

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ СЕРЕБРА В ВОДНО-ХЛОРИДНО-УГЛЕКИСЛОМ ФЛЮИДЕ

© 2001 г. Ю. В. Лаптев, Г. А. Пальянова

Институт минералогии и петрографии СО РАН
630090 Новосибирск, просп. Академ. Коптюга, 3
e-mail: kolon.@uiggm.nsc.ru

Поступила в редакцию 15.01.99 г.

С целью изучения влияния углекислого газа на растворяющую способность водно-углекислых флюидов по отношению к благородным металлам проведено комплексное экспериментально-термодинамическое исследование растворимости $\text{Ag}(\text{мет})$ при 350°C в водных растворах 1m NaCl при добавках HCl в интервале концентраций $0.0018\text{--}0.025\text{m}$ без CO_2 и в его присутствии в условиях гомогенного состояния флюида при давлениях 500 и 700 бар (до 5.2 и 6.3 моль/кг H_2O растворенного углекислого газа соответственно). При термодинамическом моделировании растворимости серебра использовался электростатический подход, учитывающий изменение диэлектрической проницаемости смешанных растворителей типа вода–малополярный газ. Результаты экспериментов в водно-хлоридных растворах без CO_2 , сопоставленные с данными численного моделирования по растворимости $\text{Ag}(\text{мет})$ с учетом возможного присутствия четырех хлорокомплексов серебра (AgCl^0 , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}), позволили дополнительно обосновать надежность рекомендуемых в литературе величин G для AgCl_2^- (как ведущей растворенной формы серебра в хлоридных растворах). Влияние CO_2 при повышенной кислотности растворов (0.018m HCl), судя по результатам опытов, проявляется в явном прогрессирующем уменьшении растворимости серебра (на 15–20%) с возрастанием содержаний CO_2 . В менее кислых растворах (0.0018m HCl) подобного эффекта практически не наблюдается. Путем сопоставления экспериментальных и расчетных зависимостей по влиянию CO_2 на растворимость серебра обоснован выбор величины коэффициента Борна для HCl^0 , равный $\omega = 0.7 \times 10^5$ кал/моль.

В работах [1, 2] уже были рассмотрены геохимические и физико-химические факторы, служащие обоснованием необходимости исследования влияния углекислоты в среднетемпературных флюидах ($t = 300\text{--}400^\circ\text{C}$) на миграционную способность в них благородных металлов, в частности, золота. В первую очередь, это связано с необходимостью учета возможного воздействия CO_2 на внутренние свойства рудоносного флюида через изменение величины его диэлектрической проницаемости. Выбор металллического серебра для аналогичного исследования обусловлен рядом причин. Во-первых, применение экспериментального и расчетно-термодинамического методов к исследованию растворимости серебра более благоприятно из-за достаточно высоких величин его равновесных концентраций в кислых хлоридных растворах по сравнению с золотом [3]. Во-вторых, в самое последнее время получены новые экспериментальные данные по равновесию $\text{Ag}(\text{мет})$ с подкисленными растворами NaCl при температурах $350\text{--}500^\circ\text{C}$ [4, 5], которые могут служить в качестве опорной базы для более сложных исследова-

ний с углекислотой. В третьих, поведение серебра в гидротермальных процессах представляет геохимический интерес ввиду возможности его рассмотрения в качестве крайнего минала природных составов $\text{Ag}\text{--}\text{Au}$ (электрум). Следует также отметить уже выявленный четкий эффект влияния CO_2 на растворимость $\text{AgCl}(\text{тв})$ в растворах NaCl , когда добавление углекислого газа при температурах $400\text{--}500^\circ\text{C}$ приводило к значительному уменьшению равновесных концентраций серебра [6].

Температура проведения наших опытов – 350°C , давления – 500 и 700 бар. Выбор этих параметров определен минимальными предельными условиями гомогенного существования флюидов, содержащих 1m NaCl при концентрациях CO_2 5–6.5%. Общепринято, что эти $T\text{--}P$ -условия наиболее характерны для рудообразующих стадий гидротермальных процессов, в том числе и с участием благородных металлов. Подкисление растворов добавками HCl до концентраций $0.0018\text{--}0.025\text{m}$ проводилось исключительно с методической точки зрения для повышения растворимости серебра.

до пределов возможности применения метода "потери веса".

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Опыты проведены с использованием установок для гидротермальных исследований конструкции В.И. Сорокина и Н.В. Капустина [7] в двух методических вариантах. В первом из них использовалась упрощенная схема без пробоотбора с применением элементов установки только для создания и контроля T - P -условий. В качестве реактора были взяты автоклавы из сплава ВТ-8 с внутренним объемом 58 см³, оборудованные игольчатым вентилям для ввода жидкости или газа. По конструкционным возможностям максимальное давление в этих автоклавах ограничено величиной 500 бар, при которой и были проведены данные опыты.

Методика их проведения включала следующие операции: 1) загрузка металлического серебра (степень чистоты 99.99%) в виде диска массой 300–400 мг, взвешенного на весах Меттлер с точностью ± 0.05 мг и размещенного на титановом штоке. Длина этого штока определяла положение диска по высоте автоклава в его средней части, что позволяло пространственно разделить выпадающую закалочную фазу хлорида серебра от этого диска; 2) откачка воздуха из автоклавы через вентиль ввода в течение 1–2 мин до остаточного давления не выше 5 мм. рт. ст.; 3) ввод раствора NaCl (в опытах без CO₂) самотоком из бюретки с использованием коэффициентов заполнения по данным [8]. Процедура заполнения автоклавы раствором и углекислым газом описана отдельно ниже; 4) охлаждение автоклавы по окончании опытов в проточной воде, их взвешивание для контроля потери веса; 5) стравливание через вентиль углекислого газа, вскрытие автоклавы, измерение величины pH растворов, определение потери веса отмытого в воде серебряного диска с погрешностью ± 0.05 мг ($\pm 0.25\%$).

Создаваемое в режиме опытов давление контролировалось путем кратковременного (несколько секунд) открывания вентиля, к которому была присоединена линия высокого давления самой установки с манометром при выставленном ожидаемом давлении (500 ± 10 бар). Линия заполнялась таким же раствором, как и в реакторе.

В опытах с CO₂ первоначально вводились его заведомо избыточные количества путем перепада давления в связке баллон (с CO₂) – реактор за счет температурного градиента при кратковременном охлаждении автоклава жидким азотом. В последующем при обратном плавном стравливании углекислого газа из автоклава через его вентиль непосредственно на лабораторных весах ВЛТ-1 удавалось по разнице веса производить загрузку CO₂

с точностью ± 0.02 г (0.3–1%). Затем по расчетной мольной доле CO₂ и известным объемным свойствам смеси H₂O–CO₂–NaCl [9] с помощью тарированного пресса вводилось фиксированное количество раствора. Точное количество раствора контролировалось по разнице веса загруженных автоклавы с той же погрешностью, что и CO₂. Создаваемое в режиме экспериментов давление контролировалось манометрически по способу, описанному выше. Величины мольных объемов и плотностей смесей H₂O–CO₂–NaCl–HCl, соответствующие загрузке компонентов (далее табл. 2), не отличаются существенно от данных [9] для составов H₂O–CO₂–NaCl, что позволяет пренебречь влиянием HCl при ее взятых концентрациях (величина мольной доли кислоты (X_{HCl}) не превышает значения 3×10^{-4}).

Опыты при 700 бар проведены по второй схеме с использованием титанового реактора высокого давления, оборудованного вентилями ввода жидкости и газов, а также пробоотборником, изготовленным по разработанной нами конструкции. В отличие от известных вариантов [7], в которых пробоотборник является камерой постоянного объема с одним вентилям, в нашем случае использовался цилиндрический пробоотборник с внутренним разделителем и двумя вентилями. Отбор пробы с сохранением изобарно-изотермических условий в реакторе осуществлялся путем плавной компенсации раствором NaCl перетекающей в пробоотборник порции флюида. Скорость пробоотбора лимитировалась степенью открытия внешнего вентиля на пробоотборнике, через который стравливалась жидкость (обычно вода) из полностью заполненного в исходном состоянии пробоотборника (крайнее положение разделителя). При объеме реактора 50 см³ и пробоотборника – 4.2 см³, последовательный отбор проб в количестве 5–8 порций в опытах с CO₂ приводил (за счет ввода свежих порций раствора NaCl) к уменьшению фактической концентрации углекислого газа в необходимом диапазоне величин X_{CO_2} (от 0.11 до 0.02). Содержание CO₂ в пробе определялось по разнице веса пробоотборника до и после стравливания газовой фазы. Растворенное в HCl содержимое пробоотборника поступало на химико-аналитическое определение содержаний серебра атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Perkin-Elmer-3030 с погрешностью $\pm 10\%$ при уровне его содержаний в анализируемых растворах 2 мкг/мл (2 р. р. м.).

В качестве нагревателя использовалась цилиндрическая печь с возрастающей к ее концам плотностью витков обмотки, что обеспечивало малоградиентную температурную зону (в пределах 3°C) в средней части печи. Температура регулировалась автоматически прибором ВРТ-3 с регистрацией на самописце КСП-4. Общая величина

РЕЗУЛЬТАТЫ ОПЫТОВ

Таблица 1. Результаты опытов по растворимости Ag(мет) в растворах 1*m* NaCl без CO₂ с разными концентрациями HCl при *t* = 350°C

Длительность, ч	Количество раствора, $л(\pm 0.1)$, г	Потеря веса серебра, $л(\pm 0.05)$, мг	m_{Ag} , $л(\pm 0.1) \times 10^{-3}$
$m_{HCl} = 0.018$; $V_{автоклава} = 58 \text{ см}^3$; $P = 500 \text{ бар}$			
1.4	44.9	20.51	4.5
2.5	44.5	24.55	5.4
3.2	44.7	27.67	6.1
4.0	43.8	27.64	6.1
6.0	44.0	28.32	6.2
8.0	44.6	28.96	6.4
$m_{HCl} = 0.0018$; $V_{реактора} = 50 \text{ см}^3$; $P = 700 \text{ бар}$			
14.0	38.5	—	0.79*
$m_{HCl} = 0.025$; $V_{реактора} = 50 \text{ см}^3$; $P = 700 \text{ бар}$			
18.0	38.5	—	7.8*

* Концентрации серебра установлены по его химико-аналитическим определениям в пробах растворов, отобранных непосредственно в режиме опытов.

на погрешности температуры проведения опытов оценивается величиной $\pm 5^\circ\text{C}$.

Растворы готовились на дистиллированной воде с использованием химически чистых NaCl(тв) и концентрированной HCl. Содержание кислоты определялось объемным титрованием с помощью тетраборнокислого натрия и использованием метилоранжа в качестве индикатора с погрешностью $\pm 3\%$. Замеры величин pH растворов до и после опытов проводили на приборе pH-340 с точностью значений ± 0.05 .

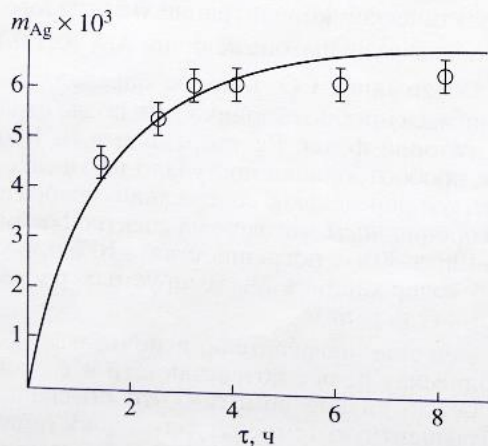


Рис. 1. Кинетика растворения Ag(мет) в растворе 1*m* NaCl + 0.018*m* HCl при *t* = 350°C, *P* = 500 бар.

Результаты опытов по растворимости Ag(мет) при *t* = 350°C, давлениях 500 и 700 бар в 1*m* NaCl растворе с концентрациями HCl 0.0018, 0.018 и 0.025*m*, полученные по двум описанным выше методикам их проведения, приведены в табл. 1. Обработка данных по растворимости серебра методом потери веса (суммарная погрешность определений $\pm 2\%$) при разной продолжительности экспериментов и концентрации HCl 0.018*m* в этой таблице приводит к кинетическому уравнению экспоненциального вида (рис. 1) $C_i = C_{равн}(1 - e^{-k\tau})$, где C_i – “текущая” концентрация серебра, $C_{равн}$ – его равновесная концентрация, определяемая величиной 0.0065*m*, τ – продолжительность в часах, k – кинетическая константа, равная величине $0.7 \pm 0.1 \text{ ч}^{-1}$. Вычисляемое по этому уравнению время “полуреакции” равно 1 ч, а для достижения концентраций серебра, приближающихся к равновесным значениям, достаточно пяти часов.

Растворимость серебра при увеличении концентрации HCl в 13.2 раза возрастает примерно на порядок – от $7.9 \times 10^{-4}m$ до $7.8 \times 10^{-3}m$, что хорошо соответствует условиям его стехиометрического растворения по расчетно-термодинамическим данным (теоретически должно происходить возрастание равновесных концентраций серебра в 11.3 раза – см. далее). Результаты полного термодинамического анализа полученных экспериментальных данных по растворимости Ag(мет) в водно-хлоридном флюиде без CO₂ на предмет их соответствия имеющимся базовым данным [4, 5] будут приведены ниже.

Данные опытов по влиянию CO₂ на растворимость Ag(мет) при той же температуре в 1*m* NaCl при концентрациях HCl 0.018*m* (*P* = 500 бар) и 0.0018*m* (*P* = 700 бар) приведены в табл. 2. С возрастанием его содержания наблюдается явное снижение растворимости серебра, что наиболее заметно в серии опытов с большей кислотностью растворов при возрастании X_{CO_2} от 0.025 до 0.076 (от 1.4 до 4.6*m* CO₂ соответственно). При принятой суммарной погрешности определений концентраций растворенного серебра методом потери веса $\pm 2\%$ (что соответствует разбросу значений в пределах $\pm 0.1 \times 10^{-3}m$), уменьшение растворимости серебра от $6.5 \times 10^{-3}m$ во флюиде без CO₂ до 4.9×10^{-3} и $5.6 \times 10^{-3}m$ при X_{CO_2} 0.056 и 0.076 отвечает ее относительному уменьшению на 23 и 15% соответственно. Это явно выходит за пределы возможных погрешностей данных экспериментов с повышенной кислотностью растворов, в которых концентрации серебра определяются с наиболее высокой точностью.

В опытах при концентрации HCl 0.0018*m* эффект снижения растворимости серебра с $7.9 \times 10^{-4}m$

Таблица 2. Данные опытов по растворимости Ag(мет) в растворах 1*m* NaCl с концентрациями HCl 0.0018 и 0.018*m* в присутствии разных количеств CO₂ при *t* = 350°C. Приведены также величины мольных объемов (*V*) и плотностей (*D*) этих смесей, определенные по загрузке компонентов

Загружено		Молярная доля CO ₂	Потеря веса Ag, <i>n</i> (±0.1), мг	<i>m</i> _{Ag} , <i>n</i> (±0.1) × 10 ⁻³	<i>V</i> , <i>n</i> (±0.2), см ³ /моль	<i>D</i> , г/см ³
CO ₂ , г	Раствор, г					
<i>m</i> _{HCl} = 0.018; <i>V</i> _{автоклава} = 58 см ³ ; <i>P</i> = 500 бар						
2.5	41.6	0.025	27.7	6.4	26.0	0.760
5.1	39.0	0.051	24.1	5.9	26.4	0.750
5.5	38.0	0.056	19.4	4.9	26.85	0.760
7.0	36.9	0.076	22.2	5.6	27.2	0.757
<i>m</i> _{HCl} = 0.0018; <i>V</i> _{реактора} = 50 см ³ ; <i>P</i> = 700 бар						
3.6	35.3	0.04	—	0.79	24.5	0.78
4.4	34.4	0.05	—	0.74	24.8	0.78
9.2	30.8	0.11	—	0.71	26.0	0.80

в водно-хлоридном флюиде до $7.1 \times 10^{-4}m$ при максимальном значении $X_{CO_2} = 0.11$ ($m_{CO_2} = 6.5$) практически носит формальный характер, поскольку разница этих величин (примерно 10%), перекрывается такой же погрешностью его химико-аналитического определения в отобранных пробах (см. выше методику проведения опытов).

СОПОСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПЫТОВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Компьютерные расчеты, моделирующие эксперимент, выполнены по методу минимизации свободной энергии для температуры 350°C и давлений 500 и 1000 бар с использованием вычислительной программы GBFLOW в варианте равновесной модели [10] (разработана Д.В. Грицуком, геологический факультет, МГУ). При моделировании взаимодействия Ag(мет) с хлоридно-углекислыми растворами дополнительно использовался электростатический подход, учитывающий взаимодействие растворенной частицы с растворителем и основанный на учете изменения диэлектрической проницаемости среды при растворении летучих неполярных или малополярных компонентов, в данном случае CO₂ [11]. Свободная энергия Гиббса с учетом энергии сольватации (*G*_{solv}) растворенных частиц для водно-углекислого раствора и его физико-химические параметры рассчитаны способом, который подробно описан в работах [1, 2] и здесь не приводится. К свободной энергии частиц в водных растворах добавляется поправка *G*_{solv}, которая определяется изменением диэлектрической проницаемости (ϵ) смешанного растворителя по формуле $G_{solv} = \omega(1/\epsilon_{H_2O-CO_2} - 1/\epsilon_{H_2O})$, где ω – коэффициент Борна. Заметим,

что в соответствии с подходом по стандартизации величин параметров уравнения НКФ для индивидуальных компонентов растворов (см. далее [15]) под величиной ω мы подразумеваем понятие “условного (conventional)” коэффициента Борна. Это допускает возможность существования как положительных, так и отрицательных его значений и, соответственно, величина *G*_{solv} ведет себя аналогичным образом.

Задача моделирования влияния CO₂ на растворимость серебра на данном этапе исследований решалась только в рамках состава флюида 10*m* CO₂ (в молярных долях это отвечает следующему составу растворов: 0.150 – CO₂; 0.015 – NaCl; 0.835 – H₂O), что составляет максимальную концентрацию газа, который растворяется в 1*m* NaCl растворе при 350°C и 1000 бар [9]. При таком ограниченном объеме моделирования, тем более при давлении более высоком по сравнению с экспериментом, нами планировалось только выявление общей тенденции влияния высокой концентрации CO₂ на исследуемое равновесие и ее полуколичественное сопоставление с опытными данными.

Стандартные термодинамические свойства при 25°C и давлении 1 бар, а также параметры уравнения НКФ для комплексов серебра и основных частиц раствора, используемые при моделировании в исследуемой системе Ag–H₂O–NaCl–HCl–(CO₂), взяты из известных согласованных сводок: Ag⁺, H₂⁰(p-p), O₂⁰(p-p), Cl⁻, Na⁺, OH⁻, CO₂⁰(p-p), HCO₃⁻, CO₃²⁻, CH₄⁰(p-p) – [12]; AgCl⁰, AgCl₂⁻, AgCl₄³⁻, AgCO₃⁻, Ag(CO₃)₂³⁻, NaCl⁰ – [13]; AgO⁻, AgOH⁰, NaOH⁰ – [14]. Необходимая для расчетов в растворах без CO₂ база термодинамических данных для 350°C была сформирована нами для *P* = 500 и 1000 бар, а для водно-углекислой смеси только для 1000 бар (программа HELGESON, разработа-

Таблица 3. Сводка литературных данных по стандартным термодинамическим свойствам и параметрам уравнения НКФ для HCl^0 и AgCl_2^-

Наименование величин	HCl^0			AgCl_2^-		
	[15]	[16]	[5]	[13]	[17]	[4, 5]
ΔG_f^0 , кал/моль	-30410	-29526	-30411	-51560	-51560	-51350
ΔH_f^0 , кал/моль	-42054	-28570	-30285	-61130	-61130	-55438
S^0 , кал/(моль К)	3.2	3.207	0.421	47	47	49.78
C_p^0 , кал/(моль К)	29.0	32.532	35.74	7.894	7.8	-16.6
V^0 , см ³ /моль	-2.0	48.02	16.38	54.09	54.37	37.1
$A_1 \times 10$, кал/(моль бар)	1.2547	11.2746	16.1573	9.5149	9.6024	7.1327
$A_2 \times 10^{-2}$, кал/моль	-4.7177	1.6449	-11.4311	15.4544	15.6652	9.8065
A_3 , кал К/(моль бар)	7.6043	5.5633	-46.1866	-0.3312	-0.4071	1.8947
$A_4 \times 10^{-4}$, кал К/моль	-2.584	-2.847	-2.3040	-3.4178	-3.4266	-3.1844
C_1 , кал/(моль К)	16.713	39.529	46.471	19.185	19.126	4.8953
$C_2 \times 10^{-4}$, кал К/моль	2.8727	-5.714	-5.2811	-1.4457	-1.4661	-6.7789
$\omega \times 10^5$, кал/моль	-0.7000	-0.5064	0.0000	0.9169	0.9169	0.6667

Таблица 4. Значения $\text{pK}_{\text{дис}}$, ω , G и $G + G_{\text{solv}}$ для HCl^0 в водном (H_2O) и водно-углекислом ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) растворе ($m_{\text{CO}_2} = 10$) при $t = 350^\circ\text{C}$ и $P = 1000$ бар

H_2O		$\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$			Источник данных
$\text{pK}_{\text{дис}}$	G , ккал/моль	$\omega \times 10^5$, ккал/моль	$\text{pK}_{\text{дис}}$	$G + G_{\text{solv}}$, ккал/моль	
1.16	-35.20	-0.7000	4.9	-38.63	[15]
1.55	-36.22	-	4.86	-38.68	[18]
1.16	-35.12	-0.5064	4.54	-37.60	[16]
1.21	-35.24	0	3.71	-35.24	[5]
1.58	-36.31	-	3.65	-35.07	[11]
1.10	-34.94	-	-	-	[19]

на Н.Н. Акинфиевым). Выбор данных для HCl^0 и ведущего комплекса серебра AgCl_2^- потребовал, несмотря на уже проведенное специальное исследование по их корректировке [4, 5], дополнительной ревизии на основе собственных экспериментальных данных. Имеющиеся в литературе стандартные термодинамические свойства и параметры уравнения НКФ для этих двух частиц приведены в табл. 3. В табл. 4 помещены pK диссоциации HCl^0 и ее свободные энергии Гиббса для водных и водно-углекислых растворов (с учетом G_{solv}) для 350°C и только для $P = 1000$ бар, поскольку выбор данных по разным литературным источникам носит более принципиальный характер, чем

иллюстрация влияния уменьшения давления до 500 бар. Для водных растворов без CO_2 по преимущественной группе литературных источников [5, 15, 16] величина G для HCl^0 отвечает значению -35.2 ± 0.2 ккал/моль. Однако за счет различий в коэффициенте Борна (табл. 3), ответственного за величину G_{solv} , рассчитанная нами сумма $G + G_{\text{solv}}$ для водно-углекислых растворов по разным литературным источникам отвечает интервалу от -35.07 до -38.6 ккал/моль.

Для AgCl_2^- (табл. 3) различия в параметрах НКФ приводят к величинам G для 350°C и 1000 бар равным -65.49 ккал/моль [5] и -66.33 ккал/моль [13]. Значения $G + G_{\text{solv}}$ для этой частицы при этих

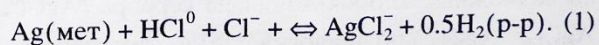
Таблица 5. Значения G и $G + G_{\text{solv}}$ (в ккал/моль) для учтенных компонентов водного (H_2O) ($P = 500$ и 1000 бар) и водно-углекислого ($\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$) ($P = 1000$ бар) растворов ($m_{\text{CO}_2} = 10$) при $t = 350^\circ\text{C}$

Частицы в растворе	H_2O		$\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Источник
	G (500 бар)	G (1000 бар)	$G + G_{\text{solv}}$ (1000 бар)	
Ag^+	11.60	11.53	12.24	[12]
AgCl^0	-29.45	-29.10	-29.56	[13]
AgCl_2^-	-65.53	-65.49	-62.22	[5]
»	-66.26	-66.33	-65.33	[13]
AgCl_3^{2-}	-94.90	-95.44	-82.98	[13]
AgCl_4^{3-}	-119.70	-120.84	-99.85	[13]
AgOH^0	-26.99	-26.91	-27.06	[15]
AgO^-	-6.11	-7.03	-0.08	[15]
$\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	-64.30	-64.01	-64.01	[12]
H^+	0	0	0	[12]
OH^-	-32.62	-33.56	-25.13	[12]
Na^+	-68.60	-68.71	-67.14	[12]
Cl^-	-31.15	-31.80	-24.66	[12]
NaCl^0	-103.12	-102.78	-102.97	[13]
HCl^0	-35.81	-35.24	-35.24	[5]
»	-35.71	-35.20	-38.63	[15]
NaOH^0	-103.61	-103.52	-103.66	[14]
H_2^0 (p-p)	-4.58	-4.10	-5.13	[12]
O_2^0 (p-p)	-10.56	-9.88	-11.79	[12]
CO_2^0 (p-p)	-107.12	-106.69	-106.78	[12]
HCO_3^-	-145.96	-146.39	-140.34	[12]
CO_3^{2-}	-112.90	-114.8	-98.64	[12]
CH_4^0 (p-p)	-21.91	-21.21	-22.78	[12]
$\text{Ag}(\text{CO}_3)^-$	-109.37	-110.29	-102.29	[13]
$\text{Ag}(\text{CO}_3)_2^{3-}$	-224.72	-226.38	-201.37	[13]

же условиях: -62.22 ккал/моль и -65.33 ккал/моль соответственно. Принятые к рассмотрению величины G для HCl^0 , AgCl_2^- и остальных частиц при $P = 500$ и 1000 бар в растворах без CO_2 , а также значения $G + G_{\text{solv}}$ для водно-хлоридно-углекислых флюидов при $P = 1000$ бар представлены в сводной табл. 5.

С учетом того, что AgCl_2^- при выбранном составе растворов и температуре является преобладающей формой серебра [20] и в соответствии с [5]

химическое уравнение реакции растворения серебра удобно записать в виде



На рис. 2 представлены результаты наших расчетов растворимости серебра в $1m$ NaCl растворах при 350°C , давлении 500 бар (сплошные кривые 1, 2, 3) и 1000 бар (штрих-кривая) без избыточного водорода в зависимости от концентрации HCl с использованием различающихся величин G для AgCl_2^- по [5] и [13] (табл. 5). При этом величины G

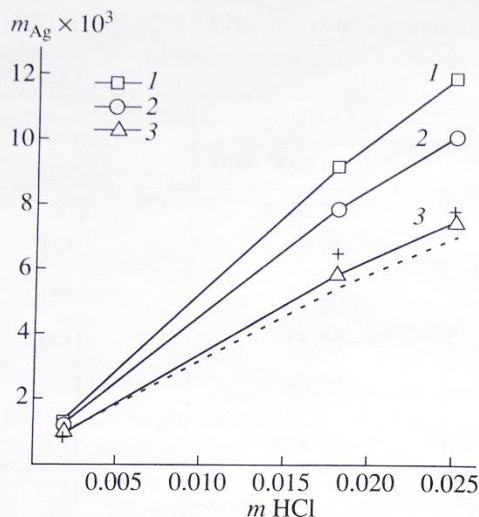


Рис. 2. Зависимости растворимости Ag(мет) от концентрации HCl в растворе 1m NaCl при $t = 350^\circ\text{C}$, $P = 500$ бар в вариантах расчетного моделирования (кривые 1–3) в сопоставлении с нашими экспериментальными данными (условные обозначения в форме креста).

Кривая 1 – расчеты с учетом всех возможных растворенных форм серебра (AgCl^0 , AgCl_2^- , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}) и при величинах G для них по данным из [13]; 2 – то же с заменой величины G для AgCl_2^- , по данным из [5]; 3 – расчеты с учетом AgCl_2^- в качестве единственной растворенной формы серебра и при величине G для нее, по данным из [5]. Штрих-кривая – расчеты, аналогичные кривой 3, но при $P = 1000$ бар.

для остальных форм серебра были одинаковыми, а G для HCl^0 были взяты по данным [5]. Сопоставление положения расчетных кривых 1, 2, 3 с экспериментальными определениями концентраций серебра позволяет провести оценку надежности наших данных как с точки зрения их совместности с имеющейся базой термодинамических величин, так и влияния на эту совместность полноты набора учитываемых при моделировании комплексных форм растворенного серебра. Из рисунка видно, что концентрации серебра по экспериментам ближе всего соответствуют расчетным значениям (кривая 3), полученным при величине G для AgCl_2^- по данным [5]. Причем дополнительно возможные хлорокомплексы серебра (AgCl^0 , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-}) по аналогии с [5] в этих расчетах не учитывались. Различия в концентрациях отвечают занижению расчетных значений по кривой 3 относительно экспериментальных примерно на 10%. При учете в этих же модельных построениях всех хлорокомплексов серебра с величинами G для AgCl_2^- по [5], а для AgCl^0 , AgCl_3^{2-} , AgCl_4^{3-} по [13], расчетная растворимость серебра, естественно,

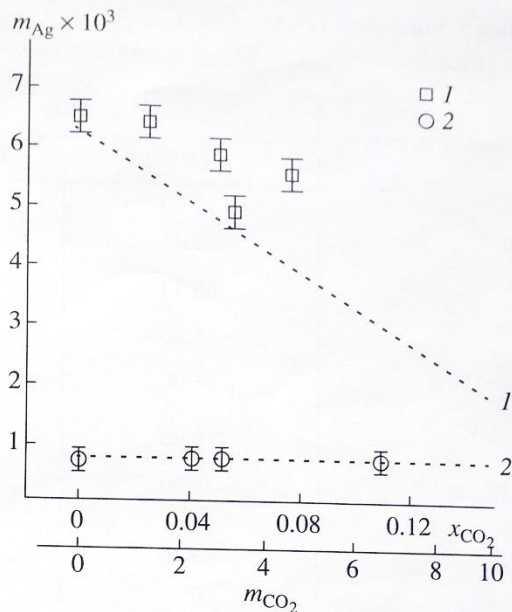


Рис. 3. Влияние CO_2 на растворимость Ag(мет) в 1m NaCl при $m \text{HCl} = 0.018$ и 0.0018 по экспериментальным данным (1 и 2 соответственно) в сопоставлении с результатами модельных расчетов при $P = 1000$ бар (пунктирные линии, соединяющие точки при $m_{\text{CO}_2} = 0$ и 10).

повышается (кривая 2). В этом случае она становится выше экспериментальных значений по 20–25%. Такие же расчеты при полном наборе хлорокомплексов серебра с использованием G для всех хлорокомплексов серебра по [13] (кривая 1) приводят к явному превышению теоретической растворимости относительно ее экспериментальных определений (на 40–50%). Наилучшее соответствие расчетных и опытных данных (кривая 3 относительно экспериментальных точек) заставляет отнести значение G для AgCl_2^- по [5] к более предпочтительному. Тем самым фактически иллюстрируется очень близкая сходимость результатов наших экспериментов с опытными данными в [5], хотя последние проведены в условиях избытка водорода.

При моделировании растворимости Ag(мет) в присутствии CO_2 при $P = 1000$ бар нами проведено два варианта расчетов с выбором двух крайних значений энергии сольватации для HCl^0 : 0 и -3.50 ккал/моль, которые вычисляются при рекомендуемом коэффициенте Борна, равным нулю в первом случае [5] и его “условной” отрицательной величине -0.7×10^5 ккал/моль – во втором [15] (табл. 3). Свободные энергии Гиббса с учетом энергии сольватации остальных частиц для модельного водно-хлоридно-углекислого раствора были одинаковыми в обоих вариантах расчета (табл. 5).

На рис. 3 сопоставлены величины концентраций растворенного серебра в опытах при разным

содержании CO_2 (табл. 2), а также гипотетические изобарические (1000 бар) зависимости, построенные по данным термодинамического моделирования при значениях $G + G_{\text{solv}}$ для HCl^0 по варианту исходных данных из [15] (табл. 5) для двух крайних составов по концентрации CO_2 : 0 и 10*m*. Из рисунка видно, что концентрации серебра по данным эксперимента существенно (примерно на 20–25%) уменьшаются при возрастании m_{CO_2} только при концентрации HCl , равной 0.018*m*. При меньшей концентрации кислоты незначительное снижение растворимости серебра находится в пределах ошибки эксперимента. По расчетным линиям в обоих случаях прогнозируется снижение m_{Ag} с ростом содержаний CO_2 в интервале условий опытов примерно на 30%. При использовании в расчетах величин $G + G_{\text{solv}}$ для HCl^0 по варианту из [5] эффект влияния CO_2 на растворимость серебра становится полностью противоположным, приводя к возрастанию концентрации Ag с увеличением m_{CO_2} более, чем в два раза, при обеих концентрациях HCl , что послужило основанием вообще исключить эти данные из их графического рассмотрения. Довольно близкое (по степени влияния содержаний CO_2 на растворимость серебра) соответствие расчетных зависимостей по варианту величин $G + G_{\text{solv}}$ для HCl^0 из [15] с положением экспериментальных точек позволяет выбрать в качестве более достоверных термодинамические функции для HCl в водно-хлоридно-углекислом флюиде из этого источника с величиной “условного” коэффициента Борна, равного -0.7×10^5 кал/моль. В то же время очевидно, что поскольку давление в опытах (500 бар) было существенно ниже давления при моделировании (1000 бар), необходима последующая корректная обработка экспериментальных и расчетных данных с позиций их совместимости.

ОБСУЖДЕНИЕ ЭФФЕКТА ВЛИЯНИЯ CO_2 НА РАСТВОРИМОСТЬ СЕРЕБРА

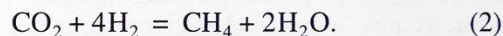
Результаты сравнительных расчетов по изменению ионного состава равновесных растворов без CO_2 и в его присутствии на основе выбранной нами базы термодинамических данных представлены в табл. 6. Влияние CO_2 при одинаковом давлении (1000 бар) в первую очередь отражается в резком уменьшении концентрации ионов H^+ , Na^+ , Cl^- при увеличении количеств недиссоциированных NaCl^0 и HCl^0 . Концентрации Cl^- в присутствии CO_2 уменьшаются почти в 30 раз и, наоборот, вдвое возрастает относительное содержание HCl^0 . Примерно в 3 раза увеличивается концентрация NaCl^0 . В наибольшей мере действие CO_2 сказывается на снижении кислотности растворов при

Таблица 6. Концентрации (m_i) компонентов водных и водно-углекислых растворов в равновесии с $\text{Ag}(\text{мет})$ для 350°C (давление 500 и 1000 бар) по расчетным данным с использованием термодинамических данных для HCl из [15] и AgCl_2^- – [5]

Частица	Состав раствора		
	1 <i>m</i> NaCl + 0.018 <i>m</i> HCl		1 <i>m</i> NaCl + 0.018 <i>m</i> HCl + 10 <i>m</i> CO_2
	500 бар	1000 бар	1000 бар
AgCl_2^-	5.83×10^{-3}	5.42×10^{-3}	2.29×10^{-3}
Cl^-	0.532	0.651	0.025
HCl^0	9.58×10^{-3}	8.41×10^{-3}	16.0×10^{-3}
NaCl^0	0.464	0.347	0.973
Na^+	0.536	0.652	0.027
H_2 (р-р)	2.91×10^{-3}	2.71×10^{-3}	0.50×10^{-3}
H^+	2.59×10^{-3}	4.16×10^{-3}	3.8×10^{-5}
CH_4 (р-р)	–	–	1.61×10^{-4}

уменьшении концентраций H^+ -ионов на 2 порядка величин (с 3.4×10^{-3} до $3.8 \times 10^{-5}m$).

Дополнительной реакцией, которая по данным моделирования должна протекать при растворении серебра в присутствии CO_2 даже без избыточного водорода, служит частичное восстановление углекислого газа до метана (табл. 6):

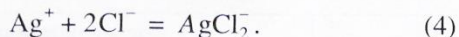
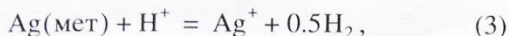


Балансовые расчеты показывают, что доля водорода, израсходованного на эту реакцию от произведенного количества в соответствии со стехиометрией реакции (1), составляет примерно 50%.

Очевидно, что в CO_2 -содержащих растворах в соответствии с реакцией (1) усиление ассоциации NaCl , приводящее к уменьшению концентрации комплексообразователя серебра – иона Cl^- , способствует смещению данного равновесия влево. Наоборот, возрастание содержаний HCl^0 , так же как и уменьшение количеств H_2 по реакции (2), должно вызывать его смещение вправо в сторону возрастания растворимости серебра. Этому же должно способствовать возрастание химической устойчивости хлорокомплексов серебра под действием физико-химических свойств смешанного H_2O – CO_2 -растворителя [1, 2].

Для понимания совокупности действия рассмотренных факторов, приводящих к наблюдаемому уменьшению растворимости серебра, на наш взгляд, можно использовать прием условного разделения процесса на две части – растворение (как

гетерогенная стадия) и комплексообразование в гомогенном растворе:



Для равновесия (3) расчет термодинамической константы по данным табл. 5 приводит к величинам 1.9×10^{-5} и 1.6×10^{-5} для водных и водно-углекислых растворов соответственно. Близость этих значений позволяет считать, что влияние CO_2 на смещение данного равновесия должно быть очень слабым. Однако происходящее резкое (на 2 порядка величин – табл. 6) снижение концентраций H^+ -ионов из-за процессов ионной ассоциации соответствующим образом должно отразиться на уменьшении равновесных концентраций серебра.

Для равновесия (4), наоборот, в присутствии $10m$ CO_2 константа возрастает с 5.1×10^4 до 6.3×10^8 , что, естественно, свидетельствует о значительной интенсификации процессов комплексообразования в хлоридно-углекислых растворах.

При таком своеобразном соотношении процессов разностороннего действия фактически установленное уменьшение растворимости серебра в CO_2 -содержащих растворах свидетельствует явным образом о преобладании в них тормозящего действия условной стадии растворения серебра (3) в силу значительного уменьшения кислотности растворов по сравнению с активизирующей ролью процессов комплексообразования серебра по реакции (4). При этом даже проявление окисляющей способности CO_2 -содержащих растворов из-за образования метана (реакция 2) не перекрывает этого наиболее значимого эффекта. Все эти изменения в водно-хлоридно-углекислой смеси, очевидно, следует рассматривать как следствие их основной причины – усиления процессов ионной ассоциации во флюидах с пониженной диэлектрической проницаемостью за счет присутствия CO_2 , как малополярного компонента [1, 2].

В геохимическом отношении этот эффект, по-видимому, может служить фактором уменьшения миграционной способности флюидов, обогащенных CO_2 , для переноса в них серебра. В особенно контрастной форме в условиях полной смесимости водно-хлоридно-углекислого флюида ($t = 400\text{--}500^\circ\text{C}$; $P = 1000$ бар) это было продемонстрировано при изучении растворимости $\text{AgCl}(\text{тв})$ [6]. При снижении термобарических параметров гидротермальных процессов ($t = 200\text{--}350^\circ\text{C}$, $P < 500$ бар) роль рассматриваемого механизма на перенос и осаждение серебра, по-видимому, будет сокращаться ~~как за счет уменьшения самой величины диэлектрической проницаемости растворов, так и~~ растворимости в них углекислого газа.

ВЫВОДЫ:

1. Получены новые экспериментальные данные по растворимости $\text{Ag}(\text{мет})$ в кислых растворах $1m$ NaCl при $t = 350^\circ\text{C}$ и давлениях 500 и 700 бар, сопоставление которых с результатами проведенного моделирования позволило дополнительно обосновать корректность выбора рекомендованного в [5] значения G для AgCl_2^- , как ведущего комплекса серебра, определяющего растворимость серебра в кислых хлоридных растворах.

2. Впервые на основе экспериментального исследования установлено, что при 350°C и добавках в $1m$ NaCl углекислого газа в количествах, не превышающих пределы гомогенного состояния флюида (5 и 6.3m при 500 и 700 бар соответственно) происходит уменьшение растворимости серебра. Величина эффекта определяется содержанием растворенного серебра в чисто-водно-хлоридных флюидах и снижается на 15–20% от $m_{\text{Ag}} = 6.5 \times 10^{-3}$ при концентрации HCl 0.018m до практически незначимого уровня от $m_{\text{Ag}} = 7.8 \times 10^{-4}$ при концентрации HCl 0.0018m.

3. Путем сопоставления экспериментальных данных с результатами моделирования растворимости серебра в CO_2 -содержащих растворах сделано предварительное обоснование выбора базы термодинамических данных для сложного водно-хлоридно-углекислого флюида. Суммарный эффект межмолекулярных взаимодействий в этом флюиде, приводящий к уменьшению растворимости серебра при добавках CO_2 , наиболее достоверно описывается при значении коэффициента Борна для HCl^0 , равного -0.7×10^5 кал/моль в соответствии с рекомендациями по данным [15].

4. Совокупность полученных результатов и имеющихся литературных данных позволяет рассматривать эффект снижения диэлектрической проницаемости растворителя за счет присутствия достаточно высоких концентраций CO_2 , и вследствие этого уменьшения миграционной способности серебра водно-хлоридно-углекислыми флюидами, как важный геохимический фактор. Для конкретизации его роли в природных процессах, однако, необходимы дополнительные экспериментальные и термодинамические исследования.

Авторы благодарны профессору, д.г.-м.н. Г.Р. Колонину за интерес к данному исследованию, высказанные им ценные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 97-05-65252).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П., Моргунов К.Г. Термодинамическая модель возможной золотоносности высокотемпературного хлоридного водно-углекислого флюида // Геохимия. 1994. № 12. С. 1725–1734.

2. Колонин Г.Р., Пальянова Г.А., Широносова Г.П., Моргунов К.Г. Влияние углекислоты на внутреннее равновесие во флюиде при формировании золоторудных гидротермальных месторождений // Геохимия. 1997. № 1. С. 46–57.
3. Shironosova G.P., Gas'kova O.L., Pal'yanova G.A., Kolonin G.R. Preliminary experimental data about the effect of CO₂ on gold solubility in chloride non sulfide solutions // Experiment in Geosciences. 1995. V. 4. № 4. P. 22–23.
4. Тагиров Б.Р., Зотов А.В. Экспериментальное исследование ионизации соляной кислоты при температурах 400–500°C и давлениях 500–2500 бар методом растворимости // Геохимия. 1996. № 6. С. 551–558.
5. Tagirov B.R., Zotov A.V., Akinfiev N.N. Experimental study of dissociation of HCl from 350°C and from 500 to 2500 bars: thermodynamic properties of HCl (aq) // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 20. P. 4267–4280.
6. Акинфиев Н.Н., Зотов А.В., Шотт Ж., Закиров И.В., Харришури Ж.К. Исследование растворимости хлораргидрита в H₂O–CO₂ флюиде при 400°C: эксперимент и термодинамическое описание // Геохимия. 1998. № 11. С. 1133–1142.
7. Сорокин В.И., Капустин Н.В. Установка для многократного изобарического пробоотбора в изолированный объем // Проблемы эксперимента в твердофазовой и гидротермальной аппаратуре высокого давления. М.: Наука, 1982. С. 132–134.
8. Potter R.W., Brown D.L. The volumetric properties of aqueous sodium chloride from 0 to 500°C at pressures up to 2000 bars based on a regression of available data in the literature // Geol. Surv. Bull. 1977. 1421-C. P. 1–36.
9. Gehrig M., Lentz H., Franck E.U. The system water–carbon dioxide–sodium chloride to 773 K and 300 MPa // Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 525–533.
10. Гричук Д.В. Термодинамические модели субмаринных гидротермальных систем. Автореф. дис. ... докт. геол.-мин. наук. М.: МГУ, 1998. 51 с.
11. Brady P.V., Walther J.V. Algorithms for predicting ion association in supercritical H₂O fluids // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1991. V. 54. P. 1555–1561.
12. Shock E.L., Helgeson H.C. Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1988. V. 52. № 8. P. 2009–2036.
13. Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C. Prediction of the thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 7. P. 1359–1412.
14. Shock E.L., Sassani D.C., Willis M., Sverjensky D.A. Inorganic species in geologic fluids: correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1997. V. 61. № 5. P. 907–950.
15. Sverjensky D.A., Hemley J.J., D'Angelo. Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar–mica–aluminosilicate equilibria // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 989–1004.
16. Акинфиев Н.Н. Модель для расчета рудоотложения из вскипающего флюида: учет диэлектрической проницаемости // Геохимия. 1994. № 10. С. 1445–1456.
17. Johnson J.M., Oelkers E.H., Helgeson H.C. SUPCRT92: a soft package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000°C // Computers Geosciences. 1992. V. 18. P. 899–947.
18. Брызгалин О.В. Некоторые сильные электролиты в надкритической области (оценка констант диссоциации на основе электростатической модели) // Геохимия. 1985. № 8. С. 1184–1195.
19. Плясунов А.В. Экспериментальное и термодинамическое исследование растворимости оксида цинка в щелочных и хлоридных растворах до 600°C и 1 кбар. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. Черноголовка: ИЭМ, 1988. 22 с.
20. Левин К.А. Формы переноса и факторы осаждения серебра в гидротермальных условиях. Автореф. дис. ... канд. геол.-мин. наук. М.: ИГЕМ, 1987. 23 с.