

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД МЕСТОРОЖДЕНИЯ НОВОШИРОКИНСКОЕ (ВОСТОЧНОЕ ЗАБАЙКАЛЬЕ)

О.В. Еремин, Г.А. Юргенсон, Е.С. Эпова

Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия

Впервые выполнена термодинамическая модель окисления сульфидных руд Новоширокинского золото-полиметаллического месторождения в Восточном Забайкалье. Сульфидные руды сложены сульфидами и сульфосолями. Главные минералы представлены пиритом, галенитом, сфалеритом, халькопиритом. Особенностью сульфидов и сульфосолей является их сурьмянистость. В результате расчета термодинамического равновесия для системы «твердые фазы-водный раствор-газовая фаза» при $T = 25^{\circ}\text{C}$, $P = 1$ атм. определены равновесные минеральные ассоциации, в целом показывающие соответствие модельного и природного минералообразования. Результаты моделирования показали, что для совершенствования термодинамических расчетов необходимы дополнительные данные для стандартных потенциалов Гиббса гипергенных минералов сурьмы и мышьяка.

Ключевые слова: Новоширокинское месторождение, ПК «Селектор», окисление сульфидов, термодинамическое равновесие.

На территории Восточного Забайкалья в зоне коллизии Сибирского и Северо-Китайского континентов порфиоровыми магматическими системами сформирована серия мезозойских полиметаллических месторождений с промышленной рудной минерализацией. Среди них традиционно выделяются два промышленных типа: Нерчинский собственно полиметаллический, локализованный, в основном, в карбонатных горных породах протерозойско-кембрийского возраста, и новоширокинский золото-полиметаллический, приуроченный к терригенно-эффузивным образованиям юры. В настоящее время из месторождений этого промышленного типа эксплуатируются Новоширокинское и Нойон-Тологойское. В последние годы эти месторождения относят к порфиоровому типу [Коваленкер и др., 2016], связывая их с шахтаминским интрузивным комплексом. К этому же порфиоровому типу отнесены генетически связанные с шахтаминским комплексом Шахтаминское, Бугдаинское, Култуминское, Лугоканское, Быстринское и другие месторождения.

Основными полезными компонентами руд Новоширокинского месторождения являются Pb, Zn, Au, Ag, Cu, Cd, Bi, добыча которых производится с 2009 г. В связи с незначительным выходом рудных тел на дневную поверхность зона окисления развита слабо. Месторождение разрабатывается подземным способом, в процессе разведки с использованием систем подземных горных выработок созданы породорудные отвалы и склады руд, подвергающиеся гипергенным изменениям с выносом продуктов окисления на ландшафт. В настоящей работе рассмотрена теоретическая модель окисления основных руд месторождения.

Геологическое строение и характеристика основных руд месторождения

Геологическое строение Новоширокинского золото-полиметаллического месторождения, минеральный состав вмещающих горных пород и руд освещены во многих публикациях [Юргенсон, 2006; Али, Прокофьев, Кряжев, 2014; Прокофьев и др., 2017] (рис. 1).

Рудовмещающей структурой является Новоширокинский субширотный разлом. Рудовмещающая толща сложена породами нижних горизонтов средней (эффузивной) и нижней (туфогенно-осадочной) толщи шадоронской серии. Рудные тела контролируются серией кулисообразных трещин северо-западного простирания. Рудные тела жильнообразные. Рудовмещающие горные породы – пропилитизированные эффузивы среднего состава. Рудные тела брекчированы, не выдержаны по мощности, с раздувами, пережимами, апофизмами.

В рудных телах месторождения выделены следующие минеральные ассоциации [Юргенсон, 2006; Али, Прокофьев, Кряжев, 2014; Прокофьев и др., 2017], развитые в пропилитизированных вулканических породах: дорудные кварц-турмалиновая и кварц-серицит-хлорит-карбонатная с пиритом (околорудные метасоматиты); рудные кварц-халькопирит-пиритовая (Au), кварц-полиметаллическая (Au), кварц-гематит-полиметаллическая (Au) и карбонат-полиметаллическая; пострудная – карбонатная с баритом, реальгаром, аурипигментом и киноварью.

В рудах месторождения к настоящему времени определено более 60 минеральных видов [Эпова, Юргенсон, Еремин, 2016; Прокофьев и др., 2017]. Главные рудные минералы – галенит, сфалерит, пи-

рит, второстепенные – халькопирит, гематит, ковеллин, малахит, смитсонит, редкие сурьмяные сульфосоли (бурнонит, полибазит, буланжерит), фрейбергит, золото, борнит, халькозин, англезит, айкинит, тетраэдрит. Галенит образует мелкозернистые агрегаты идиоморфных зерен 0,1–1,0 мм, сфалерит – мелкозернистые агрегаты 0,5–1,0 мм и гнездообразные скопления зерен 2,0–2,5 см. Пирит в виде кристаллов размером 0,01–3 мм или крупнозернистых агрегатов –

до 1,0–1,5 см. Руды кокардовые, брекчиевые, массивные, метакolloидные, полосчатые, прожилково-вкрапленные, переотложенные. Типы руд – медистые серно-колчеданные, кварцево-полиметаллические, карбонатные полиметаллические.

Образец сфалерит-галенитовой ассоциации приведен на рис. 2. Типичные взаимоотношения минералов карбонат-полиметаллической руды представлены на рис. 3.

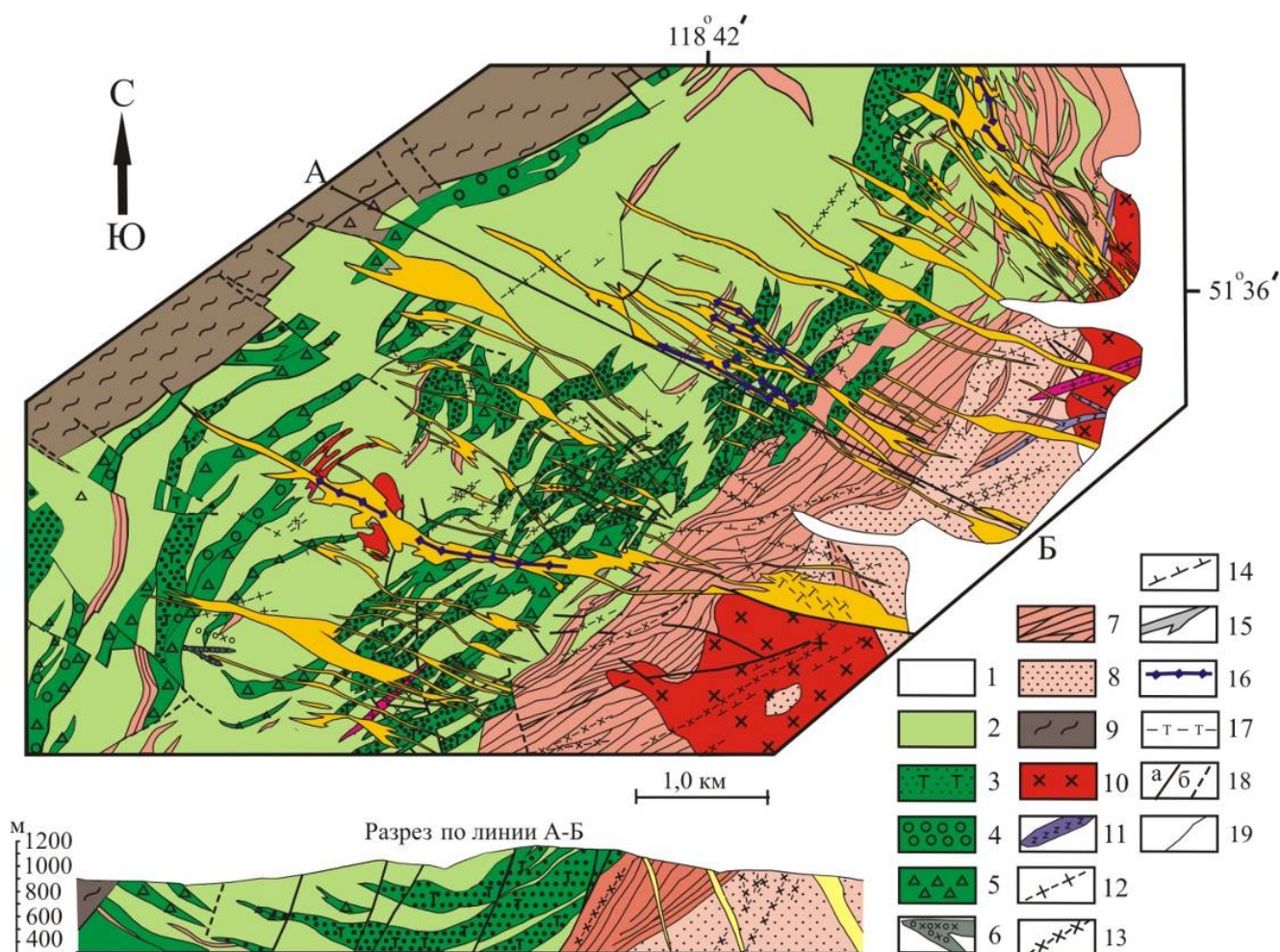


Рис. 1. Схема геологического строения Новоширокинского золото-полиметаллического месторождения по [Гордеев, Иванов, 2007]

1 – четвертичные отложения; 2–5 – шадоронская серия J_{2-3} : 2 – верхняя эффузивная толща (андезиты, андезибазальты), 3–5 – нижняя толща (туфопесчаники, туфоалевролиты, туфобрекчии); 6 – кварцевые диоритовые порфиры J_{2-3} ; 7 – J_{1-2} : песчаники, алевролиты; 8 – J_{1-2} : песчаники; 9 – C_{1-2} – слюдястые алевролиты, песчаники, сланцы; мезозойские интрузии; 10 – гранодиориты; 11 – кварцевые порфиры; 12 – гранит-порфиры; 13 – диоритовые порфиры; 14 – лампрофиры; 15 – зоны метасоматитов; 16 – рудоносные кварц-сульфидные жилы; 17 – кварц-турмалиновые жилы; 18 – тектонические нарушения: а) достоверные, б) предполагаемые; 19 – геологические границы

Fig. 1. Scheme of geological structure of Novoshirokinsky gold-polymetallic deposit by [Gordeev, Ivanov, 2007]

1 – the quaternary sediments; 2–5 – the shadaronsk series J_{2-3} : 2 – the upper volcanic thickness (andesite, andezibasalt), 3–5 – the lower thickness (tuff sandstones, tuff siltstone, tuff breccias); 6 – the quartz diorite porphyry J_{2-3} ; 7 – the sandstones, siltstones J_{1-2} ; 8 – the sandstones J_{1-2} ; 9 – the micaceous siltstones, sandstones, shales C_{1-2} ; mesozoic intrusions; 10 – the granodiorites; 11 – the quartz porphyries; 12 – the granite-porphyries; 13 – the diorite-porphyry; 14 – the lamprophyre; 15 – the metasomatite zones; 16 – the ore bearing quartz sulfide veins; 17 – the quartz tourmaline veins; 18 – the tectonic faults: a) reliable, b) estimated; 19 – the geological boundaries.

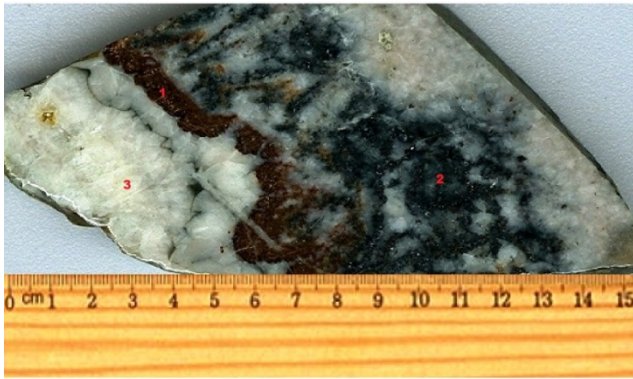


Рис. 2. Сфалерит-галенитовая руда

1 – сфалерит; 2 – галенит; 3 – кварц

Fig. 2. Sphalerite-galenite ore

1 – sphalerite; 2 – galenite; 3 – quartz

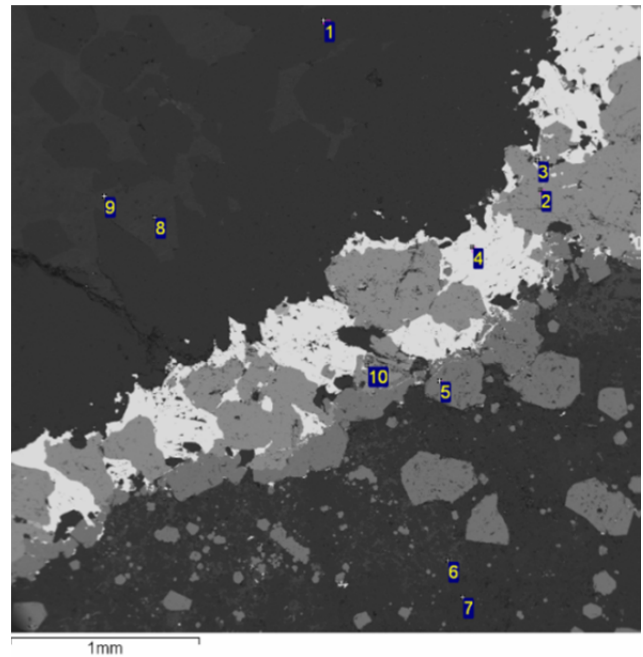


Рис. 3. Ватанабит-пирит-сфалерит-галенитовая ассоциация в кварцево-доломитовой жиле

Пирит (3, 5); сфалерит (2); галенит (4); мангандолomit (8, 9); мангансидерит (1, 6); кварц (7); ватанабит (10). Изображение BSE

Fig. 3. Watanabeite-pyrite-sphalerite-galenite association in quartz-dolomite vein

Pyrite (3, 5); sphalerite (2); galenite (4); mangandolomite (8, 9); quartz (7); mangansiderite (1, 6); watanabeite (10). BSE image

Нами [Эпова, Юргенсон, Еремин, 2016] в рудах определены ватанабит – $\text{Cu}_4(\text{As,Sb})_2\text{S}_5$, халькостибит CuSbS_2 , фаматинит Cu_3SbS_4 , фрейбергит $(\text{Cu, Ag})_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$. Эта разность тетраэдрита (до 29,33% сурьмы) образует довольно крупные (до 80 μm) зерна и оторочки вокруг кубических кристаллов пирита. Особенностью сульфосолей Новоширокинского месторождения является содержание в них серебра. Оно присутствует даже в буланжерите. Из весьма редких сульфосолей сурьмы установлены фюллепит $\text{Pb}_3\text{Sb}_8\text{S}_{15}$ и плагинит $\text{Pb}_5\text{Sb}_8\text{S}_{17}$. Сульфосоли меди и свинца также представлена не буланжеритом, а бурнонитом. Эта особенность минерального состава рудных минералов определяет относительно высокую сурьмянистость и низкую мышьяковистость руды. Тем не менее некоторые фрейбергиты содержат до 12,8 % мышьяка. Особенностью всех изученных блеклых руд является присутствие в них железа и цинка. В рудах месторождения широко развиты марганцовистые карбонаты – мангансидерит, мангананкерит и мангандолomit, придающие им весьма привлекательный ярко- или нежно-розовый цвет. В качестве отдельных минеральных фаз в них присутствует антимонит, также подчеркивающий высокую сурьмянистость всей рудномагматической системы.

Описание модели

В ПК «Селектор» [Карпов, Киселёв, Летников, 1976] была сформирована задача расчета термодинамического равновесия для системы «твёрдые фазы–водный раствор–газовая фаза» при $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ атм. Твёрдая фаза представлена 100 г рудоносной породы с химическим составом по [Эпова, Юргенсон, Еремин, 2016]: (мас. %) S (30), Si (14), Al (1,5), Pb (2,99–3,22), Zn (0,696–0,71), Fe (25,3–26,3), Cu (5,4–6,16), Cd (0,008–0,011), As (0,581–0,630), Sb (2,75–3,01), Bi (0,0881–0,1264), Ag (0,1), Mg (0,45–0,49), Ca (0,1–0,2), K (0,5–0,7), Na (0,03–0,04), Mn (0,09–0,107), с примесными элементами (г/т) – Au (20), In (11,7–13,5), U (0,09–0,12). Жидкая фаза определялась в количестве 1 кг H_2O . Система рассматривалась открытой к газовой фазе с составом современной земной атмосферы. Термодинамические характеристики множества возможных компонентов взяты из баз ПК «Селектор», дополненных данными [Булах и Булах, 1978; Chernorukov et al., 2002; Hemingway, Seal, Chou, 2002; Gaboreau, Viellard, 2004; Nordstrom et al., 2014; Eremin, 2015; Еремин и др., 2015; Ashworth, Frisch, 2017; Majzlan et al., 2017; Majzlan et al., 2018a, 2018b, 2018c; Еремин и др., 2018]. Результаты расчетов представлены в таблице.

Результаты расчета термодинамического равновесия при окислении сульфидной руды (масса 100 г) Новоширокинского месторождения в присутствии 1 кг воды (Т:Ж=1:10) с использованием ПК «Селектор»

Results of calculation of thermodynamic equilibrium of sulfide ore oxidation (weight 100 g) of Novosibirskoye deposit in the presence of 1 kg of water (S:L=1:10) with the use of PC "Selector"

Химический состав руды, % (г/т)		Основные водные формы в равновесном растворе	Общая концентрация в водной фазе, мг/л	Равновесные с раствором твердые фазы, масса (г); [] – источники данных стандартных энергий Гиббса минералов
E_h Н		e^- H^+	1,19 В pH = 0,56	– –
S	30	SO_4^{2-}, HSO_4^-	55 340	Сульфаты (Ca, K, Zn) [Yokokawa, 1988] – 6,3 г; гидросульфаты (Fe, Al) [Yokokawa, 1988] – 83,7 г
P	0,4	H_3PO_4	44,02	Фосфаты – 2,5 г: штрэнгит ($FePO_4 \cdot 2H_2O$) [Карпов, Киселёв, Летников, 1976], заирит ($BiFe_3(PO_4)_2(OH)_6$) [Еремин и др., 2018]; ранункулит ($AlUO_2PO_3OH(OH)_3 \cdot 3H_2O$) [Chernorukov et al., 2002]
Si	14	SiO_4^{4-}	47 524	–
Al	1,5	–	–	Алюминит ($Al_2SO_4OH \cdot 7H_2O$) [Еремин и др., 2015]
Ca	0,2	–	–	Гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) [Yokokawa, 1988]
Mg	0,4	–	–	Арсенат $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$ [Nordstrom, Majlan, Konigsberger, 2014] – 1,65 г
K	0,7	$K^+, KHSO_4$	184,37	Леонит ($K_2MgSO_4 \cdot 4H_2O$) [Yokokawa, 1988]
Na	0,04	$Na^+, NaSO_4^-$	51,7	–
Mn	0,1	$Mn^{2+}, MnSO_4$	140,91	–
Fe	25	$Fe^{3+}, Fe(OH)_4^-, FeOH^{2+}$	2 404	$Fe(SO_4)(OH)(H_2O)_x$ (фиброферрит, бутлерит и др.) [Majzlan et al., 2018a], феррикопианит ($Fe_5(SO_4)_6OOH \cdot 20H_2O$) [Hemingway et al., 2002], заирит, штрэнгит, трипугиит ($FeSbO_4$) [Еремин и др., 2018]
Zn	0,7	–	–	Госларит ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$) [Yokokawa, 1988]
Cu	6	$Cu(CO_3)_2^{2-}$	17 945	–
Cd	0,01	$Cd(CO_3)_3^{4-}$	26,9	–
As	0,5	–	–	Арсенат (Mg)
Sb	3	–	–	Трипугиит
Pb	3	$Pb(CO_3)_2^{2-}$	4 905	–
Bi	0,1	–	–	Заирит
Ag	0,1	$Ag(SO_4)^-$	19,6	–
Au	20 (г/т)	$Ag(OH)_5^{2-}$	2,9	–
In	14 (г/т)	$In(SO_4)_3^{3-}$	5,1	–
U	0,1 (г/т)	–	–	Ранункулит ($AlUO_2PO_3OH(OH)_3 \cdot 3H_2O$)

Примечание: прочерк (–) – отсутствие соединений при равновесии.

Note: A dash (–) is the absence of compounds at equilibrium.

Обсуждение

По результатам моделирования (см. таблицу) можно видеть, что окисление сульфидных руд в присутствии воды приводит к образованию сильно-кислого сульфатного раствора, в котором в растворимых формах присутствуют силикат-анионы, фосфорная кислота, соединения калия, натрия, железа, марганца, меди, кадмия, свинца, серебра, золота и индия. Основная масса равновесных с раствором минералов представлена гидросульфатами железа и алюминия, в меньшем количестве образуются сульфаты кальция и цинка. Класс фосфатных минералов представлен штрэнгитом, заиритом и ранункулитом. Единственным минералом класса оксидов, присутствующим при равновесии, является трипу-

гиит. Он, по данным [Majzlan et al., 2018b], представляется основным гипергенным минералом сурьмы. Однако для зон гипергенеза месторождений в Забайкалье с обширным развитием многолетнемерзлых пород он не характерен. Причины отсутствия в списке вероятных продуктов окисления минералов сурьмы типичных для ландшафтно-климатической зоны, где локализовано Новоширокинское месторождение, связаны с необходимостью моделирования условий, характерных для зоны криоминералогенеза. Именно в ней (месторождение Олимпиадинское, находящееся в зоне развития многолетнемерзлых горных пород) одним из авторов [Костина, Юргенсон, Глотова, 1983; Юргенсон, 1996, 1997] описаны сенармонтит, минералы группы ромеита, гидроромеита и др.

Преобразование алюмосиликатных минералов приводит к формированию алюминита, часть алюминия переходит в состав гидроксиофосфата уранила – ранункулита. Мышьяк, входящий в состав первичных минералов, полностью окисляется с образованием арсената $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$. Термодинамические данные для этого синтетического соединения, как указывают авторы обзора [Nordstrom et al., 2014], требуют пересмотра и уточнения. По их мнению, соединения класса «простых» арсенатов $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot xH_2O$, подобных арсенатам кальция, вряд ли существуют в природе. Например, первоначально рассматриваемая формула минерала рослерита $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 7H_2O$ была уточнена по рентгеноструктурным данным как $MgHAsO_4 \cdot 7H_2O$, что ведет к пересмотру соответствующих термодинамических констант реакций образования этих соединений.

Серебро и индий присутствуют в растворе в сульфатных формах, золото – в виде гидроксокомплекса. Углекислый газ из атмосферы образует растворимые карбонатные комплексы меди, кадмия и свинца. Исключение углерода из модельной системы приводит к появлению при равновесии Pb-ярозита ($Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), биверита ($Pb_{0.94}Fe_{1.76}Cu_{1.12}(SO_4)_2(OH)_6$), халькантита.

Рассмотренная теоретическая модель окисления сульфидных руд показывает потенциальные, термодинамически обусловленные направления протекания химических реакций в системе. Некоторые минералы, полученные в результате физико-химических расчетов, обнаружены рядом исследова-

телей в зоне гипергенеза месторождения – это плюмбоярозиты, гипс, оксиды железа и др. [Прокофьев и др., 2017].

Заключение

1. Показано, что для прогноза присутствия основной массы гипергенных минералов предложенный подход к моделированию вполне пригоден, что позволяет оценивать появление устойчивых гипергенных минеральных ассоциаций в отходах горного производства, образующихся в результате разработки сульфидных руд.

2. На примере сравнения действительно формирующихся и прогнозируемых с помощью предложенного моделирования гипергенных минеральных ассоциаций показано, что необходимо учитывать как минералого-геохимические особенности руд, так и погодно-климатические условия местоположения обрабатываемых месторождений. В частности, это касается месторождений, находящихся в условиях многолетней мерзлоты.

3. Для совершенствования термодинамического моделирования продуктов окисления отходов обогащения и сульфидных руд необходимы дополнительные данные для стандартных потенциалов Гиббса гипергенных минералов сурьмы и мышьяка, являющихся опасными факторами воздействия на окружающую среду.

Работа выполнена по госзаданию № 0386-2015-0006 (IX.137.1.2) и поддержана РФФИ (№ 18-05-00673 А).

ЛИТЕРАТУРА

- Али А.А., Прокофьев В.Ю., Кряжев С.Г. Геохимические особенности формирования Ново-Широкинского золото-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Вестник Московского университета. Сер. 4. Геология. 2014. № 2. С. 15–21.
- Булах А.Г., Булах К.Г. Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов. Л.: Недра, 1978. 167 с.
- Гордеев В.И., Иванов С.И. Техничко-экономическое обоснование разведочных кондиций для подсчета запасов золота, свинца и цинка Ново-Широкинского месторождения по состоянию на 01.01.2007 г. ООО «Забайкалзолотопроект». Чита, 2007. 157 с.
- Еремин О.В., Русаль О.С., Бычинский В.А., Чудненко К.В., Фомичев С.В., Кренев В.А. Расчет стандартных термодинамических потенциалов сульфатов и гидроксосульфатов алюминия // Журнал неорганической химии. 2015. № 8. С. 1048–1055.
- Еремин О.В., Юргенсон Г.А., Солодухина М.А., Эпова Е.С. Гипергенные минералы сурьмы и висмута: Метод оценки их стандартных потенциалов Гиббса // Минералогия техногенеза. 2018. № 19. С. 103–131.
- Карпов И.К., Киселев А.И., Летников Ф.А. Моделирование природного минералообразования на ЭВМ. М.: Недра, 1976. 256 с.
- Коваленкер В.А., Абрамов С.С., Киселева Г.Д., Крылова Т.Л., Языкова Ю.И., Бортников Н.С. Крупное Быстринское Cu–Au–Fe-месторождение (Восточное Забайкалье) – первый в России пример ассоциированной с адакитами скарново-порфировой рудообразующей системы // Доклады академии наук. 2016. Т. 468, № 5. С. 547–552.
- Костина Г.М., Юргенсон Г.А., Глотова Е.В. Технологические исследования золотосодержащей руды коры выветривания Олимпиадинского месторождения // Сборник рефератов НИР ЗабНИИ. Чита, 1983. С. 105–106.
- Прокофьев В.Ю., Киселева Г.Д., Доломанова-Тополь А.А., Кряжев С.Г., Зорина Л.Д., Краснов А.Н., Борисовский С.Е., Трубкин Н.В., Магазина Л.В. Минералогия и условия формирования Новоширокинского золото-полиметаллического месторождения (Восточное Забайкалье, Россия) // Геология рудных месторождений. 2017. Т. 59, № 6. С. 542–575.
- Эпова Е.С., Юргенсон Г.А., Еремин О.В. Особенности перехода в миграционное состояние химических элементов из золото-полиметаллических руд Новоширокинского месторождения // Материалы Всероссийской конференции с международным

участием «Эволюция биосферы и техногенез», VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Минералогия и геохимия ландшафта горнорудных территорий» и XIII Всероссийских чтений памяти академика А.Е. Ферсмана «Рациональное природопользование», «Современное минералообразование», посв. 35-летию ИПРЭК СО РАН. Улан-Удэ : Изд-во БНЦ СО РАН, 2016. С. 226–229.

Юргенсон Г.А. Особенности минералогии и формирования зоны окисления в условиях многолетнемерзлых пород // Проблемы рудообразования, поисков и оценки минерального сырья : материалы конф., посв. 100-летию акад. С.С. Смирнова. Новосибирск : СО РАН, 1996. С. 127–160.

Юргенсон Г.А. Зона окисления в многолетнемерзлых породах // Записки ВМО. 1997. Ч. 126, № 5. С. 15–27.

Юргенсон Г.А. Минеральное сырье Забайкалья. Ч. I: Черные и цветные металлы. Чита : Поиск, 2006. 256 с.

Ashworth Ch., Frisch G. Complexation equilibria of indium in aqueous chloride, sulfate and nitrate solutions: An electrochemical investigation // J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 9–10.

Chernorukov N.G., Karyakin N.V., Suleimanov E.V., Barch S.V., Alimzhanov M.I. Thermodynamics of aluminum uranophosphate and aluminum uranoarsenate // Radiochemistry. 2002. V. 44. P. 216–218.

Eremin O.V. The Gibbs energy increments for minerals of Pb-jarosite group // Physical Chemistry: An Indian Journal. 2015. № 10. P. 90–95.

Gaboreau S., Viellard Ph. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. P. 3307–3316.

Hemingway B., Seal R., Chou I-M. Thermodynamic data for modeling acid mine drainage problems: Compilation and estimation of data for selected soluble iron-sulfate minerals / U.S. Geological Survey, open-file report 2002. 161 p.

Majzlan J., Stevko M., Dach E., Benisek A., Plasil J., Sejkora J. Thermodynamics, stability, and phase relations among euchroite, $\text{Cu}_2(\text{AsO}_4)(\text{OH})\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, and related minerals // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. P. 5–16.

Majzlan J., Dach E., Benisek A., Plasil J., Sejkora J. Thermodynamics, crystal chemistry and structural complexity of the $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x$ phases: metahohmannite, butlerite, parabutlerite, amarantite, hohmannite, and fibroferrite // Eur. J. Mineral. 2018a. V. 30. P. 259–275.

Majzlan J., Kiefer S., Herrmann J., Stevko M., Sejkora M., Chovan M., Lanczos T., Lazarov M., Gerdes A., Langenhorst F., Radkova A., Jamieson H., Milovsky R. Synergies in elemental mobility during weathering of tetrahedrite $[(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}]$: Field observations, electron microscopy, isotopes of Cu, C, O, radiometric dating, and water geochemistry // Chemical Geology. 2018b. V. 488. P. 1–20.

Majzlan J., Nielsen U.G., Dach E., Benisek A., Drahota P., Kolitsch U., Herrmann J., Bolanz R., Stevko M. Thermodynamic properties of mansfieldite $(\text{AlAsO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, angelellite $(\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_2\text{O}_3)$, and kamarizaite $(\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ // Mineralogical Magazine. 2018c. P. 1–28.

Nordstrom D.K., Majlan J., Konigsberger E. Thermodynamic properties for arsenic minerals and aqueous species // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2014. V. 79. P. 217–255.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // Journal of the national chemical laboratory for industry. Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 1988. V. 83. P. 27–118.

Авторы:

Еремин Олег Вячеславович, кандидат геолого-минералогических наук, научный сотрудник, лаборатория геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия.

E-mail: yeroleg@yandex.ru

Юргенсон Георгий Александрович, доктор геолого-минералогических наук, главный научный сотрудник, лаборатория геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия.

E-mail: yurgga@mail.ru

Эпова Екатерина Сергеевна, кандидат геолого-минералогических наук, младший научный сотрудник, лаборатория геохимии и рудогенеза, Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, Чита, Россия.

E-mail: Apikurl@yandex.ru

Geosphere Research, 2018, 3, 43–50. DOI: 10.17223/25421379/8/4

O.V. Eremin, G.A. Yurgenson, E.S. Epova

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

THERMODYNAMIC MODEL OF THE OXIDATION OF SULFIDE ORE DEPOSITS NOVOSHIROKINSKOE (EASTERN TRANSBAIKALIA)

The thermodynamic model of the oxidation of sulfide ores from the Novo-Shirokinsky gold-polymetallic deposit in Eastern Transbaikalia was performed.

Sulfide ores are composed of sulfides and sulfosalts. The main ore minerals are galena, sphalerite, pyrite; secondary - chalcocite, hematite, covellite, malachite, smithsonite, rare antimony sulfosalts (burnonite, polibazite, boulangerite), freybergite, gold, bornite, chalcocite, anglesite, aikinite, tetrahedrite. The peculiarity of sulfides and sulfosalts is their antimony.

The task of calculating thermodynamic equilibrium for the system “solid phases – water solution – gas phase” at $T = 25^\circ\text{C}$, $P = 1$ atm was formed in the “Selector” PC. The solid phase is represented by 100 g of ore-bearing rock with the chemical composition: (wt. %) – S (30), Si (14), Al (1.5), Pb (3), Zn (0.7), Fe (25), Cu (6), Cd (0.01), As (0.5), Sb (3), Bi (0.1), Ag (0.1), Mg (0.4), Ca (0.2), K (0.7), Na (0.04), Mn (0.1) and with impurity elements (ppm) – Au (20), In (14), U (0.1). The liquid phase was determined in the amount of 1 kg H_2O . The system was considered open to the gas phase with the composition of the modern earth atmosphere.

The simulation results showed that the oxidation of sulfide ores in the presence of water leads to the formation of a strongly acidic sulfate solution, in which silicate anions, phosphoric acid, compounds of potassium, sodium, iron, manganese, copper, cadmium, lead, silver, gold and indium. The bulk of the equilibrium with a solution of minerals is represented by hydroxosulfates of iron and aluminum;

in a smaller amount, zinc and calcium sulfates are formed. The class of phosphate minerals is represented by strengite, zairite and ranunculite. The only mineral of the class of oxides present at equilibrium is tripuhyite. The transformation of aluminosilicate minerals leads to the formation of aluminite, a part of aluminum is transferred to the composition of uranyl hydroxophosphate – ranunculite. Arsenic, which is part of the primary minerals, is completely oxidized to form arsenate $Mg_3(AsO_4)_2 \cdot 8H_2O$.

Silver and indium are present in the solution in sulfate forms, gold in the form of a hydroxo complex. Carbon dioxide from the atmosphere forms soluble carbonate complexes of copper, cadmium and lead. The exclusion of carbon from the model system leads to the appearance at equilibrium of Pb-jarosite ($Pb_{0.5}Fe_3(SO_4)_2(OH)_6$), biverite ($Pb_{0.94}Fe_{1.76}Cu_{1.12}(SO_4)_2(OH)_6$), and chalcantite.

The conducted modeling of the formation of mineral associations as a whole showed the correspondence of the model and natural mineral composition of sulfide oxidation products. Nevertheless, to improve the thermodynamic calculations, additional data are needed for standard Gibbs potentials of hypogene antimony and arsenic minerals.

Keywords: Novosibirsk deposit, PC "Selector", oxidation of sulfides, thermodynamic equilibrium.

References

- Ali A.A., Prokofiev V.Yu., Kryzhev S.G. *Geokhimicheskie osobennosti formirovaniya Novo-Shirokinskogo zoloto-polymetallicheskogo mestorozhdeniya (Vostochnoye Zabaykalie, Rossiya)* [Geochemical features of the formation of the Novo-Shirokinsky gold-polymetallic deposit (Eastern Transbaikalia, Russia)]//Vestnik Moskovskogo Universiteta. Seriya 4: Geologiya. 2014. № 2. pp. 15–21. In Russian
- Bulakh A.G., Bulakh K.G. *Fiziko-khimicheskiye svoystva mineralov i komponentov gidrotermal'nykh rastvorov*. [Physico-chemical properties of minerals and components of hydrothermal solutions]. Leningrad: Nedra. 1978. 167 p. In Russian
- Gordeev V.I., Ivanov S.I. *Techniko-ekonomicheskoye obosnovanie razvedochnykh conditsii dlya podscheta zapasov zlota, svintsya i zinka Novo-Shirokinskogo mestorozhdeniya po sostoyaniyu na 01. 01. 2007 g.* OOO «Zabaykalzolotoproekt» [Feasibility study of exploration standards for the calculation of gold, lead and zinc reserves at the Novo-Shirokinskoye deposit as of 01.01.2007. Zabaykalzolotoproekt Ltd]. Chita, 2007. 157 p. In Russian
- Eremin O.V., Rusal' O.S., Bychinskii V.A., Chudnenko K.V., Fomichev S.V., Krenev V.A. Calculation of the standard thermodynamic potentials of aluminum sulfates and basic aluminum sulfates // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60. № 8. pp. 950–957.
- Eremin O.V., Yurgenson G.A., Solodukhina M.A., Epova E.S. *Gipergennyye mineraly surmu i vismyta: Metod otsenki ih standartnykh potentsialov Gibbsa* [Hypergenic antimony and bismuth minerals: A method for evaluating their standard Gibbs potentials]// Mineralogiya tekhnogeneza. 2018. №19. pp. 103–131. In Russian
- Karpov I.K., Kiselev A.I., Letnikov F.A. *Modelirovaniye prirodnogo mineraloobrazovaniya na EVM*. [Simulation of natural mineral formation on a computer] Moscow: Nedra. 1976. 256 p. In Russian
- Kovalenker V.A., Abramov S.S., Kiseleva G.D., Krylova T.L., Yazykova Y.I., Bortnikov N.S. The large Bystrinskoe Cu–Au–Fe deposit (Eastern Trans-Baikal Region): Russia's first example of a skarn–porphyry ore-forming system related to adakite // Doklady Earth Sciences. 2016. V. 468. № 2. pp. 566–570.
- Kostina G.M., Yurgenson G.A., Glotova Ye.V. *Tekhnologicheskoye issledovaniya zolotosoderzhashchey rudy kory vyvetrivaniya Olimpiadninskogo mestorozhdeniya* [Technological studies of gold-bearing ore of the weathering crust of the Olimpiadninskoye deposit]//Sb. referatov NIR ZabNII. Chita. 1983., pp.105–106. In Russian
- Prokofiev V.Y., Kiseleva G.D., Dolomanova-Topol A.A., Borisovsky S.E., Trubkin N.V., Magazina L.V., Kryazhev S.G., Krasnov A.N., Zorina L.D. Mineralogy and formation conditions of Novosibirsk base metal–gold deposit, Eastern Transbaikalia region, Russia // Geology of ore deposits. 2017. V. 59. № 6. pp. 551–560.
- Epova E.S., Yurgenson G.A., Eremin O.V. *Osobennosti perehoda v migratsionnoye sostoyaniye himicheskikh elementov iz zoloto-polymetallicheskih rud Novosibirskogo mestorozhdeniya* [Features of the migratory state of chemical elements from gold-polymetallic ores of the Novosibirsk deposit]//V sbornike: Materialy Vserossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem "Evolutsiya biosferu i tekhnogeneza", VI Vserossiyskogo simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiem "Mineralogiya i geokhimiya landshafta gorno-rudnykh territorii" i XIII Vserossiyskikh chteniy pamyati akademika A.E.Fersmana "Ratsionalnoye prirodopolzovanie", "Sovremennoye mineraloobrazovanie", posviashennyy 35-letiyu IPREC SO RAN. 2016. pp. 226–229. In Russian
- Yurgenson G.A. *Osobennosti mineralogii i formirovaniya zony okisleniya v usloviyakh mnogoletnemerzlykh porod* [Peculiarities of mineralogy and formation of the oxidation zone under permafrost conditions]// Problemy rudoobrazovaniya, poiskov i otsenki mineral'nogo syr'ya: Mater. konf., posv. 100-letiyu akad. S.S. Smirnova. Novosibirsk: SO RAN. 1996. pp. 127–160. In Russian
- Yurgenson G.A. *Zona okisleniya v mnogoletnemerzlykh porodakh* [Oxidation zone in permafrost] // Zap. VMO. 1997. V. 126. № 5. pp. 15–27. In Russian
- Yurgenson G.A. *Mineral'noye syr'ye Zabaykal'ya. CH.I. Chernyye i tsvetnyye metally*. [Mineral raw materials of Transbaikalia. P.I. Ferrous and non-ferrous metals]. Chita: Poisk, 2006. 256 p. In Russian
- Ashworth Ch., Frisch G. Complexation equilibria of indium in aqueous chloride, sulfate and nitrate solutions: An electrochemical investigation//J. Solution Chem. 2017. V. 46. P. 9–10.
- Chernorukov N. G., Karyakin N. V., Suleimanov E. V., Barch S. V., Alimzhanov M. I. Thermodynamics of aluminum uranophosphate and aluminum uranoarsenate//Radiochemistry. 2002. V. 44. pp. 216–218.
- Gaboreau S., Viellard Ph. Prediction of Gibbs free energies of formation of minerals of the alunite supergroup//Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. pp. 3307–3316.
- Eremin O.V. The Gibbs energy increments for minerals of Pb-jarosite group//Physical Chemistry: An Indian Journal. 2015. № 10. pp. 90–95.
- Hemingway B., Seal R., Chou I-M. Thermodynamic data for modeling acid mine drainage problems: Compilation and estimation of data for selected soluble iron-sulfate minerals/U.S. Geological Survey, open-file report 02-161.
- Majzlan J., Stevko M., Dach E., Benisek A., Plasil J., Sejkora J. Thermodynamics, stability, and phase relations among euchroite, $Cu_2(AsO_4)(OH) \cdot 3H_2O$, and related minerals // Eur. J. Mineral. 2017. V. 29. pp. 5–16.

Majzlan J., Dach E., Benisek A., Plasil J., Sejkora J. Thermodynamics, crystal chemistry and structural complexity of the $\text{Fe}(\text{SO}_4)(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_x$ phases: metahohmannite, butlerite, parabutlerite, amarantite, hohmannite, and fibroferrite // *Eur. J. Mineral.* 2018a. V. 30. pp. 259–275.

Majzlan J., Kiefer S., Herrmann J., Stevko M., Sejkora M., Chovan M., Lanczos T., Lazarov M., Gerdes A., Langenhorst F., Radkova A., Jamieson H., Milovsky R. Synergies in elemental mobility during weathering of tetrahedrite $[(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Zn})_{12}(\text{Sb}, \text{As})_4\text{S}_{13}]$: Field observations, electron microscopy, isotopes of Cu, C, O, radiometric dating, and water geochemistry // *Chemical Geology* 2018b. V. 488, pp. 1–20.

Majzlan J., Nielsen U.G., Dach E., Benisek A., Drahota P., Kolitsch U., Herrmann J., Bolanz R., Stevko M. Thermodynamic properties of mansfieldite $(\text{AlAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, angelellite $(\text{Fe}_4(\text{AsO}_4)_2\text{O}_3)$, and kamarizaite $(\text{Fe}_3(\text{AsO}_4)_2(\text{OH})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$ // *Mineralogical Magazine*. 2018c. pp. 1–28. doi:10.1180/mgm.2018.107

Nordstrom D.K., Majlan J., Konigsberger E. Thermodynamic properties for arsenic minerals and aqueous species // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. 2014. V. 79. pp. 217–255.

Yokokawa H. Tables of thermodynamic properties of inorganic compounds // *Journal of the national chemical laboratory for industry*. Tsukuba Ibaraki 305, Japan. 1988. V. 83. pp. 27–118.

Authors:

Eremin Oleg V., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Research Associate, Laboratory of Geochemistry and Ore Genesis, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: yeroleg@yandex.ru

Yurgenson Georgiy A., Dr. Sci. (Geol.-Miner.), Chief Researcher, Laboratory of Geochemistry and Ore Genesis, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: yurgga@mail.ru

Epova Ekaterina S., Cand. Sci. (Geol.-Miner.), Junior Researcher, Laboratory of Geochemistry and Ore Genesis, Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia.

E-mail: Apikur1@yandex.ru