

МЕТАЛЛОГЕНИЯ

УДК 550.4; 577.4; 519.2

**ФОРМИРОВАНИЕ АРСЕНОПИРИТ-ПИРИТОВОГО ПАРАГЕНЕЗИСА
НА МЕСТОРОЖДЕНИЯХ ЗОЛОТА (*термодинамическое моделирование*)**

Н.В. Вилор, Л.А. Казьмин*, Л.А. Павлова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, 664033, Иркутск, ул. Фаворского, 1а, Россия

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

Путем решения прямых задач физико-химического моделирования рассчитаны составы минеральных парагенезисов с арсенопиритом (Asp), пиритом (Py) и мышьяковистым пиритом (As-Py) при взаимодействии пиритовой матрицы с гидротермальным раствором, насыщенным по отношению к Asp, для трех возможных вариантов проникновения раствора в пиритовый массив (матрицу): просачивание — перколяция, растекание и стягивание при 100—300 °С, 300 бар. Показано образование Asp в флюидо(растворо)доминирующей зоне рудно-метасоматической колонки с замещением пиритовой основы независимо от способа перемещения раствора. Рассмотрены преобладающие формы переноса As и Fe. Рассчитанные модели трех ситуаций взаимодействия характеризуются разностью окислительно-восстановительного потенциала в растворе, достигающей $-0.055 \dots -0.550$ В между тыловой и центральной частями колонок при образовании Asp, создающей межфазовый электрохимический геохимический барьер для отложения золота в Asp-Py рудах.

Мышьяковистый пирит, арсенопирит, минеральная ассоциация, гидротермальный раствор, физико-химическое моделирование, кислотность—щелочность, окислительно-восстановительный потенциал.

**ARSENOPYRITE–PYRITE PARAGENESIS IN GOLD DEPOSITS
(*thermodynamic modeling*)**

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

The compositions of parageneses including arsenopyrite (Asp), pyrite (Py), and As-pyrite (As-Py) have been calculated by the solution of primal physicochemical modeling problems. The numerical models for the interaction of Py matrix with hydrothermal solution saturated with Asp are considered for three variants of the solution penetration into the Py matrix: percolation, spreading, and tightening at 100–300°C and 300 bars. It is shown that Asp forms in the zone of an ore column where fluid (solution) is predominant, with the Py matrix being replaced independently of the type of solution transfer. Prevailing As and Fe complexes are considered. The calculated models for the three types of interaction show that the redox potential in the solution varies from -0.055 V at the ends of the Asp-containing ore column to -0.55 V in its central zone. This difference makes an electrochemical geochemical barrier at the interface, where metallic gold is deposited in Asp–Py ores.

As-pyrite, arsenopyrite, paragenesis, hydrothermal solution, physicochemical modeling, acidity–alkalinity, redox potential

ВВЕДЕНИЕ

Изучение геохимии рудогенеза на гидротермальных месторождениях золота включает эффективное использование вычислительной техники с полными и непротиворечивыми базами данных по основным параметрам. Поэтому минералого-геохимическое содержание проведенных расчетов соответствует термодинамическому анализу образования $Py + Asp$ парагенезисов на важнейших золоторудных объектах с крупнейшими запасами, таких как Олимпиада, Наталкинское и Нежданкинское [Константинов и др., 2000; Горячев и др., 2008], относящихся к распространенному кварцево-жильному и кварц-

сульфидно-прожилковому пирит-арсенопиритовому минеральному типу. На них пирит и арсенопирит являются главными концентраторами золота различной дисперсности в присутствии меньшего количества других сульфидов.

Арсенопирит-пиритовый парагенезис золоторудных месторождений. Распространенная на золоторудных месторождениях типичная ассоциация Asp + Py + (As-Py) представлена в том числе и на месторождении Верный (Бодайбинский рудно-россыпной район, Восточная Сибирь) с запасами около 200 т золота [Вилор и др., 2003, 2007]. Рудное золото связано с сульфидами (Py и Asp), сульфосолями Sb, тетраэдритом-фрейбергитом и жильным кварцем. Золотоносность пиритового концентрата достигает 1000 г/т и более. В крупнопластинчатых метакристаллах арсенопирита содержится до 12—15 г/т Au. Мелкозернистые фракции Py наиболее золотоносны. Частицы золота от 1—10 мкм и до 0.2 мм располагаются по трещинкам в Asp, в виде тонких вкрапленников в Py, как кристаллические наросты на мелкозернистом мышьяковистом пирите, в обособлениях тетраэдрита, по трещинкам, пустоткам в кварце и анкерите. Содержания Au и As в руде прямо пропорциональны. Концентрации мышьяка в Py, в том числе и во включениях его среди Asp, не превышают 3 мас. % при квазиднородном, неравномерном и нечетко зональном распределении с участками некоторого повышения в центральной части кристаллов (рис. 1, А—В). На месторождении Сухой Лог в соседней к северу мощной рудной зоне сульфидизации с концентрациями As в Py, распределенными зонально (см. рис. 1, Г), также наблюдается повышение золотоносности [Гаврилов, Кряжев, 2008; Large et al., 2009]. Содержания железа, серы и мышьяка в As-Py обратно пропорциональны и имеют коэффициенты корреляции -0.5 ($n = 153$) и -0.4 ($n = 150$) для S—As и Fe—As соответственно. Средний состав сосуществующего с ними Asp ($n = 100$, Fe = 34.495 ± 0.366 , As = 46.096 ± 0.273 , S = 19.456 ± 0.254 мас. % или $Fe_{1.003}As_{1.002}S_{0.988}(Co, Ni)_{0.007}$ ат. %) соответствует стехиометрическому формульному стандарту с отклонением в $+0.1$ %, чем отличается от арсенопиритов на золоторудных и золотосодержащих месторождениях Верхней Колымы [Тюкова, Ворошин, 2007]. В зависимости от содержания As в мышьяковистых пиритах месторождения Верный выделяется их группа с замещенной серой ($As_{\text{средн.}} = 0.443$ мас. %) — As-Py₁:

	Fe _{1.0036}	S _{1.9624}	As _{0.0187}	Co _{0.0068}	Ni _{0.0084}
σ ±	0.0017	0.0115	0.0137	0.0027	0.0055

и группа, в которой мышьяк замещает серу и железо ($As_{\text{средн.}} = 1.545$ мас. %), As-Py₂:

	Fe _{0.9903}	S _{1.9244}	As _{0.0627}	Co _{0.0132}	Ni _{0.0093}
σ ±	0.005	0.019	0.0189	0.0127	0.012

Рудные элементы-примеси в As-Py располагаются в ряд по порядку частоты распространения и величины концентраций: Co → Ni → Cu → Zn → Pb, составляя по массе не более 0.1—0.2 мас. %. Медь связана с мельчайшими включениями халькопирита. Повышение мышьяковистости Py сопровождается увеличением концентраций Ni до 0.5 мас. %.

Для крупнейших месторождений как в России, так и в мире также характерна повышенная золотоносность Asp-Py руд [Константинов и др., 2000]. Их рудно-минералогической особенностью является связь золота с Asp, особенно с его тонко- и мелкозернистыми генерациями в присутствии As-Py [Некрасов, 1991; Генкин и др., 2002; Ковалев и др., 2011]. В последнем значительные содержания Au, достигающие сотен и первой тысячи грамм на тонну, также ассоциируют с мелко- и тонкозернистыми фракциями [Simon et al., 1999a,b; Cline, 2001; Scott et al., 2009]. Концентрации As в пирите, обычно меньше 0.1—0.2 мас. %, повышаются до 2—3, а то и до 11.27 мас. % в As-Py [Cline, 2001; Тюкова, Ворошин, 2007]. Вид распределения и порядок концентраций мышьяка в Py, вероятно, мало зависят от типа рудной формации, имея значительное разнообразие, например, на месторождениях черносланцевой формации [Large et al., 2009]. Условия выделения As-Py с содержанием As от 0.47 (Сухой Лог) до 7.38 мас. % (Карлин) охватывают широкий интервал образования рудных тел — от позднего диагенеза до гидротермальных рудных стадий. На богатых месторождениях среди углеродистых сланцевых толщ высокозолотоносные мышьяковистые пириты формируются в рудах при 120—240 °C [Simon et al., 1999a; Cline, 2001]. Поэтому изучение «тонких» деталей формирования данной типичной ассоциации, особенно с участием такой важной дополнительной металлоносной фазы, как As-Py, имеет непосредственное приложение к оперативному созданию адекватных моделей минералообразования в конкретных условиях температур, давлений и концентраций на рудных месторождениях.

Изучение химического состава пиритов и арсенопиритов из месторождения Верный проведено на электронно-зондовых рентгеноспектральных микроаналитических комплексах JCXA-733 и JXA8200 (JEOL Ltd, Япония), соответственно укомплектованных энергетическими спектрометрами: Sahara (Princeton Gamma-Tech Ltd) и MiniCup (Jeol Ltd, Япония), а также волновыми спектрометрами TAP, PET и LiF и кристаллами-анализаторами LDE1, LDE2, TAP, TAPH, LDEBH, PETJ, PETH, LiF и LiFH [Канакин,

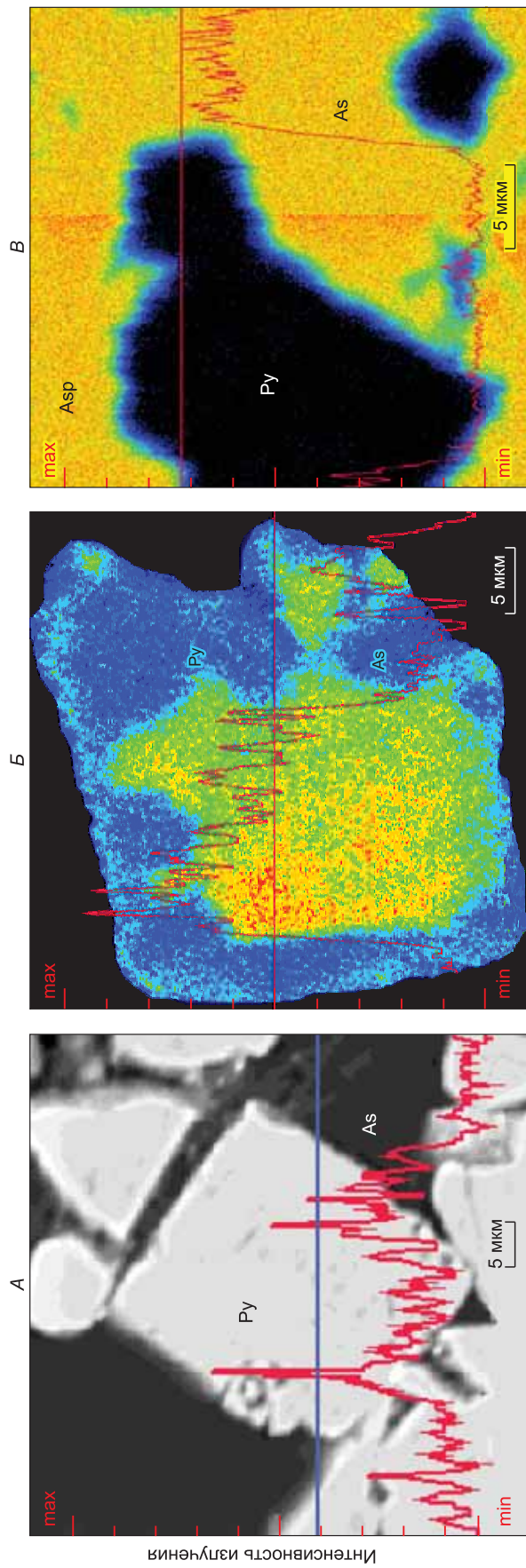
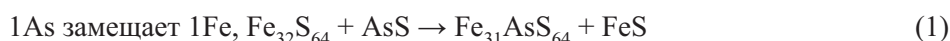


Рис. 1. Распределение концентраций As в пирите.

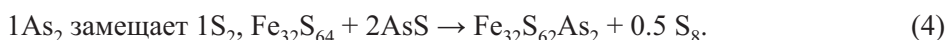
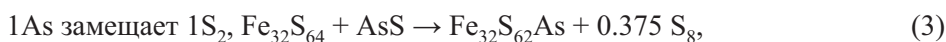
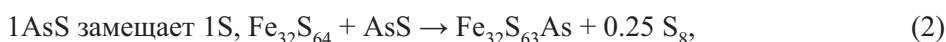
A—B — месторождение Верный; *A* — нечетко зональное, *B* — неравномерное, *B* — квазиоднородное; *Г* — зональное распределение As в Py при содержании 0,36 мас. % на месторождении Сухой Лог (Бодайбинский рудно-россыпной район, Восточная Сибирь). На графиках — распределение интенсивности рентгеновского излучения мышьяка по указанным сечениям (прямые линии).

Карманов, 2006]. Распределение мышьяка в пиритах изучали, используя комплекс JXA8200. Полученные результаты соответствуют II категории анализа со среднеквадратическим отклонением результатов, не превышающим допустимое, а сумма компонентов, содержание которых в пробе выше 0.1 %, лежит в интервале 99.5 ± 1.5 %.

Некоторые физико-химические особенности формирования Asp + Py парагенезиса. При отсутствии смешимости между составами леллингита (Lo), арсенопирита и пирита [Тюкова, Ворошин, 2007] находится небольшая область в пределах 5—10 ат. % с возможным существованием твердого раствора As в Py. Для объяснения вхождения мышьяка в структуру Py приводятся различные варианты. На основании расчетов Density Functional Theory (DFT) М. Блэнчард с соавторами [Blanchard et al., 2007] показали, что в области As-содержащего твердого раствора в пирите возникают дианионные группы AsS. Замещение серы мышьяком в структуре пирита энергетически более выгодно, чем замещение железа, а конфигурация AsS более предпочтительна по сравнению с типом As₂. По результатам рентгеноструктурных измерений в пирите с содержанием As не более 5 мас. % для восстановительных условий кристаллизации минерала этими авторами предложены варианты структурного размещения мышьяка:



и варианты замещения серы мышьяком

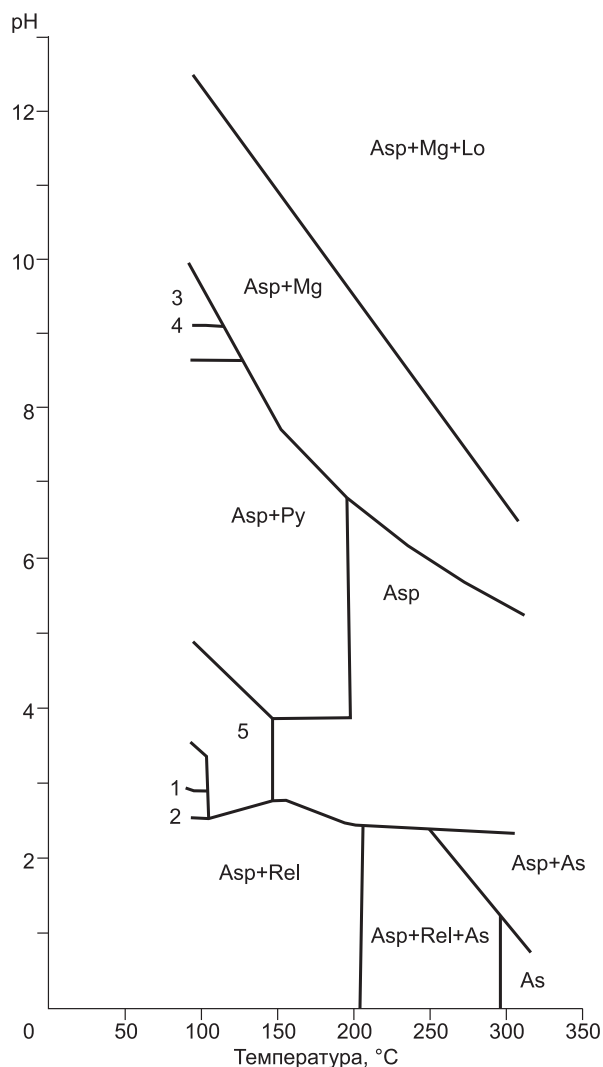


Энергия растворения, рассчитанная в [Blanchard et al., 2007] по реакциям (1)—(4) и равная 2.192, 1.116, 3.869, 2.739 эВ соответственно, выделяет, по мнению авторов, как наиболее благоприятное значение реакции (2) с особой предпочтительностью участия группы AsS в сравнении с As₂. Дж. Саймон с соавторами [Simon et al., 1999b] считают, что мышьяк располагается в структуре Py, используя нерегулярно распределенные в ней марказито- и арсенопиритоподобные слои. Авторы работы [Reich, Becker, 2006] обнаружили энергетически более приемлемое появление 2-фазной смеси Py и Asp, чем твердого раствора состава Fe(As,S)₂. Вхождение As в дисульфиды железа возможно до $X_{\text{As}} \leq 0.05$. Следовательно, пирит может включать не более 5—6 мас. % As в виде твердого раствора. Такое предположение о размещении As в структуре Py по данному типу стимулировало приближенный расчет термодинамических констант фазы-примеси As-Py и определение термодинамических условий ее появления в парагенезисе Asp + Py.

При рассмотрении устойчивости минеральных фаз данной системы, ассоциирующих с Asp [Колонин и др., 1988; Колонин, Пальянова, 1991], показано положение поля Asp + Py парагенезиса в границах от 150—200 °C во взаимодействии с кислотными растворами (pH = 2—3) до близонейтральных с температурой до 100 °C и ниже. В кислотной части шкалы арсенопириту сопутствует элементарный As.

Рис. 2. Рассчитанные парагенезисы в системе Fe—As—S—Na—Cl—H₂O при взаимодействии 0.01 m H₂S раствора (300 бар) с Asp [Вилор и др., 2011].

1 — Orp + Asp + Rel, 2 — Orp + Asp, 3 — Asp + Py + Po, 4 — Asp + Po, 5 — Asp + Py + Orp.



В монографии Г.А. Пальяновой [2008] описаны устойчивости перечисленных ассоциаций, а также $\text{Asp} + \text{Mgt}$ (магнетит) в близонейтральных и слабощелочных растворах при 300 °С).

В предшествующем исследовании [Вилор и др., 2011] нами приведены результаты расчетов физико-химического моделирования (ФХМ) для устойчивости Asp ассоциаций на основе согласования термодинамических функций твердых фаз системы $\text{Fe—As—S—Cl—Na—H}_2\text{O}$, включающей Asp , Py , другие сульфиды As , Fe и комплексные частицы в водном растворе. Собственно $\text{Asp} + \text{Py}$ парагенезис сменяет Asp обычно в присутствии избытка сульфидной серы на уровне 200 °С (рис. 2), охватывая интервал pH от 4 до 10 около 100 °С с добавлением сульфидов As при 150 °С с $\text{pH} \leq 2.5$. Мономинеральный Asp устойчив в наиболее типичном слабощелочном—близонейтральном продуктивном интервале 350—200 °С, сменяясь $\text{Asp} + \text{Py}$ ниже 200 °С. Температуры рудообразования, установленные по арсенипиритовому геотермометру [Бортников, 1993], определяют интервал его кристаллизации от 250 °С и выше. В статье [Craw et al., 2003] описывается образование этого минерала при 18—25 °С в рудоносных четвертичных и современных илах, а также в осадках шахтных вод с pH от 6.0 до 10.4. Взаимодействие сульфоарсенидного раствора с пиритовой матрицей дает устойчивость Py при 300 до 175—200 °С [Вилор и др., 2011] в сопровождении железозамещенного As-Py . Целью данной работы является определение состава Fe-As сульфидных парагенезисов при образовании золотосодержащих пирит-арсенипиритовых руд в зависимости от температуры и состава гидротермального раствора. В термодинамическом расчете ассоциаций с Asp , характерных для золоторудных объектов, рассмотрена смена фаз в минеральной системе: мышьяковистый гидротермальный раствор + пирит с воспроизведением фильтрации и в координатах температура— pH —отношение пирит/раствор (п/р).

МЕТОДИКА

Термодинамический анализ и численная имитация минералообразования в системе $\text{Fe—As—S—Cl—Na—H}_2\text{O}$, формирующей $\text{Asp} + \text{Py}$ парагенезисы, разрабатывались с применением программного комплекса (ПК) «SELEKTOR» (далее «Селектор») в ходе решения прямых задач ФХМ [Чудненко, 2010]. Температура T и давление P приняты как независимые факторы состояния. Параметр исходной кислотности—щелочности pH также задан составом раствора. Химическое взаимодействие в рудной системе воспроизводится на основе минимизации изобарно-изотермического потенциала — энергии Гиббса $G(T, P)$. Открытая мультисистема при формировании жильно-вкрапленного оруденения имитируется способом проточных реакторов и резервуаров с последовательностью входа раствора из внешней среды в первый резервуар и выходом во внешнюю среду из последнего резервуара [Чудненко, 2010]. Из внешнего резервуара поступает раствор, насыщенный по отношению к Asp при 300 °С с некоторым избытком $\text{H}_2\text{S}_{\text{п-р}}$ (0.001—0.010 м). При данном подходе используется модель протекания процесса, в которой параметр ξ , идентифицированный как отношение порода/вода, воспроизводится в виде взаимодействия пирит/раствор (п/р) [Карпов, 1981]. Масса раствора остается равной 1 кг, а количество пирита 10-кратно уменьшается на каждом последующем шаге от начального $1 \cdot 10^{-1}$ до конечного $1 \cdot 10^{-6}$ м при смене резервуаров. В расчетах воспроизводятся три возможных варианта взаимодействия раствора, свойственные большинству жильных и жильно-вкрапленных золоторудных месторождений, в том числе среди дислоцированных углеродисто-сланцевых толщ (рис. 3). Это режимы: просачивания (существующий технологический эквивалент термина — перколяция), растекания и всасывания.

По секциям-резервуарам через колонку с Py раствор, взаимодействуя с ним при термодинамическом равновесии в предыдущем резервуаре, проникает в последующий с большей массой сульфида (см. рис. 3, А). Термины «растекание» и «всасывание» предложены в работах [Борисов, Шваров, 1992; Гричук, 2000] как образы необратимого взаимодействия раствора с породой. Здесь они используются, поскольку, с точки зрения авторов, отражают геолого-физическое содержание моделируемого процесса метасоматического рудообразования. В модели растекания рассматривается формирование изотермической колонки прохождением раствора из растворопроводящей зоны (трещины) в массив горной породы, для данной модели — в массив, содержащий пирит ранней рудной стадии. После установления равновесия в каждом предшествующем резервуаре раствор переходит в последующий резервуар с массой субстрата, на порядок большей (см. рис. 3, Б). Так собирается пакет изотермических колонок для интервала 300—150 °С. В модели стягивания (см. рис. 3, В) воспроизводится жильно-прожилковый тип оруденения, локализованный среди зон смятия, где в результате структурирования флюидной системы при распределении раствора (флюида) появляется его объемная фаза [Вилор, 2000]. Проницаемые структурные элементы заполняются минеральным веществом. Раствор (флюид) проникает через массив в зоны разуплотнения — дилатансии или трещиноватости. Образующиеся при этом рудные текстуры обычно отражают высокие скорости минералообразования, иногда с участками брекчирования. При вычислениях собирается изотермическая колонка резервуаров с последовательным уменьшением массы пирита (см. рис. 3, В). Для каждого резервуара расчетное решение считалось достигнутым по критерию

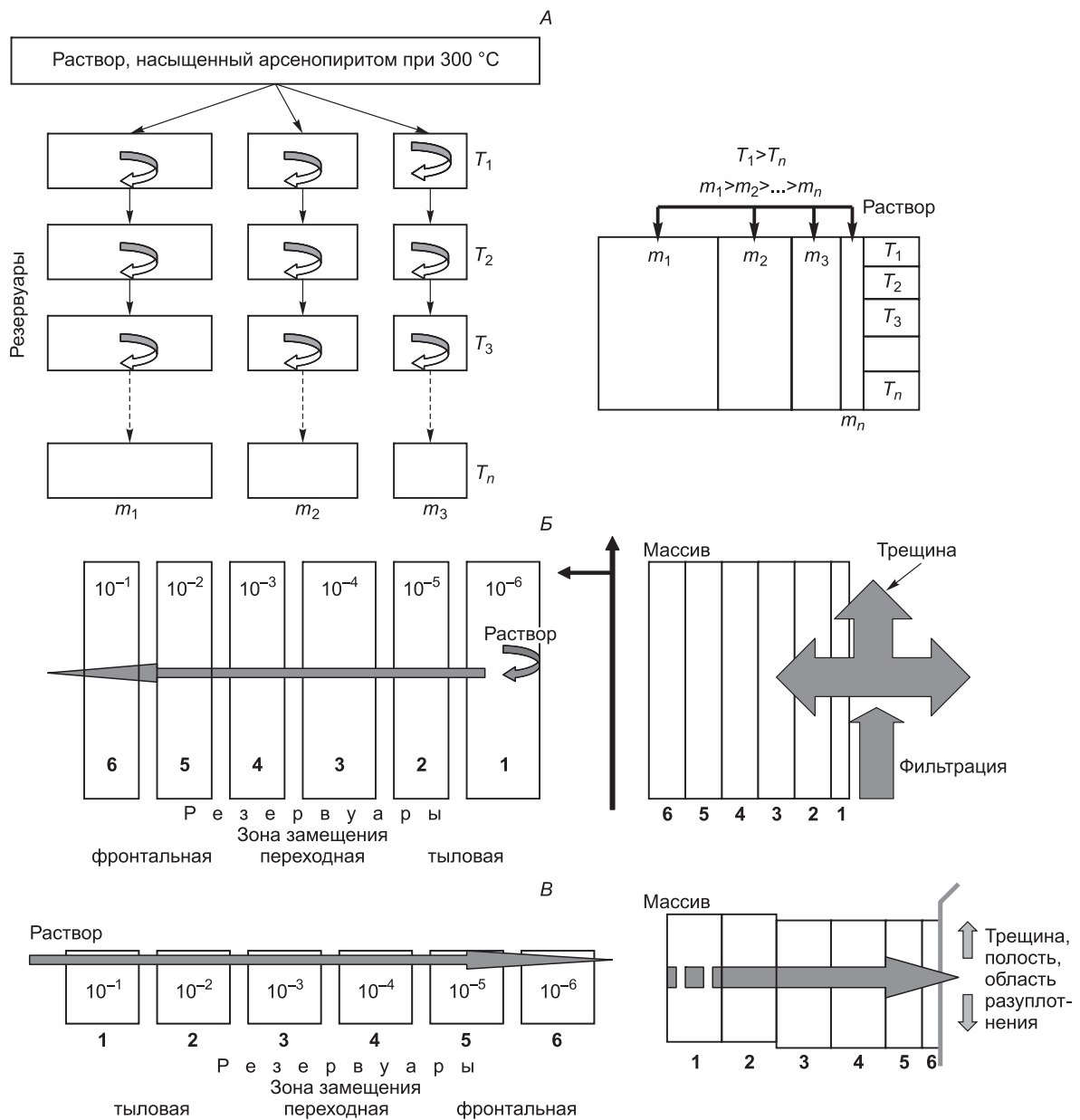


Рис. 3. Типы моделей динамических ситуаций при взаимодействии Р_у матрицы с гидротермальным раствором.

A—B — режимы перколяции, растекания и стягивания соответственно. $T_1—T_n$ последовательно уменьшающиеся температуры, $m_1—m_n$ последовательно уменьшающаяся масса пирита в системе, $10^{-1}—10^{-6}$ конкретное пошаговое уменьшение массы пирита (m), цифры 1—6 обозначают величины $-\lg(p/p)$.

минимизации энергии Гиббса системы с невязкой баланса масс $10^{-12}—10^{-15}$ на термодинамическом равновесии в парагенезисе, отраженном неизменностью результатов на заданном числе n вариантов.

Описание рассчитываемой системы Fe—As—S—Cl—Na—H₂O. Для данной системы в решениях прямых задач ФХМ определялась изобарическая устойчивость парагенезисов минеральных фаз в 3-мерном пространстве независимых параметров: $pH—T—(-\lg(p/p))$ (где p — масса реагирующего пирита, p — 1 кг раствора). Состав исходного сульфоарсенидного раствора рассчитан для термодинамического равновесия Asp с водной фазой ($T = 300$ °С, $P = 300$ бар), pH которой задается присутствием HCl, NaOH и H₂S_{p-p} (0.001 м). Параметр p/p изменяется при переходе от резервуара к резервуару на порядок в интервале от 10^{-1} до 10^{-6} моль. Масса фильтрующегося раствора в отношении p/p на всех шагах равна 1 кг. Концентрация компонентов пересчитывается на 1 кг H₂O (в единицах моляльности, m)

при давлении 300 бар. Избыток сульфидной серы, равный $0.001 \text{ m H}_2\text{S}_{\text{о-р}}$, присутствовал во всех вариантах. Во внешнем резервуаре pH создается концентрациями HCl и NaOH, равными $0.1\text{—}1 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Исходная матрица рассчитываемой системы состоит из 8 независимых компонентов, включая заряд, и 559 зависимых компонентов, объединяющих 404 иона, и других частиц раствора, 50 твердых фаз, в том числе сульфидов, оксидов, самородных форм Fe, S и As, а также 105 компонентов газовой фазы. В матрице учтено присутствие арсенатов Na и Fe, арсенидов и арсенидов Fe, тиосульфатов Na и Fe, полисульфидов, натровых сульфидов и сульфатов, а также производных серноватистой и других сложных серных кислот. Окислительно-восстановительные условия соответствуют минеральным редокс-буферам — пирит-пирротин и пирит-магнетит.

База термодинамических данных ФХМ рудно-сульфидной системы. Исследование условий устойчивости парагенезисов Asp + Py с участием сульфидов, оксидов Fe и As-Py включает подготовительный этап и этап собственно расчетной имитации минералообразования [Вилор, Казьмин, 2007; Вилор и др., 2011]. Содержание подготовительного этапа состояло в решении ряда обратных задач ФХМ частных систем для согласования термодинамических констант участвующих зависимых компонентов (минеральных фаз, частиц и комплексов) в гидротермальном растворе с основной базой термодинамических данных (БТД) «Селектор» для его версии, данной в [Авченко и др., 2009; Чудненко, 2010]. В целом же применялись почти все базы термодинамических данных, адаптированные к ПК «Селектор» [Чудненко, 2010]. Согласование по алгоритму в [Вилор, Казьмин, 2007] последовательно объединяло частные системы в мультисистему. Так, в расчете системы Fe—Na—Cl—H₂O (магнетит—раствор) [Tremaigne et al., 1977, 1980] уточнялись термодинамические функции железистых зависимых компонентов раствора: акваионов, хлоридных, гидроксокомплексов и гидроксохлоридных комплексов. В системе Fe—S—Na—Cl—H₂O (пирит—раствор), по данным [Масалович, 1975], аналогичные функции согласовывались в присутствии гидросульфидов, гидроксогидросульфидов Fe, тиосульфатов. Состав и термодинамические константы компонентов системы Fe—As—S—Na—Cl—H₂O согласовывались для Fe комплексов в растворе: тиоарсенидов, арсенидов, арсенатов Fe и Na, а также твердых минеральных фаз (Asp и Lo). Термодинамические функции As-Py рассчитаны и согласованы для серии составов данной фазы [Blanchard et al., 2007], представленных четырьмя стехиометрическими миналами: As-Py₁—Fe_{0.96875}S₂As_{0.03125} (1As замещает 1Fe), As-Py₂—FeS_{1.96785}As_{0.03125} (1AsS замещает 1S₂), As-Py₃—FeS_{1.93375}As_{0.03125} (1As замещает 1S₂ + 1S_{вакансия}), As-Py₄—FeS_{1.93375}As_{0.0625} (2As⁻¹ замещает 1S₂⁻²). Исходные функции $\Delta G_{f,298.25}^0$ для них получены с использованием расчетных данных по [Reich, Becker, 2006; Blanchard et al.,

Таблица 1. Применяемые в расчетах термодинамические функции твердых фаз моделируемой системы, согласованные по литературным источникам с БТД ПК «Селектор»

Минерал	Функция $\Delta G_{f,298}^0$	S ⁰ ₂₉₈	Коэффициенты в уравнении теплоемкости			Литературный источник
			кал/моль	a	b	
Арсенопирит (FeAsS)	-34843	26.372	18.047	1.142	-1.803	Уточнено по данным [Колонин и др., 1988; Пашинкин и др., 1989; Pokrovski et al., 2002; Perfetti et al., 2008]
Леллингит (FeAs ₂)	-13985	28.643	18.329	0.741	-1.441	»
Пирит (FeS ₂)	-38296	12.65	17.88	1.32	-3.05	[Химическая термодинамика..., 1971]
Пирит As-Py ₁	-37710	12.356	17.88	1.32	-3.05	»
Пирит As-Py ₂	-38206	12.485	17.88	1.32	-3.05	Рассчитано по данным [Blanchard et al., 2007]
Пирит As-Py ₃	-37970	12.563	17.88	1.32	-3.05	»
Пирит As-Py ₄	-38116	12.512	17.88	1.32	-3.05	»
Пирротин (Fe _{0.877} S)	-22361	14.515	7.5	14.794	0	[Yokokawa, 1988]
Аурипигмент (As ₂ S ₃)	-40296	39.101	25.251	8.709	0	[Миронова и др., 1983, 1990; Yokokawa, 1988]
Реальгар (As ₂ S ₂)	-30520	30.305	17.88	1.32	-3.05	»
Мышьяк (As)	0	8.4	5.23	2.22	0	[Химическая термодинамика..., 1971]
Серя ромбическая (S ⁰)	0	7.6	3.58	6.24	0	»
Магнетит (Fe ₃ O ₄)	-242710	34.928	743.3	-720.11	58.73	[Дорогокупец и др., 1988; Yokokawa, 1988]
Гематит (Fe ₂ O ₃)	-177366	20.889	278.68	-217.45	24.32	»
Арсенолит (As ₄ O ₆)	-275461	51.195	42.09	-5.456	Не расч.	[Yokokawa, 1988]

Примечание. Здесь и в табл. 5 — As-Py₁ — Fe_{0.96875}S₂As_{0.03125} (1As замещает 1Fe), As-Py₂ — FeS_{1.96785}As_{0.03125} (1AsS замещает 1S), As-Py₃ — FeS_{1.93375}As_{0.03125} (1As замещает 1S + 1S_{вакансия}), As-Py₄ — FeS_{1.93375}As_{0.0625} (2As⁻¹ замещает 1S₂⁻²).

2007]. Для миналов As-Py допускается идентичность коэффициентов в уравнении теплоемкости с таковыми для Py [Химическая термодинамика..., 1971]. Критерием удовлетворительного согласования в соответствии с ранее предложенным алгоритмом решения обратных задач ФХМ [Вилор, Казьмин, 2007] являлось достижение расчетами точности моделируемых экспериментов [Колонин и др., 1988; Pokrovski et al., 2002; Пальянова, 2008]. За критерий принимается выход на глобальный минимум свободной энергии Гиббса исследуемых систем при заданной точности управляющих параметров. В расчеты включены термодинамические функции минеральных фаз, соответствующие данному уровню согласования (табл. 1). Энтропия арсенопирита 26.32 кал/моль согласована с данными по растворимости в указанных экспериментах. Также согласованы термодинамические параметры леллингита и вестервелдита с использованием уравнений теплоемкости по данным, полученным в [Пашинкин и др., 1989] и рекомендованным в [Perfetti et al., 2008]. Энтропия миналов мышьяковистого пирита As-Py рассчитана по данным и графикам из работ [Reich, Becker, 2006; Blanchard et al., 2007] при последующем допущении о близости коэффициентов в уравнении теплоемкости с аналогичными величинами Py [Химическая термодинамика..., 1971]. Применение термодинамических констант аурипигмента (Orp) обосновано в [Вилор, Казьмин, 2007] с помощью справочных данных [Wagman et al., 1982; Yokokawa, 1988] при удовлетворительном соответствии с экспериментами и расчетами Г.Д. Мироновой с соавторами [1983, 1990]. Термодинамические константы, а также функции g_T гидросульфидов $Fe(HS)_m^n$ ($m = 1-3$, $n = 1...-1$) и арсенатов железа, включаемые в расчеты, размещены в БТД «Селектор» при расширении ее на основе регрессионного анализа с уточнением величин $\Delta G_{f298.25}^0$ комплексов для использования в работе с программами [Wagman et al., 1981; Sverjensky et al., 1997; Shock et al., 1997], а также [Marini, Accornero, 2007] для вычислений при повышенных температурах. Функции g_T тиаарсенитов Fe от $FeAsS_2^+$ до $FeAs(HS)_2^{3+}$ и $FeAs(HS)_4^{4+}$, определенные в регрессионном анализе, уточнялись и согласовывались с экспериментальными данными в решениях обратных задач ФХМ. В дополнение к мышьяковистой кислоте вида $H_3AsO_3^0$ с диссоциатами [Rossini et al., 1952; Wagman et al., 1982; Акинфиев и др., 1992; Pokrovski et al., 1996] использованы термодинамические данные менее гидратированной мышьяковистой кислоты вида $HAsO_2^0$ с ее диссоциатом, приведенные по [Акинфиев и др., 1992] и из библиотек «Селектора» Sprons 07 и Sprons 98, в которых учтены справочные значения, по [Rossini et al., 1961; Wagman et al., 1982].

РЕЗУЛЬТАТЫ

Образование арсенопирита в пиритовой матрице ранних рудных стадий

Предварительными расчетами [Вилор и др., 2011] установлено, что на избытке пирита, соответствующем взаимодействию $1mPy$, который доминирует около 250—300 °С, с 1 кг сульфоарсенидного раствора, насыщенного в отношении к Asp при 300 °С (300 бар), содержащего $0.001m H_2S_{p-p}$, при $p/p = 1:1$ ($\lg(p/p) = 0$) снижение температуры до 200 °С и менее дает устойчивость ассоциации $Py + (As-Py)$. Концентрации As и S в слабокислых и близейтральных растворах, равные $(6.60-2.71) \cdot 10^{-4}$ и $(1.66-1.27) \cdot 10^{-3} m$ при 300 °С, $(3.40-6.62) \cdot 10^{-5}$ и $(1.22-1.51) \cdot 10^{-3} m$ при 100 °С, буферированы устойчивостью Py . Поэтому образование Asp представлялось возможным при некотором снижении валового содержания серы в растворе за счет уменьшения массы пирита в системе. Такой ситуации адекватен алгоритм пошагового уменьшения массы Py на изменении $-\lg(p/p)$ от 1 до 6 и постоянства массы данного раствора 1 кг. Результаты расчета по указанным типам моделей (см. рис. 3) представлены в табл. 2—4. Образование минеральных фаз дано для 3-мерного изобарического пространства ($P = 300$ бар) независимых координат состояния: температуры, pH и $-\lg(p/p)$ на интервале их значений, типичных при рудоотложении [Наумов, 1978].

В режиме просачивания (перколяции) (см. табл. 2) рассматриваются варианты закрытых изотермических систем при заданном отношении p/p . Результаты расчета интерпретируются как неизотермический переход раствора из резервуара в резервуар в виде просачивания по слоям — ритмам пирита разной толщины, массы, собранным в единую колонку для интервала 300—100 °С. $Asp + Py$ парагенезисы с участием As-Py и $Py + (As-Py)$ ассоциаций образуются преимущественно в срединной части колонки от 250 °С и ниже по температуре в контакте со слабокислотными и близейтральными растворами. Аурипигмент (Orp) появляется в парагенезисе около 150—100 °С. При 300—250 °С в кислотной среде устойчива пара $Asp + As_{nat}$ (самородный мышьяк), а в щелочных — $Asp + Lo$ с примесью As_{nat} . Незначительное количество магнетита (Mgt) в переходной зоне ($-\lg(p/p) = 3-4$) присутствует уже в слабокислотных растворах (pH = 3.65). Его поле расширяется с ростом pH. Из сопутствующих сульфидов мышьяка Orp сменяется реальгаром (Rel) с уменьшением $\lg(p/p)$ за исключением интервала умеренной кислотности, где они сосуществуют. При невысоких температурах 100—150 °С Orp в малых количествах сопровождает Py вплоть до слабощелочной среды. Мономинеральный Asp с небольшими примеся-

Таблица 2. Фильтрация гидротермального раствора через пиритовый массив (матрицу), режим просачивания (перколяции)

Концентрация, рН	T, °C	Направление фильтрации раствора из трещины →					
		-lg (п/р)					
		1	2	3	4	5	6
HCl 0.1m, 1.85	300	Py	Asp	As, Asp	As, Asp	As, Asp	As, Asp
	250	»	P-p	Asp	»	»	»
	200	Py, As-Py	Py	P-p	P-p	P-p	P-p
	150	Orp, Py	Orp, Py, As-Py	Rel, Asp	Rel, Asp	Rel, Asp	Rel, Asp
	100	»	Orp, Py	»	»	»	»
HCl 0.01m, 2.51	300	Py	Py	Asp	As, Asp	As, Asp	As, Asp
	250	»	»	P-p	Rel, Asp	Rel, Asp	Rel, Asp
	200	»	Py, As-Py	Py, As-Py	P-p	P-p	P-p
	150	Orp, Py	Orp, Py	Orp, Py	Rel, Asp	Rel, Asp	Rel, Asp
	100	»	»	»	»	»	»
HCl 0.001m, 3.65	300	Py	Mgt, Py	Mgt	Asp	Asp	Asp
	250	»	Py, As-Py	Py, As-Py	»	»	»
	200	»	Py	Py, As-Py, Asp	»	»	»
	150	Orp, Py	Orp, Py	Orp, Py, As-Py	Orp, Py, As-Py	Rel, Orp	Rel, Orp
	100	»	»	»	»	»	»
HCl 0.00001m, 4.14	300	Py	Mgt, Py	Mgt, Py	Asp	Asp	Asp
	250	»	Py	Py	»	»	»
	200	»	»	Py, As-Py	Py, As-Py	»	»
	150	»	»	Py, As-Py, Asp	Py, As-Py, Asp	»	»
	100	Orp, Py	Orp, Py	Orp, Py, As-Py	Orp, Py, As-Py, Asp	Orp, Py, As-Py, Asp	Orp, Py, As-Py, Asp
NaOH 0.001m, 4.80	300	Py	Mgt, Py	Mgt, Py	Asp	Asp	Asp
	250	»	Py	Py	»	»	»
	200	»	»	»	Py, As-Py, Asp	Rel, Asp	Rel, Asp
	150	Py, As-Py	»	Py, As-Py	»	Asp	Asp
	100	Orp, Py, As-Py	Orp, Py	Orp, Py, As-Py	Orp, Py, As-Py, Asp	Py, As-Py, Asp	»
NaOH 0.0016m, 5.96	300	Py	Mgt, Py	Mgt, Asp	Asp	Asp	Asp, Lo
	250	»	Py	»	»	As, Asp	As, Asp
	200	»	»	Py, As-Py, Asp	Rel, Asp	As, Asp, Rel	As, Asp, Rel
	150	Py, As-Py	»	Py, As-Py	Orp, Py, As-Py	As, Asp	As, Asp
	100	Orp, Py, As-Py	Orp, Py, As-Py	Orp, Py, As-Py	»	Asp	Asp
NaOH 0.01m, 7.11	300	Mgt, Py	Mgt, Py	Mgt, Asp	Asp, Lo	Asp, Lo, As	Lo, As
	250	Py	Py	Mgt, Py, As-Py	As, Asp	»	Asp, Lo, As
	200	»	»	Py, As-Py	As, Asp, Rel	As, Asp	As, Asp
	150	Py, As-Py	Py, As-Py	»	Py	Asp	Asp
	100	Orp, Py, As-Py	Orp, Py, As-Py	Orp, Py	»	»	»
NaOH 0.1m, 8.15	300	Mgt, Py	Mgt, Asp	Mgt, Asp	Asp, Lo	Asp, Lo, As	Asp, Lo, As
	250	Py, As-Py	Mgt, Py	Mgt, Asp	Asp	Asp, Lo	Lo, As
	200	Py	Py	Mgt	Mgt	Asp	Asp
	150	Py, As-Py, S	»	Py	»	»	»
	100	Py, S	Py, As-Py	Py, As-Py	Py	»	»

Примечание. Здесь и далее -lg (п/р) = 5, 6 — фронтальная зона I; -lg (п/р) = 3, 4 — переходная зона II; -lg (п/р) = 1, 2 — тыловая зона III.

Таблица 3. Фильтрация гидротермального раствора из трещины в пиритовый массив (матрицу), режим растекания

Концентрация, рН	T, °C	Направление фильтрации раствора →					
		-lg (п/р)					
		6	5	4	3	2	1
0.1 HCl m, 1.65	300	As, Asp	As, Asp	As, Asp	As, Asp	P-p	Py
	250	»	As, Asp, Rel	As, Asp, Rel	»	»	»
	200	Asp	P-p	P-p	P-p	Py	»
	150	Asp, Rel	Asp	Asp	Asp	P-p	Py, As-Py
0.01 HCl m, 2.50	300	As, Asp	As, Asp	»	»	Py, As-Py	Py
	250	As, Asp, Rel	As, Asp, Rel	As, Asp, Rel	»	Py	»
	200	Asp, Rel	Asp	P-p	P-p	»	»
	150	»	»	Asp	»	»	»
0.001 HCl m, 3.65	300	Asp	»	»	Mgt	Py, As-Py	»
	250	»	»	»	Py, As-Py	Py	»
	200	Asp, Rel	»	P-p	»	»	»
	150	»	Asp, Rel	Asp	Py	»	»
0.0001 HCl m, 4.08	300	Asp	Asp	»	Mgt	»	»
	250	»	»	»	Py	»	»
	200	»	»	»	»	»	»
	150	Asp, Rel, Orp	»	»	Py, As-Py	Py, As-Py	»
0.0001 NaOH m, 4.20	300	Asp	»	»	Mgt	Py	»
	250	»	»	»	Py	»	»
	200	»	»	»	»	»	»
	150	Asp, Rel, Orp	»	Asp, Py	Py, As-Py	»	»
0.001 NaOH m, 4.80	300	Asp	»	Asp, Mgt	Mgt, Py	»	»
	250	»	»	Asp	Py	»	»
	200	Asp, Rel	Asp, Rel	»	»	»	»
	150	»	Asp	Asp, Py, As-Py	Py, As-Py	»	»
0.0013 NaOH m, 5.20	300	Asp	»	Asp, Mgt	Mgt	»	»
	250	As, Asp	As, Asp	Asp	Mgt, Py, As-Py	»	Py, As-Py
	200	As, Asp, Rel	As, Asp, Rel	»	Py, As-Py	»	Py
	150	»	As, Asp	Asp, Po	Py	»	»
0.0016 NaOH m, 5.96	300	Asp	Asp	Asp	Mgt, Py	Py, As-Py	»
	250	As, Asp	As, Asp	Mgt, Asp	Mgt, Py, As-Py	»	»
	200	As, Asp, Rel	As, Asp, Rel	Asp	Py, As-Py	Py	»
	150	»	As, Asp	Asp, Py, As-Py	Py	»	»
0.01 NaOH m, 7.20	300	Asp, Lo	Asp, Lo	Asp, Lo	Asp, Mgt	Mgt, Py	»
	250	As, Asp, Lo	As, Asp	As, Asp	Mgt, Py, As-Py	»	»
	200	As, Asp	»	Asp, Mgt	Asp, Mgt, Py	Mgt, Py, As-Py	»
	150	»	»	Asp	»	»	»
0.1 NaOH m, 8.20	300	Asp, Lo	Asp, Lo	Asp, Lo	Mgt	Mgt	Mgt, As-Py
	250	As, Asp, Lo	»	»	Asp, Mgt	Asp, Mgt	Mgt, Py, As-Py
	200	»	»	Asp	Mgt	Mgt, Py, As-Py	Py
	150	Asp	Asp	»	»	»	»

ми сульфидов As вытесняет Py при $-lg(p/p) \leq 4$. Ассоциация Py + (As-Py) располагается при 250—100 °C в интервале $-lg(p/p) = 3—4$ и ниже 200 °C с увеличением п/р. При малом количестве реагирующего Py в колонке избыточный As зафиксирован в Rel, как и в незначительных примесях (менее 10^{-5} m) As_{nat} к фазе Asp в щелочном интервале. Ограниченные области кислотногo выщелачивания возможны при низком рН около 200—250 °C. В отсутствии избыточного сероводорода (система Asp + вода) на малых п/р расширяется поле Orp + Asp. Ассоциация Asp с Py и As-Py локализуется в переходной зоне с $-lg(p/p) = 4$ на слабокислотном — близнеfтральном интервале.

Таблица 4. Фильтрация гидротермального раствора через пиритовый массив (матрицу) в трещину, полость, зону разуплотнения, режим стягивания

Концентрация, pH	T, °C	Направление фильтрации раствора →					
		-lg (п/р)					
		1	2	3	4	5	6
0.1 HCl m, 1.65	300	Py	Py	P-p	As	As	As
	250	»	»	»	As, Asp	As, Rel, Asp	As, Rel, Asp
	200	»	»	»	P-p	P-p	P-p
	150	Py, Orp, As-Py	»	»	Asp	Asp	Asp
0.01 HCl m, 2.50	300	Py	»	Py	»	As, Asp	As, Asp
	250	»	»	»	P-p	As, Rel, Asp	As, Rel, Asp
	200	»	»	»	»	P-p	Asp
	150	Orp, Py	»	»	»	Asp	»
0.001 HCl m, 3.65	300	Py	»	»	Mgt	»	»
	250	»	»	Py, As-Py	Py, As-Py	»	»
	200	»	»	Py	»	P-p	»
	150	Orp, Py,	Py, As-Py	Py, As-Py	»	Asp	Rel, Asp
0.0001 HCl m, 4.08	300	Py	Py	Py	Mgt	»	Asp
	250	»	»	»	Py, As-Py	»	»
	200	»	»	Py, As-Py	»	»	»
	150	»	»	»	»	»	»
0.0001 NaOH m, 4.20	300	»	»	Py	Mgt, Py	»	»
	250	»	»	»	Py, As-Py	»	»
	200	»	»	Py, As-Py	»	»	»
	150	»	»	Py	Asp	»	»
0.001 NaOH m, 4.80	300	Py, As-Py	Py, As-Py	»	Mgt	»	»
	250	»	»	»	Py	»	»
	200	Py, Orp, As-Py	Py	»	»	»	Rel, Asp
	150	Orp, Py	»	»	Py, As-Py	Asp, Py, As-Py	Asp
0.0016 NaOH m, 5.96	300	Py, As-Py	»	»	Mgt	Asp	»
	250	»	»	»	Py	As, Asp	As, Asp
	200	Py, Orp, As-Py	Py, Orp, As-Py	Py, As-Py	Py, As-Py	Asp	As, Asp, Rel
	150	Py	Py	Py	Py	Asp, Po	As, Asp
0.003 NaOH m, 6.64	300	Py, As-Py	»	»	Mgt	Asp	Asp, Lo
	250	»	»	»	Py	As, Asp	As, Asp
	200	Py, Orp, As-Py	Py, Orp, As-Py	Py, Orp, As-Py	Py, As-Py	Rel, Asp	»
	150	»	»	»	Py	Asp	»
0.01 NaOH m, 7.20	300	Py, As-Py	Py, As-Py	Py	Mgt	Asp, Lo	Lo, Asp
	250	»	»	»	Mgt, Py	As, Asp	As, Asp
	200	Py, Orp, As-Py	Py, Orp, As-Py	»	Py, As-Py	Mgt, Asp	»
	150	»	Py, As-Py	»	»	Asp	»
0.1 NaOH m, 8.20	300	Py, As-Py	»	Mgt	Get	»	Lo, Asp
	250	Py	Py	Asp, Mgt	Mgt, Asp	As, Lo, Asp	As, Asp, Lo
	200	Py, As-Py	»	Py, As-Py	Mgt	Asp	Asp
	150	»	»	»	»	»	»

Примечание, Get-гетит.

Концентрация As в растворе уменьшается в 2—20 раз при снижении температуры от 300 до 100 °C в кислотной и близнейтральной средах от $6.60 \cdot 10^{-4}$ до $1.51 \cdot 10^{-5}$ m (pH = 4.08), в щелочной (pH = 8.15) она сохраняется на уровне $1.38 \cdot 10^{-2}$ m. При наибольшей кислотности (pH = 1.85) ее величина достигает 0.012—0.019 m. Концентрация Fe уменьшается на 1—5 порядков при снижении температуры и на 1—3 порядка при изменении -lg(п/р) от 1 до 6 в близнейтральных (pH = 5.96) и щелочных растворах в интервале от $4.337 \cdot 10^{-4}$ до $9.55 \cdot 10^{-10}$ m с экстремумами в переходной зоне (-lg(п/р) = 3—4) перед фронтом

замещения Pu на Asp . В умеренно кислотном растворе ($pH = 3.64$) mFe_{p-p} уменьшается примерно 2—5-кратно по температуре от $1.5 \cdot 10^{-3}$ до $7.8 \cdot 10^{-4}$ м с небольшим увеличением в переходной зоне. Отношение As/Fe возрастает на несколько порядков в близонейтральных и щелочных растворах, особенно при снижении температуры ниже 250 °С. Значение редокс-потенциала ступенчато уменьшается в переходной зоне на -0.15 В в кислотных и -0.4 В в щелочных растворах, приближаясь к его величине в исходном насыщенном растворе при соответствующей кислотности—щелочности.

В режиме растекания (см. табл. 3) рассматривается перемещение раствора из резервуара в резервуар с возрастающей массой Pu . Воспроизводится просачивание от растворопроводящей трещины в окружающий пиритовый или пиритсодержащий массив. Его преобразованная часть при температуре взаимодействия с раствором $300—150$ °С, интерпретированная как неизотермическая колонка с составом, определяемым как $-\lg(p/p)$, так и векторами кислотности—щелочности, содержит парагенезисы, изменяющиеся в зависимости от температуры и массы пирита в резервуарах. В зависимости от значения $-\lg(p/p)$ выделяется область преимущественной устойчивости Asp и его парагенезисов при полном замещении им Pu с $-\lg(p/p) = 6—4$ во фронтальной зоне. На уровне $-\lg(p/p) = 3$ располагается переходная зона с замещением Pu и появлением $As-Pu$, расширяющаяся с участием оксидов Fe при увеличении щелочности растворов около $pH \geq 7.2—8.2$. Интервал образования Mgt продвигается в пиритовую зону до значений $-\lg(p/p) = 1$. Собственно ассоциация $Asp + Pu$ располагается в узкой зоне перед фронтом замещения при взаимодействии Pu матрицы со слабокислыми и нейтральными растворами от 200 °С и ниже. В области $300—250$ °С с повышенной кислотностью устойчивы $As_{nat} + Asp$, а в щелочных условиях — $Lo + Asp$. Сульфиды As , Rel и Orp ассоциируют с Asp при $200—150$ °С во фронтальной зоне замещения Pu с $-\lg(p/p) = 5—6$. Области выщелачивания кислотными растворами ($pH \geq 2.5$) появляются вблизи переходной зоны.

Концентрации As в растворе, изменяясь от $1.430 \cdot 10^{-5}$ до $1.375 \cdot 10^{-2}$ м, зависят от pH и достигают $(2.1—4.2) \cdot 10^{-4}$ м в кислотном интервале, $(1.36—1.37) \cdot 10^{-2}$ м в щелочном ($pH = 8.22$), при минимуме $1.40 \cdot 10^{-5}—5.85 \cdot 10^{-4}$ м в близонейтральном. С ростом температуры от 150 до 300 °С они увеличиваются 2-кратно в кислотном, почти неизменны в щелочном, но возрастают почти в 20 раз в близонейтральном интервале pH . Содержание растворенного Fe резко уменьшается с ростом щелочности взаимодействующего раствора от $2.2 \cdot 10^{-4}$ м ($pH = 4.08$) до $8.13 \cdot 10^{-9}$ м ($pH = 8.22$) с минимумом $1.65 \cdot 10^{-10}$ м в близонейтральной точке ($pH = 5.96$). Сумма Fe_{p-p} возрастает на 2—5 порядков с увеличением температуры и в 2—10 раз по шкале $-\lg(p/p)$ от 6 до 1. Контрастно более чем 10-кратное уменьшение отношения As/Fe в растворе с повышением $-\lg(p/p)$ от 6 к 1. Концентрация серы, наибольшая при повышенной щелочности на 300 °С, равная $1.38 \cdot 10^{-1}$ м, снижается при $-\lg(p/p) = 6$ до $1.22 \cdot 10^{-3}$ м и 150 °С в кислом растворе. Редокс-потенциал изменяется в переходной зоне $-\lg(p/p)$ от 4 до 2 на $-0.07...-0.3$ В с наибольшими приращениями при увеличении щелочности.

В режиме стягивания (см. табл. 4) Asp заполняет центральную часть колонки рудного обособления (фронтальная зона), замещая исходную Pu матрицу при $-\lg(p/p) = 6—5$. Фронт замещения (переходная зона) располагается на $-\lg(p/p) = 4$, где Asp сменяется сосуществующими Pu и $As-Pu$ при увеличении доли оксидов Fe со снижением кислотности. На интервале pH от 4.8 до 8.2 в тыловой части колонки при избытке Pu преобладает его ассоциация с $As-Pu$ и примесью Orp , присутствующего на уровне $10^{-5}—10^{-6}$ м. Незначительное количество Rel и As_{nat} сопутствует Asp как некомпенсированный избыток As . $Lo + Asp$ парагенезис появляется в центре колонки при $250—300$ °С с увеличением pH раствора более 6.64.

Концентрации растворенного мышьяка около $4 \cdot 10^{-4}$ м, свойственные кислотному интервалу ($pH \leq 4$), снижаются примерно в 2 раза при $-\lg(p/p) = 4$ на уровне $150—250$ °С. В близонейтральной ситуации с pH раствора около 6 содержание As_{p-p} находится в пределах $1.52 \cdot 10^{-4}$ (150 °С) — $9.37 \cdot 10^{-4}$ (300 °С) м и уменьшается в 2—10 раз на переходной зоне с $-\lg(p/p) = 4$. В интервале $150—300$ °С концентрация As_{p-p} возрастает от $1.20 \cdot 10^{-4}$ до $5.87 \cdot 10^{-4}$ м. Щелочность ($pH = 8.12—8.22$) повышает содержание растворенного мышьяка до $1.37 \cdot 10^{-2}$ м, изменяющееся в зависимости от $-\lg(p/p)$ в пределах $0.001—0.003$ м. Концентрация Fe_{p-p} наиболее сильно уменьшается от $1.4 \cdot 10^{-3}$ до $2.6 \cdot 10^{-10}$ м в зависимости от роста щелочности. При pH около 4 она варьирует от $1.34 \cdot 10^{-3}$ (300 °С) до $1.16 \cdot 10^{-4}$ (150 °С) м, 2-кратно уменьшаясь по шкале $-\lg(p/p)$ от 4 до 6. Содержания Fe в близонейтральном растворе ($pH = 5—6$) на 2—4 порядка возрастают с увеличением температуры до 300 °С, но столь же сильно снижаются с переходом в центральную часть колонки с $-\lg(p/p) = 5—6$. В щелочных растворах изменения концентрации Fe_{p-p} аналогичны, но менее контрастны. Отношения концентраций As/Fe слабо увеличиваются, стабильны или даже уменьшаются с ростом температуры при снижении $-\lg(p/p)$ до 6 в кислотных—слабокислотных растворах. Но они резко возрастают на 2—3 порядка с увеличением щелочности при $pH \geq 6$ с охлаждением от 300 до $100—150$ °С. Сумма растворенной серы возрастает с увеличением щелочности от $1.258 \cdot 10^{-3}$ (pH около 4) до 0.140 м при $pH \geq 8$ и более чем на 1 порядок — с ростом температуры при постоянном $-\lg(p/p)$. Изменение данной координаты от -1 до -6 уменьшает S_{p-p} на 30—50 %.

ОБСУЖДЕНИЕ

Соотношения минеральных фаз в Asp + Py рудной ассоциации

При численной имитации рудообразования в резервуарной модели со степенью протекания процесса вне зависимости от вида воспроизводимого динамического режима образуется 3-зонная колонка взаимодействия Py матрицы с фильтрующимся сульфоарсенидным раствором (см. рис. 4, A—B; табл. 2—4). Она представлена следующими зонами: тыловой (I) с Py и As-Py ($-\lg(p/p) = 1—2$), переходной (II) ($-\lg(p/p) = 3—4$), ее подвижными границами, зависящими от состава раствора, и фронтальной (III) с минимальной массой Py ($-\lg(p/p) = 5—6$), заменяемой Asp в ситуации избытка раствора. Здесь независимо от динамики взаимодействия происходит полное замещение в интрарудных проницаемых зонах пиритового или пиритизированного субстрата Asp (см. рис. 4) с рассеянными мельчайшими вкраплениями сульфидов мышьяка и блоками Asp с тончайшей примесью элементарного As. На Верном и других месторождениях новообразование метакристаллов Asp в этой зоне обычно сопровождается кварцевыми оторочками и жильно-прожилковыми фракциями, фиксирующими существование объемной фазы гидротермального раствора.

Изменения фазового состава минеральных зон в соответствии с отношением пирит/раствор по шкале $-\lg(p/p)$ и pH являются основной причиной значительных вариаций величин As/Fe в растворе (рис. 5). Отношение As/Fe возрастает или бывает стабильно устойчивым при $As_{nat} + Asp$ парагенезисе или мономинеральном Asp в кислотном диапазоне, изменяясь в пределах 1—10 порядка с уменьшением температуры. Его резкое увеличение со снижением температуры совмещено в промежуточной зоне с появлением As-Py и оксидов железа, особенно при росте щелочности. Увеличение pH приводит к возрастанию As/Fe на порядки, особенно от 200 °C и ниже, а также характерно для зоны с образованием Asp и Asp + Lo. Кроме того, причиной изменений величин As/Fe под влиянием снижения температуры является инконгруэнтное растворение Py на фоне уменьшения п/р. В рассматриваемой сульфоарсенидной системе для образования Asp при взаимодействии дисульфида железа со щелочными растворами необходимо значительно более высокое отношение As/Fe, чем в кислотном и слабощелочном интервале.

Мышьяковистый пирит обычно представлен сочетанием 2—3 дискретных миналов в зависимости от параметров системы. Миналы As-Py_{1,2,3} с долями As, замещающего Fe, S и вакантную S, размещаются в Py в начале переходной зоны (см. рис. 4, табл. 5) с $-\lg(p/p) = 1—3$ при температурах от 150 до

Таблица 5. Параметры выделения составов мышьяковистого пирита As-Py

Состав As-Py	Параметр	Динамический режим					
		Перколяция			Растекание	Стягивание	
As-Py _{1,2,3}	pH	4.8—8.15			1.65—5.96	1.65—8.2	5.9—6.6
	Температура, °C	200—250			150—300	150—300	
	$-\lg p/p$	1, 2			1, 2	1, 2	1—3
As-Py _{1 и 1,3}	pH	4.8	5.96	7.2	—	4.8	7.2
	Температура, °C	100—150			—	300	
	$-\lg p/p$	1	2	3	—	1	2
As-Py _{2,3}	pH	3.65—8.15			4.08—8.2	3.65—4.8	4.08
	Температура, °C	250—100			150—250	150—200	150—250
	$-\lg p/p$	2, 3			2 редко, 3	3, 4	4
As-Py _{2,3,4}	pH	3.65—4.14			4.8, 5.96, 7.2	—	
	Температура, °C	150—200			150—250	—	
	$-\lg p/p$	2, 3			3, 4	—	
As-Py ₃	pH	1.85—7.11			4.8, 5.2, 5.96, 8.2	3.65—8.2	
	Температура, °C	100—200			150—250	150—200	
	$-\lg p/p$	2—5			1—3	3, 4	
As-Py _{3,4}	pH	3.65	4.14	4.8	5.96	—	
	Температура, °C	100—150			150	—	
	$-\lg p/p$	3	5	6	4	—	
As-Py ₄	pH	3.65			—	—	
	Температура, °C	150			—	—	
	$-\lg p/p$	4			—	—	

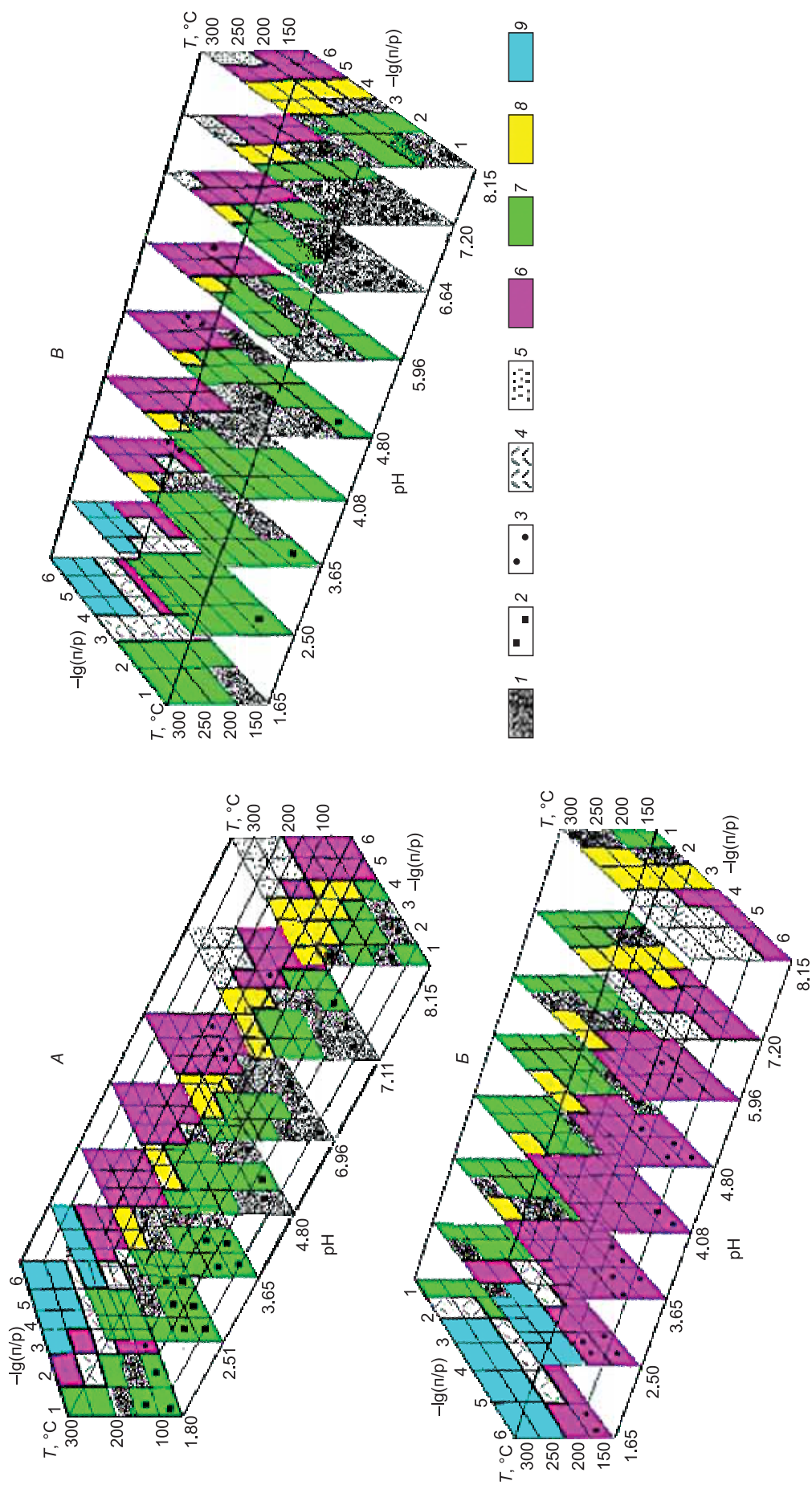


Рис. 4. Рассчитанное распределение минеральных ассоциаций при взаимодействии Fe матрицы с гидротермальным раствором, насыщенным по отношению к Asr при $300\text{ }^\circ\text{C}$, 300 бар , $0.001\text{ m H}_2\text{S}$ в моделях динамических ситуаций.

A — просачивание через Fe матрицу (перколяция); *B* — просачивание из растворопроводящей трещины в Fe матрицу (растекание); *B* — просачивание через Fe матрицу в трещину или зону разуплотнения (стягивание). 1 — As-Ry, 2 — Опр, 3 — Rel, 4 — раствор выщелачивания, 5 — Lo + Asp, 6 — Asp, 7 — Ry + (As-Ry), 8 — Mgt + Ry + Asp, 9 — As_{nat} + Asp.

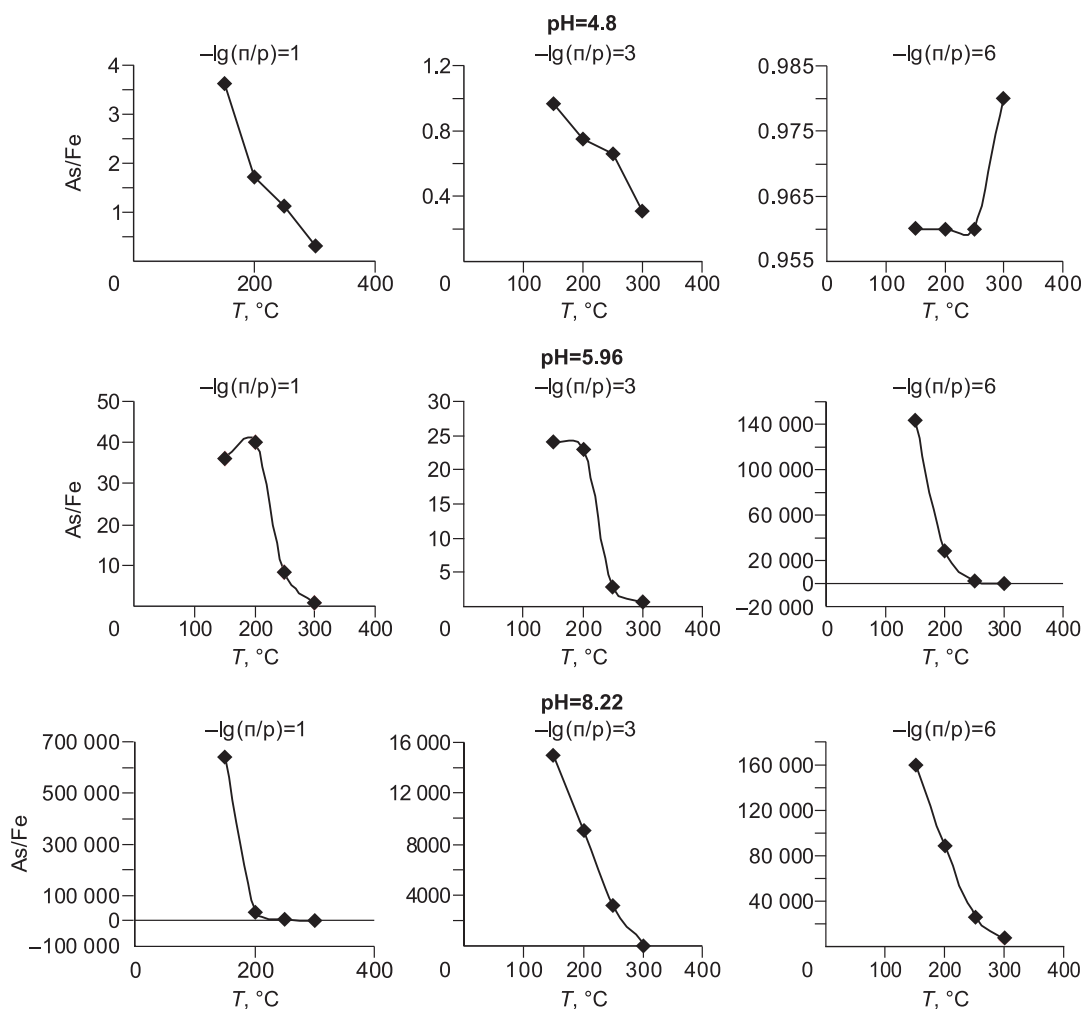


Рис. 5. Рассчитанные отношения концентраций As/Fe в зависимости от pH, температуры и величин $-\lg(p/p)$ для режима растекания.

300 °C и 200—250 °C. As-Py_{2,3} и As-Py₃ с однозамещенной и вакантной S распределены в переходной зоне и в ее начале $-\lg(p/p) = 2—4$ на интервале 100—250 °C. Минал с вакантной S (As-Py₃), вероятно, предрасположенный для соосаждения с тонкодисперсным золотом [Reich et al., 2005], присутствует в составе As-Py во всем интервале pH кроме кислотного. As-Py₄ с двойным замещением S на As локализуется в переходной зоне или сосуществует с Asp при 100—150 °C, выделяясь в умеренно кислотных и близнейтральных растворах. Присутствие миналов As-Py, хотя и дискретное, в тыловой и переходной зонах с $-\lg(p/p) = 1—4$ (см. рис. 4) с учетом широкого распространения составов мышьяковистого Py в Asp-Py золоторудных месторождениях, возможно, прерывисто выделяет в рассчитанных моделях области с более широким диапазоном соотношений Fe/As в границах твердого раствора—мышьяковистого пирита, которые показаны в работе [Large et al., 2009]. Тем более что природный As-Py может включать, по крайней мере, до 5—6 мас. % мышьяка, а на рассматриваемом месторождении Верный преобладает почти полный аналог As-Py₂ с частично замещенной серой и присутствует As-Py₁.

Рассчитанные концентрации As и Fe в растворе, а также их комплексные формы переноса изменяются в зависимости от основных параметров системы: pH, температуры и отношения p/p, как показано в табл. 6 (режим просачивания — перколяции). Содержания мышьяка снижаются при уменьшении кислотности и температуры, оставаясь неизменными в щелочном интервале на шкале $-\lg(p/p)$. Влияние малых p/p наиболее проявляется в близнейтральной среде. Перенос As при 150 °C обусловлен тиоарсенитами — тиомышьяковистой кислотой, ее диссоциатами и другими арсенитами. Значение гидросульфидов, мышьяковистой кислоты и гидроксокомплексов невелико, менее 0.02—0.13 мол. %. При 300 °C роль мышьяковистых кислот (AsIII) с диссоциатами возрастает почти до 55 мол. % в близнейтральной

Таблица 6. Расчетные концентрации As, Fe (м) и их водных комплексов (мол. %) в зависимости от температуры, pH и -lg(p/p), режим перколяции

T, °C	HCl 0.1 м, pH = 1.85			NaOH 0.00001 м, pH = 4.14			NaOH 0.1 м, pH = 8.15				
	-lg п/п										
	1	3	6	1	3	6	1	3	6		
As	0.0118 H ₃ AsS ₃ = 97.15 H ₂ As ₂ S ₅ = 2.83 As ₅ S ₃ ³⁻ = 0.03	1.71·10⁻³ H ₃ AsS ₃ = 98.68 H ₂ As ₂ S ₅ = 0.9 As(HS) ²⁺ = 0.11	1.3·10⁻³ H ₃ AsS ₃ = 98.99 H ₂ As ₂ S ₅ = 1.19 As(HS) ²⁺ = 0.13	3.95·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ = 83.18 H ₂ As ₂ S ₅ = 5.07 H ₄ As ₂ S ₅ ²⁺ = 11.75	2.22·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ = 94.55 H ₂ As ₂ S ₅ = 5 H ₄ As ₂ S ₅ ²⁺ = 0.45	1.99·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ = 90.88 H ₂ As ₂ S ₅ ²⁺ = 8.67 H ₄ As ₂ S ₅ ²⁺ = 0.45	0.0137 AsS ₃ ³⁻ = 89.7 HAsS ₂ ²⁻ = 10.29 As ₂ S ₅ ⁴⁻ = 0.02	0.0137 AsS ₃ ³⁻ = 99.39 HAsS ₂ ²⁻ = 0.52 H ₂ AsS ₃ ⁻ = 0.08 As(OH) ₄ ⁻ = 0.01	0.0137 AsS ₃ ³⁻ = 99.85 HAsS ₂ ²⁻ = 0.11 As(OH) ₄ ⁻ = 0.02 H ₂ AsO ₃ ⁻ = 0.01 NaAsO ₃ ²⁻ = 0.02		
	Fe	0.0424 Fe ²⁺ = 44.4 Fe(HS) ⁺ = 51.27 FeCl ⁺ = 4.3 FeAs(HS) ₂ ³⁺ = 0.03	0.0334 Fe ²⁺ = 57.1 Fe(HS) ⁺ = 37.3 FeCl ⁺ = 5.5 FeAs(HS) ₂ ³⁺ + + FeAs(HS) ⁴⁺ = 0.1	0.0236 Fe ²⁺ = 62.47 Fe(HS) ⁺ = 31.45 FeCl ⁺ = 6.04 FeAs(HS) ₂ ³⁺ + + FeAs(HS) ⁴⁺ = 0.1	9.24·10⁻⁵ Fe ²⁺ = 2.36 Fe(HS) ⁺ = 96.47 Fe(HS) ₂ = 1.17	1.99·10⁻⁴ Fe ²⁺ = 1.65 Fe(HS) ⁺ = 98.15 Fe(HS) ₂ = 0.2	2.08·10⁻⁴ Fe ²⁺ = 2.06 Fe(HS) ⁺ = 97.79 Fe(HS) ₂ = 0.14	2.164·10⁻⁸ Fe(HS) ⁺ = 68.75 Fe(HS) ₂ = 17.31 Fe(HS) ₃ ⁻ = 13.94	9.21·10⁻⁷ Fe(HS) ⁺ = 40.54 Fe(HS) ₂ = 12.16 Fe(OH) ₂ = 44.59 Fe(OH) ₃ ⁻ = 2.7	8.62·10⁻⁹ Fe(OH) ₂ = 99.88 Fe(OH) ₃ ⁻ = 0.12	
		As	0.01945 H ₃ AsS ₃ = 99.99 H ₂ AsS ₃ ⁻ = 0.01	0.01945 H ₃ AsS ₃ = 99.97 H ₃ AsO ₃ = 0.02 As(HS) ²⁺ = 0.01	0.01944 H ₃ AsS ₃ = 87.78 H ₃ AsO ₃ = 10.6 HAsO ₂ = 1.48 HAsS ₃ = 0.13	3.946·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ = 99.80 H ₂ AsS ₃ ⁻ = 0.01 H ₃ AsO ₃ = 0.18 HAsO ₂ = 0.01	3.921·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ = 99.89 H ₃ AsO ₃ = 0.11	3.921·10⁻⁴ H ₃ AsS ₃ = 45.37 H ₃ AsO ₃ = 47.69 HAsO ₂ = 6.94	0.01375 H ₃ AsS ₃ = 99.66 H ₂ AsS ₃ ⁻ = 0.33 H ₃ AsO ₃ = 0.01	0.01375 H ₃ AsS ₃ = 24.1 H ₂ AsS ₃ ⁻ = 2.43 H ₃ AsO ₃ = 63.83 H ₂ AsO ₃ ⁻ = 0.64 HAsO ₂ = 9.0	0.01374 AsS ₃ ³⁻ = 0.15 H ₃ AsO ₃ = 24.27 H ₂ AsS ₃ ⁻ = 16.86 As(OH) ₄ ⁻ = 58.72
			Fe	0.058 Fe ²⁺ = 36.44 FeCl ⁺ = 9.33 FeCl ₂ = 0.35 Fe(HS) ⁺ = 52.51 Fe(HS) ₂ = 0.02 FeAs(HS) ₂ ³⁺ + + FeAs(HS) ⁴⁺ = 1.35	0.0388 Fe ²⁺ = 54.05 FeCl ⁺ = 13.68 FeCl ₂ = 0.53 Fe(HS) ⁺ = 11.84 FeAs(HS) ₂ ³⁺ + + FeAs(HS) ⁴⁺ = 19.9	0.0238 Fe ²⁺ = 62.5 FeCl ⁺ = 5.99 FeCl ₂ = 0.51 Fe(HS) ⁺ = 31.47 FeAs(HS) ₂ ³⁺ + + FeAs(HS) ⁴⁺ = 0.04	1.29·10⁻³ Fe ²⁺ = 13.67 Fe(HS) ⁺ = 85.14 Fe(SO ₄) ₂ ²⁻ = 1.17 FeAs(HS) ₂ ³⁺ = 0.02	1.305·10⁻³ Fe ²⁺ = 11.58 Fe(HS) ⁺ = 88.07 Fe(HS) ₂ = 0.21 Fe(OH) ⁺ = 0.14	4.021·10⁻⁴ Fe ²⁺ = 27.75 Fe(HS) ⁺ = 71 Fe(OH) ⁺ = 1.25	6.32·10⁻⁵ Fe ²⁺ = 0.17 Fe(HS) ⁺ = 69.8 Fe(HS) ₂ = 9.36 Fe(HS) ₃ ⁻ = 20.62 Fe(OH) ₂ = 0.05	1.77·10⁻⁶ Fe(HS) ⁺ = 48.68 Fe(HS) ₂ = 6.59 Fe(HS) ₃ = 14.68 Fe(OH) ₂ = 28.78 Fe(OH) ₄ ⁻ = 1.26

Примечание. Жирным шрифтом выделены концентрации As и Fe.

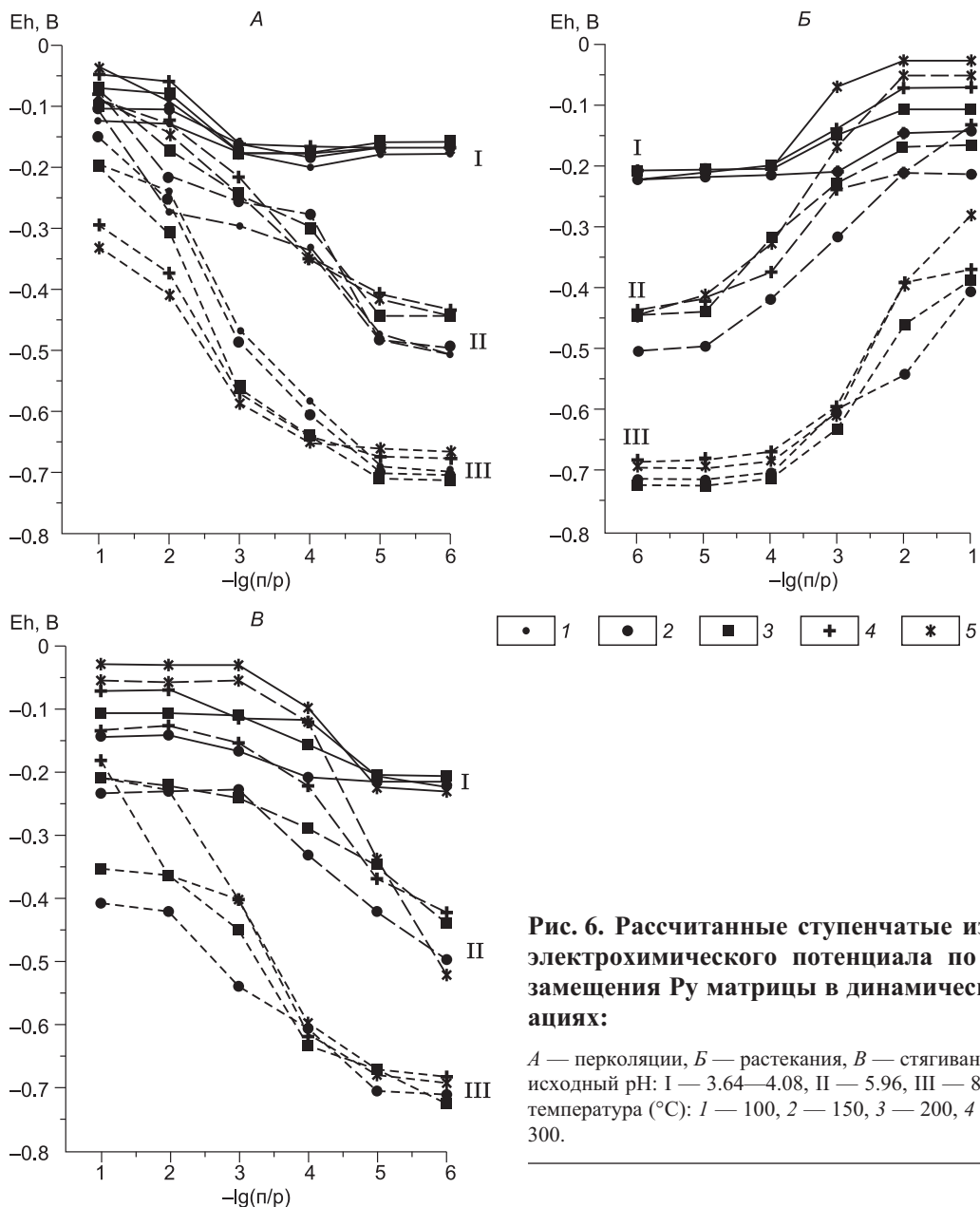


Рис. 6. Рассчитанные ступенчатые изменения электрохимического потенциала по колонке замещения Pu матрицы в динамических ситуациях:

A — перколяция, *Б* — растекания, *В* — стягивания. I—III — исходный pH: I — 3.64—4.08, II — 5.96, III — 8.22. 1—5 — температура ($^{\circ}C$): 1 — 100, 2 — 150, 3 — 200, 4 — 250, 5 — 300.

и щелочной ситуации с увеличением pH и снижением p/p . Малым p/p на высокой щелочности сопутствует доминанта гидроксиокомплекса $As(OH)_4^-$. Хлоридно-кислотные гидротермальные растворы — среда активного выщелачивания железа. Концентрации Fe уменьшаются со снижением температуры, $-lg(p/p)$ и ростом pH с изменением состава форм переноса. При 150 $^{\circ}C$ и относительно низком pH преобладание акваиона и монохлорида Fe(II), особенно заметное (68.5 %) при $-lg(p/p) = 6$, исчезает с уменьшением кислотности, когда почти полное преимущество принадлежит гидросульфидам за исключением малых p/p при наибольшей щелочности, где доминируют гидроксиокомплексы. С повышением температуры значение гидросульфидов снижается за счет конкуренции от акваиона, моно- и дихлоридов в кислотном—слабокислотном интервалах и гидроксиокомплексов — с повышением щелочности. Повышенная кислотность растворов способствует появлению сложных Fe-As арсенит-гидросульфидных комплексов в количестве почти до 20 мол. % (pH = 1.85, см. табл. 6), возможно, частично ответственных за совместный перенос обоих элементов в кислотных рудных гидротермальных растворах.

В рассчитанных моделях рудных динамических ситуаций окислительно-восстановительный потенциал раствора уменьшается на $-0.055 \dots -0.550$ В с увеличением щелочности (рис. 6) в направлении от тыловой зоны к фронтальной. Уменьшение Eh наиболее выражено во внутренних зонах при $-lg(p/p) = 2-5$ в связи со сменой минеральных парагенезисов. Устанавливаемая разность электрохимических потенциалов в пределах -0.5 В, наиболее варьирующаяся при уменьшении температуры и увеличе-

нии щелочности с появлением As-Пу, имеет значение для формирования межфазового электрохимического геохимического барьера в Asp-Пу золотосодержащих рудах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В проведенном расчете взаимодействия Пу матрицы ранних рудных стадий и сульфоарсенидного раствора воспроизведена колонка минералообразования для системы Fe—As—S—Na—Cl—H₂O с формированием составов Asp-содержащих парагенезисов в зависимости от соотношения масс раствора и твердых фаз в системе, ее температуры и кислотности—щелочности. По шкале pH располагаются противостоящие ассоциации возникающей колонки с As_{nat} + Asp во фронтальной кислотной части и Asp + Ло в щелочной с присутствием Mgt на переходной зоне, Пу и As-Пу в тыловой. Арсенопирит и его ассоциации образуются во фронтальной, флюидо(растворо)доминирующей зоне с замещением пиритовой основы независимо от способа просачивания раствора. Здесь главными значимыми параметрами являются баланс отношения п/р и стехиометрическое отношение концентраций As и Fe, равное или близкое к 1, как возможное следствие структурирования рудообразующей флюидной системы [Вилор, 2000]. Результаты моделирующего расчета находят подтверждение в похожем появлении Asp как последующей фазы по отношению к Пу ранней рудной ассоциации на месторождении Маломир [Ожогин и др., 2008] и на упоминаемом месторождении Верный. По Пу матрице при взаимодействии со слабокислотными или подщелоченными растворами в переходной зоне формируется As-Пу, преимущественно от 300 °С и ниже. Образование фазы твердого раствора As-Пу термодинамически обусловлено. Но при этом его количество и состав, очевидно, регулируются ограничениями мольного объема Пу основы в соответствии с *PT*-условиями. Вероятно, данным фактором и объясняется фиксированный уровень вхождения As в Пу матрицу на конкретных месторождениях [Simon et al., 1999a,b; Cline, 2001] и, например, не более 3 мас. % на месторождении Верный. Возможно, что особенности распределения As в Пу обусловлены формированием участков As-Пу по типу структурных неоднородностей, таких как зоны или блоки с марказито-, арсенопиритоподобным строением [Simon et al., 1999a]. Авторы работы [Reich, Becker, 2006] не исключают вероятности фазы As-Пу с типом Fe(AsS)_{куб}.

На золоторудных месторождениях Пу-Asp типа высокая продуктивность оруденения и образование обогащенных Au рудных участков связываются с мелко-, тонкозернистыми фракциями мышьяковистого Пу и Asp [Некрасов, 1991; Simon et al., 1999a,b; Cline, 2001; Ковалев и др., 2011]. Но на отдельных месторождениях (месторождение Купол) установлены очень редкие собственные сульфиды и селениды золота [Савва и др., 2012]. Полное соосаждение растворенного золота с тонкодисперсным сульфидным преципитатом в прямой пропорциональной зависимости от его удельной поверхности впервые показано при гидротермальном эксперименте в работе Н.В. Вилора с соавторами [1978]. Электрохимическая же причина осаждения золота на сосуществующих Пу и Asp находит отражение в приведенных расчетах. Между зоной выделения Asp и переходной зоной возникает разность электрохимических потенциалов, увеличивающаяся на фоне снижения температуры и с ростом щелочности. В гидротермальном растворе, содержащем золото в форме гидросульфидов с возможным участием золотосульфоарсенидных комплексов, валовая концентрация Au_{р-р} снижается на порядки при увеличении Eh. Таким образом, «на фронте» Asp и в переходной зоне, вероятно, располагается область электрохимического концентрационного геохимического барьера, ответственного за формирование продуктивной золотоносности Asp-Пу рудных стадий.

ЛИТЕРАТУРА

Авченко О.В., Чудненко К.В., Александров И.А. Основы физико-химического моделирования минеральных систем. М., Наука, 2009, 229 с.

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.

Борисов М.В., Шваров Ю.В. Термодинамика геохимических процессов. М., Изд-во Москов. ун-та, 1992, 254 с.

Бортников Н.С. О достоверности арсенопиритового и арсенопирит-сфалеритового геотермометров // Геология рудных месторождений, 1993, т. 35, № 2, с. 177—191.

Вилор Н.В. Флюидные системы зональных метаморфических комплексов и проблема их золотоносности. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2000, 142 с.

Вилор Н.В., Казьмин Л.А. Применение физико-химического моделирования при исследовании сульфоарсенидных комплексов в гидротермальных растворах // Геология и геофизика, 2007, т. 48 (6), с. 589—603.

Вилор Н.В., Гелетий В.Ф., Козлова Г.В., Лепин В.С., Миронов А.Г. Экспериментальное исследование совместного переноса и кристаллизации золота и сульфидов железа // 10-е Всесоюзное совещание по экспериментальной и технической минералогии. Киев, Наук. думка, 1978, с. 72—73.

Вилор Н.В., Кажарская М.Г., Бычинский В.А., Костянецкая Ж.В., Меньшиков В.И. Геохимические корреляции и динамика соотношений «раствор—порода» в рудоносных флюидных системах // Геохимия, 2003, № 12, с. 1305—1317.

Вилор Н.В., Кажарская М.Г., Чупарина Е.В., Коткин В.В., Дейс С.Ю. Распределение концентраций золота в месторождениях Бодайбинского рудного района // Руды и металлы, 2007, № 1, с. 34—43.

Вилор Н.В., Казьмин Л.А., Павлова Л.А. Физико-химическое моделирование минералообразования на золоторудных месторождениях (система Fe—As—S—Na—Cl—H₂O) // Вест. СВНЦ ДВО РАН, 2011, № 4, с. 52—64.

Гаврилов А.М., Кряжев С.Г. Минералого-геохимические особенности руд месторождения Сухой Лог // Разведка и охрана недр, 2008, № 8, с. 3—16.

Генкин А.Д., Вагнер Ф.Е., Крылова Т.Л., Цепин А.И. Золотоносный арсенопирит и условия его образования на золоторудных месторождениях Олимпиада и Ведуга // Геология рудных месторождений, 2002, т. 44, № 1, с. 59—76.

Горячев Н.А., Викентьева О.В., Бортников Н.С., Прокофьев В.Ю., Алпатов В.А., Голуб В.В. Наталкинское месторождение мирового класса: распределение РЗЭ, флюидные включения, стабильные изотопы кислорода, условия формирования руд (северо-восток России) // Геология рудных месторождений, 2008, т. 50, № 5, с. 414—444.

Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. М., Научный мир, 2000, 303 с.

Дорогокупец П.И., Карпов И.К., Лашкевич В.В., Найгебауэр В.А., Казьмин Л.А. Изобарно-изотермические потенциалы минералов и компонентов водного раствора в программном комплексе «Селектор» // Физико-химические модели в геохимии. Новосибирск, Наука, 1988, с. 124—147.

Канакин С.В., Карманов Н.С. Архитектура и основные возможности программного комплекса MARshell32 // Тезисы докладов V Российской конференции по рентгеноспектральному анализу. Иркутск, Изд-во «PRO-Desing», 2006, с. 48.

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

Ковалев К.Р., Калинин Ю.А., Наумов Е.А., Колесникова М.К., Королюк В.И. Золотоносность арсенопирита золото-сульфидных месторождений Восточного Казахстана // Геология и геофизика, 2011, т. 52 (2), с. 225—242.

Колонин Г.Р., Пальянова Г.А. Арсенопиритсодержащие минеральные ассоциации как индикаторы физико-химических условий гидротермального рудообразования // Геохимия, 1991, № 10, с. 1481—1491.

Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Т.П. Устойчивость и растворимость арсенопирита в гидротермальных растворах // Геохимия, 1988, № 6, с. 843—855.

Константинов М.М., Некрасов Е.М., Сидоров А.А., Стружков С.Ф. Золоторудные гиганты России и мира. М., Научный мир, 2000, 272 с.

Масалович А.М. Перенос вещества при отложении пирита в гидротермальных системах // Геология рудных месторождений, 1975, т. 15, № 2, с. 59—69.

Миронова 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.

Миронова 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. Основы физико-химической модели уранового рудообразования. М., Атомиздат, 1978, 213 с.

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

Ожогин Д.О., Орлова Н.И., Власов Н.Г., Дубинчук В.Т., Шувалова Ю.Н. Вертикальная минералогическая зональность золото-сульфидного оруденения месторождения Маломыр // Разведка и охрана недр, 2008, № 8, с. 16—23.

Пальянова Г.А. Физико-химические особенности поведения золота и серебра в процессах гидротермального рудообразования. Новосибирск, Изд-во СО РАН, 2008, 220 с.

- Пашинкин А.С., Муратова В.А., Антюхова А.М., Моисеев Н.В.** Теплоемкость и термодинамические функции арсенопирита // Неорганические материалы, 1989, т. 23, № 2, с. 221—224.
- 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, 2012, т. 53 (5), с. 597—609.
- Тюкова Е.Э., Ворошин С.В.** Состав и парагенезис арсенопирита в месторождениях и вмещающих породах Верхнеколымского района (к интерпретации генезиса сульфидных ассоциаций). Магадан, СВ-КНИИ ДВО РАН, 2007, 107 с.
- Химическая термодинамика** в петрологии и геохимии / Ред. Ф.А. Летников. Иркутск, ИГХ СО АН СССР, 1971, 385 с.
- Чудненко К.И.** Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложение. Новосибирск, Академ. изд-во «Гео», 2010, 287 с.
- Blanchard M., Alfredson M., Brodholt J., Wright K., Catlow C.R.A.** Arsenic incorporation into FeS₂ pyrite and its influence on dissolution: ADFT study // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2007, v. 71, № 3, p. 624—630.
- Bostick B.C., Fendorf S.** Arsenite sorption on troilite (FeS) and pyrite (FeS₂) // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2003, v. 67, № 5, p. 909—921.
- Cline J.S.** Timing of gold and arsenic sulfide mineral deposition at Getchell Carlin-type gold deposit, north-central Nevada // *Econ. Geol.*, 2001, v. 96, № 1, p. 75—89.
- Craw D., Falconer D., Youngson J.H.** Environmental arsenopyrite stability and dissolution: theory, experiment and field observations // *Chem. Geol.*, 2003, v. 199, p. 71—82.
- Large R.R., Danyushevsky L., Hollit C., Maslennikov V., Meffre S., Gilbert S., Bull S., Scott R., Emsbo P., Thomas H., Singh B., Foster J.** Gold and trace elements zonation in pyrite using a laser imaging technique: implication for timing of gold in orogenic and Carlin-style sediment-hosted deposits // *Econ. Geol.*, 2009, v. 104, № 5, p. 635—668.
- Marini L., Accornero M.** Prediction of the thermodynamic properties of metal-arsenate and arsenide aqueous complexes to high temperatures and pressures and some geological consequences // *Environ. Geol.*, 2007, № 52, p. 1343—1363.
- Perfetti E., Pokrovski G.S., Ballerat-Busserolles K., Majer V., Gibert F.** Densities and heat capacities of aqueous arsenious and arsenic acid solutions to 350 °C and 300 bar, and revised thermodynamic properties of As(OH)₃⁰ (aq), AsO(OH)₃⁰ (aq) and iron sulfarsenide minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2008, v. 72, № 3, p. 713—731.
- Pokrovski G.S., Gout R., Shott J., Zotov A., Harris-Hourty J.C.** Thermodynamic properties and stoichiometry of As (III) hydroxid 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*, 2002, v. 66, № 13, p. 2361—2378.
- Reich M., Becker V.** First-principles calculation of thermodynamic mixing properties of arsenic incorporation into pyrite and marcasite // *Chem. Geol.*, 2006, v. 225, p. 278—290.
- Reich M., Kesler S.E., Utsunomya S., Palenik C.S., Chryssoulis S., Ewing R.C.** Solubility of gold in arsenian pyrite // *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2005, v. 69, № 11, p. 2781—2796.
- Rossini F.D., Wagman D.D., Evans W.H., Levine S., Jaffe I.** Selected values of chemical thermodynamic properties. National Bureau of Standards Circ. 500. US Government Printing Office, Washington, D.C., 1961, 1268 p.
- Scott R.J., Meffre S., Woodhead J., Gilbert S.E., Berry R., Emsbo P.** Development of framboidal pyrite during diagenesis, low-grade regional metamorphism, and hydrothermal alteration // *Econ. Geol.*, 2009, v. 104, № 8, p. 1143—1168.
- 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.
- Simon G., Kesler S.E., Chryssoulis S.** Geochemistry and textures of gold-bearing arsenian pyrite, Twin Creeks, Nevada: implications for deposition of gold in Carlin-type deposits // *Econ. Geol.*, 1999a, v. 94, № 3, p. 405—422.
- Simon G., Huang H., Penner-Hahn J.E., Kesler S.E., Kao L.S.** Oxidation state of gold and arsenic in gold-bearing arsenian pyrite // *Amer. Miner.*, 1999b, v. 84, p. 1071—1079.
- 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.

Tremaine P.R., LeBlank I.C. The solubility of magnetite and hydrolysis and oxidation of Fe^{2+} in water to 300 °C // *J. Sol. Chem.*, 1980, v. 9, № 6, p. 416—442.

Tremaine P.R., von Massov R., Shierman G.R. A calculation of Gibbs free energy for ferrous ions and the solubility of magnetite in H_2O and D_2O to 300 °C // *Thermochim. Acta*, 1977, v. 19, № 3, p. 287—300.

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

Wagman D.D., Evans W.H., Parker V.B., Shumm R.H., Halow I., Bailey S.M., Churney K.L., Nuttall R.L. The NDS 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, № 2, p. 392.

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

*Рекомендована к печати 10 апреля 2013 г.
А.С. Борисенко*

*Поступила в редакцию
30 января 2013 г.*