

Экспериментальное исследование распределения золота и цинка между паром и жидкостью при 300–350 °С

Рубцова Е. А.^{1,2}, Акинфиев Н. Н.¹, Тагиров Б. Р.¹

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН)

² Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова. Москва, rkata@mail.ru;

Аннотация. При дегазации магмы и вскипании рудного флюида образуется паровая фаза, которая может концентрировать и переносить рудные компоненты. Надежные экспериментальные данные по распределению рудных компонентов между паровой и жидкой фазами отсутствуют. В настоящей работе проведены эксперименты по изучению распределения золота и цинка между паром и жидкостью в системах H_2O-H_2S и H_2O-H_2S-HCl при температуре 300–350 °С и давлении 90–190 бар. Использовался титановый автоклав объемом 500 мл с пробоотбором, в качестве растворяемой фазы использовались металлическое золото и природный сфалерит. В паровую фазу переходят преимущественно частицы с нейтральным зарядом, в случае золота это комплекс $AuHS^0$, для цинка – $Zn(HS)_2^0$ в сульфидной системе и $ZnCl_2^0$ в хлоридной. По результатам экспериментов были рассчитаны коэффициенты распределения металлов между паром и жидкостью (K_D), определена зависимость K_D от отношения плотностей паровой и жидкой фазы, что позволяет рассчитывать K_D для всех температур выше 150 °С. Определено, что в паровую фазу переходит незначительное количество металлов по сравнению с жидкой фазой и с ростом температуры K_D значительно уменьшается. Это говорит о незначительной роли пара в переносе золота и цинка в низкотемпературные зоны после вскипания магматического флюида. В связи с этим следует рассматривать иной источник металлов для формирования эпitherмальных месторождений. Возможно, это поздняя по отношению к метасоматитам мобилизация металлов из вмещающих пород.

Ключевые слова: золото, цинк, растворимость, жидкость, пар, гидротермальные флюиды, эксперимент.

Experimental study of the distribution of gold and zinc between vapor and liquid at 300–350 °C

Rubtsova E. A.¹, Akinfiev N. N.², Tagirov B. R.³

¹ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences (IGEM RAS),

² Lomonosov Moscow State University, Moscow, rkata@mail.ru

Abstract. During degassing of magma and boiling of the ore fluid, a vapor phase is formed, which can concentrate and transport ore components. There are no reliable experimental data on the distribution of ore components between the vapor and liquid phases. In this work, experiments have been conducted to study the distribution of gold and zinc between vapor and liquid in H_2O-H_2S and H_2O-H_2S-HCl systems at a temperature of 300–350 °C and a pressure of 90–190 bar. A 500 ml titanium autoclave with sampling was used, metallic gold and natural sphalerite were used as the soluble phase. Species with a neutral charge mainly go into the vapor phase; in the case of gold, this is the $AuHS^0$ complex; for zinc, it is $Zn(HS)_2^0$ in the sulfide system and $ZnCl_2^0$ in the chloride system. Based on the experimental results, the coefficients of metal distribution between vapor and liquid (K_D) were calculated, and the dependence of K_D on the ratio of the densities of the vapor and liquid phases was determined, which makes it possible to calculate K_D for all temperatures above 150 °C. It is determined that a small amount of metals goes into the vapor phase compared to the liquid phase and decreases significantly with increasing temperature. This indicates an insignificant role of vapor in the transport of gold and zinc to low-temperature zones after the magmatic fluid boils. In this regard, another source of metals for the formation of epithermal deposits should be considered. It is possible that this is a late mobilization of metals from the host rocks in relation to the metasomatites.

Keywords: gold, zinc, solubility, liquid, vapor, hydrothermal fluids, experiment.

Введение

Важным источником золота являются Cu (-Mo-Au) порфировые месторождения, активное участие в образовании которых принимают гидротермальные флюиды. Порфировые системы

могут формироваться из богатых сероводородом и металлами однофазных водных флюидов умеренной солености (2–10 мас. % NaCl). Отделяясь от магмы, флюид поднимается к поверхности и подвергается различным процессам, которые могут вызвать осаждение металла: декомпрессии, разделению фаз, охлаждению, взаимодействию с вмещающими породами и смешению с метеорными водами. При определенных условиях флюид может вскипеть и разделиться на паровую и гиперсоленую жидкую фазы, металлы при этом так же будут фракционировать между этими фазами. В таком случае существует два сценария: 1) металлы остаются преимущественно в жидкой фазе и образуют месторождение или 2) часть металлов переходит в паровую фазу и двигается в область низкотемпературных месторождений, например, эпитегрмальных. Считается, что Zn будет обогащать жидкую фазу, находясь преимущественно в виде хлоридных комплексов, в то время, как Au может активно переходить в паровую фазу совместно с S, так как для Au характерны сульфидные комплексы (Kouzmanov and Pokrovski, 2012).

Золото и цинк переносятся гидротермальными флюидами в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов. В зависимости от кислотности среды и состава флюида образуются следующие комплексы: $ZnCl^+$, $ZnCl_2^0$, $ZnCl_3^-$, $ZnCl_4^{2-}$, $Zn(HS)_2^0$, $Zn(HS)_3^-$, $Zn(HS)_4^{2-}$, $ZnS(HS)^-$, $AuCl^0$, $AuCl_2^-$, $AuHS^0$, $Au(HS)_2^-$, $Au_2S_2^{2-}$, $AuHS(H_2S)_3^0$ (Tagirov and Seward, 2010; Mei et al., 2016; Tagirov et al., 2019; Tagirov et al., 2025). В настоящее время отсутствуют надежные данные по растворимости золота и цинка в паровой фазе. В пар преимущественно переходят нейтральные частицы. В случае золота это комплекс $AuHS^0$, для цинка – $Zn(HS)_2^0$ в сульфидной системе и, возможно, $ZnCl_2^0$ в хлоридной (Pokrovski et al., 2008). Таким образом, для оценки поведения золота и цинка при кипении флюида и последующего переноса малоплотной паровой фазой необходимы надежные экспериментальные данные по распределению металлов между жидкостью и паром. Цинк и золото были выбраны для совместного эксперимента, так как не взаимодействуют между собой, не образуют сплавов и ведут себя контрастно в гидротермальных процессах.

Задачи настоящей работы состоят в получении коэффициентов распределения золота и цинка между паровой и жидкой фазами ($K_D(Au)$ и $K_D(Zn)$) в широком диапазоне температур, что позволит моделировать процессы кипения, рассчитать термодинамические свойства нейтральных комплексов золота и цинка в паровой фазе и позволит оценить возможное количество этих металлов, доступное для переноса в паровой фазе.

Метод эксперимента

Эксперименты жидкость-пар выполнены с использованием титанового автоклава (сплав ВТ-8) объемом ~ 500 см³ с пробоотбором конструкции К. И. Шмуловича (Shmulovich et al., 1999). Отбор жидкой и паровой фаз выполняется с использованием вентилях сверху и снизу автоклава в титановые контейнеры объемом около 5 см³. В каждом вентиле закреплены тензометрические датчики для контроля давления, а в нижнюю часть автоклава опущен заваренный с одной стороны титановый капилляр, в который помещается термopара. *PT*-условия экспериментов представлены в табл. 1. В качестве твердой растворяемой фазы использовались металлическое золото (Au) и природный сфалерит (ZnS), которые помещались на дно автоклава (~ 2.5 г). В автоклав заливали дегазированную бидистиллированную воду или 0.1 раствор HCl, приготовленный на дегазированной бидистиллированной воде (объемом ~ 150 см³). Через раствор пропускался аргон для удаления газов, в первую очередь кислорода. Необходимую концентрацию H₂S задавали с помощью определенного количества синтетического Al₂S₃, при взаимодействии которого с водой образуется строго определенное количество сероводорода: $Al_2S_{3(к)} + 4H_2O \rightarrow 3H_2S_{(г)} + 2Al(OH)_3$. Чашечку с Al₂S₃ закрепляли верхней части автоклава, вес фазы составлял около 1.9–6.3 г. Исходный коэффициент заполнения автоклава составлял около 30 %. Автоклав помещали в трёхсекционную безградиентную печь сопротивления с возможностью поворота вокруг горизонтальной оси. Установка позволяет поворачивать автоклав для удобного пробоотбора паровой и жидкой фазы в ходе эксперимента.

Для достижения равновесия при каждой температуре эксперимент выдерживали в течение 3–5 суток. Жидкая фаза отбиралась в строго вертикальном положении автоклава, а пар – при не-

большом наклоне, чтобы отсечь капли жидкости, образование которых возможно при пробоотборе (Plyasunov et al., 2021. Пробоотбор выполнялся в несколько стадий. Сначала для каждой фазы отбиралось ~ 0.5 мл пробы для промывки титанового капилляра и вентиля. Эта проба отбрасывалась. Затем отбиралось ~ 0.5 см³ фазы в раствор ацетата кадмия для определения восстановленной серы методом обратного йодометрического титрования. В хлоридной системе отбиралась проба (0.5 см³) для турбидиметрического определения хлорид-ионов. В последнюю очередь отбиралась проба для определения концентрации металлов. После охлаждения контейнеров сначала сливали конденсат, после чего пустой контейнер заполняли царской водкой и на 15 мин. ставили на тёплую электрическую плитку. Конденсат и смыв объединяли. Таким образом получали пробы на основе 50 % царской водки.

Содержание Au и Zn в пробах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), оптической эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-ОЭС) и атомно-абсорбционной спектрометрией (ААС). Содержание металла в растворах относили к массе воды в пробе.

Таблица 1. Условия экспериментов и растворимость Au и Zn

Table 1. Experimental conditions and solubility of Au and Zn

L – жидкость V – пар	T, °C	P, бар	m, моль × (кг H ₂ O) ⁻¹		lg m(Au)	lg m(Zn)	Длительность выдержки, сутки
			H ₂ S	HCl			
L1_1	354	188	0.19		-5.937	-5.162	4.0
V1_1	354	187	0.53		-6.995	-6.063	
L2_1	354	187	0.16		-6.222	-5.960	4.9
V2_1	353	187	0.35		-7.409	-6.524	
L3_1	320	124	0.13		-5.367	-5.479	3.1
V3_1	320	122	0.88		-7.404	-6.238	
L4_1	300	88	0.06		-5.422	-4.560	4.0
V4_1	300	93	0.76		-8.496	-5.980	
L5_1	311	109	0.13		-5.652	-5.960	3.0
V5_1	311	106	0.35		-8.616	-5.221	
L6_1	300	93	0.11		-5.752	-6.326	2.9
V6_1	300	91	0.40		-8.672	-6.372	
L7_1	338	180	0.09		-6.445	-5.167	8.2
V7_1	338	125	0.24		-8.701	-5.373	
L2_2	354	184	0.08		-10.285	-5.276	7.0
V2_2	353	183	0.52		-10.276	-6.148	
L3_2	321	122	0.10		-8.690	-4.977	13.0
V3_2	321	120	0.71		-10.354	-6.718	
L5_2	338	150	0.08		-9.104	-5.836	4.0
V5_2	338	148	0.53		-10.447	-6.628	
L1_3	353	190	1.07	0.08	-9.796	-1.608	4.1
V1_3	353	189	1.14	0.03	-9.717	-3.336	
L2_3	336	152	0.41	0.08	-8.675	-1.314	2.9
V2_3	336	151	0.81	0.03	-9.143	-3.758	
L4_3	298	87	0.06	0.06	-9.793	-1.282	3.0
V4_3	297	89	0.64	0.02	-9.571	-4.956	

Результаты и обсуждение

Предварительная обработка данных выполнена на уровне коэффициентов распределения. Согласно имеющимся данным, в плотной фазе при параметрах опытов в сульфидной системе

преобладают комплексы $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ и $\text{Zn}(\text{HS})_2^0$, а в сульфидно-хлоридной (для цинка) ZnCl_2^0 . В паровой фазе основными формами являются AuHS^0 , $\text{Zn}(\text{HS})_2^0$, ZnCl_2^0 . Поэтому для золота выполнялся расчёт двух коэффициентов распределения. В первом варианте ($K_D(\text{AuHS})$) концентрация нейтрального комплекса в жидкой фазе рассчитывалась с использованием литературных данных (Tagirov et al., 2025). Во втором варианте ($K_D(\text{total})$) использовалась общая концентрация золота в жидкости.

Используя растворимость Au и Zn в паровой и жидкой фазах были рассчитаны K_D для комплексов AuHS^0 , $\text{Zn}(\text{HS})_2^0$, ZnCl_2^0 и построена аппроксимация, проходящая через критическую точку воды (рис. 1). Координаты $\lg K_D - \lg(\rho_V/\rho_L)$ выбраны так как известно, что логарифм коэффициента распределения вдоль кривой насыщенного пара воды линейно зависит от логарифма отношения плотности пара и жидкости ρ_V/ρ_L при температуре от критической до ~ 150 (напр., Plyasunov et al., 2021). Этот качественный метод может затем быть использован для расчёта коэффициентов распределения между паром и жидкостью при любых температурах, например, для системы $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$, для которой известно отношение ρ_V/ρ_L до 1000°C .

Как следует из рис. 2, в сульфидной системе K_D для AuHS^0 и $\text{Zn}(\text{HS})_2^0$ очень близки. Большая часть этих металлов обогащает жидкую фазу. В случае добавления в систему хлоридов $K_D(\text{ZnCl}_2^0)$ имеет гораздо более крутой наклон, следовательно, в пар относительно жидкости переходит еще меньше металла.

Коэффициенты распределения для отдельных комплексов не учитывают остальные комплексы, которые находятся в жидкости, а рассчитаны только для нейтральных частиц, которые переходят в паровую фазу. Расчёт ($K_D(\text{total})$) с учетом общей растворимости Au в жидкой фазе приводит к ещё более низкому коэффициенту распределения (золото сильно обогащает жидкость) из-за преобладания комплекса $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ в жидкости (рис. 3).

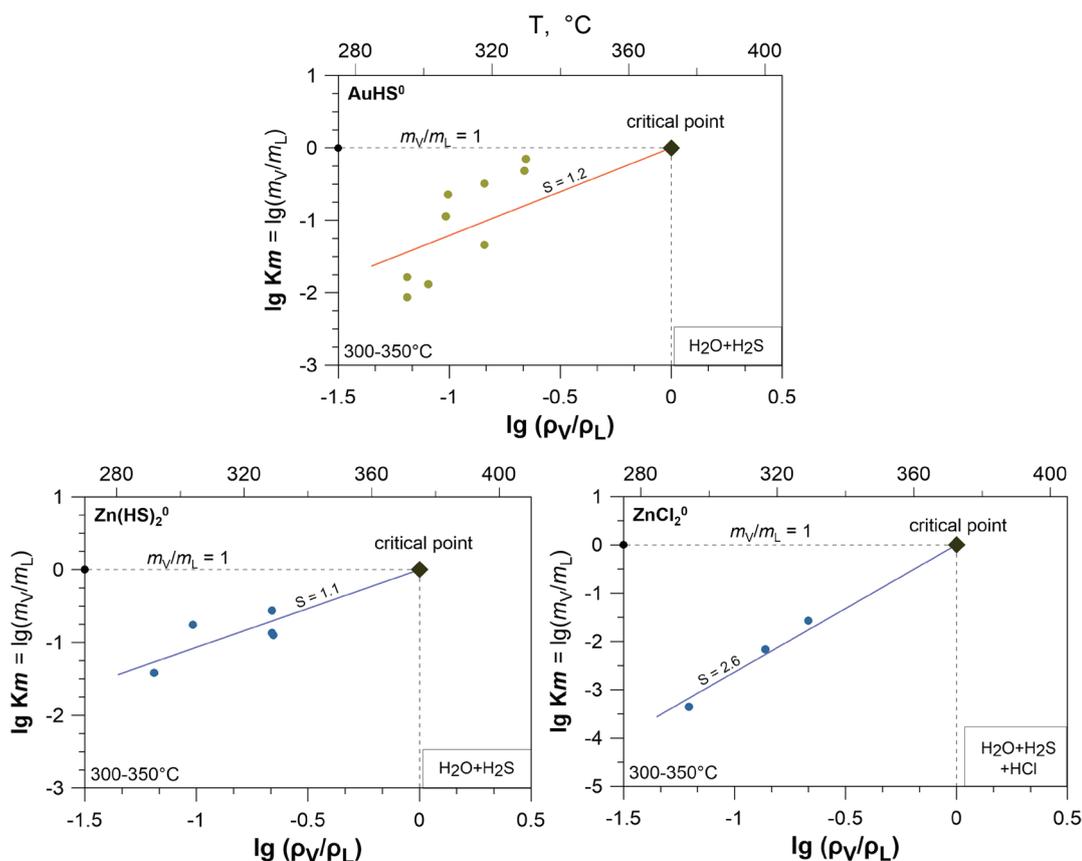


Рис. 1. Экспериментальные точки и аппроксимация $K_D(\text{AuHS}^0)$ (верхний график) и $K_D(\text{Zn}(\text{HS})_2^0)$, $K_D(\text{ZnCl}_2^0)$ (нижние графики) в зависимости от соотношения плотностей паровой и жидкой фаз

Fig. 1. Experimental points and approximation of $K_D(\text{AuHS}^0)$ (upper graph) and $K_D(\text{Zn}(\text{HS})_2^0)$, $K_D(\text{ZnCl}_2^0)$ (lower graphs) depending on the ratio of densities of vapor and liquid phases

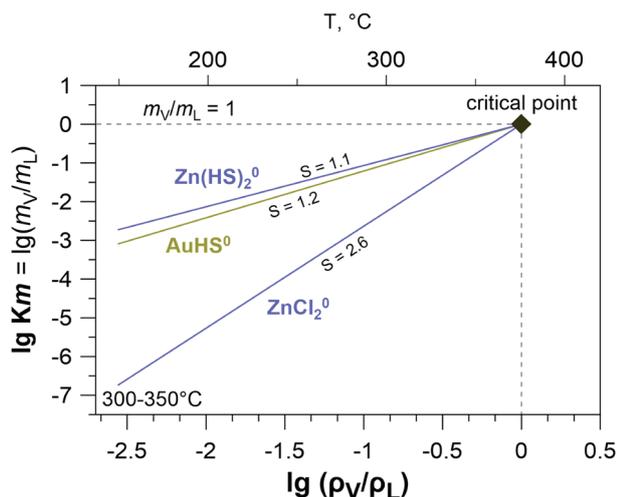


Рис. 2. Сравнение $K_D(\text{AuHS}^0)$, $K_D(\text{Zn(HS)}_2^0)$ и $K_D(\text{ZnCl}_2^0)$ в зависимости от соотношения плотностей паровой и жидкой фаз

Fig. 2. Comparison $K_D(\text{AuHS}^0)$ and $K_D(\text{Zn(HS)}_2^0)$, $K_D(\text{ZnCl}_2^0)$ depending on the ratio of densities of vapor and liquid phases

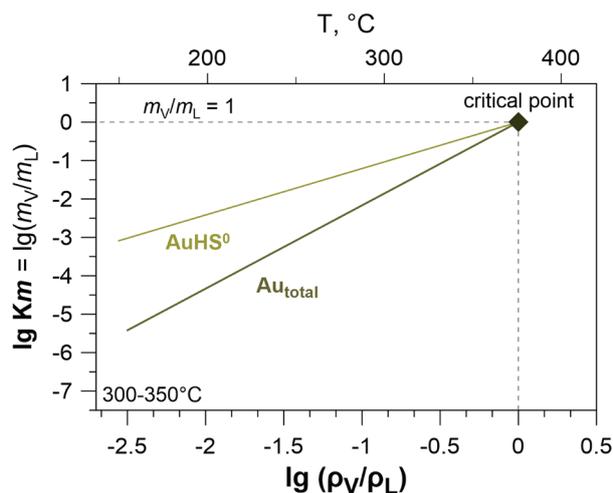


Рис. 3. Сравнение $K_D(\text{AuHS}^0)$ и $K_D(\text{Au}_{\text{total}})$ в зависимости от соотношения плотностей паровой и жидкой фаз

Fig. 3. Comparison $K_D(\text{AuHS}^0)$ and $K_D(\text{Au}_{\text{total}})$ depending on the ratio of densities of vapor and liquid phases

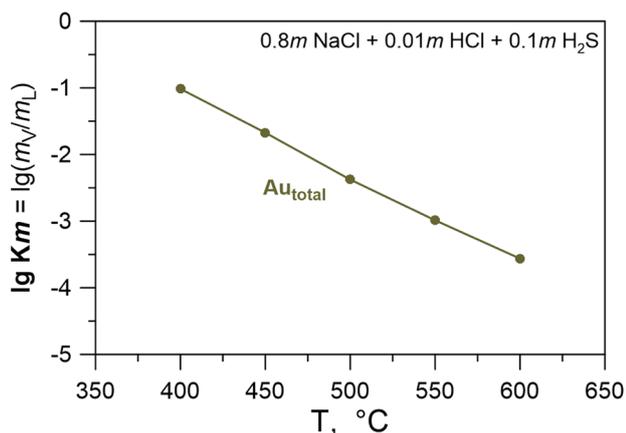


Рис. 4. $K_D(\text{Au}_{\text{total}})$ в зависимости от температуры при вскипании магматического флюида

Fig. 4. $K_D(\text{Au}_{\text{total}})$ depends on the temperature at the very beginning of the magmatic fluid boiling

Используя полученную зависимость $\lg K_D(\text{AuHS}^0) - \lg(\rho_v/\rho_L)$ были рассчитаны K_D для общего золота (Au_{total}) в системе $0.8m \text{ NaCl} + 0.01m \text{ HCl} + 0.1m \text{ H}_2\text{S}$ (рис. 4). Такие концентрации веществ характерны для природных флюидов порфировых месторождений (Kouzmanov and Pokrovski, 2012). В этой системе в жидкой фазе основным комплексом золота является AuCl_2^- (Tagirov et al., 2025). Давление отвечает равновесию жидкость-пар для концентрации $\text{NaCl } 0.8m$ (Driesner, Heinrich, 2007). Из полученных K_D следует, что с ростом температуры в паровую фазу будет переходить все меньше золота относительно жидкой фазы, поскольку в ней увеличивается вклад AuCl_2^- в общую концентрацию золота. Это значит, что пар, скорее всего, не может переносить значительного количества золота и не может служить источником металла для эпитермальных месторождений.

Таким образом, процессы метасоматических изменений и образования рудной минерализации на этих месторождениях могут быть разнесены во времени и связаны с разными источниками флюидов. Сульфидное оруденение является наложенным и образуется по метасоматитам, которые возникают ранее при взаимодействии флюидов магматического генезиса, не переносящих рудные компоненты. Золото (и, вероятно, серебро) привносятся в систему из вмещающих пород при участии плотных флюидов, вероятно, при подтоке метеорных вод. Такой механизм образования минерализации согласуется с последовательностью образования эпитермальных месторождений, установленной (Hedenquist et al., 1994)

Заключение

Проведены эксперименты по распределению золота и цинка между жидкостью и паром при температурах $300\text{--}350^\circ\text{C}$ в сульфидной системе. Рассчитаны коэффициенты распределения

между паровой и жидкой фазами (K_D) для AuHS^0 , $\text{Zn}(\text{HS})_2^0$, ZnCl_2^0 , Au_{total} и Zn_{total} в зависимости от температуры и плотности фаз. Используемый метод позволяет рассчитывать коэффициенты распределения металлов для всех температур выше 150°C . Проведена оценка изменения коэффициентов распределения металлов между жидкостью и паром в системе $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{S-H}_2\text{O-Au-Zn}$. С ростом температуры коэффициент распределения значительно снижается, что свидетельствует об обогащении жидкой фазы металлом по сравнению с паровой фазой. По-видимому, пар может переносить лишь незначительное количество золота, поэтому не может являться источником рудной минерализации на эпitherмальных месторождениях. Требуется иной источник вещества; возможно им могут послужить вмещающие породы, откуда золото может быть мобилизовано плотным флюидом при участии метеорных вод. В настоящее время экспериментальная работа продолжается с целью определить влияние содержания сероводорода и хлоридов на коэффициент распределения металлов. В результате работы будет получен набор значений термодинамических свойств комплексов золота и цинка, позволяющий на количественном уровне моделировать поведение металлов при кипении и их перенос малоплотными флюидами.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 23-17-00090).

Литература

1. Driesner T., Heinrich C. A. The system $\text{H}_2\text{O-NaCl}$. I. Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000°C , 0 to 5000 bar, and 0 to 1 X NaCl // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 4880–4901. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.033>.
2. Hedenquist J. W., Matsuhisa Yu., Izawa E., White N. C., Giggenbach W. F., Aoki M. Geology, Geochemistry, and Origin of High Sulfidation Cu-Au Mineralization in the Nansatsu District, Japan // *Econ. Geol.* 1994. V. 89. P. 1–30. 10.5382/GB.34.10.
3. Kouzmanov K., Pokrovski G. S. Hydrothermal Controls on Metal Distribution in Porphyry Cu (-Mo-Au) Systems // *Economic Geology*. 2012. Special Publication. V. 16. P. 573–618. <http://dx.doi.org/10.5382/SP.16.22>.
4. Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Testemale D., Brugger J. Speciation and thermodynamic properties of zinc in sulfur-rich hydrothermal fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2016. V. 179. P. 32–52. doi:10.1016/j.gca.2016.01.031.
5. Plyasunov A. V., Tagirov B. R., Malkovskaya M. N. Vapor-liquid distribution and Krichevskii parameters of hydroxides Si(IV), B, Ge(IV), As(III) and Sb(III) in water // *Journal of Molecular Liquids*. 2021. V. 342. Art. No. 117531.
6. Pokrovski G. S., Borisova A. Yu., Harrichoury J-C. The effect of sulfur on vapor – liquid fractionation of metals in hydrothermal systems // *Earth and Planetary Science Letters*. 2008. V. 266. P. 345–362.
7. Shmulovich K. I., Landwehr D., Simon K., Heinrich W. Stable isotope fractionation between liquid and vapour in water-salt systems up to 600°C // *Chemical Geology*. 1999. V. 157, No. 3–4. P. 343–354. 10.1016/s0009-2541(98)00202-2.
8. Tagirov B. R., Seward T. M. Hydrosulfide/sulfide complexes of zinc to 250°C and the thermodynamic properties of sphalerite // *Chemical Geology*. 2010. V. 269, No. 3. P. 301–311. 10.1016/j.chemgeo.2009.10.005.
9. Tagirov B. R., Akinfiev N. N., Tarnopolskaia M. E., Nikolaeva I. Yu., Zlivko I. Yu., Volchenkova V. A., Koroleva L. A., Zotov A. V. Gold in sulfide fluids revisited // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2025. In press 10.1016/j.gca.2024.08.022.
10. Tagirov B. R., Trigub A. L., Filimonova O., Kvashnina K., Nickolsky M. S., Lafuerza S., Chareev D. A. Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and Ab initio molecular dynamics // *ACS Earth and Space Chemistry*. 2019. V. 3. P. 240–260. doi:10.1021/acsearthspacechem.8b00103.