

Растворимость хлораргирита (AgCl) в малоплотных гидротермальных флюидах

А. В. Зотов¹, Н. Н. Акинфиев¹, В. А. Волченкова², П. В. Селиванов³

¹Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН, Москва

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

³Российский государственный геологоразведочный университет им. Серго Орджоникидзе, Москва

azotov@igem.ru

Работа предпринята с целью экспериментальной проверки имеющихся экспериментальных данных и модификации уравнения состояния, предложенного в работе [Akinfiev, Diamond, 2003] для описания термодинамических свойств электронейтральных компонентов гидротермальных флюидов в широком интервале плотностей растворителя, включающем малоплотную область ($\rho = 0.05\text{--}0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). В работе измерена растворимость хлораргирита AgCl(к) в воде при 400 °С в зависимости от давления ($P = 100\text{--}400$ бар), т.е. в интервале плотности флюида от 0.04 до 0.5 г·см⁻³. Растворимость хлораргирита при таких параметрах исследовалась нами ранее [Воронин и др., 2005], но результаты в области малоплотного флюида тогда могли быть завышены из-за методических недостатков (не контролировалось давление в ходе эксперимента).

Ключевые слова: эксперимент, растворимость AgCl, малоплотный флюид, уравнение состояния

Ссылка: Зотов, А. В., Н. Н. Акинфиев, В. А. Волченкова, П. В. Селиванов (2012), Растворимость хлораргирита (AgCl) в малоплотных гидротермальных флюидах, *Вестник ОНЗ РАН*, 4 NZ9001, doi:10.2205/2012NZ_ASEMPG.

Методика эксперимента

Опыты проведены при 400 ± 1 °С в автоклавах из титанового сплава ВТ 8 с внутренним пробоотборником [Закиров, Сретенская, 1994]. Давление измерялось тензометрическим датчиком Д100, калиброванным по грузопоршневому манометру МП-2500, с погрешностью не более 1%. В качестве твердой фазы использовали реактив AgCl марки «х. ч.», спрессованный в таблетки под давлением 30 кг·см⁻². Объем титановой ампулы, в которую отбиралась проба, 6.5 см³, объем остальной части автоклава 94 см³.

Порядок работы состоял в следующем. На дно автоклава заливали нужное для создания требуемого давления количество дистиллированной воды. Выше размещали титановую чашечку с 5–6 кусочками AgCl(к) (0.5–0.8 г). Еще выше находилась титановая ампула для пробоотбора, запираемая сверху иглой вентиля через Pt прокладку. Шток вентиля уплотнялся в автоклаве с помощью граффлекса. Ампула, предварительно тщательно отмытая от AgCl горячей царской водкой, первоначально была закрыта. После нагревания и выдержки в течение 2–3 суток при 400 °С ампулу открывали на несколько минут. Давление при этом падало примерно на 3–5%. Затем ампулу снова закрывали, автоклав вынимали из печи и закачивали в холодной воде при обдуве верхней части автоклава вентилятором.

Ампулу обмывали разведенной в 3 раза горячей царской водкой последовательно 2 раза. Смывы анализировались отдельно после добавления такого количества воды, чтобы получалось окончательное 4–5-кратное разведение царской водки. Серебро в растворах определяли на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционно-связанной плазмой (ICP, спектрометр фирмы “JOBIN YVON HORIBA”, Франция, модель “ULTIMA-2”). Предел обнаружения серебра – 0.5 ppb. Содержание серебра в холостых пробах – около 1 ppb. Содержание серебра во 2-ом смыве обычно было на порядок меньше, чем в 1-ом. Кроме того, брали пробы из раствора в автоклаве (без обмывания его стенок). Концентрация Ag в этих пробах была, как правило, на порядок ниже концентрации во флюиде из ампулы, видимо, из-за осаждения хлористого серебра на стенках автоклава при закалке. В плотных флюидах (при высокой растворимости AgCl(к)) концентрация серебра определялась методом потери массы.

Результаты эксперимента

Условия эксперимента и измеренные значения растворимости AgCl(к) приведены в табл.

1.

Таблица 1. Растворимость AgCl(к) в воде при 400 ± 1 °С в зависимости от давления

P, бар	ρ , г·см ⁻³	$m(\text{Ag})$, моль·(кг H ₂ O) ⁻¹	
		Метод ИСР	Метод потери массы
108	0.0413	-5.89	
142	0.0592	-5.69	
152	0.0651	-5.35	
198	0.0996	-4.87	
246	0.1615	-3.96	
265	0.2036	-3.61	
284	0.2964		-2.78
296	0.3542	-3.00	-2.81
335	0.4558	-2.62	-2.7
357	0.4780	-2.55	
380	0.5073		-2.59
400	0.5240		-2.47

В относительно плотных растворах (0.3–0.5 г·см⁻³) растворимость хлораргирита слабо увеличивается с ростом давления, тогда как в малоплотных флюидах при уменьшении давления и изменении плотности от 0.3 до 0.05 г·см⁻³ происходит резкий спад растворимости – она уменьшается на 3 порядка. Зависимость растворимости от давления H₂O выражается в координатах $\lg m_{\text{Ag}} - \lg P_{\text{H}_2\text{O}}$ прямой линией с наклоном около 7.5.

Обработка экспериментальных данных

Сначала для выяснения формы нахождения серебра в гидротермальном малоплотном флюиде методами квантовой химии (DFT B3LYP, Cl, O, H – 6-311+G(d,p), Ag – псевдопотенциал LANL2DZ) проводился расчет термодинамических свойств молекул AgCl, AgCl(H₂O), AgCl(H₂O)₂, AgCl(H₂O)₃ в состоянии идеального газа в диапазоне температур 298 – 1000 К. Полученные путем оптимизации структуры ассоциатов AgCl(H₂O)_n показаны на рисунке 1.

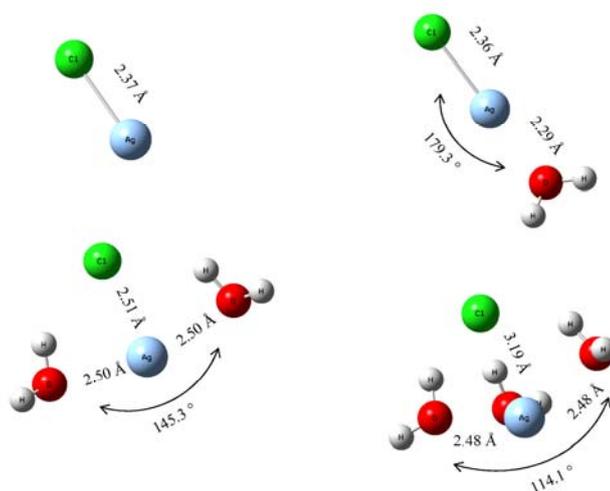
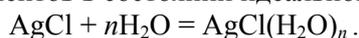


Рис. 1. Рассчитанные методами квантовой химии структуры гидратов ионной пары AgCl в состоянии идеального газа. Цифрами показаны межатомные расстояния в Å и углы связей

Полученные термодинамические данные позволили рассчитать константы равновесия реакций с участием Ag-содержащих компонентов в состоянии идеального газа



ЗОТОВ И ДР.: РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРАРГИРИТА

В этом случае выражения для констант равновесия запишутся в виде:

$$\ln K_a = -\frac{\Delta_r G_T^o}{RT} = \ln \frac{f_{\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})_n}}{f_{\text{AgCl}} \cdot f_{\text{H}_2\text{O}}^n} = \ln \frac{P_{\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})_n} \cdot \gamma_{\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})_n}}{P_{\text{AgCl}} \cdot \gamma_{\text{AgCl}}} - n \cdot \ln f_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Принимая, что коэффициенты фугитивностей серебросодержащих частиц в водном окружении близки, получим для соотношения концентраций различных форм серебра во флюиде

$$\ln \frac{P_{\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})_n} \cdot \gamma_{\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})_n}}{P_{\text{AgCl}} \cdot \gamma_{\text{AgCl}}} \approx \ln \frac{P_{\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})_n}}{P_{\text{AgCl}}} = \ln \frac{m_{\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})_n}}{m_{\text{AgCl}}} = \ln K_a + n \ln f_{\text{H}_2\text{O}}.$$

Результаты расчета (рис. 2) свидетельствуют, что ассоциат $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ (sp-гибридизация Ag) является преобладающим в диапазоне температур 0–600 °С. Лишь при температурах > 700 °С и давлениях пара < 100 бар безводный AgCl становится преобладающей формой. Согласно расчету концентрация двухводного и тем более трехводного комплекса является ничтожной для всего диапазона температур и давлений. Поэтому в дальнейшем подгонка параметров модели проводилась исключительно для одноводного гидрата $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$.

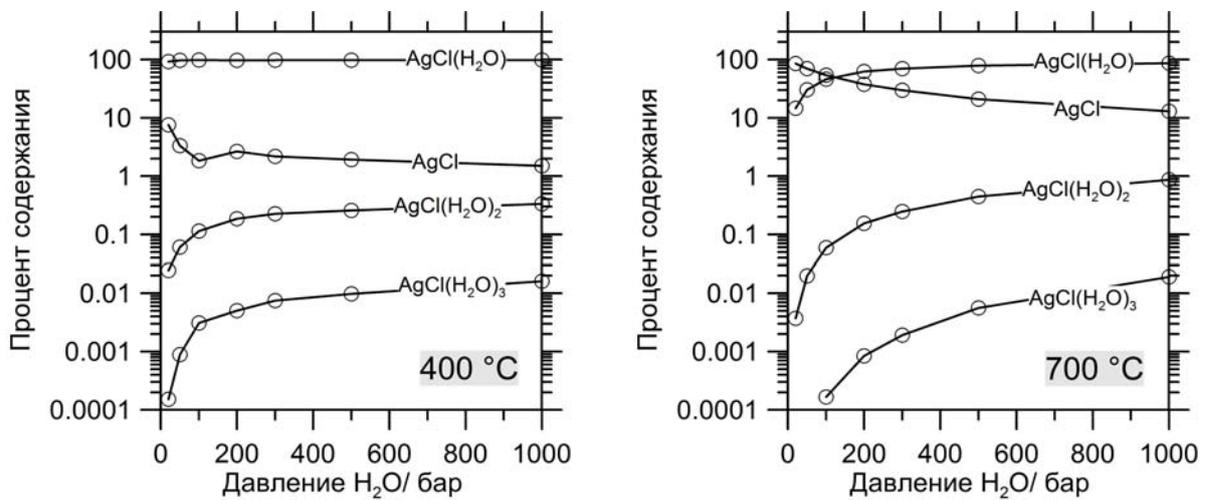


Рис. 2. Рассчитанные процентные содержания гидратов AgCl в водном флюиде в зависимости от давления H_2O при 400 °С (слева) и 700 °С (справа)

Для описания эксперимента было использовано уравнение состояния (УС) [Akinfiev, Diamond, 2003]. Поскольку преобладающая расчетная молекулярная конфигурация обладает высоким дипольным моментом, в уравнение состояния введен дополнительный терм, $\omega \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \cdot 10^5$, где ω - параметр Борна компонента [Tanger, Helgeson, 1988], характеризующий энергию электростатического взаимодействия молекулы с окружающими молекулами воды:

$$\begin{aligned} \mu_{aq}^o(P, T) = & \omega \left(\frac{1}{\varepsilon} - 1 \right) \cdot 10^5 + \mu_g^o(T) - RT \ln N_w + (1 - \xi) RT \ln f_1^o + \\ & + RT \xi \ln \left(\frac{\tilde{R}T}{M_w} \rho_1^o \right) + RT \rho_1^o \left[a + b \left(\frac{10^3}{T} \right)^{0.5} \right] \end{aligned}$$

Таким образом, в основе полученного описания лежат квантовохимические расчеты $\mu_g^o(T)$ газообразных гидратов водных ассоциатов при стандартном давлении и экспериментальные данные по растворимости хлораргирита: в плотном флюиде при 25–300 °С и давлении насыщенного пара [Zotov et al., 1995] и при 400 °С в зависимости от давления H_2O , приведенные в настоящей работе. В результате получены следующие значения стандартных термодинамических функций для газового гидрата $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})$ $\mu_{298,g}^o = -50300$ кал·моль⁻¹, $S_{g,298}^o = 77.281$ кал·моль⁻¹·К⁻¹, $C_{p,g}^o(T) = 18.588 + 2.996 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0.95 \cdot 10^{-5} \cdot T^2$ и эмпирические параметры УС: $\xi = -0.38$, $a = 8.7015$, $b = -7.3785$, $\omega = 0.143$ кал·моль⁻¹.

ЗОТОВ И ДР.: РАСТВОРИМОСТЬ ХЛОРАРГИРИТА

Предложенное УС хорошо описывает зависимость растворимости $\text{AgCl}(\kappa)$ от давления в сверхкритическом водном флюиде при 400 °С (сплошная линия на рисунке 3) и данные экспериментов [Zotov *et al.*, 1995] в плотном флюиде при 25–300 °С и давлении насыщенного пара воды.

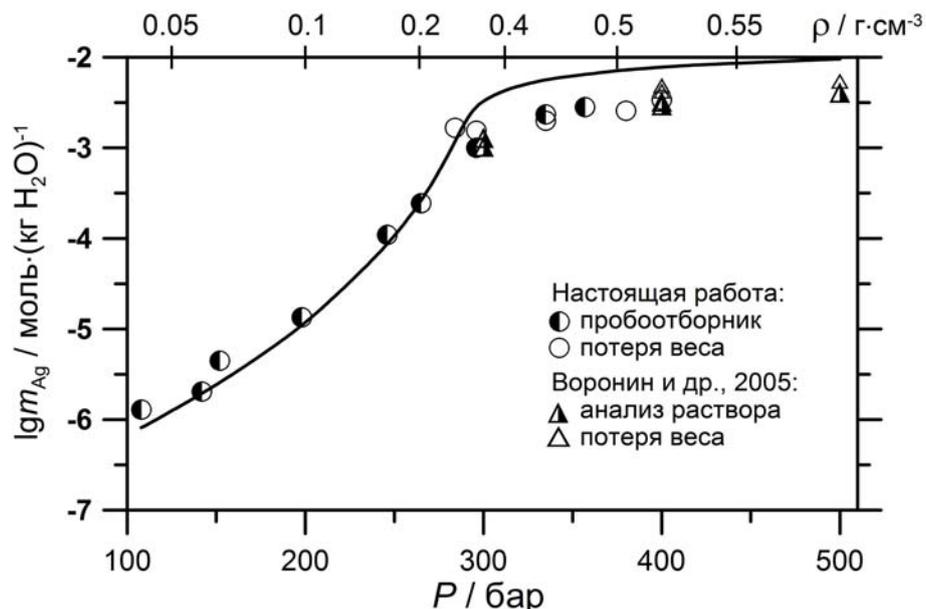


Рис. 3. Сравнение экспериментальной растворимости $\text{AgCl}(\kappa)$ с расчетной по модели, принятой в настоящей работе, от давления пара H_2O при 400 °С. Точки – эксперимент, линия – расчет

Заключение

Для описания растворимости $\text{AgCl}(\kappa)$ в широком интервале температур и давлений, включающем область малоплотных флюидов, модифицировано уравнение состояния [Akinfiyev, Diamond, 2003]. С помощью определенных выше эмпирических параметров хорошо описаны экспериментальные данные как при сверхкритических условиях (400 °С, 100–500 бар), так и в плотных растворах при 25–300 °С и давлении насыщенного пара H_2O . Хуже описывается растворимость хлораргирита в водяном паре при 300–360 °С [Migdisov *et al.*, 1999]. Для согласования и уточнения параметров модели желательны дополнительные эксперименты для определения растворимости $\text{AgCl}(\kappa)$ в докритическом водяном паре.

Работа выполнена при поддержке грантом РФФИ № 12-05-93107-НЦНИЛ_а.

Литература

Akinfiyev, N. N., L. W. Diamond (2003). Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 613–627.

Migdisov, Art. A., A. E. Williams-Jones, O. M. Suleimenov (1999). Solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 3817–3827.

Tanger, IV J. C., H. C. Helgeson (1988). Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Revised equations of state for standard partial molal properties of ions and electrolytes, *Amer. J. Sci.*, 288, 19–98.

Zotov, A. V., A. V. Kudrin, K. A. Levin, N. D. Shikina, L. N. Var'yash (1995). Experimental studies of the solubility and complexing of selected ore elements (Au, Ag, Cu, Mo, As, Sb, Hg) in aqueous solutions, in: *Fluids in the Crust. / Shmulovoch K., Yardley B. and Gonchar G. (eds), Chapman and Hall*, 95–138.

Воронин, М. В., Н. Н. Акинфиев, А. В. Зотов (2005). Растворимость хлораргирита в воде в зависимости от плотности флюида (400–425 °С, 50–1000 бар), *Материалы XV Российского совещания по экспериментальной минералогии*, Сыктывкар, 149–151.

Закиров, И. В., Н. Г. Сретенская (1994). Методика экспериментального определения состава фаз в гетерогенных условиях, *Экспериментальные проблемы геологии*, М., «Наука», 664–667.