

Термодинамическое моделирование поведения селена в приповерхностных условиях

Общее число известных в природе минералов селена составляет 109 и включает самородный селен, один оксид селена, 73 селенида, 33 селенита, один селенит-селенат и два селената [Кривовичев, Чарыкова, 2006; Pasero, 2014]. Из приведенных цифр видно, что по числу минеральных видов основное значение принадлежит селенидам, которые во многом подобны сульфидам и образуют с ними соединения переменного состава. Поведение селена в природных процессах во многом определяется поведением серы, чьим геохимическим аналогом он является. При этом наибольшие черты сходства между ними проявляются при повышенных температурах и в восстановительных условиях эндогенного минералообразования, а наибольшие отличия – в низкотемпературных и окислительных условиях экзогенных процессов. В эндогенных условиях сера и селен встречаются, в основном, в виде сульфидов и селенидов, причем из-за различия их кларков в земной коре сульфиды более распространены (около 470 минеральных видов), а все селениды представляют собой редкие и очень редкие минералы. В экзогенных обстановках минералы селена и серы ведут себя по-разному. Сера встречается в самородном состоянии либо в виде сульфатов (около 300 минералов) и очень редко в виде сульфитов (три минеральных вида). Для селена в этих условиях также возможно самородное состояние, но в более окислительной обстановке преобладающей формой его нахождения являются селениты (33 минеральных вида), 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 (аллохалькоселит, бернсит, георгбокиит, парагеоргбокиит, ильинскит и др.), 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 образуют-

ся при активном участии водных растворов в приповерхностных обстановках. Здесь можно особо выделить уранил-селениты, установленные в зоне окисления Cu-Co-Mn-U месторождения Музони, Заир (гйменит, дерриксит, демесмэкерит, мартосит и пиретит) и в ураноносных песчаниках месторождения Репит, штат Юта, США (хайнесит и ларисит), а также единственный йодат-селенит (карлосруицит), обнаруженный в месторождении Сапига (Чили). Наконец, в зоне окисления сульфид- и селенидсодержащих руд образуются селениты меди, свинца, кобальта, никеля и железа: так, на месторождении Драгон (Боливия) установлены альфельдит, халькоменит, клинохалькоменит, кобальтоменит, мандариноит, молибдоменит, олзахерит и шмайдерит, на месторождении Пахакаке (Боливия) – альфельдит, халькоменит, кобальтоменит, молибдоменит, олзахерит и мандариноит. В некоторых месторождениях селениты не являются продуктами изменения первичных селенидов, а образуются при окислении селенсодержащих сульфидов, например, в зоне окисления месторождения Бакку Лочи (Сардиния, Италия) установлены халькоменит, орландит, франсисит, мандариноит, олзахерит и шмайдерит.

Именно минералы последней группы, образующиеся в зоне окисления сульфид- и селенидсодержащих руд, являются предметом нашего исследования. Эти минералы образуются в экзогенных условиях при атмосферном давлении и температурах, изменения которых незначительны, поскольку определяются сезонными колебаниями. Поэтому в данном случае для моделирования особенностей поведения селена могут быть использованы термодинамические характеристики твердых фаз и компонентов раствора при стандартных условиях – температуре 25 °С и давлении 1 бар.

Термодинамическое моделирование в экзогенных системах обладает существенной спецификой по сравнению с моделированием геологических процессов в эндогенных условиях. С одной стороны, возможности построения количественных моделей расширяются, поскольку в ходе многолетних физико-химических исследований в литературе накоплены 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. В связи с этим применяемые подходы можно условно разделить на две группы. Первая – это расчеты в многокомпонентных системах, описывающих условия образования большого числа относительно малорастворимых минералов. Отличительной чертой здесь является большое разнообразие компонентов и фаз, но при этом относительно простой аппарат для описания термодинамических свойств разбавленных растворов. Второй подход представляет собой пример исследования систем с относительно небольшим числом компонентов, но отличающихся чрезвычайно высокими их концентрациями в растворах (например, образование эвапоритовых минералов или сульфатов в зоне окисления сульфидных руд). Здесь традиционно используют уравнения Питцера, позволяющие с высокой точностью описывать свойства концентрированных растворов.

Для зон окисления рудных месторождений с селенсодержащей медной, свинцово-цинковой и кобальт-никелевой минерализацией характерны, главным образом, компоненты модельной системы 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 семь селенитов и селенатов (термодинамические данные есть для пяти). Эти данные были систематизированы и использованы для проведения

термодинамических расчетов двух типов: в случае малорастворимых селенитов анализ областей устойчивости минералов выполнен с помощью диаграмм в координатах Iga компонентов или $Eh-pH$ с расчетом коэффициентов активности компонентов раствора по уравнению Дебая-Хюккеля [Кривовичев и др., 2010]; для расчета параметров образования хорошо растворимых сульфатных минералов использованы диаграммы растворимости с расчетом коэффициентов активности компонентов растворов по уравнениям Питцера [Чарыкова и др., 2010].

Анализ литературных данных по термодинамическому моделированию показал, что они являются, во-первых, неполными, а, во-вторых, зачастую нуждаются в уточнении. Экспериментальное определение термодинамических констант веществ обычно проводится на основе изучения их растворимости или калориметрических измерений. В случае редких минералов, каковыми являются селениты, такие измерения практически невозможно выполнить на природных образцах из-за отсутствия необходимого количества вещества и неизбежного различия в химическом составе конкретных минеральных индивидов. Таким образом, следующей задачей наших исследований стало получение синтетических соединений, по химическому составу и структуре соответствующих минералам селена, которые образуются (или могут образоваться) в приповерхностных условиях, и экспериментальное исследование их термодинамических характеристик и областей устойчивости. Поэтому 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] и области термодинамической 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. С этой точки зрения полезной представляется предложенная недавно классификация минералов, в основу которой положено соответствие каждому минералу термодинамической системы, число компонентов которой равна числу видообразующих химических элементов [Кривовичев, Чарыкова, 2013]. Таким образом, мы можем 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, но, по всей вероятности, могут быть обнаружены в качестве новых минералов. 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. В результате были установлены параметры образования селенита цинка (pH , Eh , активности компонентов) и показано, что он может присутствовать в этих условиях в двух формах – стабильной ($ZnSeO_3 \cdot 2H_2O$) и метастабильной, но устойчивой к внешним воздействиям ($ZnSeO_3 \cdot H_2O$) [Чарыкова и др., 2013, 2015]. В этой связи следует отметить, что оценка возможности образования в природе водосодержащих минералов с различным количеством кристаллизационной воды представляет собой отдельную и очень интересную проблему, в том числе и для термодинамического моделирования. Так, например, в природе найдены лишь двухводные селениты Su ,

Co и Ni (халькоменит, кобальтоменит и альфельдит), хотя в лабораторных условиях могут быть получены также кристаллогидраты, содержащие 1 и 1/3 молекулы воды.

Таким образом, в ходе проведенных исследований (1) систематизированы имеющиеся в литературе термодинамические параметры, необходимые для моделирования поведения селена; (2) рассчитаны области устойчивости минеральных фаз для систем, содержащих Se, S, Co, Ni, Fe, Zn, Cu, Pb; (3) синтезированы и исследованы аналоги ряда редких минералов-селенитов, что позволило расширить и уточнить базу моделирования; (4) найдены физико-химические условия образования некоторых селенитов, образование которых возможно в природных условиях в качестве не известных на сегодняшний день минералов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта СПбГУ (проект 3.38.286.2015). При выполнении работы использовалось оборудование Ресурсных центров СПбГУ «Геомодель» и «Рентгенодифракционные методы исследования».

Литература

Кривовичев В. Г., Денмайер 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.

Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Термодинамика минеральных равновесий в системах с токсичными компонентами. 1. Селен. СПб: СПбГУ, 2006. 122 с.

Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В. Число минералов различных химических элементов: новый подход к старой проблеме // Записки РМО. 2013. Т. 142. № 4. С. 47–56.

Кривовичев В. Г., Чарыкова М. В., Яковенко О. С., Денмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IV. Диаграммы Eh–pH для систем Me–Se–H₂O (Me = Co, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) при 25 °C // Записки РМО. 2010. Т. 139. № 4. С. 1–15.

Фокина Е. Л., Климова Е. В., Чарыкова М. В. и др. 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., Денмайер В. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. II. Системы M₁, M₂ // SO₄²⁻ – H₂O (M₁, M₂ = Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, H⁺) при 298 К // Записки РМО. 2010. Т. 139. № 1. С. 3–18.

Чарыкова М. В., Кривовичев В. Г., Яковенко О. С. и др. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. VI. Растворимость синтетических аналогов природных селенитов никеля и кобальта (альфельдита и кобальтоменита) при 25 °C // Записки РМО. 2012. Т. 141. № 1.

Чарыкова М. В., Фокина Е. Л., Климова Е. В. и др. Термодинамика арсенатов, селенитов и сульфатов в зоне окисления сульфидных руд. IX. Физико-химические условия образования и термическая устойчивость селенитов цинка // Записки РМО. 2013. Т. 142. № 5. С. 11–20.

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 25 °C // Записки РМО. 2015. Т. 144. № 1. С. 70–80.

Charykova M. V., Krivovichev V. G., Lelet M. I. et al. 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.