

ТЕРМОДИНАМИКА СЕЛЕНИТОВ И СЕЛЕНАТОВ В ЗОНЕ ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИДНЫХ РУД

**Чарыкова М.В. (m-char@yandex.ru), Кривовичев В.Г.
(vkrivovi@yandex.ru)**

Санкт-Петербургское отделение. СПбГУ

THERMODYNAMICS OF SELENITES, AND SELENATES IN THE OXIDATION ZONE OF SULFIDE ORES

Charykova M.V., Krivovichev V.G.
Saint Petersburg branch. SPbSU

Поведение селена в природных процессах во многом определяется поведением серы, чьим геохимическим аналогом он является. При этом наибольшие черты сходства между этими элементами проявляются при повышенных температурах и в восстановительных условиях эндогенного минералообразования, а наибольшие отличия – в низкотемпературных окислительных условиях экзогенных процессов. В эндогенных условиях S и Se встречаются в основном в виде сульфидов и селенидов, в экзогенных же обстановках минералы селена и серы ведут себя по-разному: сера встречается в самородном состоянии, либо в виде сульфатов (более 300 минералов) и очень редко в виде сульфитов (3 минеральных вида); для селена также возможно самородное состояние, в более окислительной обстановке преобладающей формой его нахождения являются селениты (более 20 минеральных видов), а селенат-ион установлен только в трех редких минералах.

По условиям образования природные селениты отчетливо разделяются на две группы (Кривовичев, Деммайер, 2005). К первой группе относятся безводные селениты с добавочными анионами, которые являются продуктами вулканических возгонов (Толбачинское извержение, Камчатка). Условия образования этих минералов специфичны и существенно отличаются от условий формирования остальных селенитов и селенатов. Ко второй группе относятся вторичные селениты и селенаты, которые образуются при активном участии водных растворов в приповерхностных обстановках. Здесь можно особо выделить уранил-селениты, а также единственный йодат-селенит (карлосруицит). Наконец, в зоне окисления сульфид- и селенидсодержащих руд образуются селениты меди, свинца, кобальта, никеля и железа (альфельдит, халькоменит, клинохалькоменит, кобальтоменит, мандариноит, молибдоменит, олзахерит, шмайдерит, орландит, франсисит). Именно минералы последней группы, образующиеся в зоне окисления сульфид- и селенидсодержащих руд, являются предметом нашего исследования.

Термодинамическое моделирование в экзогенных системах обладает существенной спецификой по сравнению с более многочисленными примерами моделирования геологических процессов в эндогенных условиях. С одной стороны, возможности построения количественных моделей расширяются, поскольку в ходе многолетних физико-химических исследований для этих условий определены стандартные термодинамические функции образования большого числа минералов и частиц в водных растворах. С другой стороны, в рассматриваемых системах наблюдаются широкие вариации химического состава минералообразующих сред (вплоть до концентрированных растворов), что требует привлечения более сложного аппарата для описания термодинамических свойств растворов.

Для зон окисления рудных месторождений с селенсодержащей медной, свинцово-цинковой и кобальт-никелевой минерализацией характерны, главным образом, компоненты образующие в совокупности модельную систему Fe–Cu–Zn–Pb–Co–Ni–Se–S–H₂O. В рамках этой системы в зоне окисления установлено около 70 сульфатов (термодинамические данные есть для 32 из них) и 7 селенитов и селенатов (термодинамические данные есть для 5), причем, как показал анализ имеющихся в литературе данных, они являются неполными и нуждаются в уточнении. Таким образом, одной из задач наших исследований стало получение синтетических аналогов минералов селена, которые образуются в приповерхностных условиях, и экспериментальное определение их термодинамических характеристик. В русле этого направления для синтетических аналогов халькоменита альфельдита и кобальтоменита были уточнены (а в ряде случаев определены впервые) произведения растворимости (Чарыкова и др., 2012, 2015), энтальпия образования и теплоемкость (Charukova et al., 2014), области термической устойчивости и особенности дегидратации (Фокина и др., 2013).

Наряду с задачей количественного описания процессов с участием уже известных экзогенных минералов селена, существует “обратный” аспект физико-химического моделирования. В результате расчета фазовых равновесий в модельной системе мы получаем области устойчивости всех химических соединений, чьи термодинамические потенциалы входят в базу данных моделирования. Таким образом, можно прогнозировать физико-химические условия образования всех твердых фаз, образование которых возможно в данной системе, в том числе и тех, которые в природе пока не найдены. Подобный расчет и последующие экспериментальные исследования были выполнены нами для селенита цинка, который в природе пока обнаружен только в виде минералов софиита и цинкоменита в продуктах фумарол на вулкане Толбачик, однако, с нашей точки зрения, может формироваться и в зонах окисления цинк- и селенсодержащих сульфидных руд, а также для селенита кадмия.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ (проект 3.38.286.2015).

Кривовичев В.Г., Депмайер В. Селениты и селенаты: системы Se–S–H₂O, Pb–Se–S–H₂O, U–Se–H₂O и U–Se–I–H₂O – термодинамический анализ и геологические приложения // Записки ВМО. 2005. Т. 134. № 4. С.1–14.

Фокина Е.Л., Климова Е.В., Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Платонова Н.В., Семенова В.В., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VIII. Область термической устойчивости синтетического аналога халькоменита и особенности его дегидратации и диссоциации // Записки РМО. 2013. Т. 142. № 3. С. 52-64.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Яковенко О.С., Семенова В.В., Семенов К.Н., Депмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VI. Растворимость синтетических аналогов природных селенитов никеля и кобальта (альфельдита и кобальтоменита) при 25⁰С // Записки РМО. 2012. Т. 141. № 1. С.22-32.

Чарыкова М.В., Кривовичев В.Г., Иванова Н.М., Семенова В.В., Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. XI. Растворимость синтетического аналога халькоменита и селенита цинка при 25⁰С // Записки РМО. 2015. Т. 144. № 1. С.70-80.

Charykova M.V., Krivovichev V.G., Lelet M.I., Yakovenko O.S., Suleimanov E.V., Depmeier W., Semenova V.V., Zorina M.L. A calorimetric and thermodynamic investigation of the synthetic analogues of cobaltomenite, CoSeO₃•2H₂O, and ahlfeldite, NiSeO₃•2H₂O // American Mineralogist. 2014. Vol. 99. P.742–748.