

# 铜在水蒸气相中溶解的初步实验

尚林波, 胡瑞忠, 樊文苓

中国科学院地球化学研究所矿床地球化学重点实验室, 贵州贵阳 550002

**摘要:** 近年来地质证据和少量的实验研究证实, 相当量的铜可以在气相中迁移, 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. 本文通过溶解度法, 在 310~350 °C, 压力为 4.2~10 MPa 的条件范围内, 实验研究了铜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度; 恒定温度下, 铜在气相中的溶解度随着水蒸气压的增加而增大; 气相中铜可能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:  $\text{CuCl}_m^{\text{solid}} + n\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \text{CuCl}_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n^{\text{gas}}$  ( $m=1, 2$ ), 其中水合数随着温度升高而下降, 温度为 310 °C 水合数  $n$  为~6, 330 °C 为~5, 350 °C 为~4. 研究结果明确显示, 气体溶剂  $\text{H}_2\text{O}$  与铜之间的反应可大大增强铜在气相中的溶解和迁移能力.

**关键词:** 铜; 气相; 溶解度; 实验研究.

中图分类号: P599

文章编号: 1000-2383(2006)03-0321-05

收稿日期: 2005-07-15

## A Preliminary Study of the Solubility of Copper in Water Vapor

SHANG Lin-bo, HU Rui-zhong, FAN Wen-ling

Key Laboratory of Ore Deposit Geochemistry, Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002, China

**Abstract:** In recent years, geological evidence and the available experimental data have shown that a significant quantity of copper can be transported in vapor. It has been recognized that the transport of copper in vapor may be an important geochemical process. But, up to now, little work has been done on the mechanisms of dissolution of copper in vapor. In this paper, the solubility of copper in undersaturated water vapor was investigated experimentally at temperatures of 310 to 350 °C and pressures from 4.2 to 10 MPa. Results of these experiments show that the presence of water vapor increases the concentration of Cu in the gas. At the same temperature, the solubility of copper increases with the increase of water vapor pressure. Copper may exist as hydrated gaseous particles in the vapor phase. The dissolution process can be described by the reaction:  $\text{CuCl}_m^{\text{solid}} + n\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \text{CuCl}_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n^{\text{gas}}$  ( $m=1, 2$ ). The hydration number decreases with increasing temperature, varying from ~6 at 310 °C, to ~5 at 330 °C and ~4 at 350 °C. The results show that the interactions between gas-solvent  $\text{H}_2\text{O}$  and copper significantly enhance the capacity of dissolution and transport of copper in the gas phase.

**Key words:** copper; vapor phase; solubility; experimental study.

## 0 引言

早在 1644 年 René Descartes 就提出了金属的气相迁移 (Williams-Jones *et al.*, 2002), 但由于绝大多数金属元素在液相中的溶解度远大于气相中的, 因此在热液矿床的研究中, 长期以来一直认为成矿物质是以配合物的形式存在于溶液中. 金属元素迁

移富集的实验研究也主要集中在热水体系中 (Barnes, 1997), 而对它们在气相中的行为了解甚少. 沸腾现象虽然在热液矿床中普遍存在, 但以往的研究工作主要集中在揭示沸腾作用的发生使得溶液中的易挥发性组分 (如  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) 进入气相, 改变了溶液的酸碱度及配位体浓度, 导致成矿元素沉淀富集, 却忽视了成矿元素在气相中的溶解行为及其迁移能力.

近些年来,地质证据的积累使人们认识到气相可能是金属迁移的一种重要载体,对火山喷口的凝聚物的分析发现, Momotombo 和 Cerro Negro 两地铜的浓度范围为  $0.2 \times 10^{-6} \sim 8.4 \times 10^{-6}$  (Gemell, 1987); 在 Colima 铜浓度范围为  $0.44 \times 10^{-6} \sim 0.931 \times 10^{-6}$  (Taran *et al.*, 2000). 包裹体的数据进一步给我们提供了新信息. 通过用 PIXE 分析富气相流体包裹体,发现铜的含量已达成矿浓度 ( $n \times 10^{-4}$ ),超过了其在共存的液相包裹体中的浓度 (Heinrich *et al.*, 1992). 铜在岩浆气体中的浓度是其在共存的碱流岩熔融体中的数百倍 (Lowenstern *et al.*, 1991),最近用 LA-ICP-MS 分析得到铜在富气相流体包裹体中的质量百分含量甚至高达 3.3% (Heinrich *et al.*, 1999; Ulrich *et al.*, 1999).

成矿金属以什么形式进入气相以及在气相中的迁移量是否具有地质意义?对这一问题的回答需要更多的实验研究和热力学数据的积累. 近几年国际上展开了成矿元素如 Au、Ag、Cu、Sb、As、Sn 等在气相中的实验研究,结果表明金属与  $H_2O$ 、 $H_2S$ 、HCl 等气体溶剂之间的反应很大程度上增强了金属在气相中的溶解和迁移能力 (Migdisov *et al.*, 1999; Archibald *et al.*, 2001, 2002; Zakaznova-Iakovleva *et al.*, 2001; Pokrovski *et al.*, 2002; Williams-Jones *et al.*, 2002; Zhang and Hu, 2002). 关于铜气相迁移的实验较多集中在无水体系挥发性的研究上,经质谱、紫外/可见和拉曼光谱等分析发现一价铜和二价铜分别以  $CuCl$ 、 $Cu_2Cl_2$ 、 $Cu_3Cl_3$ 、 $Cu_4Cl_4$  和  $CuCl_2^{gas}$ 、 $Cu_2Cl_2^{gas}$  的形式存在于气相中 (Brewer and Lofgren, 1950; Peterson, 1973; Sheller, 1976; Dienstbach *et al.*, 1977). 而水蒸气是热液体系和火山喷气的主要成分,水蒸气对铜在气相中溶解度影响的研究仅有 Xiao (1999) 和 Archibald *et al.* (2002) 曾报道过,这些研究结果虽然已经显示出水蒸气的存在大大增强了铜在气相中的溶解,但是进一步的研究,如水的临界温度以下至  $320\text{ }^\circ\text{C}$  的温度范围内,不饱和水蒸气压的变化对铜在气相中的溶解影响等尚属空白. 本文在  $310 \sim 350\text{ }^\circ\text{C}$  条件下,实验研究了  $CuCl-H_2O$  体系中铜在不饱和水蒸气相中的溶解行为.

## 1 实验方法

实验在钛材制成的高压釜中进行,高压釜的内

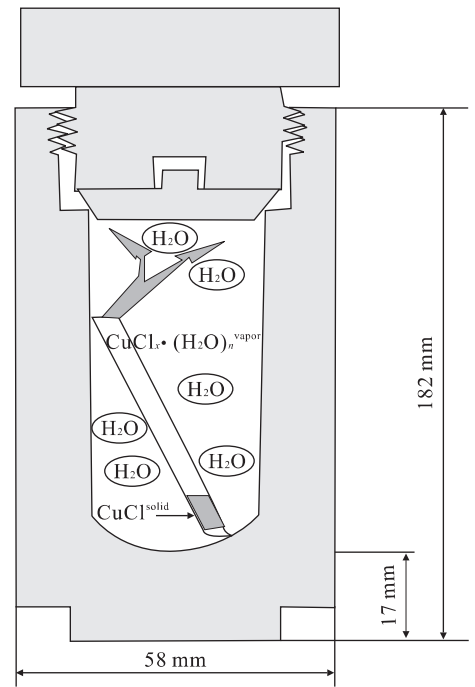


图 1 实验中所用的钛高压釜

Fig. 1 A titanium autoclave of the type used in this study  
石英管中为  $CuCl$  试剂

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  $25\text{ }^\circ\text{C}$  去离子水的量)来确定. 实验温度为  $310\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $330\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,实验压力为不饱和水蒸气压,压力由水的状态方程 (Kestin *et al.*, 1984) 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  $< \pm 1\text{ }^\circ\text{C}/0.5\text{ m}$ . 初始反应物为  $CuCl$  试剂,为防止氧化,实验前将干燥氮气通入高压釜约 10 min 排出釜中的空气后,迅速将一端敞口向上装有初始固相  $CuCl$  试剂的石英管放入釜中(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气压,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  $\leq 3\%$ . 由于固相  $CuCl$  被放在石英管中,收集到的釜中冷凝液并未与固相接触,因此测得的冷凝液中铜的浓度即代表高温下蒸汽相中铜的浓度.

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 平衡时间的确定

为了确定反应达到平衡的时间,在 310 °C 和 4.84 MPa 条件下,通过动力学实验,在不同的时间内取出反应物进行分析,结果如图 2 所示,6~12 d 内铜的溶解度数据波动小于 15%,表明 6 d 就可以达到反应平衡. 在本实验研究中为了确保平衡,310 °C 的实验,高压釜在炉子中放置 10 d,在 330 °C 和 350 °C 的实验时间分别为 9 d 和 8 d.

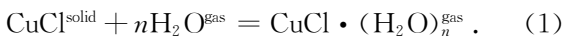
### 2.2 实验数据的处理及分析

实验结果如表 1 和图 3 所示,在 310 °C、330 °C 和 350 °C,铜的摩尔分数与水蒸气压成正相关关系,即铜的溶解度依赖于水蒸气压的大小,水蒸气压越大,铜在气相中的溶解度越大.

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得多,因此在计算铜的摩尔分数可以近似由下式得到:

$$X_{\text{CuCl}} = \frac{M_{\text{CuCl}}}{M_{\text{H}_2\text{O}} + M_{\text{CuCl}}} \cong \frac{M_{\text{CuCl}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}}$$

其中,  $X_{\text{CuCl}}$  表示  $\text{CuCl}$  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,蒸汽相中铜的反应可以由以下方程式表述:



其中,  $n$  表示气相中  $\text{CuCl}$  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:

$$f_{\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n} \cong f_{\text{H}_2\text{O}} \cdot X_{\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n}$$

那么方程式(1)的平衡常数可写为:

$$\log K_1 = \log X_{\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n} - (n-1) \log f_{\text{H}_2\text{O}}$$

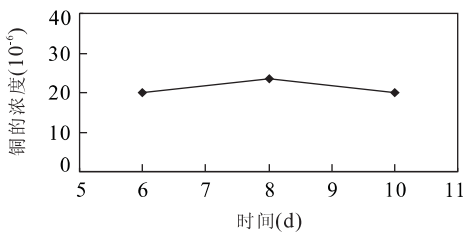


图 2 温度为 310 °C、压力为 4.84 MPa 条件下,铜在气相中的溶解度与时间的关系

Fig. 2 Solubility of copper in the vapor phase as a function of time, at 310 °C,  $p_{\text{H}_2\text{O}}=4.84 \text{ MPa}$

表 1 铜在气相中的溶解度和摩尔分数

Table 1 Solubility and mole fraction of copper in the vapor phase

$t(^{\circ}\text{C})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$p(\text{H}_2\text{O})$ ( $10^5 \text{ Pa}$ )	$\log p(\text{H}_2\text{O})$	$\text{Cu}^{\text{vapor}}$ ( $10^{-6}$ )	$\log X_{\text{Cu}}$
310	1.0	41.47	1.62	13.75	-5.41
310	1.0	41.47	1.62	13.00	-5.43
310	1.2	48.58	1.68	20.00	-5.25
310	1.4	55.30	1.74	41.79	-4.93
310	1.4	55.30	1.74	42.68	-4.92
310	1.6	61.63	1.79	74.06	-4.68
310	1.8	67.58	1.83	100.10	-4.55
310	1.8	67.58	1.83	97.50	-4.56
310	2.0	73.16	1.86	159.40	-4.35
310	2.2	78.37	1.89	403.80	-3.94
330	1.2	50.97	1.71	25.10	-5.15
330	1.6	65.04	1.81	51.72	-4.83
330	2.0	77.71	1.89	88.50	-4.60
330	2.8	99.06	1.99	326.90	-4.03
350	1.2	53.30	1.73	33.33	-5.03
350	1.2	53.30	1.73	32.71	-5.03
350	1.6	68.34	1.83	60.72	-4.76
350	2.0	82.08	1.91	123.30	-4.46
350	2.4	94.57	1.98	180.80	-4.29
350	2.8	105.84	2.02	382.70	-3.97

注:  $\text{H}_2\text{O}$  表示实验时加入高压釜的水量;  $p$  表示水蒸气压;  $\text{Cu}^{\text{vapor}}$  表示溶解在气相中的铜浓度;  $\log X_{\text{Cu}}$  表示气相中铜的摩尔分数的对数值.

在温度不变的条件下,通过  $\log X_{\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n}$  对  $\log f_{\text{H}_2\text{O}}$  求导可得到  $(\partial \log X_{\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n} / \partial \log f_{\text{H}_2\text{O}})_T \cong n-1$ ,水合数  $n$  即可由图 3 中  $\log X_{\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n}$  对  $\log f_{\text{H}_2\text{O}}$  的斜率得到,如图 3 所示,310 °C、330 °C 和 350 °C 的斜率分别为 4.9、3.9 和 3.3,可以得到统计水合数  $n$  分别为 ~6、~5、~4.

### 2.3 讨论

温度恒定时,铜在气相中的溶解度随着水蒸气压的增大而增大, Achibald *et al.* (2002) 通过热力学计算得到 300 °C 和 320 °C 条件下  $\text{CuCl}$  在无水气相中的逸度对数值分别为 -13.31 和 -12.79,而本实验中 310 °C 条件下  $\text{CuCl}$  在水蒸气相中的逸度数据与其相比较高出 10 个数量级左右,这充分说明,水蒸气对铜的水合作用,大大增强了铜在气相中的溶解度.

本研究结果显示,随着温度从 310 °C 到 350 °C,水合数从 6 下降到 4. 与前人对  $\text{Au}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$  的研究结果颇为类似 (Archibald *et al.*, 2001, 2002; Seward *et al.*, 1996), 在  $\text{AuCl-HCl-H}_2\text{O}$  体系中温度从 300 °C 变化到 360 °C,水合数从 5 下降到 3 (Archibald *et al.*, 2001);  $\text{CuCl-H}_2\text{O}$  体系中温度为 280 °C

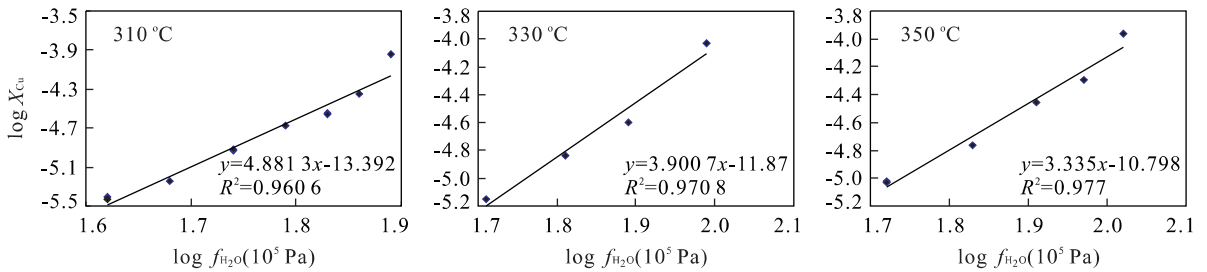


图 3 在 310 °C、330 °C、350 °C 条件下  $\log X_{\text{Cu}}$  对  $\log f_{\text{H}_2\text{O}}$  的关系

Fig. 3 Plots of  $\log X_{\text{Cu}}$  versus  $\log f_{\text{H}_2\text{O}}$  at 310 °C, 330 °C, 350 °C

时,水合数为 7.6,温度为 320 °C 时,水合数为 6 (Archibald *et al.*, 2002). 上述水合数减小的趋势,研究者都将其归因于随着温度的升高,溶剂化壳层的稳定性下降。

在本实验中,由于未严格控制氧逸度(仅用通入氮气的方法降低实验的氧逸度),实验后用 X 射线衍射分析石英管中的固相成分时,发现固相中除了  $\text{CuCl}$  外,有小部分氧化成二价铜的氯化物,因此根据铜在气相中的浓度与水蒸气压具有正相关关系的实验结果,可以推测在 310~350 °C 的温度范围内,铜主要以  $\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n^{\text{gas}}$  ( $n=6\sim4$ ) 形式存在于蒸气相中,同时可能还存在少量  $\text{CuCl}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n^{\text{gas}}$  形式。目前还缺少二价铜在水蒸气相中溶解行为的研究,因此下一步的实验中,需要通过严格控制氧逸度,分别对  $\text{CuCl}$  和  $\text{CuCl}_2$  在气相中的溶解度和迁移形式进行更深入的实验研究。

### 3 结论

(1) 铜可以在水蒸气相中进行迁移,水蒸气的存在,大大增强了铜在气相中的溶解度;(2) 同一温度下,在水的不饱和和蒸气相中,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;(3) 铜在气相中的溶解反应可表述为  $\text{CuCl}_m^{\text{solid}} + n\text{H}_2\text{O}^{\text{gas}} = \text{CuCl}_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_n^{\text{gas}}$  ( $m=1,2$ ),水合数  $n$  随着温度的升高而降低。温度为 310 °C、330 °C 和 350 °C 时,铜在不饱和水蒸气相中的主要迁移形式分别为  $\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_6$ 、 $\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_5$  和  $\text{CuCl} \cdot (\text{H}_2\text{O})_4$ 。

### References

Archibald, S. M., Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., 2001. The stability of Au-chloride complexes in water

vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(23):4413–4423.

Archibald, S. M., Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., 2002. An experimental study of the stability of copper chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(9):1611–1619.

Barnes, H. L., 1997. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. 3rd edition. John Wiley and Sons, New York.

Brewer, L., Lofgren, N., 1950. The thermodynamics of gaseous cuprous chloride, monomer and trimer. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:3038–3045.

Dienstbach, F., Emmenegger, F. P., Schlaepfer, C. W., 1977. Vaporization of copper (II) chloride and the structure of vapor studied using UV/visible and Raman spectroscopy. *Inst. Anorg. Anal. Chem. Helv. Chim. Acta*, 60:2460–2470.

Gemmell, J. B., 1987. Geochemistry of metallic trace elements in fumarole condensates from Nicaraguan and Costa Rican volcanoes. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 33:161–181.

Heinrich, C. H., Ryan, C. G., Mernagh, T. P., et al., 1992. Segregation of ore metals between magmatic brine and vapor: A fluid inclusion study using PIXE microanalysis. *Economic Geology*, 87:1566–1583.

Heinrich, C. A., Günther, D., Audétat, A., 1999. Metal fractionation between magmatic brine and vapor, determined by microanalysis of fluid inclusions. *Geology*, 87:755–758.

Kestin, J., Sengers, J. V., Kamgar-Parsi, B., et al., 1984. Thermophysical properties of fluid  $\text{H}_2\text{O}$ . *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13:175–183.

Lowenstern, J. B., Mahood, G. A., Rivers, M. L., et al., 1991. Evidence for extreme partitioning of copper into a magmatic vapor phase. *Science*, 252(7):1405–1409.

Migdisov, A. A., Williams-Jones, A. E., Suleimenov, O. M., 1999. Solubility of chlorargyrite ( $\text{AgCl}$ ) in the water

- vapor at elevated temperature and pressures. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63(22):3817—3827.
- Peterson, D. E., 1973. Sublimation thermodynamics and kinetics of cuprous-chloride. Part I: Vacuum balance-torsion experiments. Part II: Mass-spectrometer experiments (Dissertation). University of Kansas, Kansas, 484.
- Pokrovski, G. B., Zakirov, I. V., Roux, J., et al., 2002. 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. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(19): 3453—3480.
- Seward, T. M., Henderson, C. M., Charnock, J. M., et al., 1996. An X-ray absorption (EXAFS) spectroscopic study of aquated  $\text{Ag}^+$  in hydrothermal solutions to 350 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60:2273—2282.
- Sheller, B., 1976. A transpiration-mass spectrometric technique for the determination of the thermodynamic properties of chloride vapor transport reactions (Dissertation). Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 197.
- Taran, Y. A., Bernard, A., Gavilanes, J. C., et al., 2000. Native gold in mineral precipitates from high temperature volcanic gases of Colima volcano, Mexico. *Applied Geochemistry*, 15:337—346.
- Ulrich, T., Günther, D., Heinrich, C. A., 1999. Gold concentrations of magmatic brines and the metal budget of porphyry copper deposits. *Nature*, 399(17):676—679.
- Williams-Jones, A. E., Migdisov, A. A., Archibald, A. M., et al., 2002. Vapor-transport of ore metals. *Water-Rock Interactions, Ore Deposits, and Environmental Geochemistry*, 7:279—305.
- Xiao, Z., 1999. Experimental and theoretical studies of the solubility of copper in liquid and vapor in the system  $\text{NaCl-HCl-H}_2\text{O}$  (Dissertation). McGill University, Montreal.
- Zakaznova-Iakovleva, V. P., Migdisov, A. A., Suleimenov, O. M., et al., 2001. An experimental study of stibnite solubility in gaseous hydrogen sulphide from 200 to 320 °C. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 65(2):289—298.
- Zhang, R. H., Hu, S., 2002. A case study of the influx of upper mantle fluids into the crust. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 118:319—338.