

Изучение комплексообразования меди в водном флюиде методом растворимости

Научный руководитель – Тагиров Борис Робертович

Трофимов Николай Дмитриевич

Студент (бакалавр)

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: trofim-kol@mail.ru

Для моделирования поведения металлов в природных средах требуются надёжные термодинамические данные, получение которых возможно только экспериментальным путём. Задачей настоящей работы является определение устойчивости гидросульфидных и хлоридных комплексов меди в сверхкритическом водном флюиде. Для решения этой задачи нами измерена растворимость синтетического халькозина Cu_2S в сульфидно-хлоридном флюиде при температуре 450°C и давлении 0.5-1 кбар.

Эксперименты проводились в титановых автоклавах из сплава ВТ-8 объёмом ~ 20 мл, пассивированных 10% HNO_3 при параметрах опытов. Источником сероводорода служил синтетический сульфид алюминия, который реагирует с водой согласно реакции $\text{Al}_2\text{S}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{AlOOH} + 3 \text{H}_2\text{S}$; содержание сульфидной серы составляло 0.05-0.5 м. В автоклавы загружали воду, раствор NaOH (0.01-0.1 м) или HCl (0.01-0.1 м), приготовленные на дегазированной дистиллированной H_2O . Жидкость в автоклаве барботировали Ar 5-10 минут, после чего в верхнюю часть автоклава помещали титановый контейнер с навеской Al_2S_3 и спрессованным в таблетку Cu_2S . Давление задавали степенью заполнения автоклава. В ряд автоклавов помещали ~ 5 мг Al , который при нагревании реагирует с водой с образованием водорода. На результатах опытов присутствие водорода не сказалось. Автоклавы помещали в заранее разогретую печь и выдерживали в течение недели. Согласно кинетической серии, этого времени достаточно для достижения равновесной растворимости. По окончании опыта автоклавы закачивали в холодной воде, извлекали конденсат, автоклавы заполняли царской водкой и выдерживали на электрической плитке в течение 1-2 часов. Конденсат и смыв объединяли, содержание Cu определяли методом ИСП-МС.

Установлено, что растворимость Cu_2S описывается реакциями образования комплексов $\text{Cu}(\text{HS})^\circ$ и $\text{Cu}(\text{HS})_2^-$ (сульфидные растворы), и CuCl° и CuCl_2^- (сульфидно-хлоридные растворы). Предварительные значения констант растворения Cu_2S приведены ниже.

Таблица 1. Значения констант растворения халькозина Cu_2S по результатам настоящей работы и литературным данным (предварительные данные).

Уравнение реакции	$\lg K^\circ_{T,P}$ (наст. работа)	$\lg K^\circ_{T,P}$ [2]
$0.5 \text{Cu}_2\text{S}_{(\kappa)} + 0.5 \text{H}_2\text{S}^\circ = \text{CuHS}^\circ$ (1)	-4.5 ± 0.1	-2.6
$0.5 \text{Cu}_2\text{S}_{(\kappa)} + 0.5 \text{H}_2\text{S}^\circ + \text{HS}^- = \text{Cu}(\text{HS})_2^-$ (2)	-0.6 ± 0.1	-1.9
$0.5 \text{Cu}_2\text{S}_{(\kappa)} + \text{HCl}^\circ = \text{CuCl}^\circ$ (3)	-2.1 ± 0.5	-2.5
$0.5 \text{Cu}_2\text{S}_{(\kappa)} + \text{HCl}^\circ + \text{Cl}^- = \text{CuCl}_2^- + 0.5 \text{H}_2\text{S}^\circ$ (4)	0.1 ± 0.5	0.8

Определённые в настоящей работе константы образования гидросульфидных комплексов меди существенно отличаются от рекомендованных в работе [1]. В пересчёте на концентрацию меди в кислых сульфидных растворах в области преобладания $\text{Cu}(\text{HS})^\circ$ разница составляет 2 л.е. Для хлоридных комплексов расхождение меньше, но представляются значимыми (до 0.7 л.е. для комплекса CuCl_2^-). Полученные нами данные позволят уточнить термодинамическое описание комплексообразования меди в гидротермальном флюиде.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 20-17-00184).

Источники и литература

- 1) Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. (2001) Термодинамическое описание хлоридных, гидросульфидных и гидроксокомплексов Ag(I), Cu(I) и Au(I) в диапазоне температур 25-500°C и давлений 1-2000 бар // Геохимия. № 10. С. 1083-1099.
- 2) Akinfiyev N. N., Zotov A. V. Thermodynamic description of aqueous species in the system Cu-Ag-Au-SOH at temperatures of 0–600 C and pressures of 1–3000 bar // Geochemistry International. – 2010. – Т. 48. – №. 7. – С. 714.