg f_{O_2} < -48$) и сульфоселенидов серебра (при 200°C $\lg f_{Se_2} = -21 \dots -13.5$; при 100°C $\lg f_{Se_2} = -27 \dots -21.5$). Поздняя стадия формирования Au–Ag–полиметаллических руд характери-



Фиг. 7. Диаграммы $\lg f\text{S}_2$ – $\lg f\text{Se}_2$ и $\lg f\text{S}_2$ – $\lg f\text{O}_2$ при 200°C (а, б) и $\lg f\text{S}_2$ – $\lg f\text{Se}_2$ и $\lg f\text{S}_2$ – $\lg f\text{O}_2$ при 100°C (в, г) и поля устойчивости минералов и их ассоциаций на месторождении Лунное: поле 1 – самородное серебро + пирит; поле 2 – акантит-I ($\text{Ag}_2\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02}$) + кервеллит + сфалерит + халькопирит; поле 3 – науманнит ($\text{Ag}_2\text{Se}_{0.74}\text{S}_{0.26}$ – $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.96}\text{S}_{0.04}$) + галенит + пирит + сфалерит + халькопирит; поле 4 – акантит-II ($\text{Ag}_2\text{S}_{0.38}\text{Se}_{0.62}$ – $\text{Ag}_{2.1}\text{S}_{0.37}\text{Se}_{0.63}$); поле 5 – акантит-III (Ag_2S – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08}$).

зуется наличием Se-акантита (Ag_2S – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.74}\text{Se}_{0.26}$). Результаты расчетов показывают, что на поздней стадии рудоотложения снижались фугитивность селена до $\lg f\text{Se}_2 < -27$, серы ($\lg f\text{S}_2 = -16.5 \dots -21.5$) и кислорода $\lg f\text{O}_2 < -48$ (Журавкова и др., 2015).

Месторождение Джульетта, участок Тихий

Наличие включений петровскита и ютенбогардтита в пирите позволяет выделить область их устойчивости при 200°C : $\lg f\text{S}_2 = -10.5 \dots -9$, $\lg f\text{Se}_2 < -15$ и $\lg f\text{O}_2 < -36$. Формирование ассоциации

науманнита ($\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ – $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.93}\text{S}_{0.02}$), Se-содержащего акантита-II ($\text{Ag}_2\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$ – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$) с Se-содержащим галенитом и мышьяковистым пиритом позволяет оценить предельные значения фугитивности серы и селена для данных ассоциаций при 100°C. Формирование ассоциации науманнита с галенитом и пиритом возможно при $\lg f\text{S}_2 = -23...-13.5$ и $\lg f\text{Se}_2 = -27...-17.5$, $\lg f\text{O}_2 < -49$, а акантита-II с ютенбогаардитом и As-содержащим пиритом – при $\lg f\text{S}_2 = -16.5...-14$ и $\lg f\text{Se}_2 = -22.5...-20$, $\lg f\text{O}_2 < -49$. На гипергенной стадии оценка фугитивностей серы и кислорода выполнена по линиям устойчивости акантита: $\lg f\text{S}_2 > -21$ и $\lg f\text{O}_2 < -38$ (Пальянова и др., 2016).

Месторождение Валунистое, участок Горный

Присутствие электрума в ассоциации с пиритом, сфалеритом и халькопиритом, а также кевеллита (Ag_3STe) с галенитом, позволяет оценить значения фугитивности летучих: при 350°C эти минералы устойчивы при $\lg f\text{S}_2 = -10...-5$ и $\lg f\text{O}_2 < -24$, а при 100°C – $\lg f\text{S}_2 = -24.5...-17.5$ и $\lg f\text{O}_2 < -39$. Формирование ассоциации науманнита ($\text{Ag}_{2.18}\text{S}_{0.19}\text{Se}_{0.81}$) с пиритом и халькопиритом при 100°C возможно при $\lg f\text{S}_2 > -23...-17.5$, $\lg f\text{Se}_2 = -27...-21.5$. Наличие Se-содержащего акантита ($\text{Ag}_2\text{S}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25}$) совместно с галенитом, пиритом, халькопиритом в изучаемых рудах позволяет выделить область их устойчивости: $\lg f\text{S}_2 = -21.5...-17.5$, $\lg f\text{Se}_2 = -28...-24$, $\lg f\text{O}_2 < -49$. Наиболее поздними являются каймы акантита-II и Au–Ag сульфидов по электруму. При 100°C нижней границей появления ютенбогаардитита при сульфидизации электрума состава $\text{Ag}_{0.75}\text{Au}_{0.25}$ соответствуют значения $\lg f\text{S}_2 \geq -16$, а петровскаита – $\lg f\text{S}_2 \geq -14$. Присутствие акантита-II (Ag_2S – $\text{Ag}_{1.77}\text{S}_{0.91}\text{Se}_{0.09}$) в ассоциации с Cu-сульфидами и англезитом позволяет оценить максимальные значения $\lg f\text{Se}_2 < -16.5$ и $\lg f\text{O}_2 < -39$, при которых образуется данная минеральная ассоциация (Журавкова и др., 2019).

Месторождение Коррида

Наличие пирита, арсенопирита, Fe-содержащего сфалерита, самородного золота и акантита в рудах месторождения Коррида позволяет оценить диапазоны фугитивности серы и кислорода на ранних стадиях: при 300°C $\lg f\text{S}_2 = -11...-6$, $\lg f\text{Se}_2 < -13$ и $\lg f\text{O}_2 < -2$, при 200°C $\lg f\text{S}_2 = -16.5...-10.5$, $\lg f\text{Se}_2 < -18$ и $\lg f\text{O}_2 < -36$. На поздних стадиях появляются Se-содержащие минералы: Se-акантит, науманнит, клаусталит, ютенбогаардит-фишессерит. При 100°C Se-содержащий акантит Ag_2S – $\text{Ag}_{1.94}\text{S}_{0.52}\text{Se}_{0.54}$ образуется при $\lg f\text{S}_2 = -21...-16$, $\lg f\text{Se}_2 = -28...-22$ и $\lg f\text{O}_2 < -48$. Поле устойчивости

науманнита ($\text{Ag}_{1.94}\text{S}_{0.33}\text{Se}_{0.73}$ – Ag_2Se) совместно с клаусталитом при 100°C ограничено интервалами $\lg f\text{S}_2 = -25...-16$, $\lg f\text{Se}_2 = -26.5...-21$ и $\lg f\text{O}_2 < -48$. Минералы ряда ютенбогаардит-фишессерит при 100°C устойчивы при $\lg f\text{S}_2 = -25...-14$, $\lg f\text{Se}_2 < -14$ и $\lg f\text{O}_2 < -48$ (Kolova et al., 2021).

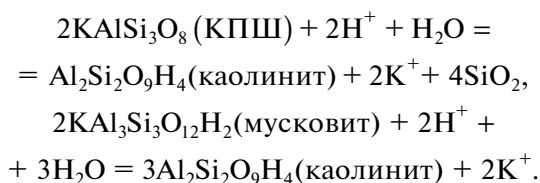
Месторождение Пепенвеем

На месторождении Пепенвеем на ранних стадиях формируется ассоциация пирита с арсенопиритом и сульфидами полиметаллов, что позволяет оценить предельные значения фугитивности летучих при 200°C: $\lg f\text{S}_2 = -17...-10$, $\lg f\text{Se}_2 < -18$, $\lg f\text{O}_2 < -36$. Халькогениды серебра совместно с самородным золотом и сульфосолями серебра появляются на заключительной стадии минералообразования. Поле устойчивости для данной ассоциации при 100°C ограничено интервалами $\lg f\text{S}_2 = -21...-15$, $\lg f\text{Se}_2 < -21$, $\lg f\text{O}_2 < -48$ (Беляева и др., 2022).

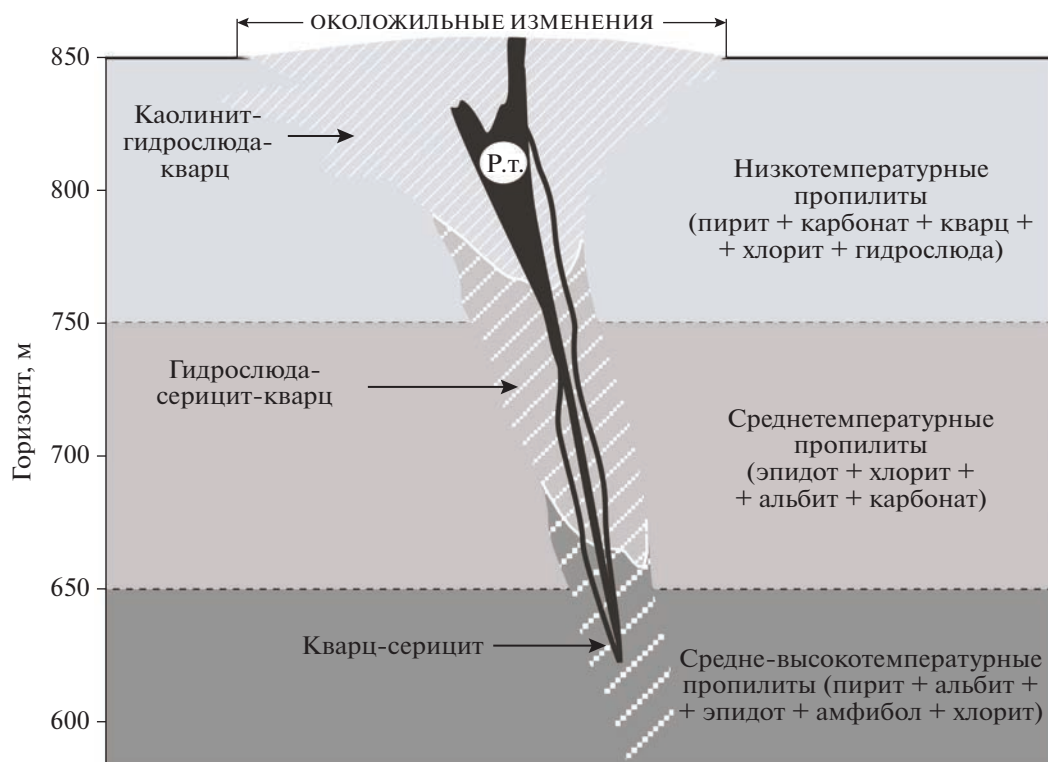
Кислотность-щелочность (pH)

Кислотность-щелочность рудообразующих растворов (табл. 1) была оценена на основе типа метасоматических преобразований рудовмещающих пород и присутствия минералов-индикаторов pH в продуктивных ассоциациях.

На фиг. 8 представлена схема метасоматических изменений пород для участка Тихий, включающих зоны околожилных изменений (каолинит-гидрослюда-кварцевая, гидрослюда-серицит-кварцевая, кварц-серицитовая) и площадные пропилиты (от низко- до высокотемпературных). pH растворов, характерные для зон пропилитизации, варьируют в интервале 5.0–7.5, а для аргиллизитов – от 2 до 5 (Жариков, Русинов, 1998). Диапазон pH для каолинит-содержащих аргиллизитов можно оценить по реакциям замещения калиевого полевого шпата (КПШ) и мусковита каолинитом:



В соответствии с этими реакциями замещение мусковита каолинитом при температурах 100–200°C происходит в более кислотных условиях (pH = 2.80–2.17) по сравнению с замещением калиевого полевого шпата (pH = 3.84–3.38). Таким образом, показатель pH гидротермального раствора в близповерхностных условиях мог достигать от 2.17 до 3.84. Для месторождений Роговик, Джульетта, Валунистое, Коррида и Пепенвеем



Фиг. 8. Метасоматическая колонка участка Тихий.

кислотность-щелочность растворов изменяется от слабощелочных и нейтральных на ранних стадиях до кислых и сильнокислых на поздних.

На месторождении Лунное, помимо пропилитов и аргиллизитов, вблизи рудных тел проявлены низкотемпературные березиты раннего этапа и кварц-родохрозит-родонитовые метасоматиты позднего этапа минералообразования. Согласно данным из (Жариков, Русинов, 1998), березиты образуются в диапазоне pH от 2.8 до 5.7. Границы устойчивости родонита Mn-содержащих метасоматитов контролируются pH от 6.7 до 10.2, а родохрозита — pH от 5 до 12 (Салихов и др., 2011). Таким образом, метасоматические преобразования, которые связаны с рудной минерализацией, на месторождении Лунное свидетельствуют об участии кислых-близнейтральных растворов на первом этапе минералообразования и близнейтральных-щелочных растворов на втором этапе.

Эпитермальные месторождения IS- и HS-типа локализуются преимущественно в породах андезитового и риолитового состава, но образуются на больших глубинах, чем месторождения LS-типа. Рудообразующие растворы представляют собой кислые остывающие флюиды, имеющие магматическую природу (Richards, 2013). Минералообразование происходит из среднеконцентрированных растворов с содержанием солей <25 мас.% экв.-NaCl при температурах 150–360°C и давлении <400 бар,

во флюиде важную роль играет сера в окисленном состоянии (SO_4^{2-}).

Как показывают многочисленные исследования (табл. 6), в рудах эпитермальных месторождений переходного (IS) и кислотно-сульфатного (HS) типа халькогениды серебра проявляются на завершающих стадиях минералообразования, среди них наиболее развиты теллуриды и сульфотеллуриды, а селениды имеют подчиненное количество.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

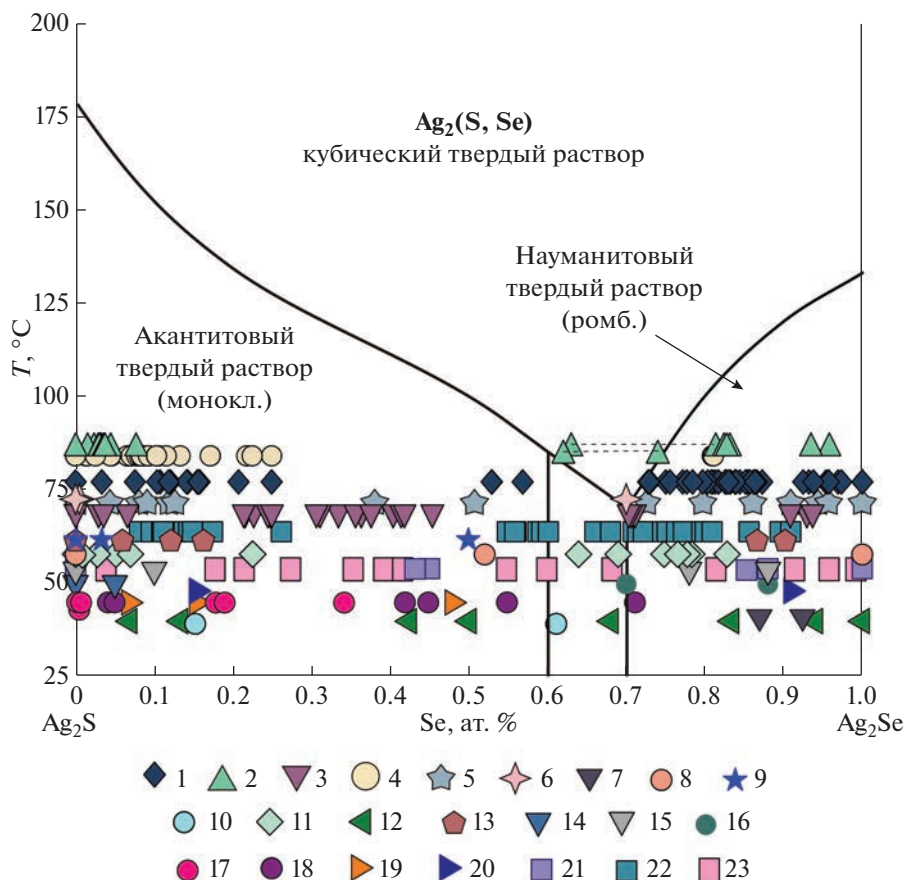
Состав акантита и науманнита, их взаимоотношения, минералы в ассоциации с ними отражают физико-химические особенности среды рудообразования — T , P , фугитивности серы, селена, кислорода, pH и состав гидротерм. На эпитермальных месторождениях Роговик, Лунное, Джульетта, Валунистое, Коррида и Пепенвеем сульфоселениды серебра акантитового и науманнитового твердых растворов наиболее часто встречаются в виде мономинеральных микровключений в пирите, самородном золоте, аргиродите, а также образуют прожилки и трещины заполнения в зернах или межзерновом пространстве рудных минералов (халькопирита, сфалерита, галенита и др.). Иногда акантит формирует каймы по науманниту или находится в сростании с

Таблица 6. Физико-химические параметры образования продуктивных стадий, состав халькогенидов серебра и другие характеристики эпитермальных месторождений

Место- рождения	Ассоциация	Составы халькогенидов серебра (примеси, мас. %)	Вмещающие породы [метасоматические изменения]	Растворы		Лит-ра
				T, °C; (p, бар)	мас. % NaCl-экв. {Me}; [г.]	
Адуляр-серпигитовый (low sulphidation, LS, низкосульфидизированный) тип						
Дукат	Py + Nau + Ag + Au + + Pyg + Sph + Aca + + Tnt-Ttr	Nau: Ag _{1.6–2.3} Se _{0.81–0.95} S _{0.19–0.05}	Риолиты, риодациты и их туфы [пропилиты]	100–350; (45–175); кипение	0.4–7.6 {Mg, Na}	Шило и др., 1992; Прокофьев, 2000; Стружков, 2003
Энтери	Qz + Ttr + Nau + Aca _{Se} + + Aca + Py + Sp + Gn _{Se}	Nau: Ag ₂ Se (Cu 0.01, Te 0.02) Aca_{Se}: Ag _{1.95} S _{0.48} Se _{0.52} (Te 0.14) Ac: Ag ₂ S (Cu 0.09, Te 0.20)	Туфопесчаники и алевроли- ты, андезиты, дациты, риолиты [пропилиты, аргиллизиты]	125–255; (150)	5.7–12.7	Обушков и др., 2010
Улахан	Qz + Chl + Ep + Py + Gn + Sp + Ccp + Cv + Aca-I + Au + Ag + Pb-Bi-сульфосоли	Aca-I: Ag _{1.8–2} S _{0.97–0.5} Se _{0.03–0.5}	Андезиты и их туфы с про- слоями алевропесчаников, андезидациты	200–400		Савва, Пальянова, 2007; Скобелева, Савва, 2009
	Lim + Pyl + Ang + Au + Aca-II + Uyt	Ac-II: Ag ₂ S Uyt: Ag _{3.9} Au _{0.6} S _{1.5} (Se _{0.1} , Te < 0.2)		25		
Двойное	Qz + Kfs + Aca + Gn + Tnt- Ttr + Au + Hes	Hes: Ag ₂ Te (Cu 0.64)	Андезиты, их туфы и лаво- брекчии [пропилиты, зоны калишпатизации]	130–325	0.5–5.86 {Na, K, Ca, Mg} [CO ₂ , H ₂ S, CH ₄]	Николаев и др., 2013; Волков и др., 2018
Ольча, Россия	Qz + Cal + Ad + Au + Ag + Mck + Ccp + Py + Nau + Aca*	Nau: Ag ₂ Se _{0.76–0.70} S _{0.14–0.24} Te _{0.1–0.06} Aca-I: Ag _{1.6–2.3} S _{0.97–0.78} Se _{0.03–0.22}	Туфы андезитов, риолиты	90–306; (60–90)	0–6.3; {Na, K}; [CO ₂ , CH ₄]	Савва, Шахтыров, 2011; Волков и др., 2013; Савва, 2018
	Aca + Tnt-Ttr + Cv	Aca II: Ag ₂ S				
Кубака, Россия	Qz + Ad + Py + Sp + Ag + Au + Cal + Aca* + Nau + Gn _{Se} + Sph _{Se}	Nau: Ag _{1.8–2.1} Se _{0.64–0.97} S _{0.36–0.03} Ac: Ag _{1.9–2.2} S _{0.94–0.74} Se _{0.06–0.26} Ac*: Ag ₂ S _{1–0.9} Se _{0–0.1} Nau: Ag ₂ Se _{0.78–0.88} S _{0.22–0.12}	Андезибазальты	130–190; (–)	{Ca, Mg, K, Na}	Шило и др., 1992; Савва и др., 2007; Савва, 2018
Асачинское, Россия	Qz + Ad + Ser + Py + Au ⁰ + Nau + Aca* + Agy + Plb + /– Cal + Rds		Дацинты, трахидацинты, риолиты [пропилиты, Qtz-Ad-Ser, аргиллизиты]	160–190; (< 110)	3.3–9.2; {Na, K, Ca, Mg, Fe}; [CO ₂ , H ₂ , CO, CH ₄]	Takahashi et al., 2007; Боровиков и др., 2009
Хишикари, Япония	Qz + Ad + Py + Ccp + Sp + Gn + Au + Pyg + Nau + Ttr + May ± Hes + Fis + Cd-целле- ниды + Hem	Nau: Ag _{2.3} Se _{0.70–0.88} S _{0.30–0.12}	Сланцы, песчаники, андезиты [пропилиты]	91 – 233; (–)	–; [–]; {–}	Izawa et al., 1990; Shikazono et al., 1990
Понгкор, Индонезия	Py + El + Aca* + Plb + Sp + Gn + Ccp	Ac: Ag _{2–1.9} S _{0.99–0.66} Se _{0.01–0.34}	Игнимбриты	170–220; (–)	0.2–1.8; [–]; {–}	Milesi et al., 1999; Warmada et al., 2003

Таблица 6. Продолжение

Место- рождения	Ассоциация	Составы халькогенидов серебра (примеси, мас. %)	Вмещающие породы [метасоматические изменения]	Растворы		Лит-ра
				T, °C; (p, бар)	мас. % NaCl-экв. {Me}; [г.]	
Брокен Хиллс, Новая Зеландия	Qz + Ad + Py + Sp + Gn + Au + Pvk + Uyt + Aca* + Nau	Ac: Ag _{1,8} S _{0,97–0.44} Se _{0,03–0.56} Nau: Ag _{2,2} Se _{0,79} S _{0,21}	Риолиты	186–249; (–)	0–1.8; [–]; {–}	Moore, 1979; Cocker et al., 2013
Силвер Сити, США	Qz + Ad + Au + Ccp + Py + + Gn + Sp + Nau + Aca + /– Ag + Fis + Prs	Ac: Ag ₂ S _{1,0–0.55} Se _{0–0.45} Nau: Ag ₂ Se _{0,88–1} S _{0,12–0}	Гранитоиды	160–285; (<100)	0.5–1; [–]; {–}	Petrunk et al., 1974; Aseto, 2012
Гуанахуато, Мексика	Py + Ccp + Sp + Gn + Aca* + /–(Prs-Pyg + Plb + Au)	Ac: Ag ₂ S _{0,96–0.45} Se _{0,04–0.55}	Дацианезиты, трахида- циты, риолиты	135–350; (–)	0–3.9; {–}; [CO ₂ , H ₂ S, N ₂ , H ₂ , CH ₄]	Petrunk et al., 1974; Вассало-Моралес и др., 1982; Mango et al., 2013
Кремница, Словакия	Au + Ag + Aca + Ttr _{Ag} + Py + + Gn + Sp + Ccp + Qz + Dol Cls-Gn + May + Prs-Pyg + + Plb-Ttr + Au + Aca Uyt + Au + May + Ttr	Aca–I: Ag _{2,14–2.05} S _{0,45–0.40} Se _{0,55–0.60} Ac–II: Ag _{1,87–1.72} S _{0,92–0.74} Se _{0,08–0.26} Nau: Ag _{2,08–1.98} Se _{0,71–0.91} S _{0,29–0.09} Uyt: Ag _{3,24–3.30} Au _{0,73–0.80} S _{1,83–1.96} Se _{0,06–0.08}	Amf-Bt андезиты [пропилиты, аргиллизиты, адуляризация]	270 – 140	[–]; {–}	Елень и др., 2007; Števk et al., 2018
Кислотно-сульфатный (high sulphidation, HS, высокосульфидизированный) тип						
Аган	Qz + Pyt + Aca-I + Jrs + + Fb + Sp	Aca–I: Ag ₂ S(Fe 1.7)	Туфы и лавы андезитов, анде-зидацитов, риолитов, игним-бриты, алевролиты, песчаники [Alu-Qz метасо- матиты, аргиллизиты, про- пилиты]	88 – 184	0.18–2.57 {Na, Fe}	Волков и др., 2015
	Qz + Au + Aca-II + Sph + + Cag	Ac–II: Ag _{1,8} S _{0,95} Se _{0,05} (Fe 1.3)				
	Qz + Au + Aca-III + Uyt	Ac–III: Ag ₂ S Uyt: Ag _{3,03} Au _{1,04} S _{1,93}				
Купол	Py + Gn + Sp + Au + Nau + + Aca* + Uyt _{Se} + Plb _{Se} + + Tnt-Ttr + Cc + Pyg _{Se} + + Sph _{Se}	Ac*: Ag ₂ S _{0,94–0.88} Se _{0,06–0.12} Nau: Ag _{1,83} Se _{0,87–0.90} S _{0,13–0.10} Uyt_{Se}: Ag _{2,8–3.1} Au _{0,8–1} S _{1,7–2.1} Se _{0,1–0.4} Fis: Ag _{3,8} Au _{0,5} Se _{1,4} S _{0,3}	Андезиты, андезибазальты, туфы [Bt- и Alu- метасома- титы, аргиллизиты]	211–276; (150–15); кипение	0.5–3.2 {Na, Mg}; [CO ₂ , CH ₄]	Савва и др., 2012а,б; Кемкин, Горчаков, 2012; Волков и др., 2012; Thomson et al., 2022
Переходный (intermediate sulphidation, IS, среднесульфидизированный) тип						
Сентябрьское	Qz + Cal + Dol + Gn + Aca + + Hes + Alt + Ptz + Au	Hes: Ag ₂ Te (Au 3.3, Hg 1.2, Sb0.3) Ptz: Ag ₃ AuTe ₂ (Hg 0.7, Sb 0.3)	Андезиты, андезибазальты, туфы риолитов, лавобрек- ции [пропилиты, Qz-Seg метасоматиты, аргилли- зиты]	160–349; (250–380) кипение	0.7 – 6.7 {Na, K, Ca, Mg}[CO ₂ , CH ₄ , N ₂]	Николаев и др., 2013; Савва и др., 2016



Фиг. 9. Фазовая диаграмма системы Ag_2S – Ag_2Se по данным (Pingitore et al., 1993), дополненная составами природных сульфоселенидов серебра. Месторождения: 1 – Роговик, 2 – Лунное, 3 – Джульетта, 4 – Валунистое, 5 – Коррида, 6 – Пепенвеем, 7 – Дукаг (Шило и др., 1992), 8 – Энгерти (Обушков и др., 2010), 9 – Улахан (Савва, Пальянова, 2007), 10 – Альфа (Некрасов, 1997), 11 – Ольча (Савва, Шахтыров, 2011; Савва, 2018), 12 – Кубака (Сахарова и др., 1993; Степанов, Шишкова, 1994), 13 – Купол (Савва и др., 2012), 14 – Аган (Волков и др., 2015), 15 – Асачинское, Россия (Takahashi et al., 2007), 16 – Хишикари, Япония (Izawa et al., 1990; Shikazono et al., 1990), 17 – Понгкор, Индонезия (Warmada et al., 2003), 18 – Брокен Хилз, Новая Зеландия (Cocker et al., 2013), 19 – Гуанохуато, Мексика (Petruk et al., 1974; Вассало-Моралес и др. 1982;), 20 – Дон Сихто, Аргентина (Mugas-Lobos et al., 2011), 21 – Силвер Сити, США (Petruk et al., 1974), 22 – Кремница, Словакия (Елень и др., 2007; Števkó et al., 2018), 23 – Конгсберг, Норвегия (Kullerud et al., 2018).

ним. Выявлено 1 (Пепенвеем) или 2 (Роговик, Джульетта, Коррида) или 3 генерации акантита (Лунное, Валунистое) и 1 (Лунное, Джульетта, Валунистое, Коррида, Пепенвеем) и 2 (Роговик) генерации науманнита, характеризующихся 2–4 продуктивными стадиями. Вариации состава этих халькогенидов серебра охватывают почти весь диапазон между Ag_2S и Ag_2Se (фиг. 4, 9). Эксперименты, проведенные в работе (Pingitore et al., 1993), показали, что температуры фазового перехода для низкотемпературных твердых растворов зависят от состава фаз ряда Ag_2S – Ag_2Se и варьируют от 70 до 178°C . Наиболее низкая температура фазового перехода (около 90 – 70°C) установлена для фаз состава $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.6}\text{S}_{0.4}$ и $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$. Отсутствие параморфоз высокотемпературных полиморфов по низкотемпературным свидетельствует о низких температурах отложения сульфоселенидов серебра на этих месторождениях.

На месторождении Роговик, Джульетта и Валунистое сростания двух сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового рядов являются разновозрастными, поскольку Se-акантит образует каймы замещения по S-науманниту (фиг. 2б, е). В рудах месторождения Лунное характер сростаний Se-акантита и S-науманнита свидетельствует об их одновременном образовании (фиг. 2г). Составы этих сульфоселенидов серебра близки к $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ соответственно (фиг. 9). Результаты исследования состава сульфоселенидов серебра акантита и науманнита в рудных образцах Конгсберг (Норвегия) (Kullerud et al., 2018) также показывают почти весь диапазон между Ag_2S и Ag_2Se и отсутствие локального максимума на агиларитовом составе Ag_4SSe ($=\text{Ag}_2\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$).

Исследования природных сульфоселенидов серебра других объектов показывают, что в рудах некоторых месторождений – Олья (Савва, Шахтыров, 2011), Альфа (Некрасов, 1997), Кубака (Савва, 2018) (Россия), Кремница (Словакия) (Števkó et al., 2018), Конгсберг (Норвегия) (Kullerød et al., 2018) (табл. 6, фиг. 9) установлены составы, лежащие в интервале $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ – $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$. Вероятно, это можно объяснить тем, что сульфоселениды серебра, попавшие в данную область, представляют собой метастабильную кубическую высокотемпературную фазу твердого раствора, либо это смесь двух микроскопических фаз, образующаяся при распаде однородной кубической фазы вышеуказанного состава при остывании системы ниже 90°C (согласно температурам фазовых переходов).

Приведенные выше данные подтверждают наличие несмесимости на диаграмме Ag_2S – Ag_2Se в этой области составов при температурах ниже 90°C (Pingitore et al., 1993). К акантитовому твердому раствору следует относить интервал составов Ag_2S – $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ (моноклинная система, пространственная группа $P2_1/c$), а к науманнитовому Ag_2Se – $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ (ромбическая система, пространственная группа $P2_12_12_1$) (Bindi, Pingitore, 2013).

Другие халькогениды серебра – ютенбогаардит, петровскит – были также установлены в рудах месторождений Джульетта (уч. Тихий), Валунистое (уч. Горный) и Коррида, где они встречаются в виде округлых каплевидных включений в пирите и кварце или тонких кайм и прожилков в электруме. Особенностью Au–Ag сульфидов (и сульфоселенидов серебра) в рудах месторождения Джульетта является отсутствие сростаний с самородным золотом, в отличие от месторождений Валунистое, Коррида или других Au–Ag эпитермальных месторождений, таких как Улахан, Юное, Аган, Купол, Крутое (Россия), Кремница, Годруша (Словакия) (Савва, Пальянова, 2007; Пальянова, Савва, 2009; Савва и др., 2010, 2012; Волков и др., 2015; Števkó et al., 2018; Majzlan, 2009), где были установлены акантит, ютенбогаардит и(или) петровскит в сростании с самородным золотом или в виде характерных кайм по самородному золоту разной пробыности.

Как показали проведенные исследования, составы ютенбогаардита и петровскита не отвечают идеальной стехиометрии, что свидетельствует либо о наличии фазовых смесей ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_3\text{AuS}_2$, $\text{AgAuS} + \text{Ag}_3\text{AuS}_2$), либо о существовании твердых растворов $\text{Ag}_{2-x}\text{Au}_x\text{S}$ (Пальянова и др., 2011; Таусон и др., 2018). Кроме того, в составе ютенбогаардита и петровскита отмечаются примеси селена (<3.6 мас. % и <2.3 мас. % соответственно). Наиболее высокие содержания селена в ютенбо-

гаардтите установлены на месторождении Валунистое (уч. Горный).

Те-содержащие халькогениды серебра в рудах исследуемых месторождений редки. Нами были обнаружены петцит (Джульетта, уч. Тихий) и кервеллит (месторождение Лунное и Валунистое, уч. Горный), кроме того установлены примеси Те в сульфоселенидах серебра науманнитового ряда Роговика и Джульетты (уч. Тихий). На месторождении Роговик Кравцовой с соавторами (2015) в Au–Ag-полиметаллических рудах был описан гессит. На месторождении Валунистое (зоны Главная и Новая) предшественниками (Брызгалов, Кривицкая, 1998; Волков и др., 2020) установлены гессит, минералы системы Ag – S – Se – Te , Ag – Bi – Te – S и Ag – Pb – Te – S .

Среди месторождений золото-серебряной эпитермальной формации в зависимости от состава продуктивных парагенезисов различают большое разнообразие минеральных типов (Бортников и др., 2022). Для месторождения Валунистое установлен золото-серебро-сульфосольно-полиметаллический (Волков и др., 2020) или золото-серебро-акантитовый тип (Бортников и др., 2022). Месторождение Коррида – типичный представитель золото-серебро-селенидного типа. Для него характерна рудная минерализация с большим количеством селенидов серебра, сопровождаемая минералами Ag – Cl – Br (хлораргирит, бромаргирит) (Kolova et al., 2021). Для Пепенвеема выявлен золото-серебро-селенидно-сульфосольный минеральный тип, поскольку широкое распространение имеют прустит, пираргирит, минералы пирсеит-полибазитового ряда и другие сульфосоли (Беляева и др., 2022). Для Au–Ag–Se минерализации Джульетты наряду с сульфидами и селенидами серебра и золота типично присутствие фрейбергита, аргентотетраэдрита-теннатита, селенополибазита-селеностефанита, что соответствует золото-серебро-селенидно-блеклорудному минеральному типу (Пальянова и др., 2016). Месторождение Лунное является представителем месторождений золото-серебряного геохимического типа по классификации Константинова (1984) (Рыженко и др., 2000), и характеризуется золото-серебро-селенидно-сульфосольно-полиметаллическим минеральным типом. Месторождение Роговик ранее относили к золото-акантитовому типу (Кузнецов и др., 1992). Дальнейшие исследования более глубоких горизонтов Роговика выявили участки совмещения разновозрастных золото-серебряной и серебро-полиметаллической минерализации, на которых сформировались “полиформационные” руды, обогащенные Au, Ag и Se (Кравцова и др., 2015), которые следует отнести к золото-серебро-селенидно-акантит-полиметаллическому минеральному типу. Минеральные типы золото-серебряных эпитермальных месторождений – важный источник информации о

химическом составе минералообразующих флюидов и участии Se, Te, As, Sb, Cu, Pb, Zn в процессах рудоотложения золота и серебра.

На изученных эпитеpmальных объектах можно выделить общую последовательность смены минеральных парагенезисов: сульфиды (пирит, арсенопирит, марказит, сфалерит, халькопирит, галенит, Se-акантит), самородное золото → селениды, сульфоселениды, сульфосоли серебра, блеклые руды → сульфиды (акантит, ковеллин, халькозин), оксиды (платнерит), сульфаты (англезит). Установленные взаимоотношения сульфоселенидов серебра акантитового и науманнитового рядов на этих месторождениях свидетельствуют о единой последовательности их образования: S-науманнит и Se-содержащие минералы (Se-галенит, Se-стефанит) характерны для ранних парагенезисов; они сменяются Se-акантитом или акантитом на более поздних низкотемпературных стадиях.

Признаки вскипания флюида установлены на многих эпитеpmальных месторождениях (Боровиков и др., 2009; Mango et al., 2013; Волков и др., 2019, 2020; Прокофьев и др., 2019), в том числе они выявлены и на месторождениях Роговик, Лунное, Джульетта, Коррида (Прокофьев и др., 2015; Zhuravkova et al., 2017; Kolova et al., 2021). Как показали результаты термодинамического моделирования рудообразующих процессов на примере Роговика (Zhuravkova et al., 2017), в условиях дегазации рудоносного флюида возможно образование электрума, науманнита и коллоида SiO_2 .

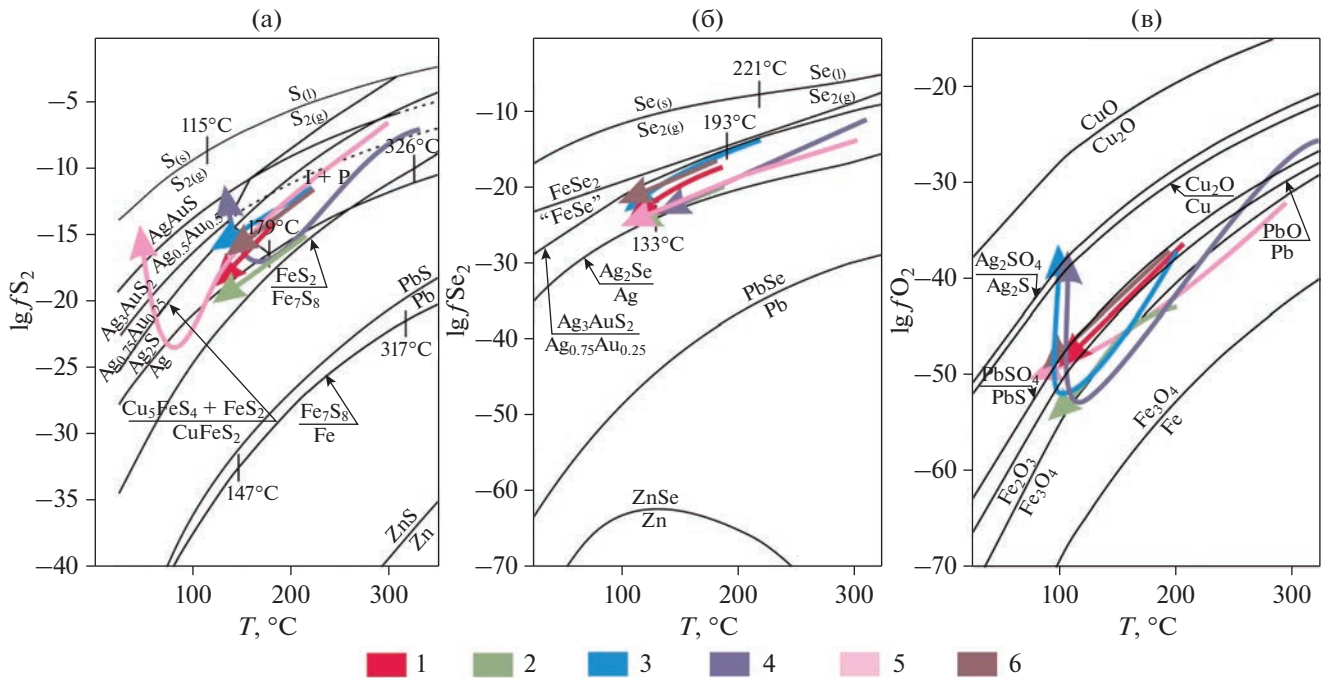
Тренды изменения фугитивностей серы, селена и кислорода в ходе отложения Se-содержащей минерализации на исследуемых месторождениях отображены на фиг. 10. Установлено, что образование Au–Ag–S–Se минерализации происходит на низкотемпературных стадиях на фоне снижения температуры и фугитивностей серы и селена в системе. Фугитивность кислорода изменяется от пирит-(магнетитового)-гематитового буфера при высоких температурах в область галенит-англезитового буфера при низких температурах. При этом, если рассматривать изменение показателей внутри каждой стадии (при $T = \text{const}$, 100 и 200°C), то смена параметров на более высокотемпературных стадиях имеет различный характер. На месторождениях Роговик и Валунистый фугитивность серы не изменяется, а на месторождениях Лунное и Джульетта отмечается ее рост. Фугитивности кислорода на месторождениях Лунное и Валунистое увеличиваются, а на Роговике и Джульетте остаются неизменными. На низкотемпературных стадиях отмечается увеличение фугитивностей серы и кислорода и уменьшение фугитивности селена, что выражается в замещении селенидов серебра сульфидами и появлением оксидов и сульфатов в процессе минералообразова-

ния. Для месторождений Валунистое, Джульетта и Коррида отмечается локальное повышение фугитивности серы и кислорода на заключительной стадии минералообразования, однако общий тренд изменения фугитивностей свидетельствует об их снижении.

В табл. 6 представлена характеристика некоторых эпитеpmальных месторождений ОЧВП, в рудах которых установлены халькогениды серебра. Сопоставление полученной нами информации по шести эпитеpmальным месторождениям с другими эпитеpmальными объектами ОЧВП свидетельствует о единых закономерностях распространения халькогенидов серебра. Халькогениды серебра находятся в ассоциации с сульфидами полиметаллов, сульфосолями серебра, блеклыми рудами и самородным золотом. Для большинства месторождений характерно несколько генераций акантита и последовательное “очищение” его состава от примесей селена. В целом минеральные ассоциации с халькогенидами серебра (табл. 6) подтверждают выделенные нами тренды изменения фугитивностей серы и селена (фиг. 10) в ходе рудоотложения. Однако на месторождениях Двойное и Сентябрьское отмечается последовательная смена ассоциаций с акантитом на теллуридную, содержащую гессит, алтаит, петцит. Подобный переход может свидетельствовать об уменьшении фугитивностей серы и селена и увеличении фугитивности теллура в системе. Появление в рудах исследуемых объектов (Лунное, Валунистое, Джульетта) в ранних минеральных ассоциациях квервеллита и петцита и широкое распространение сульфоселенидов серебра на поздних стадиях свидетельствует о снижении фугитивности теллура в ходе рудоотложения.

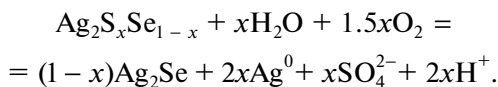
Поведение селена в природных процессах во многом определяется поведением серы, поскольку эти элементы являются геохимическими аналогами (Кривовичев, Депмайер, 2005). Разные формы нахождения этих халькогенов в водных растворах разной кислотности-щелочности при различных фугитивностях кислорода и разная устойчивость сульфидов, селенидов и сульфоселенидов серебра и других металлов (Fe, Cu, Pb, Zn) позволяют построить возможные физико-химические модели формирования особого типа Au–Ag минерализации с серой и селеном на эпитеpmальных месторождениях.

Эпитеpmальные месторождения образуются в два или несколько этапов, о чем свидетельствуют многочисленные метасоматические изменения пород различной геохимической спецификации, совмещение разновозрастных минерализаций. В результате чего происходит изменение физико-химических параметров рудообразующей среды, сопровождающееся растворением и перекристаллизацией рудного вещества. В ходе этих процес-



Фиг. 10. Тренды изменения фугитивностей серы (а), селена (б) и кислорода (в) при образовании халькогенидов серебра на исследуемых месторождениях: 1 – Роговик; 2 – Лунное; 3 – Джульетта (уч. Тихий); 4 – Валунистое (уч. Горный); 5 – Коррида; 6 – Пепенвеем.

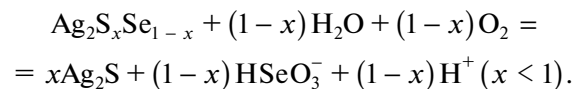
сов возможно образование сульфоселенидов серебра с различными вариациями содержаний селена. Куллеруд с соавторами (Kullerud et al., 2018) представили модель, которая объясняет изменение содержания Se в $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$. Согласно этой модели, в процессе десульфидизации в окислительных условиях сера из твердого раствора $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$ окисляется и переходит в раствор в виде аниона SO_4^{2-} , в результате чего происходит образование самородного серебра. Этот процесс можно записать в виде реакции:



Удаление из системы частицы SO_4^{2-} приводит к стабилизации сульфоселенидов серебра науманнитового ряда, т.к. отношение коэффициентов активности $a\text{S}^{2-}/a\text{Se}^{2-}$ в системе снижается. В результате протекания реакции зерна $\text{Ag}_2(\text{S}, \text{Se})$ постепенно оказываются заключенными в самородном серебре и тем самым изолированными от дальнейших реакций с флюидом. Самородное серебро в сростании с сульфоселенидами серебра – науманнитом и Se-акантитом – отмечалось в рудах Лунного (фиг. 2г).

В продолжение развития этого процесса одна из возможных реакций образования акантита без Se по сульфоселенидам серебра может быть пред-

ставлена как реакция окисления и растворения с переходом селена в растворенное состояние в форме HSeO_3^- :



Отношение S/Se в сульфоселенидах серебра зависит от температуры, отношения $a\text{SO}_4^{2-}/a\text{HSeO}_3^-$, $a\text{H}_2\text{S}$, $\text{HS}^-/a\text{HSe}^-$, а также pH и фугитивностей серы, селена и кислорода.

Возможно также образование самородной серы наряду с акантитом. Самородная сера присутствует с самородным золотом, акантитом, ютенбогардитом и фишессеритом в ярозитовых брекчиях в рудах месторождения Купол (Савва и др., 2012). Самородная сера содержит включения акантита, ковеллина, халькозина и других сульфидов в отложениях вулкана Эбеко (Shevko et al., 2018). Появление самородной серы – показатель слабокислых растворов при редокс-условиях, близких к $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ (фиг. 5б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Общей закономерностью в последовательности образования халькогенидов серебра в рудах месторождений Роговик, Джульетта, Лунное, Валунистое, Коррида и Пепенвеем, локализован-

ных в ОЧВП, является образование S-науманнита, Se-акантита и Se-содержащих минералов (Se-галенита, Se-стефанита) на низкотемпературных стадиях и появление акантита (без примесей) на поздних более низкотемпературных стадиях.

Вариации состава природных сульфоселенидов серебра охватывают почти весь диапазон между Ag_2S и Ag_2Se . Наличие сингенетических сростаний в природных образцах фаз состава $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ и $\text{Ag}_2\text{Se}_{0.7}\text{S}_{0.3}$ подтверждает существование двухфазной области на фазовой диаграмме $\text{Ag}_2\text{S}-\text{Ag}_2\text{Se}$. Фазу Ag_4SSe ($\text{Ag}_2\text{S}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$) (ранее называемую “агвиларит”) и фазы с более высокими содержаниями серы до $\text{Ag}_2\text{S}_{0.4}\text{Se}_{0.6}$ не следует рассматривать как отдельный минеральный вид.

Образование $\text{Au}-\text{Ag}-\text{S}-\text{Se}$ минерализации происходит на низкотемпературных стадиях с уменьшением температуры, фугитивности серы и селена в системе, а также с изменением соотношений $a\text{SO}_4^{2-}/a\text{HSeO}_3^-$, $a\text{H}_2\text{S}, \text{HS}^-/a\text{HSe}^-$ и pH. Фугитивность кислорода изменяется от пирит-(магнетитового)-гематитового буфера при высоких температурах до галенит-англезитового буфера при низких температурах.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят докторов геол.-мин.наук Р.Г. Кравцову (ИГХ СО РАН), Н.Е. Савву (СВКНИИ ДВО РАН) и Ю.А. Калинина (ИГМ СО РАН) за предоставленные для изучения коллекции аншлифов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства науки и высшего образования РФ № 13.1902.21.0018 “Фундаментальные проблемы развития минерально-сырьевой базы высокотехнологичной промышленности и энергетики России”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акинфиев Н.Н., Тагиров Б.Р. Влияние селена на перенос и осаждение серебра гидротермальными растворами: термодинамическое описание системы $\text{Ag}-\text{Se}-\text{S}-\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$ // Геология руд. месторождений. 2006. Т. 48. № 5. С. 460–472).
- Бабкин П.В., Еремин Р.А., Тренина Т.И. Стефанит из золото-серебряного рудопроявления Северо-Востока СССР // ДАН СССР. 1969. Т. 186. № 4. С. 908–910.
- Беляева Т.В. Условия образования халькогенидов серебра на эпитеермальных месторождениях северо-востока России. Дис. ... канд. геол.-мин. наук, 2022. 136 с. https://www.nsu.ru/n/research/dissertation-committee/nsu/dissertatsii_11103/#3213938
- Беляева Т.В., Колова Е.Е., Савва Н.Е., Глухов А.Н., Пальянова Г.А., Бортников Н.С. Минеральный состав и физико-химические условия образования $\text{Au}-\text{Ag}$ эпи-

термального месторождения Пепенвеем (Чукотка) // Геология и геофизика. 2022. Т. 63. № 3. С. 314–329.

Берман Ю.С. Дайки рудного участка Пепенвеем // Труды СВКНИИ. 1965. Вып. 12. С. 231–236.

Берман Ю.С., Казаринова Е.И. Первая находка агвиларита в СССР // Доклады АН СССР. 1968. Т. 183. № 6. С. 1406–1409.

Берман Ю.С., Найбородин В.И. Вторичные кварциты и золото-серебряное оруденение Пепенвеемского рудного поля // Рудоносность вулканогенных образований Северо-Востока Дальнего Востока. Магадан, СВКНИИ. 1967. С. 117–120.

Боровиков А.А., Лапухов А.С., Борисенко А.С., Сереткин Ю.В. Физико-химические условия формирования эпитеермального Асачинского $\text{Au}-\text{Ag}$ месторождения (Южная Камчатка) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 8. С. 897–909.

Бортников Н.С., Волков А.В., Савва Н.Е., Прокофьев В.Ю., Колова Е.Е., Доломанова-Тополь А.А., Галямов А.Л., Мурашов К.Ю. Эпитеермальные $\text{Au}-\text{Ag}-\text{Se}-\text{Te}$ месторождения Чукотки (арктическая зона России): металлогения, минеральные парагенезисы, флюидный режим // Геология и геофизика. 2022. Т. 63. № 4. С. 522–549.

Брызгалов И.А., Кривицкая Н.Н. Особенности состава минералов серебра системы $\text{Ag}-\text{Pb}-\text{Bi}-\text{Te}-\text{S}$ месторождения Валунистое (Северо-Восток России) // Роль минералогии в развитии минерально-сырьевой базы благородных металлов и алмазов XXI века. М.: ИГЕМ РАН, 1998. С. 28–30.

Василенко В.П. Метасоматиты Пепенвеемского рудного поля // Геодинамика, магматизм и минерализация континентальных окраин севера Пацифики: матер. Всеросс. совещ., посвящ. 90-летию академика Н.А. Шило. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН. 2003. Т. 3. С. 145–148.

Вассало-Моралес Л.Ф., Старостин В.И., Бородаев Ю.С. Структурно-петрофизический контроль на серебряно-золотом месторождении Гуанахуато в Мексике // Геология руд. месторождений. 1982. Т. 24. № 2. С. 20–28.

Вишневский А.В., Белогуб Е.В., Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Блинов И.А. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. XIV. Минералы селена в зоне окисления Юбилейного месторождения, Южный Урал // Записки РМО. 2017. Т. 146. № 3. С. 17–29.

Волков А.В., Гончаров В.И., Сидоров А.А. Месторождения золота и серебра Чукотки. М.: ИГЕМ РАН, 2006. 221 с.

Волков А.В., Колова Е.Е., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Прокофьев В.Ю., Али А.А. Условия формирования богатых золото-серебряных руд эпитеермального месторождения Тихое (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 5. С. 476–491.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Винокуров С.Ф., Андреева О.В., Киселева Г.Д., Галямов А.Л., Мурашов К.Ю., Сидорова Н.В. Эпитеермальное $\text{Au}-\text{Ag}$ месторождение Валунистое (Восточная Чукотка, Россия): геологическое строение, минералогическо-геохимические особенности и условия рудообразования // Геология руд. месторождений. 2020. Т. 62. № 2. С. 107–133.

Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Сидоров А.А. Геохимические особенности рудообразу-

- ющего флюида палеозойского Au–Ag-эпитермального месторождения Ольча (северо-восток России) // ДАН. 2013. Т. 450. № 1. С. 71–75.
- Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Бянкин М.А., Уютнов К.В., Колова Е.Е. Рудообразование на Au–Ag эпитермальном месторождении Купол, по данным изучения флюидных включений (северо-восток России) // Геология руд. месторождений. 2012. Т. 54. № 4. С. 350–359.
- Волков А.В., Прокофьев В.Ю., Сидоров А.А., Винокуров С.Ф., Елманов А.А., Мурашов К.Ю., Сидорова Н.В. Условия формирования Au–Ag эпитермальной минерализации Амгуэмо-Канчаланского вулканического поля (Восточная Чукотка) // Вулканология и сейсмология. 2019. № 5. С. 68–80.
- Волков А.В., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Прокофьев В.Ю., Мурашов К.Ю. Au–Ag эпитермальное месторождение Двойное (п-ов Чукотка, Россия) // Геология руд. месторождений. 2018. Т. 60. № 6. С. 590–609.
- Волков А.В., Савва Н.Е., Сидоров А.А., Колова Е.Е., Чижова И.А., Алексеев В.Ю. Эпитермальное золото-серебряное месторождение Аган и перспективы выявления минерализации высокосульфидизированного типа на Северо-Востоке России // Геология руд. месторождений. 2015. Т. 57. № 1. С. 25–47.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. М.: Мир. 1968. 368 с.
- Горячев Н.А., Волков А.В., Сидоров А.А., Гамянин Г.Н., Савва Н.Е., Округин В.М. Au–Ag-оруденение вулканогенных поясов Северо-Востока Азии // Литосфера. 2010. № 3. С. 36–50.
- Григорьев Н.В., Стружков С.Ф. Золото-серебряная формация, месторождение Лунный // Многофакторные прогнозно-поисковые модели месторождений золота и серебра Северо-Востока России. Москва, 1992. С. 45–53.
- Елень С., Коваленкер В.А., Габер М. Парагенетические ассоциации минералов золота и серебра в рудах месторождений Банска Штьявница и Годруша (Западные Карпаты, Словакия): минералогия, вариации химического состава и условия образования // Роль минералогии в познании процессов рудообразования: Матер. годичной сессии МО РМО. М.: ИГЕМ РАН, 2007. С. 178–183.
- Ечмаева Е.А., Осадчий Е.Г. Определение термодинамических свойств соединений в системах Ag–Au–Se и Ag–Au–Te ЭДС-методом // Геология руд. месторождений. 2009. Т. 51. № 3. С. 276–288.
- Жаринов В.А., Русинов В.Л. Метасоматизм и метасоматические породы. М.: Научный мир. 1998. 492 с.
- Журавкова Т.В., Пальянова Г.А., Калинин Ю.А., Горячев Н.А., Зинина В.Ю., Житова Л.М. Физико-химические условия образования минеральных парагенезисов золота и серебра на месторождении Валунистое (Чукотка) // Геология и геофизика. 2019. Т. 60. № 11. С. 1565–1576.
- Кемкин И.И., Горчаков О.А. Минеральный состав, текстурно-структурные особенности и стадийность минералообразования руд месторождения Купол // Проблемы геологии и освоения недр. 2012. С. 115–117.
- Кигаи И.Н. Условия формирования метасоматитов и оруденения эпитермальных золото-серебряных месторождений // Геология руд. месторождений. 2020. Т. 62. № 5. С. 475–480.
- Кигаи И.Н., Тагиров Б.Р. Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов // Петрология. 2010. Т. 18. № 3. С. 270–281.
- Константинов М.М. Золоторудные месторождения России. М.: Акварель. 2010. 349 с.
- Корочкин Е.Н. Оценка перспективности Кончалано-Амгуэмской лицензионной площади на участках Горный и Огненный // Новые идеи в науках о Земле: X Междунар. конф. М.: Экстра-Принт, 2011. Т. 1. 208 с.
- Кравцова Р.Г. Геохимия и условия формирования золото-серебряных рудообразующих систем Северного Приохотья // Новосибирск, Академ. изд-во “Гео” 2010. 292 с.
- Кравцова Р.Г., Макшаков А.С. Оценка уровня эрозийного среза эпитермального месторождения Роговик по геохимическим данным (Северо-Восток России) // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 6. С. 544–558.
- Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Павлова Л.А. Минеральный и геохимический состав, закономерности распределения и особенности формирования рудной минерализации золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 10. С. 1739–1759.
- Кравцова Р.Г., Макшаков А.С., Тарасова Ю.И., Куликова З.И. Минералого-геохимические особенности вмещающих пород и руд золотосеребряного месторождения “Роговик” (Северо-Восток России) // Изв. СО. Секция наук о Земле РАЕН. Геология, поиски и разведка рудных месторождений. 2012. Т. 2. № 41. С. 11–22.
- Кривовичев В. Г., Деммайер В. Селениты и селенаты: системы Se–S–H₂O, Pb–Se–S–H₂O, U–Se–H₂O и U–Se–I–H₂O – термодинамический анализ и геологические приложения // Записки РМО. 2005. Т. 134. № 4. С. 1–14.
- Кривовичев В.Г., Чарыкова М.В., Яковенко О.С., Демпайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh–pH для систем Me–Se–H₂O (Me=Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 25 °C // Записки РМО. 2010. Ч.СXXXIX. № 4. Р. 1–15.
- Кузнецов В.М., Ливач А.Э. Строение и металлогеническое районирование Балыгычано-Сугойского прогиба // Проблемы металлогении рудных районов Северо-Востока России. Магадан, СВКНИИ ДВО РАН. 2005. С. 156–176.
- Кузнецов В.М., Пальмская З.А., Пузырев В.П., Пчелинцева Р.З., Степанов В.А., Щитова В.И. Золото-серебряное оруденение в криптовулканической структуре // Колыма. 1992. № 3. С. 5–8.
- Лавров О.Б., Кулешевич Л.В. Минералогия руд и околорудных метасоматитов месторождения Воронов Бор, Карелия // Матер. Всеросс. конф. Петрозаводск, 2009. С. 153–157.
- Макшаков А.С., Кравцова Р.Г., Горячев Н.А., Пальянова Г.А., Павлова Л.А. Первая находка высокортутистого серебра в рудах золото-серебряного месторождения Роговик (Северо-Восток России) // ДАН. 2017. Т. 476. № 3. С. 327–331.

- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических веществ. М.: Атомиздат, 1971. 239 с.
- Некрасов И.Я. Особенности золото-серебряного месторождения Альфа в хребте Улахан-Сис (бассейн реки Яны) // ДАН. 1997. Т. 353. № 1. С. 97–99.
- Николаев Ю.Н., Бакшеев И.А., Прокофьев В.Ю., Нагорная Е.В., Марущенко Л.И., Сидорина Ю.Н., Читалин А.Ф., Калько И.А. Au–Ag минерализация порфирово-эпитермальных систем Баимской зоны (Западная Чукотка, Россия) // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 4. С. 319–345.
- Николаев Ю.Н., Прокофьев В.Ю., Анлеталин А.В., Власов Е.А., Бакшеев И.А., Калько И.А., Комарова Я.С. Золото-теллуридная минерализация Западной Чукотки: Минералогия, геохимия и условия образования // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 2. С. 114–144.
- Новоселов К.А., Котляров В.А., Белогуб Е.В. Сульфоселенид серебра из руд Валунистого золото-серебряного месторождения (Чукотка) // Записки РМО. 2009. № 6. С. 56–61.
- Обушков А.В., Стружков С.Ф., Наталенко М.В., Рыжов О.Б., Кряжев С.Г., Радченко Ю.И. Геологическое строение и минералогия руд скрытого золото-серебряного месторождения Энгерти (Магаданская область) // Геология руд. месторождений. 2010. Т. 52. № 6. С. 512–533.
- Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск: изд-во СО РАН, 2008. 221 с.
- Пальянова Г.А., Кох К.А., Серёткин Ю.В. Образование сульфидов золота и серебра в системе Au–Ag–S // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 4. С. 568–576.
- Пальянова Г.А., Кравцова Р.Г., Журавкова Т.В. Твердые растворы $Ag_2(S,Se)$ в рудах золотосеребряного месторождения Роговик (северо-восток России) // Геология и геофизика. 2015. Т. 56. № 12. С. 2198–2211.
- Пальянова Г.А., Савва Н.Е. Особенности генезиса сульфидов золота и серебра месторождения Юное (Магаданская область, Россия) // Геология и геофизика. 2009. Т. 50. № 7. С. 759–777.
- Пальянова Г.А., Савва Н.Е., Журавкова Т.В., Колова Е.Е. Минералы золота и серебра в пиритах малосульфидных руд месторождения Джульетта (северо-восток России) // Геология и геофизика. 2016. Т. 57. № 8. С. 1488–1510.
- Плотинская О.Ю., Коваленкер В.А. Минералы системы Au–Ag–X, где X=S, Se, Te в эпитермальных обстановках как индикаторы условий минералообразования // Доклады Московского отделения РМО. 2008. <http://www.minsoc.ru/E2-2008-1-0>
- Прокофьев В.Ю. Геохимические особенности рудообразующих флюидов гидротермальных месторождений золота различных генетических типов (по данным исследования флюидных включений). Новосибирск: Наука, 2000. 192 с.
- Прокофьев В.Ю., Али А.А., Волков А.В., Савва Н.Е., Колова Е.Е., Сидоров А.А. Геохимические особенности рудообразующего флюида эпитермального Au–Ag месторождения Джульетта (Северо-Восток России) // ДАН. 2015. Т. 460. № 3. С. 329–333.
- Русанов Р.В., Янникова Ю.Ю. Янникова Л.Ю. Платиноносность Au–Ag формации на примере месторождения Валунистое (Чукотский автономный округ) // Вестник ВГУ. Серия Геология. 2019. № 4. С. 71–78.
- Рыжов О.Б., Стружков С.Ф., Аристов В.В., Двуреченская С.С., Остапенко Л.А., Сандомирская С.М., Зайцев В.И., Корж В.Д. Золото-серебряное месторождение Лунный (северо-восток России): геологическое строение и минеральный состав руд // Геология руд. месторождений. 2000. Т. 42. № 4. С. 309–328.
- Савва Н.Е. Минералогия серебра Северо-Востока России / науч. ред. А.А. Сидоров. Сев.-Вост. комплекс. НИИ ДВО РАН. М.: Изд-во Триумф, 2018. 544 с. (Тр. СВКНИИ ДВО РАН; вып. 78).
- Савва Н.Е., Волков А.В., Сидоров А.А. Особенности рудообразования на эпитермальном Au–Ag месторождении Кубака (Северо-Восток России) // ДАН. 2007. Т. 417. № 1. С. 79–83.
- Савва Н.Е., Колова Е.Е., Фомина М.И., Курашко В.В., Волков А.В. Золото-полиметаллическое оруденение в эксплозивных брекчиях: минералогическо-генетические аспекты (месторождение Сентябрьское СВ, Чукотка) // Вестник СВНЦ ДВО РАН. 2016. № 1. С. 16–36.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А. Генезис сульфидов золота и серебра на месторождении Улахан // Геология и геофизика. 2007. Т. 48. № 10. С. 1028–1042.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Бянкин М.А. К проблеме генезиса сульфидов и селенидов золота и серебра на месторождении Купол (Чукотка, Россия) // Геология и геофизика. 2012а. Т. 53. № 5. С. 597–609.
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Бянкин М.А. Формы нахождения селена в золотосеребряных рудах месторождения Купол // Сборник тезисов “Минералогия во всем пространстве сего слова: проблемы укрепления минерально-сырьевой базы и рационального использования минерального сырья”. 2012б. С. 54–56. <http://www.minsoc.ru/2012-1-19-0/>
- Савва Н.Е., Пальянова Г.А., Колова Е.Е. Минералы золота и серебра в зоне вторичного сульфидного обогащения (рудопроявление Крутое, Северо-Восток России) // Вестник СВНЦ ДВО РАН. 2010. № 1. С. 33–45.
- Савва Н.Е., Шахтыров В.Г. Золото-серебряное месторождение Ольча: тектоническая позиция, структура и минералогическая характеристика // Геология руд. месторождений. 2011. Т. 53. № 5. С. 462–486.
- Салихов Д.Н., Беликова Г.И., Сергеева Е.В. Термодинамика равновесий рудных минералов марганца // Геологический сборник. 2011. № 9. С. 164–172.
- Сахарова М.С., Брызгалов И.А. Ряховская С.К. Минералогия селенидов в месторождениях вулканогенных поясов // Зап. ВМО. 1993. Ч. 122. № 3. С. 1–9.
- Сидоров А.А., Белый В.Ф., Волков А.В., Алексеев В.Ю., Колова Е.Е. Золото-сереброносный Охотско-Чукотский вулканогенный пояс // Геология руд. месторождений. 2009. Т. 51. № 6. С. 512–527.
- Синдеева Н.Д. Минералогия, типы месторождений и основные черты геохимии селена и теллура // М.: Изд. АН СССР. 1959. 257 с.
- Скобелева Ю.М., Савва Н.Е. Соотношение ранне- и позднемерелового вулканогенно-плутоногенного оруденения во внешней зоне Охотско-Чукотского вулканогенного пояса // Матер. IV Всеросс. симп. по вулканогенному поясу

- логии и палеовулканологии. Петропавловск-Камчатский: ИВиС ДВО РАН. 2009. Т. 2. С. 810–813.
- Степанов В.А., Шишакова Л.Н. Кубакинское золото-серебряное месторождение. Владивосток, Дальнаука, 1994. 195 с.
- Стружков С.Ф. Закономерности размещения и основы прогноза золото-серебряных месторождений Охотско-Чукотского вулканогенного пояса: дисс. ... д-ра геол.-мин. наук. М., 2003. 364 с.
- Стружков С.Ф., Константинов М.М. Металлогения золота и серебра Охотско-Чукотского вулканогенного пояса // М.: Научный мир. 2005. 320 с.
- Таусон В.Л., Кравцова Р.Г., Липко С.В., Макшаков А.С., Арсентьев К.Ю. Типохимизм поверхности самородного золота // ДАН. 2018. Т. 480. № 2. С. 210–216.
- Шило А.Н., Сахарова М.С., Кривицкая Н.Н., Ряховская С.К., Брызгалов И.А. Минералогия и генетические особенности золото-серебряного оруденения северо-западной части Тихоокеанского обрамления. М.: Наука, 1992. 256 с.
- Angeles C.A., Prihatmoko S., Walker J.S. Geology and alteration-mineralization characteristics of the Cibaliung epithermal gold deposit, Banten, Indonesia // Resource Geology. 2002. V. 52. № 4. P. 329–339.
- Aseto C.O. Geology, geochemistry and geochronology of the mid-Miocene, low-sulfidation epithermal gold-silver ores on War Eagle Mountain, Silver City District, Idaho, 2012.
- Belogub E.V., Ayupova N.R., Novoselov K.A., Blinov I.A., Krivovichev V.G., Charykova M.V. Se minerals in the continental and submarine oxidation zones of the South Urals volcanogenic-hosted massive sulfide deposits: a review // Ore Geol. Rev. 2020. V. 122. 103500.
- Belogub E.V., Novoselov C.A., Spiro B., Yakovleva B. Mineralogical and sulphur isotopic features of the supergene profile of Zapadno-Ozernoye massive sulphide and gold-bearing gossan deposit, South Urals // Mineral. Mag. 2003. V. 67. P. 339–354.
- Belogub E.V., Novoselov K.A., Yakovleva V.A., Spiro B. Supergene sulphides and related minerals in the supergene profiles of VMS deposits from the South Urals // Ore Geol. Rev. 2008. V. 33. P. 239–254.
- Bindi L., Pingitore N.E. On the symmetry and crystal structure of aguilarite, Ag_4SeS // Mineral. Mag. 2013. V. 77. P. 21–31.
- Bindi L., Stanley C.J., Seryotkin Y.V., Bakakin V.V., Pal'yanova G.A., Kokh K.A. The crystal structure of uytendogaardite, Ag_3AuS_2 , and its relationships with gold and silver sulfides-selenides // Mineral. Mag. October 2016. V. 80(6). P. 1031–1040.
- Boyle R.W. The geochemistry of gold and its deposits // Canad. Geol. Surv. Bull. 280. 1979. 584 p.
- Charykova M.V., Krivovichev V.G. Mineral systems and the thermodynamics of selenites and selenates in the oxidation zone of sulfide ores – A review // Mineral. Petrol. 2017. V. 111. P. 121–134.
- Cocker H.A., Mauk J.L., Rabone S.D.C. The origin of Ag–Au–S–Se minerals in adularia-sericite epithermal deposits: constraints from the Broken Hills deposit, Hauraki Goldfield, New Zealand // Mineral. Deposita. 2013. V. 48. P. 249–266.
- El-Raghy S.M., El-Demerdash M.F. Computation of Eh–pH diagrams for M–S– H_2O systems: A new approach // J. Electrochem. Soc. 1989. V. 136. № 12. P. 3647–3654.
- Hedenquist J., Arribas A.R., Gonzalez-Urien E. Exploration for epithermal gold deposits // Rev. Econ. Geol. 2000. V. 13. P. 245–277.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W., Bird D.K. Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals // Am. J. Sci. 1978. V. 278A. P. 1–229.
- Izawa E., Urashima Y., Ibaraki K., Suzuki R., Yokoyama T., Kawasaki K., Koga A., Taguchi S. The Hishikary gold deposit: high-grade epithermal veins in Quaternary volcanic of southern Kyushu, Japan // J. Geochem. Explor. 1990. V. 36. P. 1–56.
- Kolova E.E., Savva N.E., Zhuravkova T.V., Glukhov A.N., Palyanova G.A. Au–Ag–S–Se–Cl–Br Mineralization at the Corrida Deposit (Russia) and Physicochemical Conditions of Ore Formation // Minerals. 2021. 11. 144.
- Kovalenker V.A., Plotinskaya O. Yu. Te and Se mineralogy of Ozernovskoe and Prasolovskoe epithermal gold deposits, Kuril – Kamchatka volcanic belt // Geochemistry, Mineralogy and Petrology. 2005. V. 43. P. 118–123.
- Krivovichev V., Charykova M., Vishnevsky A. The thermodynamics of selenium minerals in near-surface environments // Minerals. 2017. 7. 188.
- Kullerud K., Kotková J., Šrein V., Drábek M., Škoda R. Solid solution in the system acanthite (Ag_2S) – naumannite (Ag_2Se) and the relationships between Ag–sulfoselenides and Se-bearing polybasite from the Kongsberg silver district, Norway, with implications for sulfur-selenium fractionation // Contrib. Mineral. Petrol. 2018. 173. 71.
- Majzlan J. Ore mineralization at the Rabenstein occurrence near Banská Hodruša, Slovakia // Mineralia Slovaca. 2009. V. 41. P. 45–54.
- Mango H., Arehart G., Oreskes N., Zantop H. Origin of epithermal Ag–Au–Cu–Pb–Zn mineralization in Guanajuato, Mexico // Mineral. Deposita. 2014. V. 49. P. 119–143.
- Milesi J.P., Marcoux E., Sitorus T., Simandjuntak M., Leroy J., Bailly L. Pongkor (west Java, Indonesia): a Pliocene supergene-enriched epithermal Au–Ag–(Mn) deposit // Mineral. Deposita. 1999. V. 34. P. 131–149.
- Moore C.R. Geology and mineralisation of the former Broken Hills gold mine, Hikua, Coromandel, New Zealand // New Zealand Journal of Geology and Geophysics, V. 22. № 3. P. 339–351.
- Mugas-Lobos A.C., Márquez-Zavalía M.F., Galliski M.A. Selenium and precious metal-bearing minerals at Don Sixto mining project, Mendoza, Argentina // 11th SGA Biennial Meeting “Let’s talk ore deposits”, Antofagasta, Chile. 2011. V. I and II. P. 706–708.
- Paar W.H., Topa D., Makovicky E., Sureda R.J., Brodtkorb M.K., Nichel E.H., Putz H. Jagueite, $\text{Cu}_2\text{Pd}_3\text{Se}_4$, a new mineral species from El Chire, La Rioja, Argentina // Can. Mineral. 2004. V. 42. P. 1745–1755.
- Pal'yanova G. Physicochemical modeling of the coupled behavior of gold and silver in hydrothermal processes: gold fineness, Au/Ag ratios and their possible implications // Chem. Geology. 2008. V. 255. P. 399–413.
- Pal'yanova G.A., Chudnenko K.V., Zhuravkova T.V. Thermodynamic properties of solid solutions in the Ag_2S – Ag_2Se system // Thermochimica Acta. 2014. V. 575. P. 90–96.

- Pažout R., Sejkora J., Šrein V.* Ag–Pb–Sb Sulfosalts and Se-rich mineralization of Anthony of Padua Mine near Poličany – model example of the mineralization of silver lodes in the historic Kutná Hora Ag–Pb Ore District, Czech Republic // *Minerals*. 2019. 9. 430.
- Petruck W., Owens D.R., Stewart J.M., Murray E.J.* Observations on acanthite, aguilarite and naumannite // *Can. Mineral*. 1974. V. 12. P. 365–369.
- Pingitore N.E., Ponce B.F., Estrada L., Eastman M.P., Yuan H.L., Porter L.C., Estrada G.* Calorimetric analysis of the system Ag_2S – Ag_2Se between 25 and 250°C // *J. Materials Research*. 1993. V. 8. P. 3126–3130.
- Richards J.P.* Giant ore deposits formed by optimal alignments and combinations of geological processes // *Nature Geoscience*. 2013. V. 6. www.nature.com/naturegeoscience
- Rosana M.F., Matsueda H.* Cikidang hydrothermal gold deposit in Western Java, Indonesia // *Resource Geology*. 2002. V. 52. № 4. P. 341–352.
- Roy R., Majumdar A.J., Hulbe C.W.* The Ag_2S and Ag_2Se transitions as geologic thermometers // *Econ. Geol.* 1959. V. 54. P. 1278–1280.
- Savva N.E., Kravtsova R.G., Anisimova G.S., Palyanova G.A.* Typomorphism of native gold (geological-industrial types of gold deposits in the North-East of Russia) // *Minerals*. 2022. 12. 561.
- Sejkora J., Škacha P.* Selenides from the fluorite deposit Moldava, Krušné hory Mountains (Czech Republic) // *Bull. mineral.-petrol. Odd. Nár. Muz. (Praha)*. 2015. V. 23. P. 229–241 (in Czech).
- Seryotkin Y.V., Palyanova G.A., Kokh K.A.* Sulfur-selenium isomorphous substitution and polymorphism in the $\text{Ag}_2(\text{Se},\text{S})$ series // *J. Alloys and Compounds*. 2015. V. 639. P. 89–93.
- Shevko E.P., Bortnikova S.B., Abrosimova N.A., Kamenetsky V.S., Bortnikova S.P., Panin G.L., Zelenski M.* Trace elements and minerals in fumarolic sulfur: the case of Ebeko Volcano, Kuriles // *Geofluids*. 2018. V. 5. P. 1–16.
- Shikazono N.* Selenium content of acanthite and chemical environments of Japanese vein-type deposits // *Econ. Geol.* 1978. V. 73. P. 524–533.
- Shikazono N., Nakata M., Shimizu M.* Geochemical, mineralogical and geologic characteristics of Se- and Te-bearing epithermal gold deposits in Japan // *Mining Geology*. 1990. V. 40. № 5. P. 337–352.
- Simon G., Essene E.J.* Phase relations among selenides, sulfides, tellurides, and oxides: I. Thermodynamic properties and calculated equilibria // *Econ. Geol.* 1996. V. 91. P. 1183–1208.
- Simon G., Kesler S.E., Essene E.J.* Phase relations among selenides, sulfides, tellurides and oxides: II. Applications to selenide-bearing ore deposits // *Econ. Geol.* 1997. V. 92. P. 468–484.
- Škacha P., Sejkora J., Plášil J.* Selenide mineralization in the Příbram Uranium and Base-metal district (Czech Republic) // *Minerals*. 2017. 7. 91.
- So C., Yun S., Shelton K.L., Zhang D.* Geochemistry of the Youngbogari deposit, Republic of Korea: An unusual mesothermal gold–silver deposit of the Youngdong area // *Geochemical Journal*. 2002. V. 36. P. 155–171.
- So C.-S., Dunchenko V.Ya., Yun S.-T., Park M.-E., Cho, S.-G., Shelton K.L.* Te- and Se-bearing epithermal Au–Ag mineralization, Prasolovskoe, Kunashir Island, Kuril Island Arc // *Econ. Geol.* 1995. V. 90. P. 105–117.
- Stanley C.J., Criddle A.J., Lloyd D.* Precious and base metal selenide mineralization at Hope's Nose, Torquay, Devon // *Mineral. Mag.* 1990. V. 54. P. 485–493.
- Števko M., Sejkora J., Dolníček Z., Škacha P.* Selenium-rich Ag–Au mineralization at the Kremnica Au–Ag epithermal deposit, Slovak Republic // *Minerals*. 2018. 8. 572.
- Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M.* Hydrothermal gold mineralization at the Rodnikovoe Deposit in South Kamchatka, Russia // *Resource Geology*. 2002. V. 52. № 4. P. 359–369.
- Takahashi R., Matsueda H., Okrugin V.M., Ono Sh.* Epithermal gold–silver mineralization of the Asachinskoe deposit in South Kamchatka, Russia // *Resource Geology*. 2007. V. 57. № 4. P. 354–373.
- Tischendorf G.* Sources of elements in selenide mineralization near Tilkerode (Harz) // *International Geology Review*. 1969. V. 11. № 11. P. 1298–1301.
- Thomson B., Pratt W.T., Rhys D.A., Oliver N.H.S., Halley S.W., Fischl P., Akinin V.V., Dotzov D.* The Kupol epithermal Au–Ag vein district, Chukotka, Far Eastern Russia // *Econ. Geol.* 2022. <https://doi.org/10.5382/econgeo.4957>
- Warmada W., Lehmann B., Simandjuntak M.* Polymetallic sulfides and sulfosalts of the Pongkor epithermal gold–silver deposit, West Java, Indonesia // *Can. Mineral*. 2003. V. 41. P. 185–200.
- Warr L.N.* IMA–CNMNC approved mineral symbols // *Mineral. Mag.* 2021. P. 1–30.
- Warren G.W., Drouven B., Price D.W.* Relationships between the Pourbaix diagram for Ag–S– H_2O and electrochemical oxidation and reduction of Ag_2S // *Metallurgical Transactions*. 1984. V. 15B. P. 235–242.
- White N.C., Hedenquist J.W.* Epithermal gold deposits: Styles, characteristics, and exploration // *Society of Economic Geologists Newsletter*. 1995. № 23. P. 1. 9–13.
- Yokokawa H.* Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *Journal of the national chemical laboratory for industry, Tsukuba Ibaraki 305, Japan*. 1988. V. 83. P. 27–118.
- Zhuravkova T.V., Palyanova G.A., Chudnenko K.V., Kravtsova R.G., Prokopyev I.R., Makshakov A.S., Borisenko A.S.* Physicochemical models of formation of gold–silver mineralization at the Rogovik deposit (Northeastern Russia) // *Ore Geol. Rev.* 2017. V. 91. P. 1–20. <https://thermoddem.brgm.fr>