

## РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ Au—Ag—S—ФЛЮИД: КОМПЬЮТЕРНЫЕ РАСЧЕТЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Ю.В. Лаптев

*Институт геологии и минералогии СО РАН, 630090, Новосибирск, просп. Коптюга, 3, Россия*

Приведены данные компьютерных расчетов по взаимодействию твердофазной ассоциации электрум—аргентит—пирит (массовые отношения  $2 \cdot 10^{-5}/2 \cdot 10^{-3}/1$  и  $2 \cdot 10^{-5}/4 \cdot 10^{-2}/1$ ) с водными умеренно кислыми хлоридсодержащими растворами (0.5 м NaCl, pH = 3.08) при  $T = 300$  °C,  $P = 500$  бар как физико-химическая основа для прогнозирования геохимического поведения Au и Ag при гидротермально-метасоматическом преобразовании Au-Ag-содержащего пирита. Предложена методика рассмотрения этих процессов на основе фазовых равновесий подсистемы Au—Ag—S с водным раствором при разных отношениях жидкость/твердое (ж/т) с использованием новой графической формы построения диаграмм. Продемонстрированы взаимосвязи преобразований состава твердофазовой ассоциации с ж/т при реальных граничных условиях (содержание Au — 17 г/т, мольное отношение  $m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}} = 10^{-3.57} \div 10^{-2.28}$ ). Определены предельные показатели отношения ж/т для достижения полного выщелачивания золота и серебра ( $ж/т_{\text{max}} = 200 \div 800$ ). Показано, что при величине  $m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  (тв) большей, чем  $m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  (р-р), в первую очередь растворяется аргентит, а при обратном соотношении — электрум.

По результатам экспериментов установлено, что при  $T = 300$  °C преобразование неравновесного с пиритом электрума пробностью 300 ‰ в более обогащенную золотом форму ( $N_{\text{Au}} = 730$  ‰) и аргентит происходит по затрудненной кинетической схеме. Принятие для обработки данных кинетического уравнения Пиллинга—Бедвордса позволило определить константу скорости процесса  $K = 2.8(\pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{сут}^{-1}$ . Прогнозируемое по этому уравнению время полного преобразования золотин плоской формы с толщиной 200 мкм равно 604 сут. Полученные данные свидетельствуют о существенном значении кинетических факторов в гидротермально-метасоматических процессах с участием самородного золота, что предполагает необходимость сочетания термодинамического и кинетического подходов при построении геолого-генетических моделей гидротермального сульфидообразования.

*Термодинамические расчеты, метастабильное равновесие, золото, электрум, серебро, месторождения колчеданных руд, гидротермальные процессы.*

### EQUILIBRIA IN THE SYSTEM Au–Ag–S–FLUID: COMPUTED AND EXPERIMENTAL DATA

Yu. V. Laptev

We present results of computations on the interaction of solid-phase electrum–argentite–pyrite (weight ratios  $2 \cdot 10^{-5}/2 \cdot 10^{-3}/1$  and  $2 \cdot 10^{-5}/4 \cdot 10^{-2}/1$ ) association with Cl-containing aqueous moderately acid solutions (0.5 m NaCl, pH = 3.08) at 300°C and 500 bars. These data are a physicochemical basis for predicting the geochemical behavior of Au and Ag during the hydrothermal-metasomatic transformation of Au-Ag-pyrite. We also propose a technique of study of this process based on the phase equilibria of the subsystem Au–Ag–S with the aqueous solution at different liquid/solid (l/s) ratios, with the use of new graphic diagrams. The relationship of the composition of the solid-phase association with l/s ratio in real boundary conditions (Au = 17 ppm,  $m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}} = 10^{-3.57} \div 10^{-2.28}$ ) is shown. The maximum l/s values for complete leaching of gold and silver ( $l/s_{\text{max}} = 200 \div 800$ ) are estimated. It has been established that argentite is the first to dissolve when  $m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{s}) > m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{sol})$ , and electrum, when  $m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{s}) < m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{sol})$ .

The experimental results showed that at 300°C, the conversion of electrum ( $N_{\text{Au}} = 300$  ‰) nonequilibrated with pyrite into an Au-rich form ( $N_{\text{Au}} = 730$  ‰) and argentite follows an intricate kinetic scheme. Using the Pilling-Bedwards kinetic equation for processing data yielded the process rate constant  $K = 2.8(\pm 0.5) \cdot 10^{-5} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{day}^{-1}$ . With this equation, the time of the complete conversion of 200 μm thick flat gold grains is 604 days. These data evidence the significant role of kinetic factors in hydrothermal-metasomatic processes involving native gold, which requires combination of thermodynamic and kinetic approaches on the construction of geologo-genetic models for hydrothermal sulfide formation.

*Thermodynamic computations, metastable equilibrium, gold, electrum, silver, pyrite ore deposits, hydrothermal processes*

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие компьютерных методов расчетного моделирования равновесий в гидротермальных системах позволяет получать всю желаемую информацию о составе водной и твердых фаз в многофакторном пространстве экстенсивных и интенсивных переменных [Карпов, 1981; Шваров, 1999; и др.]. Для общего случая имеется возможность проведения расчетов с участием твердых растворов на основе модели

идеального смешения его компонентов ( $\gamma_i$  — коэффициент активности равен 1) [Шваров, 1999]. Создаются дополнительные модули для расчета реального состава твердых растворов при известной функциональной зависимости коэффициентов активности их компонентов от мольной доли и температуры ( $\gamma_i = f(x_i, T)$ ), что было реализовано [Пальянова и др., 2005] в варианте равновесий с участием фазы  $Au_xAg_{1-x}$  — природного аналога кюстелита, электрума, высокопробного золота (далее для фазы  $Au_xAg_{1-x}$  будем применять термин — „электрум“).

Для многокомпонентных систем существует проблема представления и хранения полученных результатов расчетов и экспериментов, когда традиционно данные демонстрируются в виде многочисленных функциональных зависимостей в двойных координатах. Для систем с инертными компонентами („сухие“ системы) удобно представление фазовых соотношений на треугольниках состава для изотермических условий и дополнительное построение политермических сечений. Для сложных гидротермальных систем возможно построение объемных фазовых диаграмм различного геометрического образа [Валяшко, 1975]. В этих вариантах возникают трудности масштабирования координат диаграммы из-за низких отношений содержаний растворенного компонента к массе растворителя, а также сложность восприятия трехмерных изображений.

Нами предлагается методика представления фазовых соотношений для гидротермальных равновесий в рамках тройной системы (субсистема  $Au—Ag—S$ ) с использованием линий, связывающих точку отношений  $m_{Au}/m_{Ag}$  в твердофазной ассоциации с точкой равновесных отношений этих же компонентов в растворе на **дополнительной координате** вне треугольника составов твердой фазы. Ниже рассмотрены возможности и преимущества данного подхода на примере системы состава  $FeS_2—Ag_2S—Au_xAg_{1-x}—H_2O—NaCl—HCl$ , отображающей взаимодействие  $Au$ -содержащего пирита со слабокислым хлоридным раствором.

Кроме раскрытия методологической сути предлагаемого подхода целью работы являлось также рассмотрение геохимических следствий исследуемого процесса. Для выбранных составов твердофазовой ассоциации выявлена последовательность фазовых превращений, определены изменения в составе раствора и предельные показатели по полному выщелачиванию золота и серебра при повышении ж/т. С позиций раскрытия реальной возможности протекания процесса, прогнозируемого на основе термодинамического моделирования, привлечены экспериментальные данные по его изучению в аналогичных условиях.

## ВЫБОР ГРАНИЧНЫХ УСЛОВИЙ ПРИ РАСЧЕТНОМ МОДЕЛИРОВАНИИ

Расчеты проведены с целью исследования гидротермально-метасоматических изменений сплошной золотосодержащей пиритовой руды при ее взаимодействии со слабокислыми хлоридсодержащими растворами. Это представляет интерес для понимания физико-химических особенностей пострудных процессов на многих золоторудных и золотосодержащих месторождениях гидротермального происхождения [Петровская, 1973; Гамянин, 2001], в том числе и колчеданного типа [Викентьев, 2004]. Выбранные для расчетов  $TP$ -параметры (300 °С, 500 бар) характерны для этих месторождений. При исходном составе растворителя  $0.5mNaCl + 0.01mHCl$  конечные значения  $pH = 3.07—3.09$  не являются экстремально низкими. Обычная закономерность пониженного  $Au/Ag$  отношения (до величин порядка  $lg m_{Au}/m_{Ag} = -2 \div -4$ ) в сульфидных рудах [Константинов и др., 2000; Vikentyev et al., 2004] логически определяет необходимость одновременного учета электрума и собственных сульфидов серебра, в частности аргентита. Были приняты два варианта составов, отвечающих разным количествам электрума и аргентита в расчете на 1 кг  $FeS_2$ : I —  $Au_xAg_{1-x}$  ( $x = 0.756$ ) —  $2 \cdot 10^{-2}$  г,  $Ag_2S$  — 2 г; II —  $Au_xAg_{1-x}$  —  $2 \cdot 10^{-2}$  г,  $Ag_2S$  — 40 г. В первом варианте это определяло величину логарифмов мольных отношений  $lg m_{Au}/m_{Ag} = -2.28$ , а во втором случае  $lg m_{Au}/m_{Ag} = -3.57$ . Заданные одинаковые количества фазы  $Au_xAg_{1-x}$  состав которой отвечает пробыности золота 850 ‰ (далее  $N_{Au} = 850$ ), определяют содержание  $Au$  в пирите, равное 17 г/т пирита. Это содержание близко к природному в пиритсодержащих рудах на многих месторождениях гидротермального типа. Заметим, что в рамках поставленной задачи рассмотрению подлежит существование самородного золота только в качестве самостоятельной фазы. Для его „невидимой“ формы необходимо приложение иных подходов, в том числе и с позиций возможности его концентрирования в химически связанном состоянии [Лаптев, Розов, 2006].

Растворение пирита служит потенциалопределяющей реакцией, протекающей по условной электронеutralной схеме:



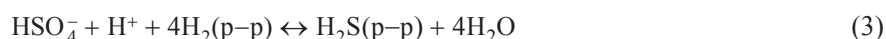
Таблица 1. Содержания основных компонентов в растворе 0.5m NaCl + 0.01m HCl при его взаимодействии с твердофазными ассоциатами различного состава при  $T = 300\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P = 500\text{ бар}$  и варьировании отношения ж/т от 0.2 до 200

Твердая фаза	$\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})$ , $n \cdot 10^{-3}$ , м	$\text{HSO}_4^-$ , $n \cdot 10^{-4}$ , м	$\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})/\text{HSO}_4^-$	$\text{Fe}$ , $n \cdot 10^{-3}$ , м	$\text{Ag}$ , $n \cdot 10^{-4}$ , м	$\text{Au}$ , $n \cdot 10^{-7}$ , м	$\text{H}_2(\text{p-p})$ , $n \cdot 10^{-6}$ , м	pH
1 кг $\text{FeS}_2$	2.12	2.74	7.7	1.21	—	—	2.53	3.07
1 кг $\text{FeS}_2 + 20\text{ г Ag}_2\text{S}$	2.18	2.48	8.7	1.09	5.34	—	2.64	3.09
1 кг $\text{FeS}_2 + 20\text{ г Ag}_2\text{S} + 20\text{ мг Au}_x\text{Ag}_{1-x}$	2.18	2.48	8.7	1.09	5.34	2.94	2.64	3.09

с созданием в растворе сульфидно-сульфатного отношения  $\text{H}_2\text{S}/\text{HSO}_4^- = 7$ . Более высокое значение этого отношения в табл. 1 ( $\text{H}_2\text{S}/\text{HSO}_4^- = 7.7$ ) обусловлено дополнительной реакцией образования сульфитной серы в форме  $\text{SO}_2(\text{p-p})$ :



Величина  $m_{\text{H}_2}(\text{p-p})$  в соответствии с сульфидно-сульфатным равновесием:



равна значению  $2.53 \cdot 10^{-6}$  м (см. табл. 1). Это в рассматриваемых растворах, имеющих  $\text{pH} = 3.07$ , отвечает промежуточному окислительно-восстановительному состоянию между пирит-пирротиновым и пирит-гематитовым буферами в условиях одновременного сосуществования сероводорода и сульфатных ионов [Лаптев, Розов, 2006].

Совместное растворение  $\text{FeS}_2$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$  практически не приводит к изменениям в составе растворителя ввиду существенно большей растворимости пирита (см. табл. 1). При стехиометрическом (относительно Fe и Ag) переходе в раствор серы доля „аргентитовой“ серы не превышает 10 % от ее общего количества в растворе. Влияние аргентита сказывается в возрастании pH раствора лишь на 0.02 единицы и повышению  $m_{\text{H}_2}(\text{p-p})$  с  $2.53 \cdot 10^{-6}$  до  $2.64 \cdot 10^{-6}$  м. Добавление Au и Ag в форме электрума ( $N_{\text{Au}} = 850$ , 20 мг  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$  на 1 кг  $\text{FeS}_2$ ) практически не сказывается на составе растворителя (см. табл. 1). Таким образом, принятые условия растворения твердофазной ассоциации  $\text{Ag}_2\text{S}—\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}—\text{FeS}_2$  (концентрации преобладающих компонентов растворителя постоянны за счет избыточного пирита) позволяют проследить связь изменений состава ассоциации при переходе от начального до конечного состояния (полное выщелачивание Au и Ag) с ростом отношения ж/т.

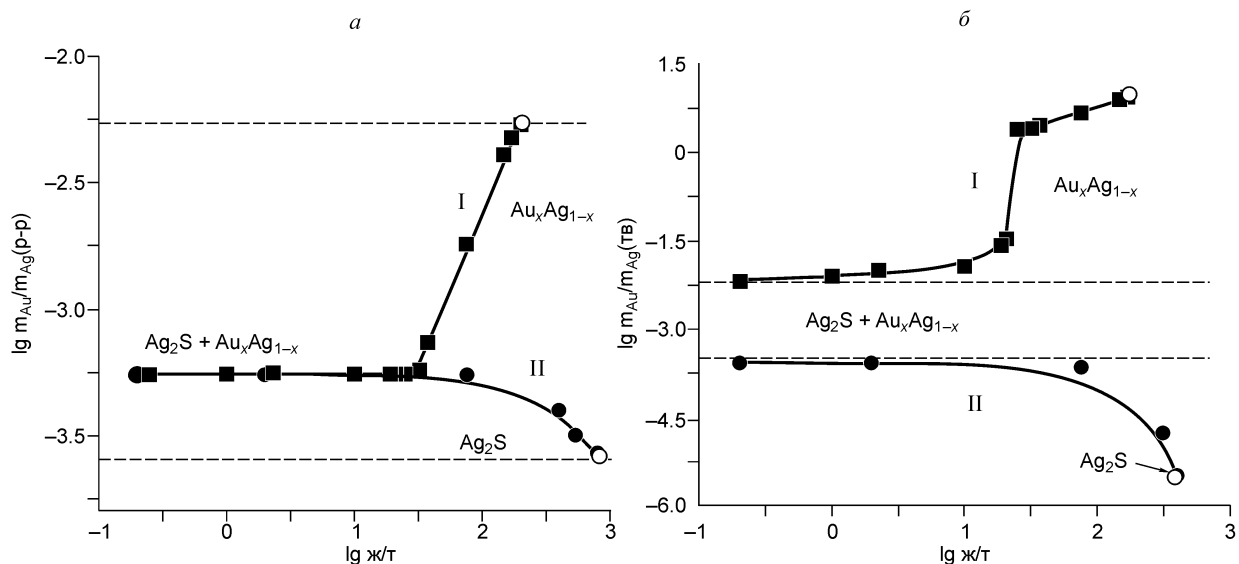
### РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ И ИХ ОТОБРАЖЕНИЕ В ОБЫЧНОЙ ФОРМЕ

Расчеты проведены на основе метода минимизации свободной энергии с использованием программного комплекса NCh [Шваров, 1999] и базы термодинамических данных UNITERM (версия 3.7). Состав электрума вычислялся с помощью прикрепленного модуля „Электрум“ [Пальянова и др., 2005], построенного на реальной модели субрегулярного твердого раствора с коэффициентами активности для Au и Ag [White et al., 1957].

Величины ж/т задавались в интервале 0.2—800 путем уменьшения массы  $\text{FeS}_2$  с 5 кг до 1.25 г на 1 кг  $\text{H}_2\text{O}$ . Пропорционально изменялись количества  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$  и  $\text{Ag}_2\text{S}$ , отвечающие их заданному соотношению (см. выше) и постоянному содержанию золота относительно пирита — 17 г/т. Температура — 300 °C, давление — 500 бар, состав раствора — 0.5m NaCl + 0.01m HCl. Вследствие изохимических условий растворения твердофазовой ассоциации в растворе при всех отношениях ж/т преобладают одни и те же ведущие формы (табл. 2). Процентное содержание суммы ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{FeCl}^+$  от всего растворенного железа составляет 91.6 %. Сера распределяется между  $\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})$  и  $\text{HSO}_4^-$ -ионами (сумма их концентраций — 99.5 %) при малой доле  $\text{SO}_2(\text{p-p})$  (0.5 %). Преобладающие формы золота —  $\text{Au}(\text{HS})^\circ$  и  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ , при этом процентное содержание моносльфидной формы  $\text{Au}(\text{HS})^\circ$  составляет 91.5 %. Для серебра в примерно одинаковой пропорции основной вклад дают  $\text{AgCl}^\circ$  и  $\text{AgCl}_2^-$  (93.1 %).

Таблица 2. Величины содержания преобладающих растворенных форм для железа, серы, золота и серебра при взаимодействии раствора 0.5 m NaCl + 0.01m HCl с ассоциацией  $\text{FeS}_2—\text{Ag}_2\text{S}—\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$

Химический элемент	Форма в растворе	%
Железо	$\text{Fe}^{2+} + \text{FeCl}^+$	91.6
Сера	$\text{H}_2\text{S}(\text{p-p})$	89.3
	$\text{HSO}_4^-$	10.2
Золото	$\text{Au}(\text{HS})^\circ$	91.5
	$\text{Au}(\text{HS})_2^-$	8.4
Серебро	$\text{AgCl}^\circ + \text{AgCl}_2^-$	93.1



**Рис. 1.** Зависимости изменения логарифма мольных отношений Au и Ag в растворе (а) и твердом (б) для двух вариантов исходных составов I и II.

Штриховые линии — предельные отношения.

Результаты расчета показателей исследуемого процесса приведены в табл. 3. При минимальной величине ж/т = 0.2 малое количество раствора еще не влияет на изменение исходного отношения Au/Ag в твердом ( $\lg m_{Au}/m_{Ag} = -2.28$  и  $-3.57$  для составов I и II в точке 1 соответственно). В этой же точке независимо от составов в твердом за счет повышения способности серебра к накоплению в кислых хлоридно-сульфидных растворах [Акинфиев, Зотов, 2001] создается низкое отношение Au/Ag в растворе ( $\lg m_{Au}/m_{Ag}(p-p) = -3.26$  независимо от выбранных соотношений электрума и аргентита).

Последовательное повышение величины ж/т приводит к прямо противоположному влиянию на отношения Au/Ag для составов I и II как в твердом, так и в растворе (см. табл. 3, рис. 1). Для состава I и ж/т  $\geq 32$  ( $\lg ж/т \geq 1.5$ ) в связи с полным растворением  $Ag_2S$  отношение Au/Ag в растворе (см. рис. 1, а) и твердом (см. рис. 1, б) возрастает исключительно за счет растворения электрума. Его исчезновение

**Таблица 3.** Результаты расчета показателей процесса взаимодействия ассоциации пирит—аргентит—высокопробное золото при возрастании ж/т для раствора 0.5 m NaCl + 0.01m HCl ( $T = 300$  °C,  $P = 500$  бар) с двумя составами I и II (массовые соотношения  $FeS_2/Ag_2S/Au_xAg_{1-x} = 1/(2 \cdot 10^{-3})/(2 \cdot 10^{-5})$  и  $1/(4 \cdot 10^{-2})/(2 \cdot 10^{-5})$  соответственно)

№ точки*	ж/т	$m_{Au}, n \cdot 10^{-7}$		$m_{Ag}, n \cdot 10^{-4}$		$\lg m_{Au}/m_{Ag}$		$N_{Au}, \%$	$Au_{FeS_2}, г/т$	Остаток от исходного, мас. %	
		p-p		p-p	тв	$Au_xAg_{1-x}$	$Ag_2S$				
<b>Состав I</b>											
1	0.2	2.94	5.34	-3.26	-2.28	817	17	100	100		
2	2	2.94	5.34	-3.26	-1.97	817	16.9	97.7	92.6		
3	23	2.94	5.34	-3.26	-1.20	817	16.0	93.2	30.5		
4	32	2.98	5.16	-3.24	0.40	820	15.2	87.8		$Ag_2S$	отсутст.
5	75	3.91	2.15	-2.74	0.66	894	11.2	69.1			
6	150	4.41	1.07	-2.39	0.89	933	4.0	42.5			»
7	200	4.51	0.81	-2.28							
<b>Состав II</b>											
1	0.2	2.94	5.34	-3.26	-3.57	817	17	100	100		
2	75	2.94	5.34	-3.26	-3.64	817	12.6	74.1	88.0		
3	200	2.94	5.34	-3.26	-3.89	817	5.2	30.6	62.1		
4	400	2.16	5.34	-3.40							34
5	800	1.08	4.04	-3.57							

\* Цифры в колонке соответствуют последовательным состояниям системы для указанных ж/т, которые отвечают фигуративным точкам составов I и II (см. рис. 4), а также соответствующим им линиям равных отношений Au/Ag в твердом.

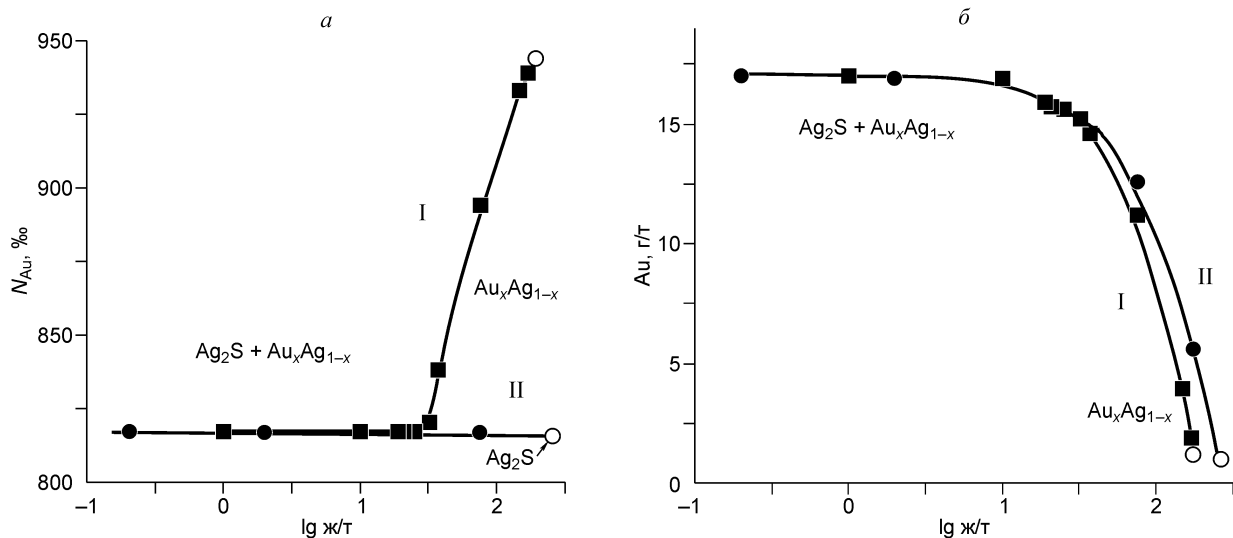


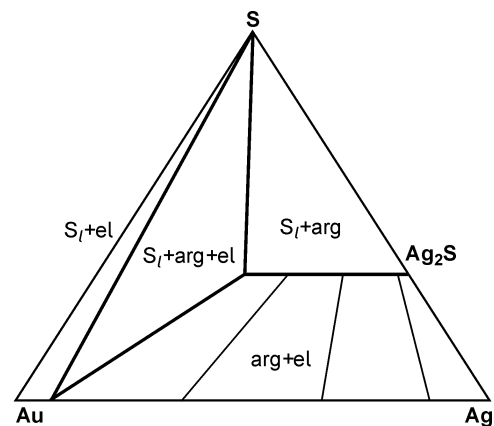
Рис. 2. Зависимости изменения пробности золота (а) и его содержания (б) от логарифма отношения жидкость/твердое для двух вариантов исходных составов I и II в системе  $FeS_2-Ag_2S-Au_xAg_{1-x}$ -раствор.

наблюдается при  $ж/т = 200$  ( $\lg ж/т = 2.3$ ). Для состава II, наоборот, при достижении  $ж/т = 400$ , когда электрум исчезает, последующее возрастание  $ж/т$  обеспечивает уменьшение отношений  $Au/Ag$  в растворе за счет растворения все еще избыточного аргентита. При  $ж/т = 800$  в твердом остается один пирит.

Растворение электрума в обоих вариантах рассматриваемых составов твердого отвечает примерно одинаковой зависимости по степени выщелачивания золота, приводя к уменьшению его концентраций с 17 г/т до нулевых значений при предельных отношениях  $ж/т = 200$  и 400 для составов I и II соответственно (см. табл. 3, рис. 2, б). Переход золота в раствор в отсутствие аргентита сопровождается повышением его пробности для состава I (см. табл. 3, рис. 2, а). В присутствии  $Ag_2S$  пробность золота отвечает постоянной величине 817 ‰ для обоих составов.

#### ОТОБРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТА С ПОЗИЦИЙ ДИАГРАММЫ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ

Схема фазовых равновесий в системе  $Au-Ag-S$  по данным из статьи [Barton, Toulmin, 1964] показывает (рис. 3), что в двухфазной области электрум должен находиться в равновесии с  $Au$ -содержащим аргентитом. Конноды, связывающие составы аргентита и электрума, отвечают равновесным содержаниям золота в этих фазах при заданной фугитивности серы (по Е.Н. Диману [1976] для электрума это „минимальная“ пробность золота). В присутствии жидкой серы составы электрума и аргентита предельно обогащены золотом. При рассматриваемой температуре (300 °С) и низкой фугитивности серы (отсутствие жидкой серы), по данным [Barton, 1980], в составе аргентита содержание золота не должно превышать 5—7 мас.%. Нами принимается допущение о возможности рассмотрения упрощенного варианта диаграммы для системы  $Au-Ag-S$  без учета существования твердого раствора  $Au_2S-Ag_2S$ .



На рис. 4 демонстрируется предлагаемая нами модель совмещения данных фазовых равновесий для тройной системы  $Au-Ag-S$  с дополнительной координатой отношений  $Au/Ag$  в растворе. Суть построения заключается в следующем:

1. Координата  $Au-Ag$  составов, отвечающая мольному соотношению  $X_{Au} + X_{Ag} = 1$  (см. рис. 3), заменяется десятичным логарифмом мольных отношений  $Au/Ag$ . В этом случае предельные точки составов для чистых компонентов ( $X_{Au} = 1$ ,  $X_{Ag} = 0$ ) формально отвечают или высокому, или низкому

Рис. 3. Схематическая изотермическая диаграмма ( $T = 500$  °С) для системы  $Au-Ag-S$  по П.Б. Бартону, П. Тулмину [Barton, Toulmin, 1964].

$S_l$  — сера жидкая;  $arg$  — аргентит;  $el$  — электрум.

**Рис. 4. Состояние фазовых равновесий в системе Au—Ag—S в зависимости от отношения жидкость/твердое для двух вариантов исходных составов в твердой фазе:**

I —  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{тв}) = -2.28$ ; II —  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{тв}) = -3.57$ . Пояснения в тексте.

отношению  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  ( $X_{\text{Au}} \rightarrow 1$ ,  $X_{\text{Ag}} \rightarrow 1$  соответственно). В первую очередь это позволяет отобразить низкие отношения Au/Ag, характерные для природных ассоциаций.

2. Точки равновесных отношений  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  в твердом (основная координата) и растворе (дополнительная координата) соединяются линиями для соответствующих отношений ж/т. Для краткости далее они будут обозначены как „линии соответствующих составов — линии СС“. Совмещение основной и дополнительной координат позволяет проиллюстрировать траекторию перемещения фигуративной точки на треугольнике Au—Ag—S как следствие изменения положения линии СС для разных ж/т.

Для состава I фигуративная точка 1 на конноде  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}\text{—Ag}_2\text{S}$  (исходное состояние, линия СС для  $\text{ж/т} = 0.2$ , см. табл. 3) отвечает возможности равновесного сосуществования электрума и аргентита при создании в растворе отношения  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}} = -3.26$ . При этом исходная пробытность электрума ( $N_{\text{Au}} = 850$ ) понижается до равновесного значения  $817\%$  (см. табл. 3). Далее при возрастании ж/т до величин 2 и 23 происходит смещение фигуративной точки (состояния 2 и 3) в сторону повышения фазового отношения электрум/аргентит как следствие более интенсивного растворения  $\text{Ag}_2\text{S}$  для необходимости сохранения одинакового отношения Au/Ag в растворе. Точка 4 (линия СС для  $\text{ж/т} = 32$ ) является предельной при полном растворении аргентита, хотя это еще практически не отражается на величине  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  в растворе. Точки 5 и 6 ( $\text{ж/т} = 75$  и  $150$  соответственно) отвечают нестехиометрическому растворению электрума с ускоренным выщелачиваем серебра, но в степени уже недостаточной для сохранения минимального отношения  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  в растворе, равного величине  $-3.26$ . Образованный в точке 6 наиболее богатый по золоту электрум ( $N_{\text{Au}} = 933$ ) полностью растворяется в точке 7 на линии СС для  $\text{ж/т} = 200$ . В этом состоянии величина  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  в растворе, равная  $-2.28$ , оказывается тождественной начальной величине  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  в твердом. В логическом смысле и графическом отображении (вертикальная штриховая линия для конечного раствора и состава I в твердом) это является признаком полного растворения электрума и аргентита.

Для состава II (см. рис. 4) перемещение фигуративной точки 1 (исходное состояние 1, см. табл. 3) на позиции 2 и 3 ( $\text{ж/т} = 75$  и  $200$  соответственно) обусловлено стехиометрическим растворением электрума и аргентита с уменьшением доли  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$  относительно  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Это связано с необходимостью достижения более высокого отношения  $m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  в растворе по сравнению с исходным составом твердого. В точке 4 для  $\text{ж/т} = 400$  электрум уже отсутствует, растворяется одна фаза — аргентит. Уменьшение отношения  $m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  в растворе для этой линии СС связано исключительно с разбавлением концентраций уже растворенного золота. В точке 5 ( $\text{ж/т} = 800$ ) наблюдается полное растворение аргентита, отношения  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  для раствора и твердого одинаковы и равны величине  $-3.57$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ В СОПОСТАВЛЕНИИ С ДАННЫМИ РАСЧЕТНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Рассмотрены результаты экспериментального изучения превращения электрума в присутствии пирита при  $T = 300$  °С,  $P = 500$  бар под действием раствора  $0.002$  м HCl +  $0.1$  м NaCl как часть широкого исследования этого процесса, проведенного нами ранее при  $T = 300, 350$  и  $400$  °С с растворами  $0.002 \div 0.01$  м HCl +  $0.1 \div 0.5$  м NaCl [Лаптев и др., 2002; Laptev, Rozov, 2004; Лаптев, Королюк, 2005]. Опыты проведены в автоклавах из титанового сплава ВТ-8 объемом  $53$  см<sup>3</sup>. При загрузке пирита (Березовское месторождение, Южный Урал, фракция  $0.5\text{—}1$  мм) в количестве  $200$  мг объем раствора составил  $44$  мл. Масса пирита отвечала избыточному количеству относительно его растворимости при задаваемом отношении  $\text{ж/т} = 220$ . Был взят электрум состава  $N_{\text{Au}} = 300$ , синтезированный нами сплавлением Au и Ag при  $T = 1200$  °С. При его навеске  $4$  мг (раскатанная фольга толщиной  $40$  мкм) содержание золота относительно пирита составило  $6000$  г/т. Такое большое количество электрума обусловлено исключительно методиче-

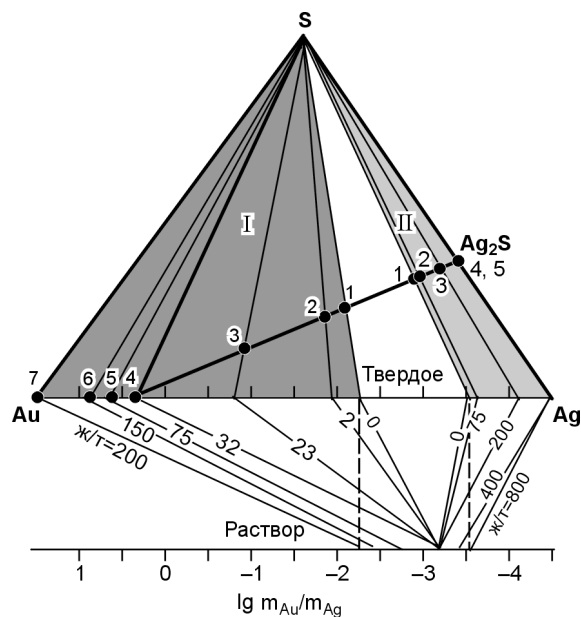


Таблица 4. Сопоставление результатов расчета показателей процесса взаимодействия исходной ассоциации пирит—электрум (массовое отношение  $\text{FeS}_2/\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x} = 1/2 \cdot 10^{-2}$ ,  $ж/т = 220$ ,  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{тв}) = -0.63$ ,  $N_{\text{Au}} = 300$ ) для раствора  $0.1\text{m NaCl} + 0.002\text{m HCl}$  ( $T = 300^\circ\text{C}$ ,  $P = 500$  бар) с экспериментальными данными для этих же условий

№ точки*	$m_{\text{O}_2}$ (исх), $n \cdot 10^{-3}$	$m_{\text{H}_2\text{S}^2}$ , $n \cdot 10^{-3}$	$m_{\text{HSO}_4^-}$ , $n \cdot 10^{-3}$	$m_{\text{H}_2}$ , $n \cdot 10^{-6}$	pH	$m_{\text{Au}_8}$ , $n \cdot 10^5$	$m_{\text{Ag}_5}$ , $n \cdot 10^5$	$\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$		$N_{\text{Au}}$ , %	Содержание фазы, мас. %	
								р-р	тв.		$\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$	$\text{Ag}_2\text{S}$
<b>Расчетный прогноз</b>												
1	0	0.70	0.049	3.7	3.6	5.07	2.15	-2.63	-0.61	731	33.7	66.3
2	2.0	0.54	0.95	1.5	3.4	7.50	3.50	-2.67	-0.61	771	33.3	66.7
<b>Экспериментальные данные</b>												
3	(2)	$0.8 \pm 0.3$	$1.2 \pm 0.4$	(1.8)	(3.5)	<13	$2.2 \pm 0.3$	<-2.23	-0.61	В зоне 1 $300 \pm 5$	100	0
										В зонах 2 + 3 400—690	50	50

Примечание. Значения в скобках — оценочные концентрации  $m_{\text{O}_2}$  (исх),  $m_{\text{H}_2}$  (р-р) и pH в опытах.

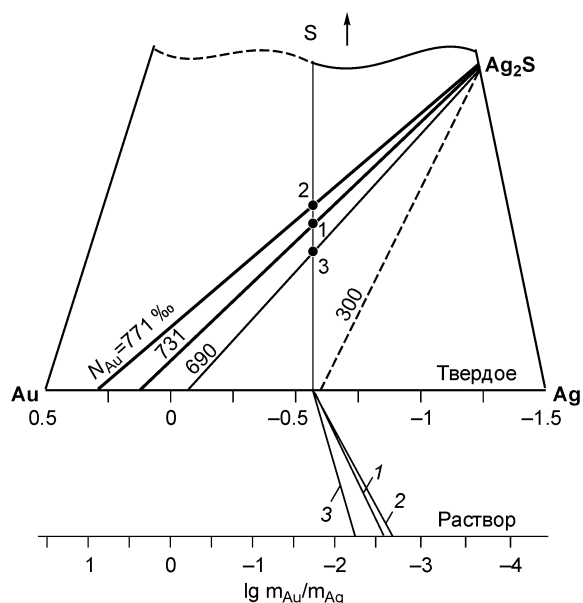
\* Цифры в колонке соответствуют состояниям системы (см. рис. 5).

скими соображениями с целью визуального контроля его превращения. Одновременно с этим укажем, что при таком количестве Au и Ag и отношении  $ж/т = 220$  вклад их растворимости (в первую очередь золота) в общий баланс металлов чрезвычайно мал. Логарифм  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}$  в твердом слабо уменьшается с исходной величины  $-0.63$  до  $-0.61$  как по экспериментальным, так и расчетным данным (табл. 4).

Расчеты, выполненные по методике описанной выше, реализованы при параметрах, полностью аналогичных условиям экспериментов. Для учета примесных количеств кислорода, неизбежно попадающих в автоклавы при их заполнении на воздухе, получены также данные для реальных концентраций  $\text{O}_2$  (0.002m) в составе исходной системы. Расчетные данные по составу растворов, соотношениям компонентов, пробности золота, количеству фаз (см. табл. 4) интерпретированы посредством совмещения положения фигуративной точки составов в подсистеме Au—Ag—S с расположением линий CC (рис. 5). Такая же процедура выполнена и при рассмотрении экспериментальных результатов.

По расчету в отсутствие кислорода фигуративная точка 1 помещается на конноду электрум—аргентит в место ее пересечения с линией равных отношений Au/Ag с величиной  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}} = -0.61$ . Пробность золота в электруме равна 731 %. По правилу рычага очевидно количественное преобладание аргентита над электрумом, доля  $\text{Ag}_2\text{S}$  — 66.3 %,  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$  — 33.7 %, см. табл. 4. Линия CC (1) соединяет состав твердого с точкой состава раствора при величине  $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{р-р}) = -2.63$  (см. рис. 5).

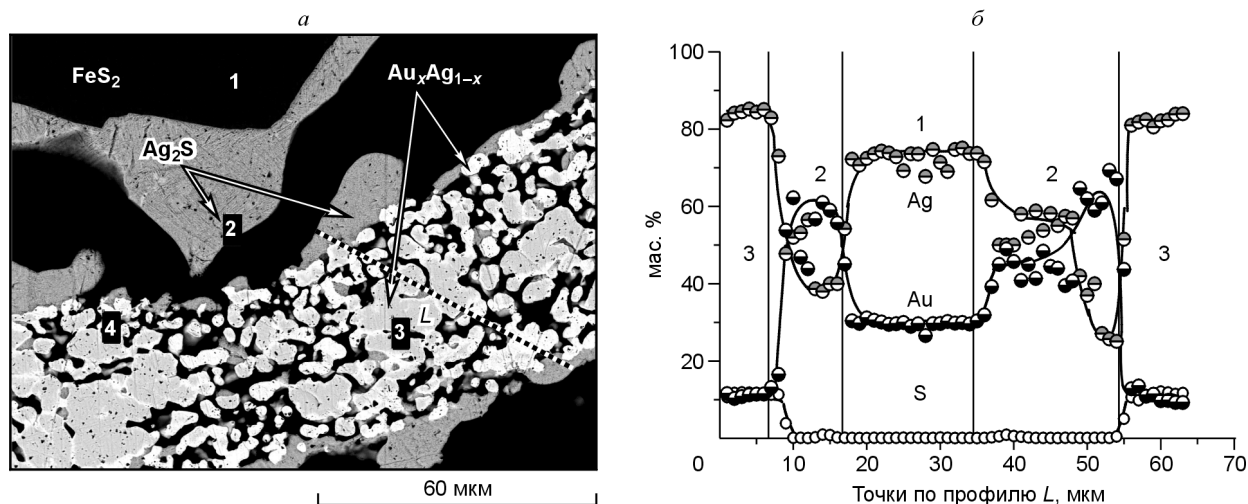
По расчету в присутствии кислорода резко понижается сульфидно-сульфатное отношение в растворе (концентрация сульфатной серы повышается от  $4.9 \cdot 10^{-5}\text{m}$  до  $9.5 \cdot 10^{-4}\text{m}$ ). Как следствие этого уменьшается примерно в два раза величина  $m_{\text{H}_2}$  (р-р), что соответствует повышению ред-окх потенциала раствора.



Дополнительно к пириту образуется небольшое количество гематита (0.002 %). Перемещение фигуративной точки 1 в позицию 2 связано с более глубокой сульфидизацией электрума (количество аргентита возрастает до 66.7 %). Пробность золота повышается до 771 %. В растворе (см. рис. 5, линия CC (2)) увеличивается доля серебра ( $\lg m_{\text{Au}}/m_{\text{Ag}}(\text{р-р}) = -2.67$ ).

Рис. 5. Фазовые равновесия в системе Au—Ag—S при  $ж/т = 220$  по расчетным и экспериментальным данным.

1—3 — конноды для составов в твердом ( $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}-\text{Ag}_2\text{S}$ ) и соответствующие линии CC (1—3) между твердой фазой и раствором: 1 — по результатам расчетов для модели без участия кислорода; 2 — при учете  $\text{O}_2$  в составе исходной системы; 3 — по результатам эксперимента с учетом состава новообразованного электрума в промежуточной зоне 2 (см. рис. 6). Штриховая линия — условная коннода  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}-\text{Ag}_2\text{S}$  для состава электрума во внутренней зоне 1 (см. рис. 6).



**Рис. 6.** Электронная микрофотография (а) и данные микрозондового профилирования (б) по поперечному сечению преобразованного в эксперименте образца электрума по линии *L*.

а: 1 — FeS<sub>2</sub>; 2 — Ag<sub>2</sub>S; 3 — электрум исходного состава (серый цвет); 4 — новообразованный электрум (корочки и мелкие зерна белого цвета). *L* — линия профилирования. б: 1 — зона сохранившегося электрума с пробностью золота  $N_{Au} = 300$ ; 2 — реакционные области с разными составами электрума ( $N_{Au} = 400—690$ ); 3 — новообразованная корка аргентита.

При проведении экспериментов (продолжительность двух параллельных опытов 6 сут) обнаружено интенсивное почернение исходного электрума, которое в соответствии с расчетами являлось следствием образования сульфида серебра. По данным рентгенографии, структура этой фазы оказалась соответствующей акантиту как продукту превращения незакаливаемой полиморфной модификации — аргентита. Электронная микрофотография поперечного среза преобразованного образца электрума (в ассоциации с пиритом), а также установленные микрорентгеноспектральным анализом содержания Au, Ag и S вдоль профиля *L* с точками через 1 мкм представлены на рис. 6. Съемка проведена на приборах LEO 1430 VP и JEOL Flex Seam T566 в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск), аналитики А.Т. Титов и В.Н. Королук. Образец после опыта обладает пористой структурой зонального строения. Во внутренней зоне 1 (см. рис. 6, б) преобладают фрагменты исходного электрума с пробностью золота 300 ‰. В реакционной зоне 2 доля новообразованного более высокопробного золота повышается (светлые каемки вокруг серых зерен исходного состава), однако его неравномерное распределение при малых размерах приводит к широкой флуктуации составов ( $N_{Au}$  варьирует от 400 до 690). Аргентит в виде корки слагает внешнюю зону 3, а также образуется в качестве переосажденной фазы на пирите. В составе аргентита присутствует золото в невидимой форме (порядка 10 мас.%). Концентрации в растворе сульфидной и сульфатной серы перекрываются с расчетными данными при учете кислорода (см. табл. 4). Содержания золота оказались ниже пределов чувствительности метода (атомная абсорбция в графитовой кювете — аналитик О.А. Козьменко, ICP MS — аналитическая лаборатория ИГМ СО РАН) при пороге для опытных растворов  $1.3 \cdot 10^{-7} \text{ м}$ . Концентрация серебра в полтора раза ниже расчетной для модели с участием кислорода ( $2.2 \pm 0.3 \cdot 10^{-5} \text{ м}$  и  $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ м}$  соответственно). В целом отношение  $\lg m_{Au}/m_{Ag}$  (р-р) в экспериментах должно быть ниже величины  $-2.23$ .

Опираясь на максимальные содержания золота в новообразованном электруме в зоне 2 (см. рис. 6, б), построена коннода  $Au_xAg_{1-x}—Ag_2S$  с пробностью золота 690 ‰ (см. рис. 5). Расположенная на ней фигуративная точка 3 почти посередине конноды отвечает близким количествам электрума и аргентита, что не противоречит визуальным соотношениям этих фаз при совместном рассмотрении зоны 2 и 3 (см. рис. 6, а, табл. 4). На рис. 5 построена условная коннода, связывающая состав электрума во внутренней зоне 1 (см. рис. 6, б) с Ag<sub>2</sub>S. Видно, что существование равновесия электрума с пробностью золота 300 ‰ и аргентита в принципе невозможно, поскольку линия равных отношений Au/Ag в твердом вообще не пересекается с данной коннодой. Это чисто топологически подтверждает неравновесность существования сохранившегося электрума исходного состава.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ

Наблюдаемая картина сульфидизации электрума в яркой форме демонстрирует кинетические трудности преобразования твердого раствора Au-Ag даже в условиях повышенной температуры. Ранее нами



Таблица 5. Исходные данные для определения константы  $K$  в уравнении Пиллинга–Бедвордса по эксперименту (3) и обратные ему расчетные величины для всей кинетической зависимости (1, 2, 4, 5)

№ п/п	$L$ , мкм	$Q$	$\frac{\Delta m, \text{ г}}{n \cdot 10^{-3}}$	$A$ , см <sup>2</sup>	$t$ , сут	$K$ , г <sup>2</sup> · см <sup>-4</sup> · сут <sup>-1</sup>
1	5	0.125	6.5	2	0.37	$2.8(\pm 1) \cdot 10^{-5}$
2	10	0.25	13.0	»	1.50	»
3	$20 \pm 3$	$0.5 \pm 0.1$	$26 \pm 3$	»	$6.00 \pm 0.01$	»
4	30	0.75	39	»	13.5	»
5	40	1.0	52	»	23.9	»

были рассмотрены [Лаптев, Королюк, 2005] особенности механизма сульфидизации серебра и электрума с позиций моно- и бинарного сплавов по методу, раскрытому в статье [Mrowec, Przybylsky, 1984], в которой показано, что развитие процесса сульфидизации сплавов цветных металлов, в том числе и в системе Ag—Zn, происходит с образованием трех слоев. Внутренний — матрица исходного состава, внешний — сульфид серебра. В промежуточном слое концентрируется фаза второго компонента бинарного сплава — сульфид цинка ZnS. Картина сульфидизации Au-Ag-сплава, рассмотренная выше (см. рис. 6, а), близко соответствует изложенным представлениям несмотря на ее реализацию в гидротермальных условиях.

Это позволило нам применить рекомендуемое в статье [Mrowec, Przybylsky, 1984] математическое описание процесса сульфидизации по уравнению Пиллинга—Бедвордса:  $(\Delta m/A)^2 = K \cdot t$ , где  $\Delta m$  — величины изменения реакционной массы электрума, г;  $A$  — площадь реакционной поверхности, см<sup>2</sup>;  $t$  — продолжительность реакции, сут. Константа  $K$ , физический смысл которой близок к коэффициенту диффузии, имеет размерность г<sup>2</sup>·см<sup>-4</sup>·сут<sup>-1</sup>. Необходимые для этого уравнения экспериментальные данные ( $\Delta m$ ,  $A$ ,  $t$ ) приведены в табл. 5. Для определения величин  $\Delta m$  и  $A$  была выбрана опорная модель преобразования объекта в форме плоского слоя толщиной 40 мкм и площадью 1 см<sup>2</sup>. Учитывалось развитие процесса со стороны плоских граней при встречном движении фронтов замещения. В этом случае общая реакционная площадь равна 2 см<sup>2</sup>. Толщина двусторонней реакционной зоны, соответствующая величине  $L$  (см. табл. 5), меняется от 5 мкм (начальная стадия — степень замещения  $Q = 0.125$ ) до 40 мкм (полное замещение —  $Q = 1.0$ ). С выбором оценочного удельного веса электрума ( $N_{\text{Au}} = 300$ ) 13 г/см<sup>3</sup> передвижение фронта реакции на 1 мкм соответствует вовлечению в процесс 1.3 мг вещества сплава. Пропорционально передвижению фронта возрастает масса преобразованного электрума ( $\Delta m$ ) до предельного значения 52 мг. При продолжительности эксперимента 6 сут толщина реакционного слоя от каждой поверхности фольги была принята равной 10 мкм, что соответствует замещению электрума на половину ( $\Delta m = 26$  мг). Определенная в этом случае константа  $K$  (см. табл. 5) равна величине  $2.8(\pm 1) \cdot 10^{-5}$  г<sup>2</sup>·см<sup>-4</sup>·сут<sup>-1</sup>.

При принятии адекватности модели Пиллинга—Бедвордса реальному процессу преобразования электрума через полученное значение  $K$  была решена обратная задача по прогнозированию его хода (см.

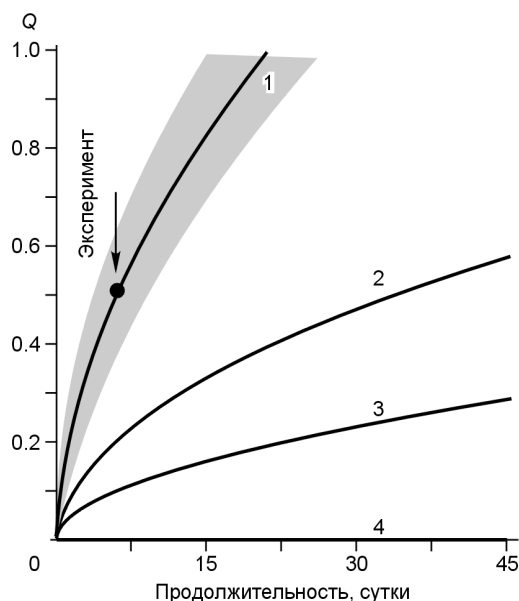


табл. 5, рис. 7) как для фактического случая ( $L = 40$  мкм), так и для слоев сплавов повышенной толщины ( $L = 100$  и  $200$  мкм). Видно, что в эксперименте полное замещение должно наблюдаться при длительности около 24 сут. Вследствие лимитирования скорости процесса встречной диффузией компонентов порового раствора ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  — реагенты,  $\text{AgCl}_{n-1}$  — продукт) увеличение толщины реакционного слоя приводит к замедлению (по экспоненте) прохождения реакции для утолщенных образцов. Для об-

Рис. 7. Кинетические зависимости по степени замещения ( $Q$ ) электрума аргентитом, построенные по уравнению Пиллинга—Бедвордса [Mrowec, Przybylski, 1984] с величиной  $K = 2.8(\pm 1) \cdot 10^{-5}$  г<sup>2</sup>·см<sup>-4</sup> · сут<sup>-1</sup>:

при толщине фольги 40 (1), 100 (2) и 200 мкм (3). Координаты точки „эксперимент“ соответствуют данным опыта ( $Q = 0.5$ ;  $t = 6$  сут,  $L = 40$  мкм). Линия 4 отвечает бесконечно малой степени прохождения процесса интерметаллической самодиффузии золота в серебре. Серое поле — диапазон погрешностей в расчетном прогнозировании величин  $Q$  для этой опорной зависимости.

разца толщиной 200 мкм величина  $Q$  за 45 сут будет равна 0.25, а для его полного преобразования необходимо более полутора лет (604 сут).

Линия 4 (см. рис. 7) демонстрирует возможность преобразования исходного сплава по механизму интерметаллической диффузии золота в серебре. Ее положение в нулевой позиции для величины  $Q$  соответствует прогнозным оценкам степени диффузии серебра через слои золота различной толщины ( $L = 10—1000$  мкм) по данным [Gammons, Willams-Jones, 1995a], полученным на основе коэффициента диффузии для этих металлов, равного величине  $4.1 \cdot 10^{-17}$  см<sup>2</sup>/с при 300 °С [Kucera, Million, 1970]. При таком малом коэффициенте диффузия Ag через слой Au толщиной 10 мкм должна произойти за 300 лет. Наши данные, показывающие возможность полного сохранения состава исходного сплава в его остаточных фрагментах ( $N_{Au} = 300$ ) под слоем новообразованного электрума ( $N_{Au} = 690$ ), убедительно подтверждают рассмотренные представления о замедленности интерметаллической диффузии в Au-Ag-сплавах. Очевидно также, что заниженные по сравнению с термодинамическими расчетами значения пробности электрума в эксперименте даже в реакционной зоне, скорее всего, являются кинетическим следствием на фоне общего неравновесного соотношения Au-Ag-сплав/раствор.

Задача экспериментального определения пробности золота в равновесии с аргентитом и пиритом для гидротермальных условий в свое время ставилась Е.Н. Диманом [1976]. В качестве критерия степени обогащения исходных сплавов золотом использовался метод потери их веса, когда убыль массы образцов была отнесена к серебру за счет его перехода в раствор. При таком подходе оценка пробности золота в присутствии аргентита и пирита при температурах 200 и 250 °С привела к величинам  $N_{Au} = 720—780$ , что в целом не противоречит нашим данным. Однако ввиду сложного балансового распределения серебра между исходным электрумом, раствором, новообразованным аргентитом на поверхности сплавов и пирита, неизбежности внутренней зональности образцов использование этих результатов в качестве опорных было бы не совсем оправданно. Полученные нами данные на новом химико-аналитическом уровне и при их обработке с современных термодинамических и кинетических позиций позволили расширить и углубить представленные Е.Н. Диманом результаты по актуальному вопросу генезиса Au-Ag минерализации в пиритсодержащих рудах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построение диаграмм с совмещенными координатами бинарных отношений компонентов в твердом и растворе в рамках тройной подсистемы является одним из возможных вариантов методики анализа фазовых равновесий с участием твердых растворов для гидротермальных систем. Продемонстрирована возможность изменений составов в твердофазовой ассоциации  $Au_xAg_{1-x}—Ag_2S—FeS_2$  как следствие возрастания отношения ж/т. При большом отношении Au/Ag (тв) =  $10^{-2.28}$  ускоренное растворение  $Ag_2S$  приводит (с повышением ж/т) к перемещению фигуративной точки системы Au—Ag—S в сторону Au. При меньшем отношении Au/Ag (тв) =  $10^{-3.57}$ , наоборот, в первую очередь растворяется электрум с перемещением фигуративной точки в сторону Ag. С позиции диаграммы (см. рис. 4) происходящее балансовое перераспределение золота и серебра между твердым и раствором в условиях гидротермальных процессов отвечает общему правилу положения фигуративной точки состава твердого относительно состава раствора. В случае, если точка для твердого левее точки отношения в растворе ( $m_{Au}/m_{Ag}$  (тв) >  $m_{Au}/m_{Ag}$  (р-р)), то доля Au в пирите при углублении степени метасоматоза первичной руды повышается, а при обратных соотношениях компонентов твердого и раствора все происходит наоборот.

Положение коннод на треугольнике состава Au—Ag—S и линий СС твердое—раствор в общем случае является функцией температуры и состава растворителя. Проведение расчетов с выбором предельных интервалов величин для этих параметров позволит поместить большой объем информации в специализированный атлас (графические файлы) с набором частных диаграмм рассматриваемого типа.

Имеется дополнительная возможность представления на диаграммах рассматриваемого типа и данные по кинетике процессов с участием Au-Ag-твердых растворов, как это было показано выше на примере анализа экспериментальных результатов. Кинетическую затрудненность сульфидизации электрума можно отображать перемещением по времени на треугольнике состава Au—Ag—S „текущих“ условных коннод, связывающих усредненный состав твердого раствора в реакционной зоне с аргентитом. Это позволяет отобразить в количественной форме возможность достижения полного или локального [Gammons, Willams-Jones, 1995a] равновесия с участием природного золота в динамике развития пострудного гидротермального процесса.

По результатам расчетов и экспериментов представляется возможным сделать также выводы конкретного характера с определением предельных показателей рассматриваемых процессов. Показано, что при реальных для природных ассоциаций содержаниях золота в пирите (порядка 20 г/т) полное разубоживание руды за счет воздействия слабокислых хлоридсодержащих растворов при температуре 300 °С должно наблюдаться уже при величинах отношения ж/т около 200—400. При растворимости пирита на уровне  $1 \cdot 10^{-3}$  м, или 0.12 г/кг  $H_2O$  (см. табл. 1) для его полного перевода в раствор предельное ж/т близко

к значению 8300. С этой точки зрения Au и Ag, несмотря на низкую растворимость их минеральных видов, представляются чрезвычайно подвижными химическими элементами в пострудных гидротермальных процессах. Как следствие этого, степень выщелачивания золота и серебра, определяемая динамикой поступления раствора, должна быть большей в жилах с интенсивным массообменом и меньшей в малых прожилках. Это не противоречит представлениям равновесно-динамического подхода [Борисов, 2000], в соответствии с которым жилы различного морфологического строения существенно отличаются как по метасоматическим проявлениям, так и по содержаниям рудных компонентов.

По экспериментальным данным очевидно, что замещение электрума аргентитом (как частной модели сульфидизации бинарных сплавов) [Mrowec, Przybylsky, 1984] подчиняется кинетическим закономерностям при лимитировании скорости реакций диффузией компонентов в реакционной зоне (модель Пиллинга—Бедвордса). При временном минимуме от месяца до нескольких лет вполне возможно сохранение неоднородностей состава электрума как следствие отклонения локального равновесия от полного. В частности, опыты по растворению электрума пробностью 440 % показали [Gammons, Willams-Jones, 1995b], что даже в концентрированных растворах HCl (3 мол/кг H<sub>2</sub>O) при 300 °С в отсутствие сероводорода формирование реакционной зоны от поверхности пластинки толщиной 300 мкм происходило на глубину 100 мкм только за два месяца. По уравнению Пиллинга—Бедвордса это соответствует величине константы  $K = 2.8 \cdot 10^{-4} \text{ г}^2 \cdot \text{см}^{-4} \cdot \text{сут}^{-1}$ , что на порядок больше значения для наших опытов. Очевидно, это предел максимальной скорости превращения электрума при указанной температуре.

Образование пористых структур электрума наиболее вероятно при сульфидизации низкопробных составов, поскольку в этом случае для перехода к равновесию с высокопробным золотом необходимо высвобождение значительного количества более растворимого серебра. Резко ограниченные возможности замещения электрума аргентитом обнаружены нами при исследованиях, аналогичных описанным выше, со сплавами пробностью 500 и 700 % [Лаптев и др., 2002]. В этих опытах почернения электрума не происходило, так же как и изменений в его внутреннем составе с сохранением сплошного строения образцов. В то же время определение содержаний Au и Ag в поверхностном слое методом сканирующей электронной микроскопии (прибор JSM-35, аналитик С.В. Летов, ИГМ СО РАН) с использованием дубликатов исходных образцов в качестве эталонов показало повышение пробности золота до величин  $N_{\text{Au}} = 750\text{—}800$ . Такую же ситуацию можно представить и для природных процессов, когда при требуемой малой степени превращения электрума происходит только лишь „облагораживание“ его поверхности при сохранении общей неполноты равновесия.

Вместе с тем мы склоняемся к убеждению [Gammons, Willams-Jones, 1995a], что в случае „консервирования“ первородного зонального строения электрума последующее длительное охлаждение рудных тел (но только при температурах не ниже 300 °С [Kucera, Million, 1970]) должно приводить к гомогенизации его состава за счет интерметаллической диффузии. В этом случае использование усредненных характеристик состава электрума в качестве индикатора физико-химических условий рудообразования представляется малообоснованным. В то же время известные минералогические данные [Петровская и др., 1977; Анисимова и др., 1984; Гамянин, 2001] о широко распространенной неоднородности составов золота на эпitherмальных и полиформационных типах месторождений свидетельствуют как раз наоборот о возможности сохранения его первородной зональности, обусловленной сменой физико-химических условий его образования. Очевидно, что с позиций интерметаллической диффузии это может служить одним из критериев обоснования генезиса этих руд в условиях сравнительно невысоких температур. В целом при подходах к пробности золота как индикатора условий генезиса его содержащих руд требуется учитывать общую известную проблематику использования состава твердых растворов при реконструкции природных условий минералообразования [Бартон, Скиннер, 1970].

Автор выражает благодарность за выполнение компьютерных расчетов Г.П. Широносовой, за критическую дискуссию при постановке задачи исследования Г.Р. Колонину и А.С. Борисенко за обсуждение и предложения по корректировке основных геохимических следствий данной работы.

Исследования проводились при поддержке РФФИ (грант 06-05-65042) и Министерства образования и науки России (грант РНП. 2.1.1.702).

#### ЛИТЕРАТУРА

**Акинфиев Н.Н., Зотов А.В.** Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидросококомплексов Ag(I), Cu(I) и Au(I) в диапазоне температур 25—500 °С и давлений 1—2000 бар // Геохимия, 2001, № 10, с. 1083—1099.

**Анисимова Г.С., Амузинский В.А., Гриценко В.П., Дубровин В.Г., Иванов Г.С., Полянский П.М., Попов Д.С.** О неоднородности самородного золота золото-сурьмяного месторождения // Геология и минералогия рудных узлов Яно-Колымской складчатой системы. Якутск, Ин-т геологии ЯФ СО АН СССР, 1984, с. 88—100.

**Бартон П.Б., Скиннер Б.Дж.** Устойчивость сульфидных минералов // Геохимия гидротермальных месторождений. М., Мир, 1970, с. 211—285.

**Борисов М.Б.** Геохимические и термодинамические модели жильного гидротермального рудообразования. М., Научный мир, 2000, 356 с.

**Валяшко В.М.** Фазовые равновесия в водно-солевых системах и некоторые проблемы растворимости при повышенных параметрах // Эксперимент в минералогии и петрографии. М., Наука, 1975, с. 127—134.

**Викентьев И.В.** Условия формирования и метаморфизма колчеданных руд. М., Научный мир, 2004, 338 с.

**Гамянин Г.Н.** Минералого-геохимические аспекты золотого оруденения Верхояно-Колымских мезозоид. М., ГЕОС, 2001, 221 с.

**Диман Е.Н.** О минимальной пробности золота в ассоциации с пиритом // Геохимия, 1976, № 3, с. 404—412.

**Карпов И.К.** Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. Новосибирск, Наука, 1981, 248 с.

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

**Лаптев Ю.В., Королюк В.Н.** Механизм процесса сульфидизации Au-Ag-сплавов в гидротермальных условиях и его геохимические следствия // XV российское совещание по экспериментальной минералогии. Сыктывкар, Ин-т геологии Коми НЦ УрО РАН, 2005, с. 266—269.

**Лаптев Ю.В., Розов К.Б.** Взаимодействие золота с поверхностью сульфидов как фактор его концентрирования при гидротермальном рудообразовании // Докл. РАН, 2006, № 5, с. 663—667.

**Лаптев Ю.В., Пальянова Г.А., Торяник А.Н., Колонин Г.Р.** Оценка возможного предельного состава золото-серебряных сплавов, равновесных с пиритом в гидротермальных условиях (по экспериментальным и расчетным данным) // Геология, генезис и вопросы освоения комплексных месторождений благородных металлов. М., ИГЕМ, 2002, с. 286—288.

**Пальянова Г.А., Шваров Ю.В., Широнова Г.П., Лаптев Ю.В.** Методические подходы к оценке пробности золота при термодинамическом моделировании гидротермальных систем // Геохимия, 2005, № 12, с. 1353—1357.

**Петровская Н.В.** Самородное золото. М., Наука, 1973, 348 с.

**Петровская Н.В., Новгородова М.И., Фролова К.Е., Цепин А.И.** Природа неоднородности и фазовый состав эндогенных выделений самородного золота // Неоднородность минералов и тонкие минеральные смеси. М., Наука, 1977, с. 16—27.

**Шваров Ю.В.** Алгоритмизация численного равновесного моделирования динамических геохимических процессов // Геохимия, 1999, № 6, с. 646—652.

**Barton M.D.** The Ag—Au—S system // Econ. Geol., 1980, v. 75, p. 303—316.

**Barton P.B., Toulmin P.** The electrum-tarnish method for the determination of the fugacity of sulfur in laboratory sulfide systems // Geochim. Cosmochim. Acta, 1964, v. 28, p. 619—640.

**Gammons Ch.H., Willams-Jones A.E.** Hydrothermal geochemistry of electrum: thermodynamic constraints // Econ. Geol., 1995a, v. 90, p. 420—432.

**Gammons Ch.H., Willams-Jones A.E.** The solubility of Au-Ag alloy + AgCl in HCl/NaCl solutions at 300 °C: new data on the stability of Au(I) chloride complexes in hydrothermal fluids // Geochim. Cosmochim. Acta., 1995b, v. 59, № 17, p. 3453—3468.

**Kucera J., Million B.** Self-diffusion in substitutional solid solutions with Fcc lattice // Metallurgical Transactions, 1970, v. 1, p. 2603—2606.

**Laptev Yu.V., Rozov K.B.** Experimental study of the change in the composition of gold-silver alloys and mass transfer of gold under hydrothermal conditions in the presence of pyrite // Metallogeny of the Pacific Northwest. Extended Abstract Book. Vladivostok. Far East Geological Institute FEB RAS, 2004, p. 480—482.

**Mrowec S., Przybylski K.** Defect and transport properties of sulfides and sulfidation of metals // High Temperature Materials and Processes, 1984, v. 6, № 1—2, p. 20—79.

**Vikentyev I.V., Yudovskaya M.A., Mokhov A.V., Kerzin A.L., Tsepina A.I.** Gold and PGE in massive sulfide ore of the Uzelginsk deposit, Southern Urals, Russia // Can. Miner., 2004, v. 42, p. 651—665.

**White J.L., Orr R.L., Hultgren R.** Thermodynamic properties of silver—gold alloys // Acta Metall., 1957, № 5, p. 747—760.