

水蒸气相中 CuCl_2 溶解度的实验研究

尚林波 毕献武 胡瑞忠 樊文苓

(中国科学院地球化学研究所矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳, 550002. E-mail: shanglinbo@vip.gyig.ac.cn)

摘要 近年来地质证据的积累, 使人们认识到铜在气相中迁移是一种重要的地球化学过程, 但目前关于铜在气相中溶解反应机理的研究还相当缺乏. 采用溶解度法, 在 $330\sim 370^\circ\text{C}$, 压力为 $4.2\sim 10.0 \times 10^6 \text{ Pa}$ 的条件范围内, 实验研究了 CuCl_2 在不饱和水蒸气相中的溶解度. 结果表明: 水蒸气的存在, 大大增强了铜在气相中的溶解能力; 恒定温度下, 铜在气相中的溶解度随着水蒸气压力的增加而增大, 两者呈正相关关系. 气相中铜以水合物的形式存在, 铜在气相中的溶解可由以下反应表述: $\text{CuCl}_2^{\text{solid}} + n\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{\text{gas}}$ 其中水合数随着温度升高而下降, 温度为: 330°C 水合数 n 约为 4.0, 350°C 水合数 n 约为 3.6, 370°C 水合数 n 约为 3.3.

关键词 二氯化铜 气相 溶解度 实验研究

金属的气相迁移是一种重要的地球化学过程, 普遍存在于自然界. 如在火山喷发过程中形成的气体凝聚物中含有大量的金属元素 [1~7], 富气流体包裹体中高浓度金属的发现 [8~12], 以及在金属冶炼过程中广泛存在于烟道灰中的金属化合物的凝结物 [13], 虽然这些都是金属气相迁移的结果, 但是人们对于它们的研究, 过去往往只注重金属及其化合物自身的挥发性. 认为只有易挥发金属才能以气相的形式进行迁移. 然而, 越来越多难挥发性金属(如 Cu, Au, Zn, Pb和Fe等)在气相中的出现, 使人们不得不重新思考, 金属气相迁移是否仅仅与其挥发性相关? 是何种反应条件或反应机理增强了金属在气相中的溶解度? 近几年, 金属气相迁移的研究日益受到学术界的广泛关注. 部分实验研究已证实, 除了金属及其化合物本身所具有的挥发性, H_2O , H_2S , HCl 和 CO_2 等气体溶剂与金属的相互作用, 增强了金属在气相中的溶解度 [14~21]. 过渡金属元素铜在气相中的高含量, 是一个典型的例子. 据报道铜在火山气中的最高浓度为 8.4×10^{-6} [1], 而在富气包裹体中的质量百分含量甚至达到 3.3% [10]. 采用已有的关于铜及其化合物挥发性的热力学数据, 无法解释富气包裹体中铜的高含量 [17,19]. 因此, 需要运用实验手段深入探究铜在气相中的溶解和迁移机理. 这方面的研究, 仅有 Achibald等 [17]曾报道过 $280\sim 320^\circ\text{C}$ 范围内, CuCl_2 在水蒸气相中的溶解行为. 研究结果显示出水蒸气的存在大大增强了铜在气相中的溶解. 但是到目前为止, 较高温度条件下, 不同价态铜在水蒸气相中溶解反应机理的研究尚属空白. 为了全面了解铜在气相

中的迁移能力, 本文拟在 $330\sim 370^\circ\text{C}$ 温度范围内, 实验研究 CuCl_2 在不饱和水蒸气相中的溶解行为并对其溶解机理进行初步探讨.

1 实验方法

本研究所用方法与 Migdisov等 [14]和 Archibald等 [17]的相似, 实验在钛材制成的高压釜中进行, 高压釜的内壁通过 HNO_3 钝化, 产生 TiO_2 的保护膜, 高压釜的体积通过称重(加入 25 去离子水的量)来确定. 实验温度为 330°C , 350°C 和 370°C , 实验压力为不饱和水蒸气压, 压力由水的状态方程 [22]计算得出. 实验在非标加工的强风循环炉中进行(Sx2-6-6), 温度梯度 $< \pm 1^\circ\text{C}/0.5 \text{ m}$. 初始固相反应物为 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试剂, 将一端敞口向上装有初始固相的石英管放入釜中(见图 1), 将已知量的去离子水通过微量移液器直接加入到釜腔底部(避免与固样接触). 水量确保在实验温度下低于饱和蒸汽压, 以便铜完全溶解在气相中. 实验后高压釜经流动冷水快速淬火, 水蒸气冷凝为液相, 此时打开高压釜, 取出石英管与冷凝液, 用约 1:5 的 HNO_3 溶液, 溶解洗涤石英管外壁及釜内壁的铜, 并转移至容量瓶稀释定容至最佳浓度测量范围, 用原子吸收火焰法(PE5100)测定溶液中的铜浓度, 测定误差 3%.

2 实验结果

2.1 平衡时间的确定

为了确定反应达到平衡的时间, 在 330°C 和恒定 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 条件下, 进行了动力学实验, 时间范围为 1~16 d.

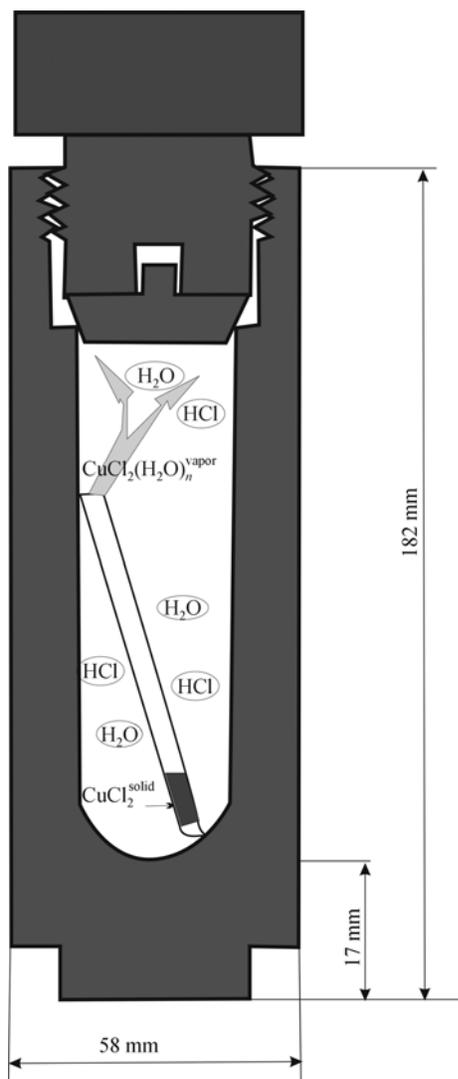


图1 实验中所用的钛高压釜
石英管中为 CuCl_2 试剂

结果如表1和图2所示, 8~16 d内铜的溶解度数据波动小于 $\pm 5\%$, 表明反应在8 d就可以达到平衡. 而对于较高温度的350和370, 反应达到平衡所需时间更短. 因此在本实验研究中为了确保反应达到平衡, 实验时间设定为9 d.

2.2 与盐酸的关系

在350, $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 不变的情况下, 在 $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$ 体系中进行了一组实验, 探讨铜在气相中溶解度随 f_{HCl} 的变化情况(表2). 如图3所示, 以铜浓度与 $\log(f_{\text{HCl}})$ 为坐标的图中, 直线斜率为零, 说明当温度和 $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 不变时, CuCl_2 在气相中的溶解度与 f_{HCl} 之间没有依存关系, 即氯离子浓度的变化对于 CuCl_2 在气

表1 CuCl_2 在气相中溶解度随时间变化关系^{a)}

时间/d	温度/	$f_{\text{H}_2\text{O}}/\times 10^5 \text{ Pa}$	$\text{Cu}^{\text{vapor}}(\times 10^{-6})$
1	330	39.21	14.22
2	330	39.21	18.78
4	330	39.21	37.02
6	330	39.21	53.11
8.5	330	39.21	69.21
10	330	39.21	70.90
13.5	330	39.21	65.50
16	330	39.21	68.00

a) $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示水逸度, Cu^{vapor} 表示溶解在气相中的铜浓度

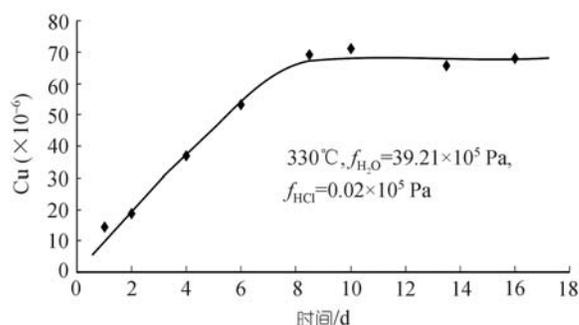


图2 铜在气相中的溶解度与时间的关系

表2 恒定温度和水逸度条件下, 随 f_{HCl} 变化的 CuCl_2 在气相中的溶解度数据^{a)}

温度/	$f_{\text{H}_2\text{O}}/\times 10^5 \text{ Pa}$	pH	$\log f_{\text{HCl}}$	$\text{Cu}^{\text{vapor}}(\times 10^{-6})$
350	41.69	0.07	-0.14	67.47
350	41.69	1.09	-1.15	73.08
350	41.69	1.09	-1.15	73.00
350	41.69	1.31	-1.36	70.50
350	41.69	1.69	-1.75	66.60
350	41.69	1.93	-1.98	74.75
350	41.69	3.02	-3.07	68.00

a) $f_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示水逸度, pH表示初始溶液的酸度, $\log f_{\text{HCl}}$ 表示蒸汽相中HCl逸度的对数值

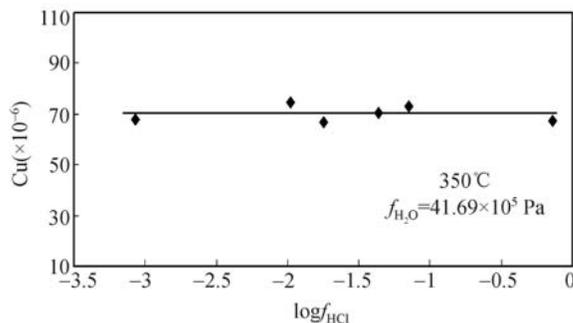


图3 在气相中的溶解度与 $\log f_{\text{HCl}}$ 之间的关系图解

相中的溶解度没有影响. 揭示出以气相形式溶解的铜物种的化学计量式中 $\text{Cu} : \text{Cl} = 1 : 2$.

表 3 CuCl₂ 在水蒸气相中的溶解度与摩尔分数^{a)}

温度/	$P(\text{H}_2\text{O})/\times 10^5 \text{ Pa}$	$\log P(\text{H}_2\text{O})$	$\phi_{\text{H}_2\text{O}}$	$\log f_{\text{H}_2\text{O}}$	$\text{Cu}^{\text{vapor}}(\times 10^{-6})$	$\log X_{\text{Cu}}$
330	47.67	1.68	0.907	1.64	80.00	-4.64
330	55.82	1.75	0.892	1.70	104.17	-4.53
330	63.53	1.80	0.878	1.75	142.50	-4.39
330	72.00	1.86	0.863	1.79	231.25	-4.18
330	78.15	1.89	0.852	1.82	276.60	-4.11
350	44.68	1.65	0.922	1.61	70.50	-4.70
350	52.60	1.72	0.909	1.68	111.25	-4.50
350	67.45	1.83	0.884	1.78	210.94	-4.22
350	81.01	1.91	0.863	1.84	264.50	-4.13
370	46.50	1.67	0.927	1.63	90.72	-4.59
370	54.85	1.74	0.915	1.70	120.42	-4.47
370	61.07	1.79	0.906	1.74	172.50	-4.31
370	70.62	1.85	0.892	1.80	187.03	-4.28
370	70.62	1.85	0.892	1.80	189.53	-4.27
370	85.18	1.93	0.871	1.87	328.13	-4.03
370	93.92	1.97	0.858	1.91	385.00	-3.96
370	100.48	2.00	0.849	1.93	411.90	-3.93
70	110.87	2.04	0.835	1.97	503.75	-3.85

a) P 表示水的蒸气压, $\phi_{\text{H}_2\text{O}}$ 表示水的逸度系数, Cu^{vapor} 表示溶解在气相中的铜的浓度, $\log X_{\text{Cu}}$ 表示 CuCl_2 在气相中摩尔分数的对数值

2.3 与水蒸气压的关系

在 330, 350 和 370 条件下, 测定了不同温度下 CuCl_2 在气相中随水蒸气压变化的溶解度. 如表 3, 图 4 和 5 所示, 同一温度条件下, 随着水蒸气密度(或水逸度)的增大, 铜在气相中的溶解度增大, 两者呈正相关关系. 当水蒸气的密度一定时, 铜在气相中的溶解度随着温度的升高有增大的趋势. 同时通过图 4 的比较也发现, 在 330~370 的温度范围内, 相对于水蒸气密度的影响, 温度变化对铜在气相中溶解度的影响要小的多.

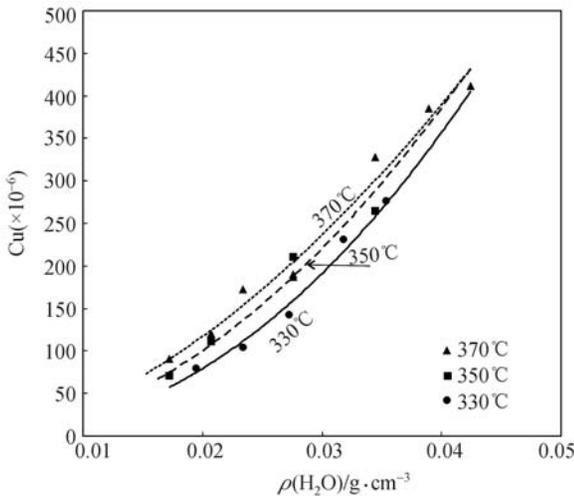


图 4 CuCl_2 在气相中的溶解度与水蒸气密度之间的关系
实验温度: 330, 350 和 370

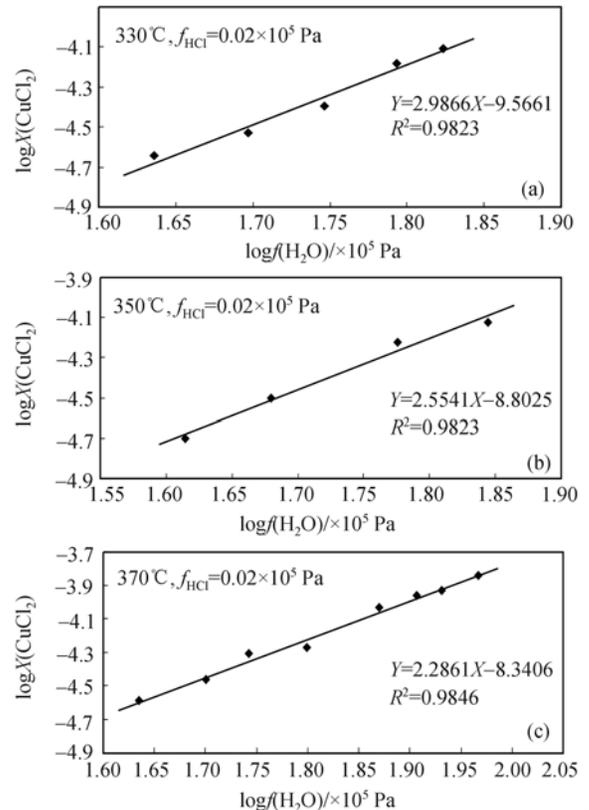


图 5 $\log X(\text{CuCl}_2)$ 与 $\log f(\text{H}_2\text{O})$ 的关系
实验温度: 330, 350 和 370

3 讨论

3.1 数据分析

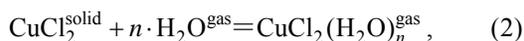
气相中铜的摩尔数是根据实验淬火后冷凝液中

铜的浓度计算得到, 由于铜在气相中的摩尔数相对于水蒸气的摩尔数要小的多, 因此在计算铜的摩尔分数时可以近似由下式得到

$$X_{\text{CuCl}_2} = \frac{M_{\text{CuCl}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CuCl}_2}} \cong \frac{M_{\text{CuCl}_2}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (1)$$

其中 X_{CuCl_2} 表示 CuCl_2 在气相中的摩尔分数, M 表示对应化合物的摩尔浓度.

铜在气相中的浓度随着水蒸气压的增加而增大, 蒸汽相中铜可能参与的反应可以由以下方程式表述:



其中 n 表示气相中 CuCl_2 的水合数. 假定气相为非理想气体的理想混合, 气相中铜的水合物逸度可表示为: $f_{\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n} \cong f_{\text{H}_2\text{O}} \times X_{\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n}$, 那么方程式(2)的平衡常数可写为

$$\log K_1 = \log X_{\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n} - (n-1) \log f_{\text{H}_2\text{O}} - \log f_{\text{CuCl}_2^{\text{solid}}}. \quad (3)$$

当温度 T 保持不变时, $\log X_{\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n}$ 对 $\log f_{\text{H}_2\text{O}}$ 求导可得

$$\left(\frac{\partial \log X_{\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n}}{\partial \log f_{\text{H}_2\text{O}}} \right)_T \cong n-1, \quad (4)$$

水合数 n 即可由图 5 中 $\log X_{\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n}$ 对 $\log f_{\text{H}_2\text{O}}$ 的斜率得到, 如图 5 所示, 330, 350 和 370 的斜率分别为 ~ 3.0 , ~ 2.6 和 ~ 2.3 , 可以得到统计水合数 n 分别为 ~ 4.0 , ~ 3.6 , ~ 3.3 . CuCl_2 在气相中可能的迁移形式分别为 $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{4.0}^{\text{gas}}$, $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{3.6}^{\text{gas}}$ 和 $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{3.3}^{\text{gas}}$.

3.2 与其他研究结果的对比

本研究结果显示, CuCl_2 是以水合物 $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_n^{\text{gas}}$ 的形式进入水蒸气相进行迁移, 随着温度从 330 上升到 370, 其水合数从 4.0 下降到 3.3, 这与前人的研究结果具有相似的趋势. Migdisov 等 [14] 得到 AgCl 在 300~360 温度范围内, 不饱和水蒸气相中的溶解形式为 $\text{AgCl}(\text{H}_2\text{O})_3^{\text{gas}}$. Archibald 等 [16,17] 的研究显示, 在 $\text{AuCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系中温度从 300 变化到 360, 水合数从 5 下降到 3; 在 $\text{CuCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系, 当温度从 280 上升到 320, 水合数从 7.6 下降到 6. 这种水合数减小的趋势, 主要是由于随着温度的升高, 溶剂化壳层的稳定性下降所导致.

同时, 通过实验研究还发现 CuCl_2 在气相中的行为与 CuCl [17] 类似, 溶解度都与水蒸气压呈正相关关系. 但相同温、压条件下 CuCl_2 在水蒸气相中的溶解

度比 CuCl 的溶解度高出 2 个数量级左右, 比通过热力学数据计算得到的无水体系中 CuCl 在气相中的分压 [17] 高出 10 个数量级以上, 相比较而言, CuCl_2 更易于进入水蒸气相进行迁移.

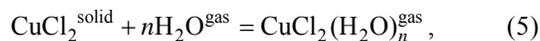
在岩浆热液演化过程中, 往往会产生富含挥发份 (H_2O , HCl , H_2S , SO_2 , CO_2 等) 的低密度气相, 除了本研究结果显示的铜的含氯水合物可增强铜在气相中的迁移能力之外, 前人研究推测铜亦可能形成含硫配合物在气相中进行迁移 [23-25], 但到目前为止, 还没有关于铜在含硫蒸气相中的实验数据, 哪类配合物居于主导地位, 有待于更深入的研究工作. 总之, 研究结果明确显示出金属铜与气体溶剂之间的相互作用, 大大增强了铜在气相中的迁移能力, 因此有理由认为在特定地质条件下 (如岩浆去气和岩浆热液演化等), 气相流体有可能对铜的迁移和成矿起到重要作用.

4 结论

CuCl_2 在水蒸气相中溶解度的研究结果显示:

() CuCl_2 可以在水蒸气中进行迁移, 恒定温度下, 随着水蒸气压的增大, 铜在气相中的溶解度增大, 两者呈正相关关系. 在相同条件下, CuCl_2 在水蒸气相中的溶解度高于 CuCl 的溶解度 2 个数量级左右. 相对而言, CuCl_2 更易于进入气相.

() 铜在水蒸气相中溶解度的增大, 主要归因于铜与水蒸气的相互作用生成了铜的气相水合物种. 其溶解反应可表述为



水合数 n 随着温度的升高有降低的趋势. 温度为 330, 350 和 370 时, CuCl_2 在不饱和水蒸气相中的主要迁移形式分别为 $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{4.0}$, $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{3.6}$ 和 $\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_{3.3}$.

致谢 本文受中国科学院知识创新工程重要方向项目 (批准号: KZCX3-SW-125)、国家自然科学基金项目 (编号: 40503007, 40373020) 和西部之光项目联合资助.

参 考 文 献

- Gemmell J B. Geochemistry of metallic trace elements in fumarole condensates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes. *J Volcanol Geother Res*, 1987, 33: 161—181 [DOI]
- Giggenbach W F, Matsuo S. Evaluation of results from Second and Third IAVCEI field workshops on volcanic gases, Mt Usu, Japan, and white island, New Zealand. *Appl Geochem*, 1991, 6: 125—141 [DOI]

- 3 Le Guern F, Bernard A. A new method for sampling and analyzing sublimates: Application to Merapi Volcano, Java. *J Volcanol Geother Res*, 1982, 12: 133—146[DOI]
- 4 Menyailov I A, Nikitina L P. Chemistry and metal contents of magmatic gases: the new tolbachik volcanoes gas(Kamchatka). *Bull Volcano*, 1980, 43: 197—207
- 5 Taran Y A, Hedenquist J W, Korzhinsky M A, et al. Geochemistry of magmatic gases from Kudryavy volcano, Iturup, Kuril Islands. *Geochim Cosmochim Acta*, 1995, 59: 1749—1761[DOI]
- 6 Taran Y A, Bernard A, Gavilanes J C, et al. Native gold in mineral precipitates from high temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico. *Appl Geochem*, 2000, 15: 337—346[DOI]
- 7 Wahrenberger C, Seward T M, Dietrich V. Volatile trace-element transport in high-temperature gases from Kudriavy volcano (Iturup, Kurile Islands, Russia). *Water-Rock Interactions, Ore Deposits and Environmental Geochemistry*, 2002, 7: 307—327
- 8 Heinrich C H, Ryan C G, Mernagh T P, et al. Segregation of Ore Metals between Magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Econ Geol*, 1992, 87: 1566—1583
- 9 Heinrich C A, Günther D, Audétat A, et al. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 1999, 27: 755—758[DOI]
- 10 Ulrich T, Günther D, Heinrich C A. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 1999, 399: 676—679[DOI]
- 11 Lowenstern J B, Mahood G A, Rivers M L, et al. Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase. *Science*, 1991, 252: 1405—1409[DOI]
- 12 Audétat A, Günther D, Heinrich C A. Causes for large-scale zonation around mineralized plutons: fluid inclusion LA-ICP-MS evidence from the Mole Granite, Australia. *Econ Geol*, 2000, 95: 1563—1581[DOI]
- 13 陈天虎, 岳书仓. 热液矿床中气相成矿作用. *合肥工业大学学报 (自然科学版)*, 2001, 24: 470—476
- 14 Migdisov Art A, Williams-Jones A E, Suleimenov O M. Solubility of chlorargyrite (AgCl) in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochim Cosmochim Acta*, 1999, 63: 3817—3827[DOI]
- 15 Migdisov Art A, Williams-Jones A E. An experimental study of cassiterite solubility in HCl-bearing water vapour at temperature up to 350 °C. Implications for tin ore formation. *Cheml Geol*, 2005, 217: 29—40[DOI]
- 16 Archibald S M, Migdisov Art A, Williams-Jones A E. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 4413—4423[DOI]
- 17 Archibald S M, Migdisov Art A, Williams-Jones A E. An experimental study of the stability of copper chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66: 1611—1619[DOI]
- 18 Zakaznova-Iakovleva V P, Migdisov Art A, Suleimenov O M, et al. An experimental study of stibnite solubility in gaseous hydrogen sulphide from 200 to 320 °C. *Geochim Cosmochim Acta*, 2001, 65: 289—298[DOI]
- 19 Williams-Jones A E, Migdisov Art A, Archibald A M, et al. Vapor-transport of ore metals. *Water-Rock Interactions, Ore Deposits and Environmental Geochemistry*, 2002, 7: 279—305
- 20 Pokrovski G B, Zakirov I V, Roux J, et al. Experimental study of arsenic speciation in vapor phase to 500 °C: Implications for As transport and fractionation in low-density crustal fluids and volcanic gases. *Geochim Cosmochim Acta*, 2002, 66(19): 3453—3480[DOI]
- 21 Zhang R H, Hu S M. A case study of the influx of upper mantle fluids into the crust. *J Volcanol Geotherm Res*, 2002, 118: 319—338[DOI]
- 22 Kestin J, Sengers J V, Kamgar-parsi B, et al. Thermophysical properties of fluid H₂O. *J Phys Chem Ref Data*, 1984, 13: 175—183
- 23 Sun W D, Arculus R J, Kamenetsky V S, et al. Release of gold-bearing fluids in convergent margin magmas prompted by magnetite crystallization. *Nature*, 2004, 431: 975—978[DOI]
- 24 Heinrich C A, Driesner T, Stefánsson A, et al. Magmatic vapor contraction and the transport of gold from the porphyry environment to epithermal ore deposits. *Geology*, 2004, 32: 761—764[DOI]
- 25 Pokrovski G S, Roux J, Harrichoury J C. Fluid density control on vapor-liquid partitioning of metals in hydrothermal systems. *Geology*, 2005, 33: 657—660[DOI]

(2006-04-12 收稿, 2006-06-13 接受)