

ПЕТРОЛОГИЯ, ГЕОХИМИЯ И МИНЕРАЛОГИЯ

ПРИМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ
СУЛЬФОАРСЕНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Н.В. Вилор, Л.А. Казьмин*

Институт геохимии СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1А, Россия

* Научно-исследовательский геотехнологический центр ДВО РАН,
683002, Петропавловск-Камчатский, Северо-Восточное шоссе, 30, Россия

Исследована система As—Na—S—Cl—H—O. В пределах развиваемого подхода задача первого этапа состояла в определении состава и термодинамических констант серно-мышьяковых комплексов (сульфоарсенидов) и включала: выбор наиболее вероятных составов частиц, образующихся при растворении сульфидов мышьяка; расчет их термодинамических констант; согласование полученных величин с базой термодинамических данных в тестовых задачах с использованием метода решения обратных термодинамических задач с применением ПК „Селектор“. Количество зависимых компонентов при решении поставленной задачи в системе As—Na—S—Cl—H—O превышает 230. Это множество разделено на группы базовые и функциональные. Термодинамические константы первых находятся в базе данных ПК „Селектор“ и соответствуют величинам, общепринятым в справочной литературе. Это компоненты макросостава раствора, газов и твердых фаз: NaCl, NaOH, Na₂S, NaHS, HCl, H₂S, H₂SO₄ и сульфаты, H₂SO₃ и сульфиты, тиосульфаты, Na⁺, Cl⁻, HS⁻, S²⁻; газовая фаза, включающая 43 компонента. Твердые фазы представлены аурипигментом, реальгаром, арсенолитом, клаудетитом, мышьяком, серой, солями натрия. Вторая группа объединяет функциональные компоненты, лабильные в отношении своего присутствия в системе, но определяющие растворимость мышьяка и устойчивость его твердых фаз. Эта группа включает список из 77 частиц. При решении задачи в соответствии с разработанным алгоритмом в интервале 25—250 °С и давлении насыщенных паров воды в растворах сероводорода (≥ 0.01 м с pH = 1—10) и сульфидов натрия установлено, что растворение мышьяксодержащих сульфидных минеральных фаз в субнейтральном и щелочном растворах при низком окислительном потенциале обеспечивается преимущественным образованием сульфоарсенидов, более устойчивых по сравнению с арсенидами и арсенатами. Рассчитаны термодинамические константы функциональных комплексов, обуславливающих растворимость аурипигмента в пределах точности экспериментальных определений. Показано, что главным трендом поведения мышьяка в гидротермальных системах с низким окислительным потенциалом при отсутствии железа является снижение концентраций в растворе при охлаждении и постепенном нарастании кислотности (снижения pH) по тем или иным причинам.

Термодинамические константы, растворимость, аурипигмент, обратная задача, мышьяк, тиоарсениды.

PHYSICOCHEMICAL MODELING AS APPLIED TO STUDY OF SULFOARSENIDE COMPLEXES
IN HYDROTHERMAL SOLUTIONS

N.V. Vilor and L.A. Kaz'min

System As—Na—S—Cl—H—O was studied. The research was carried out in three stages: (1) selection of the most likely complexes resulting from arsenic sulfide dissolution, (2) calculation of their thermodynamic constants, and (3) comparison of obtained data with thermodynamic database obtained in tests with the solution of inverse thermodynamic problems using the Selektor program complex. The system As—Na—S—Cl—H—O included more than 230 dependent components, which were divided into two groups, base and functional. The former group includes components of the solution (NaCl, NaOH, Na₂S, NaHS, HCl, H₂S, H₂SO₄, sulfates, H₂SO₃, sulfites, thiosulfates, Na⁺, Cl⁻, HS⁻, S²⁻), gas phase (43 components), and solid phase (orpiment, red arsenic, arsenolite, claudetite, arsenic, sulfur, sodium salts). Thermodynamic constants of the base components are contained in the Selektor database (they were borrowed from reference-books). The latter group includes 77 complexes labile in the solution but determining the solubility of arsenic and stability of its solid phases. Physicochemical modeling was performed in H₂S (≥ 0.01 m, pH = 1—10), Na₂S, and NaHS solutions at 25—250°C and saturated-vapor pressure. It has been established that the dissolution of arsenic sulfide mineral phases in subneutral and alkaline solutions at low oxidation potential is favored by the formation of sulfoarsenides, which are more stable than arsenides and arsenates. Thermodynamic constants of functional complexes determining the orpiment solubility were calculated within the experimental error. It is shown that in hydrothermal iron-free systems with a low oxidation potential, the concentration of As in the solution decreases on cooling and with acidity increase.

Thermodynamic constants, solubility, orpiment, inverse problem, arsenic, sulfoarsenides

ВВЕДЕНИЕ

В процессах рудообразования мышьяк способен проявляться в широкой геохимической ассоциации с элементами группы железа, полиметаллами, благородными металлами. На золоторудных месторождениях минералы мышьяка (мышьяковистый пирит, арсенопирит, аурипигмент и реальгар) находятся в парагенезисах с золотом. Единство пространства переноса и осаждения группы Au—Ag—As как геохимически комплементарных элементов наиболее вероятно обусловлено существованием их совместных форм миграции в гидротермальных рудообразующих растворах. В экспериментальных работах И.Я. Некрасова [Некрасов, 1991; Ахмеджанова и др., 1991] показана высокая вероятность образования золото-мышьяковых комплексов и дан их предполагаемый состав. Однако для обеспечения рудно-поисковых методик и применения новых способов в геохимических поисках необходимы более полные сведения о составе и совместном поведении соединений золота и мышьяка в гидротермальном процессе. Из-за технических сложностей, возникающих при проведении опытов, ограничено число работ с описанием экспериментальных результатов. Поэтому большое значение в изучении свойств Au-As комплексов приобретают методы физико-химических расчетов. Поведение и эволюция сложных гидротермальных систем успешно исследуются с помощью метода физико-химического моделирования с применением программного комплекса „Селектор“ [Казьмин и др., 1975; Карпов и др., 1976; Карпов, 1981; Chudnenko et al., 1995].

В данном расчетном методе существуют затруднения при непосредственном решении поставленной задачи, заключающейся в недостатке информации химической (о составе комплексов и соединений) и термодинамической (частичного или полного отсутствия термодинамических констант для них). Дефицит информации в базе исходных термодинамических данных существует не только для золото-мышьяковых комплексов, но и для соединений мышьяка, железа и серы, необходимых при изучении совместного переноса Au, As и S в присутствии рудных сульфидов и оксидов — компонентов важнейших буферных парагенезисов: пирита, пирротина, арсенопирита и магнетита. Поэтому в применяемой последовательности расчетов сложная рудообразующая гидротермальная система Au—Fe—As—Na—S—Cl—H—O разделена на три подсистемы: 1) As—Na—S—Cl—H—O, 2) Fe—As—Na—S—Cl—H—O и 3) Au—As—Na—S—Cl—H—O. Цель данной работы состоит в определении состава и термодинамических констант сульфоарсенидных комплексов в системе As—Na—S—Cl—H—O и включает: выбор наиболее вероятных составов частиц, образующихся при растворении сульфидов мышьяка; расчет их термодинамических констант; согласование полученных величин с базой термодинамических данных в тестовых задачах с использованием метода решения обратных термодинамических задач с применением ПК „Селектор“.

КОМПЛЕКСЫ МЫШЬЯКА В СИСТЕМЕ As—Na—S—Cl—H—O

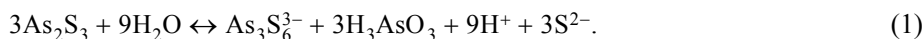
В природных термальных, рудничных и поверхностных водах концентрации мышьяка находятся в пределах 0.005—80 мг/л ($7 \cdot 10^{-8}$ — $1.04 \cdot 10^{-4}$ м) [Ballantyne, Moore, 1988; Criaud, Fouillac, 1989]. В растворе количественно преобладают формы As(III) главным образом в виде H_3AsO_3 — мышьяковистой кислоты. Однако с ростом $Eh \geq 0.17$ В они уступают формам As(V), среди которых доминирует H_3AsO_4 — мышьяковая кислота. Появление As(IV) [Klaining et al., 1989] в природных растворах разного происхождения, по-видимому, мало вероятно, так как в работе указано на специфику появления As^{4+} в условиях высокоэнергетических протолитических электронных переходов при $Eh \geq +2.4$ или ≤ -1.2 В. В растворах из вакуолей кварцев золоторудных месторождений [Баранова и др., 1995] концентрации мышьяка достигают 0.0234 м. Предполагаемые формы мышьяка — мышьяковистая кислота и сульфидные комплексы. Последние, по мнению [Heinrich, Eadington, 1986], устойчивы в гидротермальных системах при концентрациях сероводорода не менее 0.001—0.1 м. Обширная библиография, которая может быть привлечена к проблеме переноса мышьяка в природных гидротермах, относится к соотношению в них гидроксо-, сульфидных и смешанных по составу комплексов и растворимости оксидов и сульфидов мышьяка.

Устойчивость **гидроксокомплексов** изучалась в работах по определению растворимости арсенолита As_2O_3 и аурипигмента As_2S_3 [Бабко, Лисецкая, 1956; Srivastava, Ghosh, 1958; Weissberg et al., 1966; Наумов и др., 1971; Тюленева и др., 1973; Воробьева и др., 1977; Азербаета и др., 1979; Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Webster, 1990; Pokrovski et al., 1996, 2002a,b] как при низких, так и при высоких температурах. Было установлено существование двух областей повышения концентраций мышьяка — в кислой с $pH \leq 2$ и в щелочной с $pH \geq 9$ областях [Азербаета и др., 1979]. Главным фактором растворимости твердых фаз в системах, открытых к атмосфере, признано образование мышьяковистой кислоты, сменяемой мышьяковой кислотой с ростом окислительного потенциала. Величины их термодинамических констант, опубликованные В.М. Латимером [1954], уточнялись в широком интервале температур и составов растворов [Термодинамические..., 1968; Wagman et al., 1968; Наумов и др., 1971; Heinrich, Eadington, 1986; Pokrovski et al., 1996, 2002a]. Кислотно-щелочной фактор увеличения растворимости минералов

мышьяка обусловлен дополнительной диссоциацией мышьяковистой кислоты по щелочному и кислотному принципу и образованием примитивных полимеров-димеров [Азербайева и др., 1979; Ивакин и др., 1979б]: $\text{pH} \leq 1-2$ — комплекс (H_3AsO_3 , $\text{As}(\text{OH})_2^+$, $\text{As}(\text{OH})_2^+$, а также AsO^+); $\text{pH} = 2-8$ — (H_3AsO_3 , $\text{H}_6\text{As}_2\text{O}_6$); $\text{pH} = 8-10$ — ($\text{H}_5\text{As}_2\text{O}_6^-$); $\text{pH} = 10-12$ — (H_2AsO_3^-); $\text{pH} > 12$ — (HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-}).

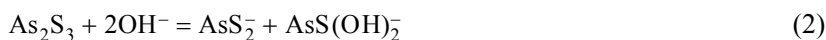
Устойчивость мышьяковистой кислоты изучена в жидких и надкритических растворах от 20 до 500 °С в присутствии арсенолита, клаудетита (As_2O_3) и аурипигмента [Азербайева и др., 1979; Pokrovski et al., 2002б].

Повышение концентраций мышьяка в щелочной области связывается с появлением олигомеров. На основании результатов рамановской спектроскопии и анализа экспериментальных данных авторами работ [Helz et al., 1995; Tossell, 1997] установлено образование димеров типа $\text{As}_2\text{O}(\text{OH})_4$ и $\text{As}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, а также 3- и 6-кольцевых комплексов $\text{As}_3\text{O}_3(\text{OH})_3$ и $\text{As}_6\text{O}_6(\text{OH})_6$. Н.В. Кочетковой с соавторами [1993, 1996, 2000] их присутствие обнаружено при высокой концентрации (до 2 м) хлоридов натрия и кальция с pH от 6.8 до 8 в равновесии арсенолита с кальцитом и арсенидами Са. При окислительном взаимодействии аурипигмента с близонейтральным и слабощелочным раствором ($\text{pH} = 6.8-8.2$) соотношение $\text{As}(\text{III})/\text{As}(\text{V})$ варьирует в пределах 1.1—2.2 [Lengke et al., 2002], но при изоляции от воздуха повышение концентраций мышьяка за счет растворения аурипигмента обусловлено образованием сульфидных комплексов $\text{As}(\text{III})$ [Тюленева и др., 1973]. Возможность их сосуществования с мышьяковистой кислотой по реакции (1) обсуждена в работе [Ивакин и др., 1979а]:

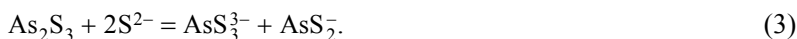


Появление **сульфидных**, в том числе сульфоарсенидных, **комплексов** мышьяка при снижении окислительного потенциала в данной реакции с константой равновесия при 22 °С и ионной силе 1, равной $1 \cdot 10^{-109.6}$, доказывається [Ивакин и др., 1979б] двойственным влиянием сульфидной серы на переход мышьяка в раствор в зависимости от кислотности, подавляющей или повышающей его концентрацию, либо за счет образования твердой фазы сульфида, либо за счет появления широкой группы соединений — сульфоарсенидов соответственно. При исследованиях растворимости аурипигмента в широком интервале кислотности—щелочности [Бабко, Лисецкая, 1956; Weissberg et al., 1966; Воробьева и др., 1977; Ивакин и др., 1979 а, б; Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Акинфиев и др., 1992; Pokrovski et al., 1996; Webster, 1990] установлена область устойчивости сульфоарсенидов (рис. 1), ограниченная $\text{pH} \geq 6$ [Srivastava, Ghosh, 1958]. В водных растворах с концентрациями $\text{H}_2\text{S} \geq 0.01$ м (см. рис. 1, Б, В) граница этой области смещается к $\text{pH} = 4$, а в более щелочной части концентрации растворенного As достигают 0.01 м [Webster, 1990]. Авторы работы [Hollibaugh et al., 2005], изучая комплексообразование As в воде периодически пересыхающего озера Моно (Калифорния), обоснованно предположили существование моно-, ди- и тритиоарсенидов, содержащих более 50 % общего количества растворенного мышьяка на глубинных уровнях пробоотбора при условиях аноksии и концентрации сульфида в растворе около 2 ммоль.

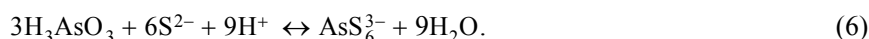
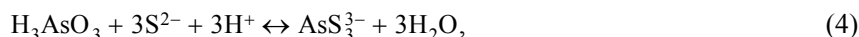
В работе А.К. Бабко, Г.С. Лисецкой [1956] приводится ряд возможных составов метатиоарсенидов, тиоарсенидов и олигомеров: HAsS_2 , H_3AsS_3 , $\text{H}_4\text{As}_2\text{S}_5$, HAs_3S_5 , $\text{H}_6\text{As}_4\text{S}_9$, $\text{H}_2\text{As}_4\text{S}_7$, $\text{H}_2\text{As}_8\text{S}_{13}$, $\text{HAs}_9\text{S}_{14}$, $\text{H}_2\text{AsS}_{19}$, в котором проявлено влияние полимеризации—олигомеризации, наиболее выраженное в щелочной среде по типу:



и



При этом состав частиц определяется соотношением концентраций C_S/C_{As} с возникновением серии комплексов [Воробьева и др., 1977]:



В расчетных моделях, использующих уравнение баланса масс, предлагаются различные варианты олигомеризации. На основе имеющихся величин растворимости аурипигмента [Бабко, Лисецкая, 1956; Weissberg et al., 1966; Миронова, Зотов, 1980], в работе [Webster, 1990] проведен расчет констант равновесия реакций равновероятного появления моно-, ди- и тримеров HAsS_2 , $\text{H}_2\text{As}_2\text{S}_4$, $\text{H}_3\text{As}_3\text{S}_6$ [Sprycher, Reed, 1989]. В исследовании [Krupp, 1990] предполагается появление олигомеров через промежуточную стадию образования мышьяковистой кислоты:

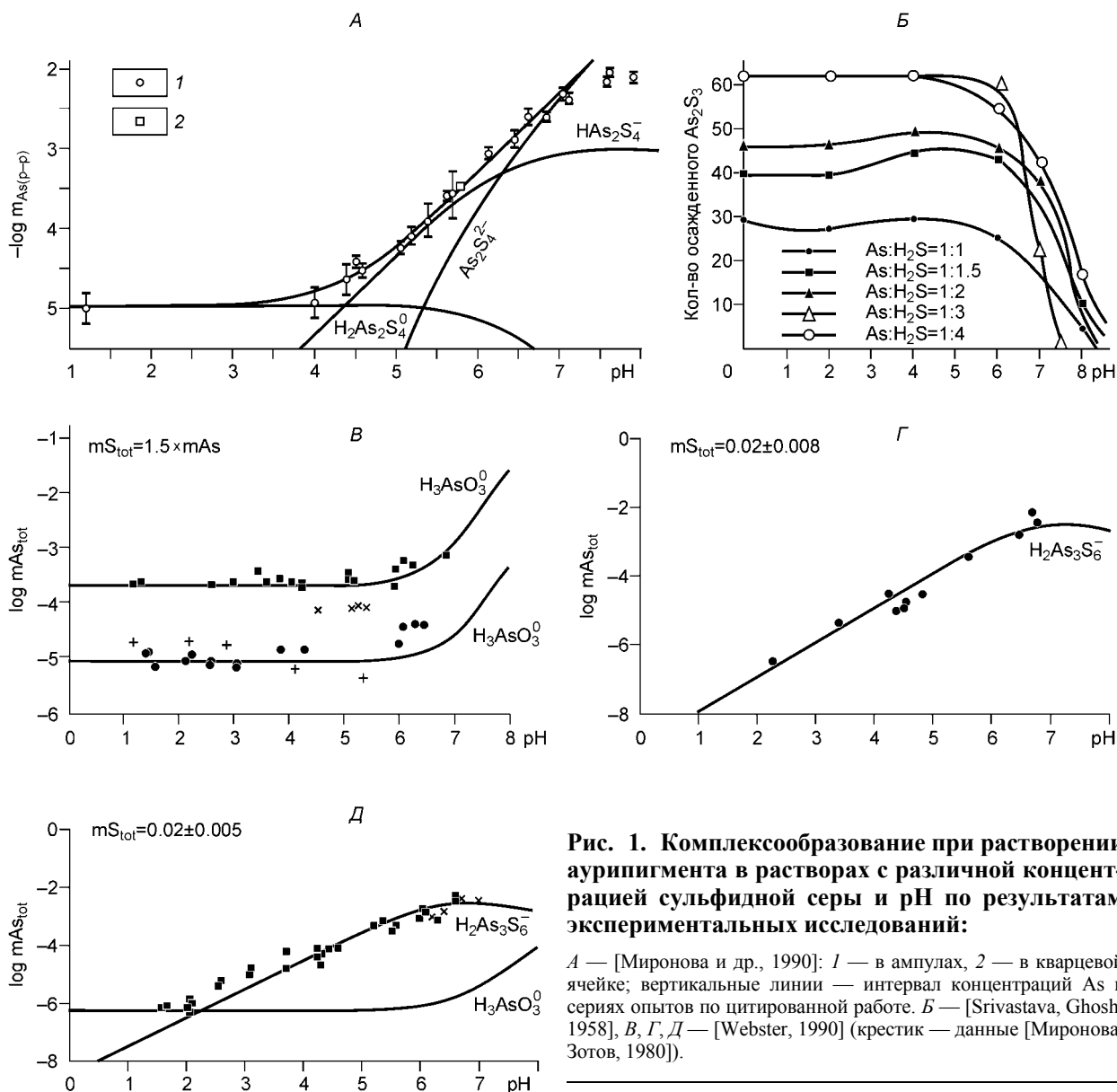
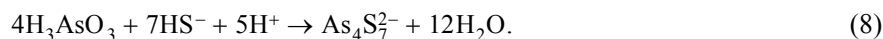
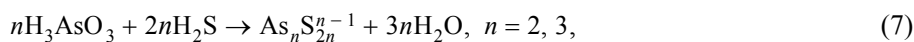


Рис. 1. Комплексообразование при растворении аурипигмента в растворах с различной концентрацией сульфидной серы и pH по результатам экспериментальных исследований:

А — [Миронова и др., 1990]: 1 — в ампулах, 2 — в кварцевой ячейке; вертикальные линии — интервал концентраций As в сериях опытов по цитированной работе. Б — [Srivastava, Ghosh, 1958], В, Г, Д — [Webster, 1990] (крестик — данные [Миронова, Зотов, 1980]).



Вариант расчета уравнения баланса масс через константы образования комплексов, использованный Н.Н. Акинфиевым с соавторами [1992], показывает преимущественную устойчивость в ряду частиц с составами: HAs_2S_4^- , $\text{As}_2\text{S}_4^{2-}$ и $\text{As}_4\text{S}_7^{2-}$. Поля их преобладания сдвигаются с ростом температуры до 250 °С в область концентраций $\text{H}_2\text{S} \geq 0.1$ м.

Большую определенность в установлении стехиометрических составов сульфоарсенидных комплексов имеют результаты применения расчетно-аналитического комплекса EXAFS и рамановской спектроскопии [Helz et al., 1995; Tossell, 1997]. В насыщенных концентрированных щелочных растворах при взаимодействии с аурипигментом главенствует форма $\text{As}_3\text{S}_4(\text{HS})_2$, уступающая мономерам AsOH^{2+} и $\text{As}(\text{HS})^{2+}$ в растворах с меньшими концентрациями мышьяка. Одновременно подчеркивается их сосуществование с гидросульфидами $\text{AsS}(\text{HS})_2$ и $\text{AsS}_2(\text{HS})^{2-}$, являющимися изомерами ионов сульфо(тио)мышьяковистой кислоты H_2AsS_3^- и HAsS_3^{2-} соответственно. Впервые определена мольная энергия структурного фактора изомеризации и утверждается преобладание мономеров в природных гидротермальных растворах, ненасыщенных по отношению к сульфидам мышьяка [Helz et al., 1995].

При анализе состава комплексов мышьяка в зависимости от окислительно-восстановительного потенциала на диаграммах Eh—pH допускается полное преобладание мышьяковистой и мышьяковой кислот [Сергеева, Ходаковский, 1969; Vink, 1996]. Однако в близейшем—щелочном диапазоне рудоносных гидротермальных систем сульфоарсениды находятся в равновесии с мышьяком и его сульфидами (аурипигмент, реалгар), а в присутствии железа располагаются в поле пирита [Heinrich, Eadington, 1986]. С ростом температуры от 100 до 400 °С условием, ограничивающим их существование, является активность сероводорода в растворе ≥ 0.001 —0.1 м, при снижении которой мышьяковистая кислота становится преобладающей.

В данной работе составы комплексов и их термодинамические константы определяются методом решения обратной термодинамической задачи с применением ПК „Селектор“.

МЕТОДИКА

Выше было отмечено, что получение результатов вычислительных процедур встречает препятствие в виде обстоятельств неопределенности и неполноты термодинамической информации. Первое из них заключается в различных оценках основной термодинамической константы — мольной свободной энергии образования ΔG_{f298}^0 мышьяксодержащих комплексов и соединений, в том числе и твердой минеральной фазы, растворение которой изучается, — аурипигмента. Различия достигают 19 ккал/моль по данным разных авторов при ΔG_{f298}^0 (кал/моль):

–40296	[Wagman et al., 1968; Yokokawa, 1988]
–37758	[Термодинамические..., 1968]
–34260	[Латимер, 1954]
–21678...–23829	[Миронова, Зотов, 1980]
–20550	[Pokrovski et al., 1996]

У частиц, образующихся в растворах, это различие не менее значительно для разных комплексов при ΔG_{f298}^0 (кал/моль):

H_3AsO_3	–152905	[Латимер, 1954; Pokrovski et al., 1996;
	–152916	Sverjensky et al., 1997]
	–154400	[Наумов и др., 1971]
AsO_4^{3-}	–152068	[Латимер, 1954]
	–155832	[Наумов и др., 1971]
AsO_3^{3-}	–99092	[Shock et al., 1997]
	–107000	[Акинфиев и др., 1992]
$HAs_2S_4^-$	–2712	[Волков, Жарский, 2005]
	–16995	[Wagman et al., 1981]
$As_2S_4^{2-}$	–16235	[Кочеткова и др., 2000]
	–5717	[Акинфиев и др., 1992]

Нами использованы термодинамические константы аурипигмента из [Wagman et al., 1981; Vink, 1996; Волков, Жарский, 2005], которые систематизированы с учетом последних рекомендаций CODATA:

$$\Delta G_{f298}^0 = -168.6 \text{ кДж/моль}, \Delta H_{f298}^0 = -169.0 \text{ кДж/моль}, S_{298}^0 = 163.6 \text{ Дж/моль}.$$

Второе обстоятельство — неполнота базы термодинамических данных состоит как в отсутствии рассчитанных величин, так и в недостаточности их списка, что чаще всего относилось к функциям S_{298}^0 и C_p^0 . Поэтому предполагаемый состав частиц определялся из анализа конкретных реакций, с которыми связывается растворение аурипигмента. Однако расчет термодинамических величин по методу обратной задачи включает всю сумму процессов, параллельно происходящих в системе. Так как метод реализуется на основе ПК „Селектор“ [Казьмин и др., 1975; Карпов и др., 1976; Chudnenko et al., 1995], получаемое единственное решение учитывает весь валовой состав по всем зависимым компонентам системы и соответствует единственному минимуму ее свободной энергии при данных величинах независимых параметров — валовом составе, температуре, давлении. В расчеты привлекается полный объем имеющейся термодинамической информации, в том числе полученной современными точными методами [Spycher, Reed, 1989; Helz, Tossell, 1995; Pokrovski et al., 1996, 2002a,b; Tossell, 1997], и достигаемое единственное решение отражает внутреннюю непротиворечивость используемого информационного массива. В согласуемой группе комплексов и соединений мышьяка устанавливается стехиометрический состав частиц — зависимых компонентов и их функции g_T — изобарно-изотермические потенциалы при температурах более 25 °С как расчетной основы для вычисления термодинамических констант — ΔG_{f298}^0 ,

ΔS_{298} и коэффициентов уравнений теплоемкости. Путем согласования их с имеющейся базой термодинамических данных при задаваемой точности расчета баланса масс, составляющей обычно $1 \cdot 10^{-16}$ м, определяются концентрации водных частиц или твердых фаз в соответствии с достигнутой точностью экспериментального определения растворимости или иного измеряемого параметра. Кроме концентраций такими воспроизводимыми параметрами могут быть свойства системы — рН, Eh [Казьмин, 1979; Флюидные..., 1983], а также независимые параметры — температура и давление минералообразования [Бакшеев, 1991]. Структура решения обратной термодинамической задачи циклическая с критерием завершения на тестовом испытании, в котором достигается точность экспериментального определения воспроизводимого измеряемого параметра.

Метод регрессионного анализа для расчета и предварительного согласования термодинамических констант [Казьмин, Халиуллина, 1979] включает определение функций ΔG_{f298}^0 , S_{298}^0 , C_p^0 или V^0 исследуемых комплексов и соединений на основе статистического определения коэффициентов для независимых компонентов в базовой матрице состава при граничном условии максимального значения R (коэффициента регрессии) и минимального значения S (среднеквадратического отклонения). По типовой формуле [Казьмин, Халиуллина, 1979, с. 117] для исследуемой водной частицы или твердой фазы рассчитываются значения отдельных определяемых термодинамических констант (K), а именно: ΔG_{f298}^0 , g_T , S_{298}^0 и V^0 см³/моль,

$$K = b_0A + b_1B + b_2C + b_3D + b_4F + b_5 + \dots, \quad (9)$$

где b_0 — свободный член уравнения множественной регрессии, $b_1 \dots b_n$ — коэффициенты уравнения множественной регрессии для стехиометрических долей независимых компонентов в базовой матрице A , B , C и т. д.

Базовая матрица

Зависимый компонент: комплекс, соединение	Определяемая константа	Стехиометрические коэффициенты независимых компонентов				
		A	B	C	D	\bar{e}
Формульное выражение стехиометрического состава (химическая формула)		Количество стехиометрических единиц в соответствии с химической формулой				

Примечание. \bar{e} — заряд ионизированной частицы.

Вычисление функции g_T для исследуемого комплекса проводится с применением параметров уравнений НКФ, которые определяются по специальной программе [Sverjensky et al., 1997]. В нее включен блок расчета константы равновесия, участвующей в реакции комплексообразования, где вычисляются ΔH_{298} , C_p , V мол. Если они известны, то вводятся их величины и далее находятся коэффициенты $a_1, a_2, a_3, a_4, c_1, c_2$. Ранее [Shock et al., 1997] и в других цитированных работах (табл. 1) с использованием данной системы определены коэффициенты к расчету функции g_T у водных частиц мышьяка в растворе. Тестовые расчеты для систем S—H—O и Na—S—H—O, применяющие уравнения НКФ по процедурам и программе [Shock et al., 1997; Sverjensky et al., 1997], выполнены Л.А. Казьминым [1979]. Испытания в более простых системах, содержащих мышьяк, оказались затруднительными из-за недостатка экспериментального материала.

Значения, представленные в табл. 1, соответствуют литературным источникам. Они уточнялись на завершающих циклах решения обратной задачи при достижении точности экспериментов [Миронова и др., 1990] (в пределах $\pm\sigma$ — среднего квадратического отклонения совокупности использованных экспериментальных точек) с расчетным определением исследуемого параметра (в данном случае — растворимости аурипигмента при 25—150 °С). Среднее отклонение в сериях определения концентраций мышьяка в опытах по результатам [Миронова и др., 1990] не превышает 10%. Стехиометрические составы и термодинамические константы комплексов и соединений, полученные в решениях тестовых задач, использованы для экстраполяции растворимости минерала до 200—250 °С и давления 1 кбар.

БАЗА ДАННЫХ

Количество зависимых компонентов при решении перечисленных задач в системе As—Na—S—Cl—H—O превышает 230. Это множество делится на две группы: базовые и функциональные. Термодинамические константы первых находятся в базе данных ПК „Селектор“ и соответствуют величинам, общепринятым в справочной литературе [Термодинамические..., 1968; Wagman et al., 1968, 1981;

Таблица 1. Водные частицы, содержащие мышьяк, с известными функциями свободной энергии при стандартных условиях — ΔG_{298}^0

№ п/п	Водные частицы	Лит. источник	№ п/п	Водные частицы	Лит. источник	№ п/п	Водные частицы	Лит. источник	№ п/п	Водные частицы	Лит. источник
1	As^{3+}	[Латимер, 1954; Shock et al., 1997]	9	$H_3AsO_4^0$	[Shock et al., 1997]	17	$HAsO_3^{2-}$	[Акинфиев и др., 1992]	25	$As_3S_6^{30}$	[Кочеткова и др., 1993, 1996]
2	$As(OH)_3^0$, H_3AsO_3	То же	10	$H_2AsO_4^-$	То же	18	AsO_3^{3-}	»	26	$HAsS_2^0$	То же
3	$As(OH)_2^+$	»	11	$HAsO_4^{2-}$	»	19	$AsO(OH)_2^-$, $H_2AsO_3^-$	[Pokrovski et al., 1996]	27	AsS_2^-	»
4	$As(OH)^{2+}$	»	12	AsO_4^{3-}	»	20	As_2S_3	[Акинфиев и др., 1992]	28	H_3As^0	[Robie et al., 1978]
5	$As(OH)_2Cl$	»	13	$HAsO_2^0$	»	21	$HAs_2S_4^-$	То же			
6	$As(OH)Cl_2$	»	14	AsO_2^-	»	22	$As_2S_4^-$	»			
7	$AsCl_3$	»	15	H_3AsO_3	[Акинфиев и др., 1992]	23	$As_4S_7^{2-}$	»			
8	AsO^+	[Миронова, Зотов, 1980; Латимер, 1954; Волков, Жарский, 2005]	16	$H_2AsO_3^-$	То же	24	$As_2S_5^{4-}$	[Кочеткова и др., 1993, 1996]			

Примечание. Полу жирным выделены водные частицы, для которых в работе [Shock et al., 1997] получены коэффициенты уравнения теплоемкости в системе НКФ.

Barton, 1969; Наумов и др., 1971; Robie et al., 1978]. Это компоненты макросостава раствора, газов и твердых фаз: $NaCl$, $NaOH$, Na_2S , $NaHS$, HCl , H_2S , H_2SO_4 , HSO_4^- , SO_4^{2-} , H_2SO_3 , HSO_3^- , SO_3^{2-} , серноватистая, гидросернистая кислоты и продукты их диссоциации, анионы полиитионатов и многосернистых водородов, Na^+ , Cl^- , HS^- , S^{2-} , OH^- ; газовая фаза объединяет 43 индивидуальных газа. Летучесть мышьяка обеспечивается в газовой фазе As , As_2 , As_3 , As_4 , AsS , As_4O_6 , AsH_3 , $AsCl_3$. Термодинамические константы компонентов газовой фазы приняты по [Термодинамические..., 1968; Wagman et al., 1968, 1981; Robie et al., 1978; Yokoaka, 1988]. Твердые фазы представлены аурипигментом, реальгаром, арсенолитом, клаудетитом, мышьяком, серой, солями натрия. Они объединяются в блок фундаментального, базового вклада в рассчитываемую свободную энергию системы при данных значениях независимых переменных: P , T , X_i -валовом составе.

Вторая группа объединяет функциональные компоненты, лабильные в отношении своего присутствия в системе, но определяющие растворимость твердых фаз мышьяка. Эта группа включает список из 77 частиц: As^{+5} , H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , As^{3+} , AsO^+ , $As(OH)_2^+$, $As(OH)^{2+}$, $AsCl_3$, $AsCl_2^+$, $AsCl^+$, $AsCl_4^-$, $As(OH)_2Cl$, $As(OH)Cl_2$, H_3AsO_3 , $H_2AsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-} , $HAsO_2$, AsO_2^- , $H_4As_2O_5$, $H_3As_2O_5^-$, $H_2As_2O_5^{2-}$, $HAs_2O_5^{3-}$, $As_2O_5^{4-}$, As_2S_3 , $HAsS_2$, AsS_2^- , H_3AsS_3 , $H_2AsS_3^-$, $HAsS_3^{2-}$, AsS_3^{3-} , $H_2As_2S_4$, $HAs_2S_4^-$, $As_2S_4^{2-}$, $H_4As_2S_5$, $H_3AsS_5^-$, $H_2As_2S_5^{2-}$, $HAs_2S_5^{3-}$, $As_2S_5^{4-}$, $H_3As_3S_6$, $H_2As_3S_6^-$, $HAs_3S_6^{2-}$, $As_3S_6^{3-}$, $H_2As_4S_7$, $HAs_4S_7^-$, $As_4S_7^{2-}$, HAs_3S_5 , $As_3S_5^-$, $H_6As_4S_9$, $H_5As_4S_9^-$, $H_4As_4S_9^{2-}$, $H_3As_4S_9^{3-}$, $H_2As_4S_9^{4-}$, $HAs_4S_9^{5-}$, $As_4S_9^{6-}$, $H_2As_8S_{13}$, $HAs_8S_{13}^-$, $As_6S_{13}^{2-}$, HAs_9S_{14} , $As_9S_{14}^-$, $H_2As_{12}S_{19}$, $HAs_{12}S_{19}^-$, $As_{12}S_{19}^{2-}$, $As(OH)S$, $As(OH)_2S^-$, $As(OH)_2HS$, $As(OH)(HS)_2$, $As(OH)(HS)^+$, $AsS(OH)(HS)^-$, $As(HS)_2^+$, $As(HS)^{2+}$, H_3As , H_2As^- , HAs^{2-} , As^{3-} — ионов и комплексов, содержащих мышьяк в растворе. В соответствии с возможным образованием частиц $As_2O_5^{4-}$ и $As_2O(OH)_4$ по [Tossell, 1997], что отвечает типу $H_4As_2O_5$, вводятся продукты диссоциации $H_3As_2O_5^-$, $H_2As_2O_5^{2-}$, $HAs_2O_5^{3-}$.

Термодинамические константы вычислены в системе НКФ или заимствованы из публикаций, приведенных в библиографии, в том числе в [Robie et al., 1978; Johnson et al., 1980]. При осуществлении алгоритма решения обратной термодинамической задачи среди них выделяется несколько доминирующих частиц, преимущественно связывающих весь растворенный мышьяк. Полную физико-химическую модель

Таблица 2. Состав компьютерной физико-химической модели системы As—Na—S—Cl—H—O

Независимый компонент	Концентрация, m
As	2
S	$3 + 1 \cdot 10^{-4} \div 0.01$
Na	$1 \cdot 10^{-4} \div 0.01$
Cl	$1 \cdot 10^{-6} \div 0.1$
O	$55.51 + 1 \cdot 10^{-4} \div 0.01$
H	$111.02 + 1 \cdot 10^{-6} \div 0.1$

по кривой упругости насыщенных паров воды [Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Webster, 1990]. Система изолирована от газов воздуха. С применением рассчитанных термодинамических констант функциональных комплексов мышьяка проведена экстраполяция определения растворимости аурипигмента при 200 и 250 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ: РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

В полученных решениях определены термодинамические константы и концентрации комплексов, связывающих As при растворении аурипигмента в воде и растворах H₂S, NaHS, Na₂S в интервале pH от 1 до 10 (рис. 2). Для рассчитанных кривых растворимости кристаллической твердой фазы достигнута точность экспериментальных результатов, представленных в публикациях [Бабко, Лисецкая, 1956; Миронова, Зотов, 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Webster, 1990], путем оптимизации величин g_T — изобарно-изотермических потенциалов при температурах более 25 °С для нескольких, обычно не более 5—6, сосуществующих функциональных комплексов. При температуре 25 °С на концентрационных кривых выделяются области низких концентраций ($1 \cdot 10^{-8}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ m при pH ≤ 5) и возрастающих концентраций (до 0.01—0.1 m) в щелочном интервале. Повышение содержания сероводорода до 0.011 m увеличивает растворимость аурипигмента на 2—3 порядка по сравнению с чисто водным составом системы. Резкое изменение наклона концентрационного графика связано с увеличением числа функциональных частиц, образующихся за счет диссоциации тиомышьяковистой кислоты — H₃AsS₃⁰ с появлением

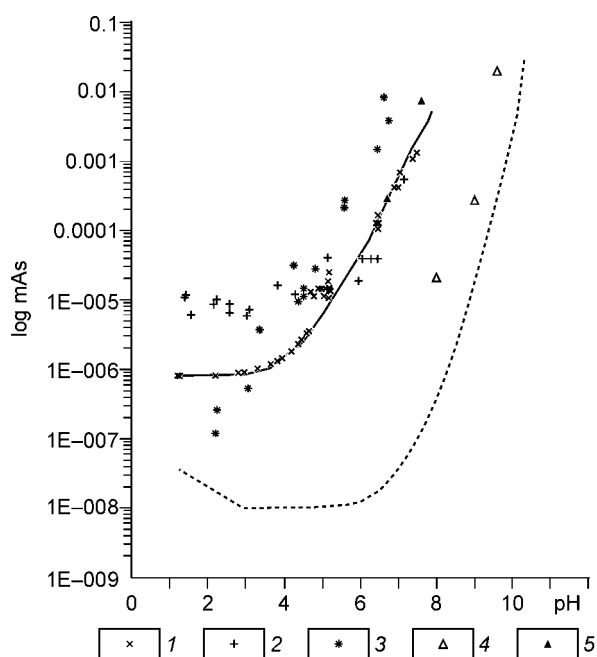


Рис. 2. Рассчитанная растворимость аурипигмента при стандартных условиях в зависимости от pH и концентраций H₂S.

1—4 — экспериментальные определения растворимости As₂S₃^{крист}: 1 — 0.011 m H₂S [Миронова и др., 1990], 2 — в воде, 3 — 0.01 m H₂S [Webster, 1990], 4 — в воде; 5 — в растворе H₂S [Бабко, Лисецкая, 1956]. Сплошная линия — рассчитанная растворимость аурипигмента в 0.011 m растворе H₂S, штриховая — то же, без добавления H₂S.

системы As—Na—S—Cl—H—O составляют 305 зависимых компонентов. В макросоставе системы принимают участие следующие количества независимых компонентов (табл. 2):

включающие 1 моль кристаллического аурипигмента, 1 кг воды и переменные количества NaOH, Na₂S, NaHS, H₂S и HCl для создания интервалов концентрации сульфидной серы и кислотности—щелочности в соответствии с воспроизводимыми экспериментами, по условиям которых температура равна 25, 90 и 150 °С, а давление изменялось

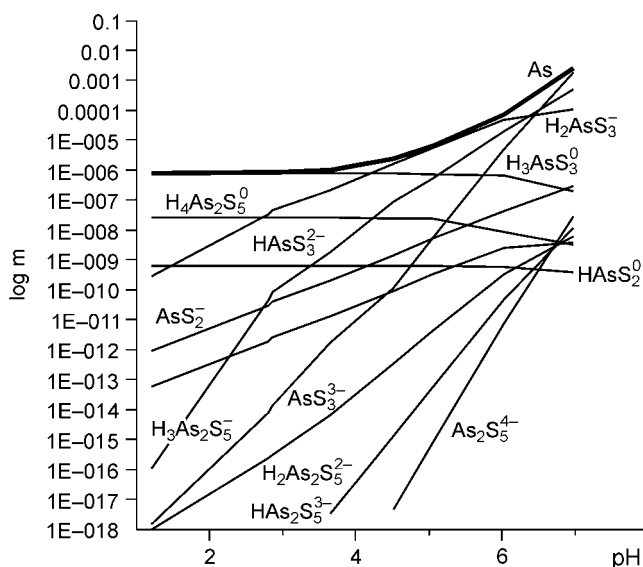


Рис. 3. Рассчитанный состав частиц, содержащих мышьяк, при растворении аурипигмента:

$T = 25$ °С, $P = 1$ бар, 0.011 m H₂S.

Рис. 4. Рассчитанный состав частиц, содержащих мышьяк, при растворении аурипигмента:

$T = 150\text{ }^\circ\text{C}$, P насыщ. паров воды, $0.011\text{ m H}_2\text{S}$.

одно- и двухзарядных анионов H_2AsS_3^- и HAsS_3^{2-} соответственно.

Сероводородный состав раствора определяет устойчивость сульфоарсенидов в соответствии с их рассчитанными термодинамическими константами во всем рассмотренном интервале pH от 1 до 10 при 25 и 150 °C соответственно (рис. 3, 4) в пределах точности экспериментов по растворимости аурипигмента [Бабко, Лисецкая, 1956; Миронова, Зотов 1980; Миронова и др., 1983, 1990; Webster, 1990]. При $\text{pH} \approx 1$ концентрации As в зависимости от температуры почти линейно увеличиваются как за счет возрастания содержания тиомышьяковистой кислоты с ростом температуры от 25 до 250 °C, так и в результате участия (вклада сосуществующих комплексов) олигомеров, ионов смешанного состава и добавления доли мышьяковистой кислоты (рис. 5).

При давлении насыщенного пара воды в сероводородном гидротермальном растворе ($0.011\text{ m H}_2\text{S}$) с использованием полученных термодинамических констант функциональных комплексов мышьяка рассчитана валовая концентрация As для 200 и 250 °C, экстраполированная за пределы поля значений, изученных в прямых определениях растворимости аурипигмента (рис. 6). Концентрационные изотермы отражают значительную зависимость содержаний мышьяка в растворе от кислотности—щелочности: кислотная область относительно невысоких растворимостей при $\text{pH} \leq 4$, область энергичного нарастания концентраций с pH, равным 4—7, и постепенного их увеличения в щелочной области ($\text{pH} \geq 8$). Количество газовой фазы не более 0.9—1.8 моль. При температуре $\geq 100\text{ }^\circ\text{C}$ в ее водно-паровом составе с примесью $\approx 1\%$ H_2S мышьяк отсутствует. Закономерность, установленная в расчете при решении обратной термодинамической задачи, наглядно и отчетливо показывает главный тренд поведения мышьяка в гидротермальных системах с низким окислительным потенциалом: снижение концентраций в растворе

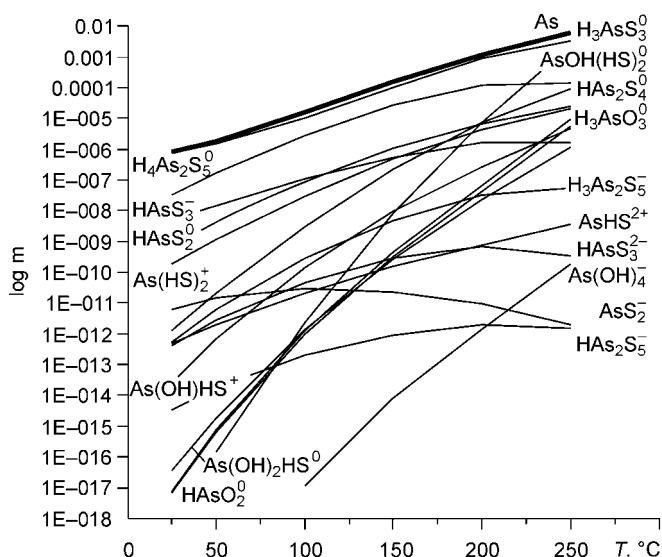
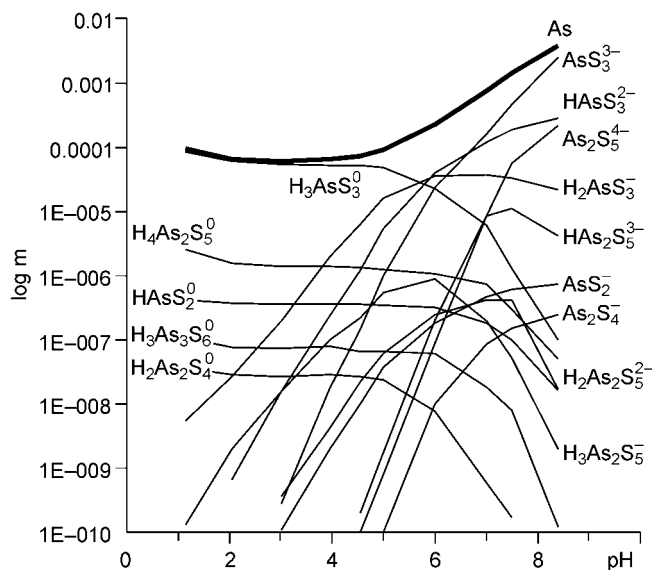


Рис. 5. Рассчитанный состав частиц, содержащих мышьяк, при растворении аурипигмента в 0.011 m растворе H_2S (присутствуют 0.1 m HCl, $\text{pH} = 1.1$ —1.3) в зависимости от температуры.

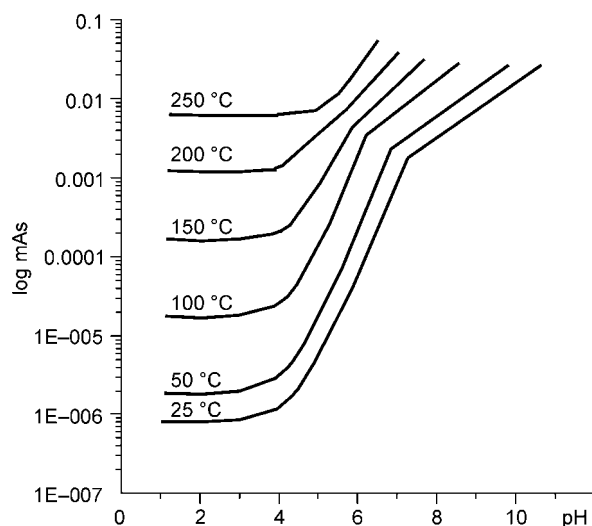


Рис. 6. Рассчитанная растворимость аурипигмента на изотермах 25—250 °C в зависимости от pH раствора.

Таблица 3. Термодинамические константы гидросульфидных, сульфоарсенидных и некоторых смешанных комплексов мышьяка, использованных в расчете

№ п/п	Формула	ΔG_{f298}^0	ΔH_{f298}^0	S_{298}^0	C_p^0	V_r см ³ /моль	$a_1 \cdot 10$	$a_2 \cdot 10^{-2}$	a_3	$a_4 \cdot 10^{-4}$	c_1	$c_2 \cdot 10^{-4}$	$\omega \cdot 10^{-5}$
		кал/моль		кал/моль·К									
1	HAsS₂	-12275	-10826	44.2	62.065	23.56	4.9762	4.3814	3.9969	-2.9599	42.0626	9.6082	-0.038
2	As ₂ ⁻	-6618	-17060	4.305	-57.785	7.49	3.3023	0.2955	5.6013	-2.791	-13.901	-14.8053	1.516
3	H₃AsS₃	-25810	-27561	71.623	280.719	74.53	11.9509	21.4246	-2.7326	-3.6643	170.5605	54.148	-0.038
4	H ₂ AsS ₃ ⁻	-20100	-26948	55.253	143.079	58.47	10.2359	17.2377	-1.0877	-3.4912	102.97	26.1107	1.3901
5	HAsS ₃ ²⁻	-11300	-21083	45.394	64.595	42.4	8.7159	13.5291	0.3651	-3.3378	75.5567	10.1235	3.3995
6	AsS ₃ ³⁻	-525	-11743	40.568	14.62	26.34	6.6827	8.562	2.3236	-3.1325	50.7156	-0.0564	3.8858
7	H₂As₂S₄	-33279	-28906	93.345	169.739	82.66	13.0634	24.143	-3.8061	-3.7766	105.3401	31.5414	-0.038
8	HAs ₂ S ₄ ⁻	-27218	-35166	52.008	30.948	66.59	11.1615	19.4981	-1.9771	-3.5846	31.9633	3.2696	0.8413
9	As ₂ S ₄ ²⁻	-16235	-23280	53.012	-28.154	50.53	9.4954	15.4311	-0.3802	-3.4164	11.8737	-8.7694	2.414
10	H₄As₂S₅	48624	-43764	133.858	163.36	133.63	20.0381	41.1862	-10.5356	-4.481	101.5913	30.242	-0.038
11	H ₃ As ₂ S ₅ ⁻	-39150	-38438	118.947	117.883	117.57	17.6075	35.2449	-8.1857	-4.2354	68.4464	20.9783	-0.7274
12	H ₂ As ₂ S ₅ ²⁻	-29680	-32950	105.857	72.827	101.51	16.1996	31.811	-6.8433	-4.0934	63.7274	11.8004	1.6095
13	HAs ₂ S ₅ ³⁻	-20210	-26784	95.485	45.14	85.44	14.5941	27.8928	-5.3063	-3.9314	63.8097	6.1605	3.3658
14	HAs₃S₅	-23680	-22473	83.17	131.816	90.79	14.1759	26.8615	-4.8795	-3.8889	83.0537	23.8164	-0.038
15	As ₃ S ₅ ⁻	-14250	-19837	60.37	57.858	74.72	12.2313	22.1118	-3.0083	-3.6926	46.5998	8.7512	0.7148
16	H₃As₃S₆	-46417	-39640	140.747	405.354	141.76	21.1506	43.9047	-11.609	-4.5933	243.8056	79.5361	-0.038
17	H ₂ As ₃ S ₆ ⁻	-36684	-33967	127.115	192.002	125.7	18.8645	38.3177	-9.4015	-4.3624	115.9859	36.0763	-0.2998
18	HAs ₃ S ₆ ²⁻	-27950	-34383	96.415	81.86	109.63	17.8194	35.7731	-8.4164	-4.2571	83.0493	13.6404	3.1145
19	As ₃ S ₆ ³⁻	-16400	-28888	81.425	20.841	93.57	15.7712	30.7694	-6.4432	-4.0503	51.3072	1.2108	3.5567
20	H₂As₄S₇	-39860	-45994	97.885	213.556	149.89	22.2631	46.6231	-12.6824	-4.7056	131.0904	40.4669	-0.038
21	HAs ₄ S ₇ ⁻	-31800	-36924	101.202	130.741	133.83	20.334	41.9114	-10.8266	-4.5109	89.8206	23.5975	0.7566
22	As ₄ S ₇ ²⁻	-24537	-28544	104.995	12.145	117.76	18.4278	37.2557	-8.9932	-4.3184	28.1903	-0.5605	1.6229
23	As(OH)S	-47126	-63836	0.135	10.263	6.19	2.5993	-1.4267	6.2903	-2.7199	11.6198	-0.9439	-0.038
24	As(OH) ₂ S ⁻	-96968	-121541	29.584	8.482	31.14	6.4258	7.927	2.5899	-3.1064	21.9347	-1.3067	1.1822
25	As(OH)₂HS	-106438	-122647	57.5	80.117	54.6	9.2237	14.7604	-0.1013	-3.3888	52.6714	13.2854	-0.038
26	As(OH)HS ⁺	-56413	-59427	46.083	40.518	29.65	6.3004	7.6213	2.7093	-3.0937	42.9254	5.219	1.4146
27	AsOH(HS)₂	-56546	-51987	110.531	179.696	64.56	10.5866	18.0908	-1.4163	-3.5265	111.1916	33.5696	-0.038
28	AsS(OH)HS ⁻	-58413	-74869	39.869	23.21	48.5	9.3294	15.0265	-0.2224	-3.3997	45.1406	1.6934	2.7449
29	As(HS) ₂ ⁺	-14200	-11340	48.943	99.465	39.62	7.657	10.9361	1.4005	-3.2307	77.3549	17.2265	1.3918
30	AsHS ²⁺	-4100	-5786	-5.187	23.543	4.71	3.0848	-0.2349	5.8079	-2.769	38.3799	1.7612	1.9978

Примечание. Полу жирным выделено указание расчета в системе НКФ.

при охлаждении и постепенном нарастании кислотности (снижения pH) по тем или иным причинам. Проведенный анализ кривых растворимости аурипигмента в соответствии с составами и термодинамическими константами образующихся частиц выделяет среди них группу количественно преобладающих форм. В пределах точности экспериментального определения концентраций As_{p-p} при численном воспроизведении графиков растворимости со средним отклонением, соответствующим [Миронова и др., 1990], рассчитаны термодинамические параметры указанных выше сосуществующих частиц, которые имеют наибольшую долю в величине валового содержания растворенного мышьяка. В приводимой

табуляции (табл. 3) термодинамические параметры функциональных комплексов As согласованы по их функциям g_T с базовыми зависимыми компонентами, участвующими в рассмотренных вариантах численной физико-химической модели системы As—Na—S—Cl—H—O при растворении аурипигмента — $As_2S_{3\text{крист}}$

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ: РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И СОСТАВ КОМПЛЕКСОВ МЫШЬЯКА В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

Увеличение растворимости аурипигмента с ростом температуры проявляется по-разному в зависимости от кислотности—щелочности и определяется сравнительно ограниченным набором преобладающих сосуществующих комплексов. Оптимизация стехиометрического состава и числа участвующих частиц устанавливается расчетом в соответствии с алгоритмом решения в зависимости от минимума свободной энергии системы и энергетического вклада данного иона, комплекса или соединения. В решении конкретной задачи для сочетания стехиометрии частиц, их изобарно-изотермических потенциалов и химического состава системы получается единственный вариант распределения, обусловленный вычисленным минимумом ее свободной энергии. При постоянном $pH \leq 4$ растворимость увеличивается линейно до 200 °C (см. рис. 6). Далее в близонейтральном растворе наклон концентрационного графика уменьшается. Зависимость наклона графика от pH на изотермах объясняется сменой состава частиц (табл. 4).

Независимо от pH при 250 °C к указанным частицам присоединяется комплекс смешанного состава $AsOH(HS)_2^0$ (см. рис. 3, 4). Зависимость растворимости аурипигмента от температуры, обусловленная сменой состава частиц, показана для субнейтрального раствора с $pH = 5—6$ (рис. 7). В низкотемпературном интервале преобладают тиомышьяковистая кислота $H_3AsS_3^0$ и ее однозарядный анион $H_2AsS_3^-$. При 150 °C с ними уравнивается содержание димера $H_4As_2S_5^0$, а при 250 °C добавляется комплекс смешанного состава. В качестве второстепенных выступают олигомер $H_2As_2S_4^0$ (1.6 % от общей концентрации) и метатиоарсенид $HAsS_2^0$ (0.6 %).

Изменение наклона концентрационного графика отражает влияние увеличения щелочности на появление дополнительных частиц, сосуществующих с основным комплексом при его диссоциации. Таковым для растворяющегося аурипигмента является тиомышьяковистая кислота (см. рис. 3, 4), присутствующая в широком интервале pH. Постоянство концентраций As_{p-p} в кислотной области обусловлено ее полным количественным преобладанием над прочими комплексами, включая мышьяковистую кислоту H_3AsO_3 . В близонейтральном интервале прогрессируют содержания дополнительных частиц — одно- и двухзарядных анионов $H_2AsS_3^-$ и $HAsS_3^{2-}$ при некоторой стабилизации количества основной частицы $H_3AsS_3^0$. За счет их преобладания больше чем на порядок растворимость аурипигмента нарастает, и положительный наклон кривой увеличивается. Наибольшее увеличение концентраций As в щелочной области связано с добавлением аниона AsS_3^{3-} . Концентрации анионов выравниваются при $pH = 6.5$, а трехзарядная частица превалирует в щелочном интервале ($pH \geq 8$). К ней при температуре около 200 °C присоединяется смешанный комплекс $AsOH(HS)_2^0$ (см. рис. 7). При 250 °C содержание мышьяковистой кислоты достигает $4.89 \cdot 10^{-5}$ м, увеличиваясь с дальнейшим ростом температуры. Роль олигомера $H_4As_2S_5^0$ оказывается заметной только в кислотном и субнейтральном интервалах, находясь на уровне $(1.2—1.4) \cdot 10^{-4}$ и $(1.3—1.5) \cdot 10^{-4}$ м при 200 и 250 °C соответственно. В щелочной области содержания всех

Таблица 4. Рассчитанные концентрации комплексов мышьяка на изотерме 150 °C при различных pH

Комплекс	pH = 2		pH = 5		pH = 8	
	m	%	m	%	m	%
$H_3AsS_3^0$	$1.04 \cdot 10^{-4}$	80.6	$1.02 \cdot 10^{-4}$	56.76	$2.01 \cdot 10^{-5}$	0.46
$H_2AsS_3^-$	$5.5 \cdot 10^{-7}$	—	$4.8 \cdot 10^{-5}$	26.71	$6.86 \cdot 10^{-4}$	15.96
$HAsS_3^{2-}$	$2.8 \cdot 10^{-10}$	—	$1.73 \cdot 10^{-6}$	0.95	$2.43 \cdot 10^{-3}$	56.52
AsS_3^{3-}	—	—	$6.13 \cdot 10^{-9}$	—	$1.16 \cdot 10^{-3}$	26.98
$H_4As_2S_5^0$	$2.5 \cdot 10^{-5}$	17.4	$2.8 \cdot 10^{-4}$	15.58	$3.24 \cdot 10^{-6}$	0.07
$H_3AsO_3^0$	$4.6 \cdot 10^{-10}$	—	$4.7 \cdot 10^{-10}$	—	$2.4 \cdot 10^{-9}$	—
Сумма	$1.29 \cdot 10^{-4}$	100	$1.797 \cdot 10^{-10}$	100	$4.299 \cdot 10^{-3}$	99.99

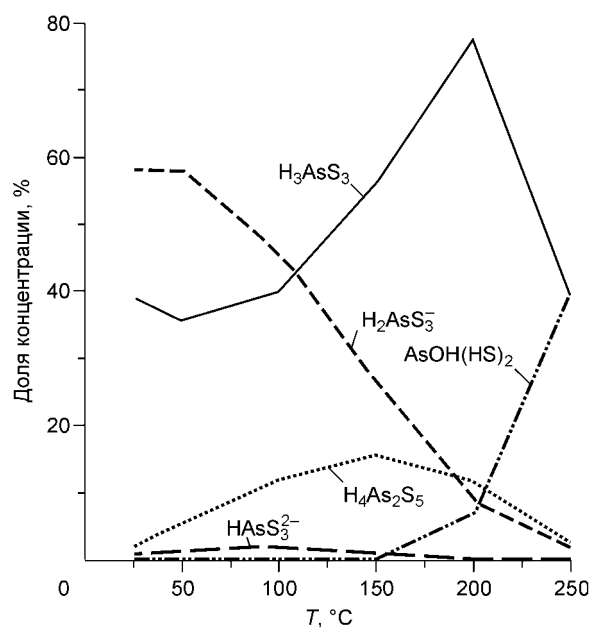


Рис. 7. Состав частиц, преимущественно создающих валовую концентрацию мышьяка при растворении аурипигмента в близонейтральных растворах с $0.011 \text{ m H}_2\text{S}$.

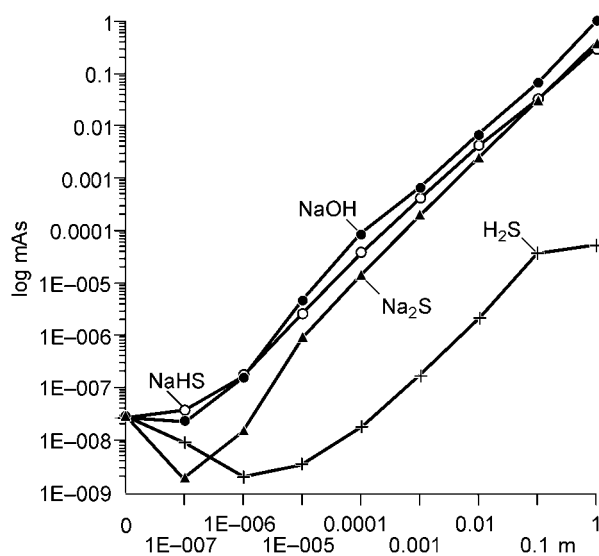


Рис. 8. Рассчитанная растворимость аурипигмента в сероводородных щелочных растворах при 25°C .

m — моляльность данных реагентов.

олигомеров не повышаются более $(1-6) \cdot 10^{-5} \text{ m}$, так как их замещает смешанный гидроксогидросульфидный комплекс, количественно соизмеримый с сульфидоарсенидами.

Влияние щелочности на увеличение растворимости аурипигмента показано на рис. 8. Промотирующее воздействие щелочей значительно уже при концентрациях от $1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$ и выше. Сульфидная сера, присутствующая в растворе, участвует в росте растворимости минерала до весьма высоких децимоляльных концентраций, на которых растворы гидроксида и сульфидов натрия выравниваются по растворяющей способности. В рассчитанных вариантах составов системы As—Na—S—Cl—H—O ($\text{As}_2\text{S}_{3\text{кр}} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S} \pm \text{NaOH} \pm \text{NaHS} \pm \text{HCl}$) при низком потенциале кислорода показано возникновение нескольких сосуществующих доминирующих водных частиц мышьяка, обеспечивающих растворимость $\text{As}_2\text{S}_{3\text{кр}}$ — сульфидоарсенидов — мономеров и олигомеров, а также комплексов смешанного состава. С ними сосуществуют при 25°C в крайне незначительных, а при 200°C и выше в соизмеримых концентрациях мышьяковистая и мышьяковая (As(III), As(V)) кислоты и их анионы. Их термодинамические параметры заимствованы из [Barton, 1969; Robie et al., 1978; Johnson et al., 1980; Wagman et al., 1981; Sverjensky et al., 1997; Lengke, Tempel, 2002; и др.] и представлены в соответствии с системой расчета НКФ в базе данных ПК „Селектор“. Полученные константы предназначаются для дальнейшего использования в численном физико-химическом моделировании водных сульфидных мышьяксоодержащих систем с участием сульфидов железа и важнейшего минерала золоторудных месторождений — арсенопирита в низко- и среднетемпературном интервале гидротермального процесса, по-видимому, ограниченного $300-350^\circ\text{C}$.

Так как в решениях обратной термодинамической задачи определяются составы, мольные свободные энергии образования при 25°C и изобарно-изотермические потенциалы при более высоких температурах — функции g_T функциональных комплексов, вносящих наибольший вклад в величину рассчитываемого параметра, то основным критерием расчета является точность вычисления измеряемого параметра в прямых экспериментах [Миронова и др., 1990]. В данном типе задач — это растворимость. При циклическом алгоритме расчета концентрации в пределах заданной точности расчета баланса масс выделяется немногочисленная группа функциональных компонентов, ответственных за валовое содержание мышьяка в растворе. Их число $n_{\text{функц}}$, обычно не более $5-6$ и не превышает количество независимых компонентов системы $N_{\text{НК}}$

$$n_{\text{функц}} \leq N_{\text{НК}}, \quad (10)$$

а его увеличение до категории множества лишено физического смысла, поскольку превосходит число координат, в которых рассчитывается минимум свободной энергии исследуемой системы. При этом

список участвующих частиц должен быть достаточно полным, так как “ведущее” значение комплексов определяется их стехиометрией и вкладом в общую энергию системы. Но их главным свойством является внутренняя согласованность с термодинамическими константами базы данных используемого программного комплекса.

ВЫВОДЫ

1. При растворении мышьяксодержащих сульфидных минеральных фаз в условиях низкого окислительного потенциала в системах, закрытых относительно атмосферного кислорода, в субнейтральных и щелочных растворах при температурах, возможно, до 300 °С преимущественно образуются сульфоарсениды, более устойчивые по сравнению с арсенитами и арсенатами.

2. При растворении аурипигмента совмещаются параллельные реакции комплексообразования: олигомеризации—полимеризации и диссоциации, конкурирующие за мышьяк — главный ион-комплексобразователь. При температурах более 200 °С приобретают значение смешанные гидроксогидросульфидные комплексы и мышьяковистая кислота.

3. В предложенном алгоритме решения обратной термодинамической задачи рассчитаны термодинамические константы функциональных комплексов, обеспечивающих растворимость аурипигмента, с точностью, соответствующей экспериментальным определениям.

4. Зависимость изменений концентраций мышьяка в гидротермальном растворе от рН и температуры, отраженная на рассчитанных концентрационных изотермах, наглядно и отчетливо выявляет две области осаждения мышьяка в гидротермальных системах с низким окислительным потенциалом при отсутствии избытка железа: 1) снижения концентраций в растворе при охлаждении и 2) постепенном возрастании кислотности (уменьшения рН) на фоне меньшего температурного градиента. Возможно иное распределение мышьяка в системах взаимодействия сульфидов железа с сульфоарсенидами в низко- и средне-температурном интервале.

ЛИТЕРАТУРА

Азербаета Р.Г., Адишева Н.П., Гладышев В.П., Сыроежкина Т.В. О растворимости мышьяка в водных растворах, имеющих рН 0.3—13.3 // ЖНХ, 1979, т. XXIII, вып. 9, с. 2570—2572.

Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Никоноров А.П. Термодинамический анализ равновесий в системе As(III)—S(II)—O—H // Геохимия, 1992, № 5, с. 721—734.

Ахмеджанова Г.М., Некрасов И.Я., Тихомирова В.И. О влиянии мышьяка на растворимость золота в системе Au—As — 0.1 m HCl при 200 и 300 °С // Докл. АН СССР, 1991, т. 319, № 2, с. 471—474.

Бабко А.К., Лисецкая Г.С. О равновесии реакций образования тиосолей олова, сурьмы, мышьяка в растворе // ЖНХ, 1956, вып. 5, с. 969—980.

Бакшеев С.А. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геотермобарометрии. Новосибирск, Наука, 1991, 158 с.

Баранова Н.Н., Волынский А.Б., Козеренко С.В., Коваленкер В.А., Колотов В.П., Колпакова Н.Н. О содержаниях и формах нахождения Au, Te, Sb, As в минералообразующих растворах золото-сульфид-теллуридных эпитеpmальных месторождений // Геохимия, 1995, № 12, с. 1786—1799.

Волков А.И., Жарский И.М. Большой химический справочник. Минск, Современная школа, 2005, 608 с.

Воробьева С.В., Ивакин А.А., Горелов А.М., Гертман Е.М. О сульфидных комплексах мышьяка (III) в растворах // ЖНХ, 1977, т. XXII, вып. 10, с. 2725—2728.

Ивакин А.А., Воробьева С.В., Гертман Е.М. Определение второй и третьей констант диссоциации мышьяковистой кислоты // ЖНХ, 1979а, т. XXIV, вып. 1, с. 36—40.

Ивакин А.А., Воробьева С.В., Горелов А.М., Гертман Е.М. Растворимость трисульфида мышьяка (III) в водных растворах // ЖНХ, 1979б, т. XXIV, вып. 7, с. 1965—1969.

Казьмин Л.А. Расчет химических равновесий и уточнение термодинамических констант методом минимизации свободной энергии в системе H₂S—H₂O // Физикохимия эндогенных процессов. Новосибирск, Наука, 1979, с. 190—209.

Казьмин Л.А., Халиуллина О.А. Универсальная программа многошагового регрессионного анализа // Геохимия эндогенных процессов. Иркутск, ГЕОХИ, 1979, с. 116—122.

Казьмин Л.А., Халиуллина О.А., Карпов И.К. Расчет химических равновесий поликомпонентных гетерогенных систем методом минимизации свободной энергии // Информ. бюл. Алгоритмы и программы. ВНИИЦ, 1975, № 3, с. 18—19.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981, 172 с.

Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М., Недра, 1976, 254 с.

Кочеткова Н.В., Топтыгина Г.М., Евдокимова В.И. Восстановление мышьяка в хлоридных растворах // ЖНХ, 1993, т. 38, № 6, с. 1292—1297.

Кочеткова Н.В., Топтыгина Г.М., Крнев В.А. Взаимодействие мышьяка (III) с карбонатом и гидроксидом кальция в хлоридных растворах // ЖНХ, 1996, т. 41, № 9, с. 1442—1446.

Кочеткова Н.В., Топтыгина Г.М., Крнев В.А., Евдокимов В.И. Физико-химическое моделирование гетерогенных систем $\text{AsCl}_3\text{—SnCl}_4\text{—PbCl}_2\text{—HCl—CaCl}_2(\text{NaCl})\text{—H}_2\text{S—H}_2\text{O}$ // ЖНХ, 2000, т. 45, № 11, с. 1897—1901.

Латимер В.М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., Изд-во иностр. лит., 1954, 396 с.

Миринова Г.Д., Зотов А.В. Экспериментальные исследования устойчивости сульфидных комплексов мышьяка (III) при 90 °С методом растворимости // Геохимия, 1980, № 3, с. 397—407.

Миринова Г.Д., Зотов А.В., Гулько Н.И. Экспериментальное определение растворимости аурипигмента в кислых растворах при 25—150 °С // Геохимия, 1983, № 12, с. 1762—1768.

Миринова Г.Д., Зотов А.В., Гулько Н.И. Экспериментальное исследование растворимости аурипигмента в сульфидных растворах при 25—150 °С и устойчивость сульфидных комплексов мышьяка // Геохимия, 1990, № 5, с. 691—703.

Наумов Г.Б., Рыженко Б.И., Ходаковский И.Л. Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971, 283 с.

Некрасов И.Я. Геохимия, минералогия и генезис золоторудных месторождений. М., Наука, 1991, 302 с.

Сергеева Э.И., Ходаковский И.Л. Физико-химические условия образования самородного мышьяка в гидротермальных месторождениях // Геохимия, 1969, № 7, с. 846—859.

Термодинамические константы веществ: Справочник, Вып. 3. М., ВИНТИ, 1968, с. 221.

Тюленева Л.Н., Тюленев Г.В., Чучалин Л.К., Антипов Н.И., Николаев Л.В. О взаимодействии трисульфида мышьяка с водой // Изв. Сиб. отд. АН СССР, Сер. хим. наук, 1973, вып. 6, № 14, с. 70—73.

Флюидные постмагматические системы. Новосибирск, Наука, 1983, 207 с.

Ballantyne J.M., Moore J.N. Arsenic geochemistry in geothermal systems // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1988, v. 52, p. 475—483.

Barton P.B. Thermochemical study of system Fe—As—S // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1969, v. 33, № 7, p. 841.

Chudnenko R.V., Karpov I.K., Bychinskii V.A. and Kulik D.A. Current status of the SELEKTOR software package // *Water-rock interaction. Proc. 8th Inter. Symp. on Water-Rock Interaction / Eds. Y.K. Kharaka and O.V. Chudaev. Vladivostok*, 1995, p. 725—727.

Criaud A., Fouillac C. The distribution of arsenic (III) and arsenic (V) in geothermal waters: examples from the Massif Central of France, the island of Dominica in the Leeward Island of the Caribbean, the Valles Caldera of New Mexico, U.S.A., and southwest Bulgaria // *Chem. Geol.*, 1989, v. 76, № 3/4, p. 259—269.

Heinrich C.A., Eadington P.J. Thermodynamic properties of the hydrothermal chemistry of arsenic and their significance for the paragenetic sequence of some cassiterite — arsenopyrite — base metal sulfide deposits // *Econ. Geol.*, 1986, v. 81, № 3, p. 511—528.

Helz G.R., Tossell J.A., Charnock J.M., Patrick R.A.D., Vaughan D.J., Garner C.D. Oligomerization in As (III) sulfide solutions: theoretical constraints and spectroscopic evidence // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1995, v. 59, № 22, p. 4591—4604.

Hollibaugh J.T., Carini S., Gurleyuk H., Jellison R., Joye S.B., LeClerc G., Meile C., Vasquez L., Wallschlager D. Arsenic speciation in Mono Lake, California: response to seasonal stratification and anoxia // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, № 8, p. 1925—1937.

Klaining U.K., Bielski B.H.J., Sehested K. Arsenic (IV). A pulse-radiolysis study // *Inorg. Chem.*, 1989, v. 28, p. 2717—2724.

Krupp R.F. Comment on „As (III) and Sb (II) sulfide complexes: an evolution of stoichiometry and stability from existing data“ by N.F. Spycher and M.H. Reed // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v. 54, № 11, p. 3239—3240.

Johnson G.K., Papatheodoru G.N., Johnson C.E. The enthalpies of formation and high-temperature thermodynamic functions of As_4S_4 and As_2S_3 // *J. Chem. Thermodynam.*, 1980, A-167, p. 545.

Lengke M.F., Tempel R.N. Reaction rates of natural orpiment at 25 to 40 °С and pH 6.8 to 8.2 and comparison with amorphous As_2S_3 oxidation // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002, v. 66, № 18, p. 3281—3291.

Pokrovski G., Gout R., Schott J., Zotov A., Harrichoury J.-C. Thermodynamic properties and stoichiometry of As(III) hydroxide complexes at hydrothermal conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1996, v. 60, № 5, p. 737—749.

Pokrovski G.S., Kara S., Roux J. Stability and solubility of arsenopyrite in crustal fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002a, v. 66, № 13, p. 2361—2378.

Pokrovski G.S., Zakirov I.V., Roux J., Testemale D., Hazemann J.-L., Bychkov A.Yu., Golikova G.V. Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500 °C: implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002b, v. 66, № 19, p. 3453—3480.

Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascal) pressure and at higher temperatures // *U.S. Geol. Surv. Bull.* 1452, 1978, p. 456.

Shock E.L., Sassani L., Willes M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: correlation among standard molal thermodynamic properties of aqueous hydroxide complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, № 5, p. 907—950.

Spycher N., Reed M.H. As(III) and Sb(III) sulfide complexes. An evolution of stoichiometry and stability from existing experimental data // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1989, v. 53, № 9, p. 2185—2194.

Srivastava M.H.N., Ghosh S. Studies of thioarsenites. Part 1. Precipitation and dissolution of arsenious sulfide // *J. Indian. Chem. Soc.*, 1958, v. 35, № 5, p. 165—169.

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

Tossell J.A. Theoretical studies of an arsenic oxide and hydroxide species in minerals and in aqueous solution // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1997, v. 61, № 8, p. 1613—1623.

Vink B.W. Stability reaction of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh—pH diagrams // *Chem. Geol.*, 1996, v. 130, № 1—2, p. 21—30.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Halow I., Bailey S.M., Schumm R.H. Selected values of chemical thermodynamic properties // *Nat. Bur. Stand. (U.S.). Tech. Note* 270-3, 1968, p. 264.

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Halow I., Bailey S.M., Schumm R.H. Selected values of chemical thermodynamic properties // *Nat. Bur. Stand. (U.S.). Tech. Note* 270-8, 1981, p. 134.

Webster J.G. Solubility of As_2S_3 and speciation of As in dilute and sulfide-bearing fluids at 25 and 90 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1990, v. 54, № 4, p. 1009—1017.

Weissberg B.G., Dikson F.W., Tunnel G. Solubility of orpiment (As_2S_3) in NaCl— H_2O at 100—200 °C and 100—1500 bars with geological application // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1966, v. 30, № 8, p. 815—827.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *J. Nation. Chem. Labor. for Industry*, 1988, v. 83, № 11, p. 27—121.

*Рекомендована к печати 7 ноября 2006 г.
В.Н. Шарповым*

*Поступила в редакцию 14 декабря 2005 г.,
после доработки — 15 августа 2006 г.*