

УДК 553.26+544.31+550.41+544.03

## МЕДЬ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ: ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ КОМПОНЕНТОВ СИСТЕМЫ $\text{Cu(I)}\text{--O--H}$

© 2023 г. Н. Н. Акинфиев<sup>a, b, \*</sup>, А. В. Зотов<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН,  
Старомонетный пер., 35, Москва, 119017 Россия

<sup>b</sup>Российский государственный геологоразведочный университет имени С. Орджоникидзе,  
ул. Миклухо-Маклая, 23, Москва, 117997 Россия

\*e-mail: [akinfiev@igem.ru](mailto:akinfiev@igem.ru)

Поступила в редакцию 27.06.2022 г.

После доработки 22.07.2022 г.

Принята к публикации 22.07.2022 г.

Проведена обработка имеющихся в литературе экспериментальных данных по растворимости  $\text{Cu}$  (мет.) и  $\text{Cu}_2\text{O}$  (куприт) в воде в гидротермальных условиях. Проведены ключевые эксперименты по растворимости куприта при  $300^\circ\text{C}$ , давлении насыщенного пара  $\text{H}_2\text{O}$  в зависимости от pH раствора. В результате получен набор значений термодинамических свойств для  $25^\circ\text{C}$ , 1 бар и параметров уравнения моделей НКФ (Хелгесон–Киркхэм–Флауэрс) и AD (Акинфиев–Даймонд) для гидроксо-комплексов  $\text{Cu(I)}$ , позволяющие описывать их поведение в широком диапазоне температур ( $0\text{--}600^\circ\text{C}$ ), давлений ( $1\text{--}3000$  бар) и плотностей водного флюида ( $0.01\text{--}1$  г  $\text{см}^{-3}$ ). Методами термодинамического моделирования показано, что ион  $\text{Cu}^+$  является доминирующим в кислой и слабощелочной области водного растворителя во всем исследованном диапазоне температур и давлений. Влияние нейтрального гидроксокомплекса  $\text{CuOH}$  начинает сказываться в щелочной области при  $T > 300^\circ\text{C}$  и растет с увеличением температуры. Второй гидроксокомплекс меди  $\text{Cu(OH)}_2^-$  проявляет себя лишь в сильнощелочной области, причем температура практически не влияет на его поведение.

**Ключевые слова:** медь, комплексообразование, термодинамические свойства, гидротермальный процесс, моделирование

DOI: 10.31857/S0016777023010021, EDN: LARZSH

### ВВЕДЕНИЕ

Для понимания процессов переноса и осаждения меди при образовании месторождений, в первую очередь медно-порфировых, важно знать термодинамические свойства иона и комплексных соединений меди(I) в гидротермальных растворах. В настоящей работе рассматривается только простейшая система  $\text{Cu(I)}\text{--O--H}$ .

Работа предпринята в связи со значительными расхождениями результатов экспериментов, проведенных Л. Варьяш и др. (1989) и Д.А. Палмером с коллегами (Palmer et al., 2001, 2011). В этих исследованиях различно оценивается устойчивость как иона  $\text{Cu}^+$ , так и нейтрального комплекса  $\text{Cu(OH)}_{\text{aq}}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ АССОЦИИИ $\text{Cu}_{(\text{КР})} + \text{Cu}_2\text{O}_{(\text{КУПРИТ})}$ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ pH ПРИ $300^\circ\text{C}$ И ДАВЛЕНИИ НАСЫЩЕННОГО ПАРА

#### Методика эксперимента

Опыты проведены закалочным методом в автоклавах из титанового сплава ВТ-8, футерованных фторопластом. Внутренний объем автоклавов  $\sim 25$  мл. Растворимость определялась в воде, растворах борной кислоты (ос. ч.) и буры (х. ч.), а также в  $0.002$  *m* растворе  $\text{NaOH}$  (ос. ч.). Все растворы готовили на деионизированной воде MilliQ. Раствор  $0.002$  *m*  $\text{NaOH}$  (ос. ч.) готовили непосредственно перед опытом разведением высококонцентрированного раствора  $\text{NaOH}$  водой,

**Таблица 1.** Растворимость куприта (в присутствии самородной меди) в воде при 300°C и давлении насыщенного пара H<sub>2</sub>O

| № автоклава    | pH(25°C)<br>измер. | lgm(Cu) | lgm(Cu) <sub>ср.</sub> |
|----------------|--------------------|---------|------------------------|
| 1              | 5.57               | –5.07   | –5.1                   |
|                |                    | –5.12   |                        |
| 3              | 5.88               | –5.09   | –5.12                  |
|                |                    | –5.14   |                        |
| 4              | 5.72               | –5.14   | –5.14                  |
| 5              | 5.49               | –4.97   | –5.0                   |
|                |                    | –5.02   |                        |
| 7              | 5.6                | –4.98   | –5.01                  |
|                |                    | –5.04   |                        |
| 8              | 5.58               | –4.86   | –4.88                  |
|                |                    | –4.89   |                        |
| 9              | 5.51               | –5.19   | –5.19                  |
| 10             | 5.49               | –5.2    | –5.2                   |
| <b>Среднее</b> | <b>5.61</b>        |         | <b>–5.08</b>           |
| <b>±(0.95)</b> |                    |         | <b>0.10</b>            |

предварительно очищенной от угольной кислоты кипячением с барботированием аргона.

В качестве твердых фаз использовали мелкие (0.2–0.5 мм) кристаллы куприта Cu<sub>2</sub>O и мелкодисперсную металлическую медь (99.9%). Были использованы кристаллы куприта, полученные Л.Н. Варьяш в автоклавах при гидротермальном окислении меди (Варьяш и др., 1989). В этих опытах куприт образовывал щеточки на кусочках (2–3 мм) меди (х. ч.). Следов присутствия двухвалентной меди (CuO) после опыта рентгеновским методом не обнаружено.

Твердые фазы (смесь куприта и меди) помещали в чашечку, расположенную в верхней части автоклава. Она располагалась выше уровня раствора при комнатной температуре и заполнялась раствором при температуре опыта. На дно автоклава помещали немного (~5 мг) стружки металлического алюминия (99.99%), реагирующего с водой с образованием водорода, тем самым препятствуя возможному окислению меди на начальных этапах опыта. Следов присутствия двухвалентной меди (CuO) в твердых фазах после опыта рентгеновским методом не обнаружено.

Опыты проводили в вертикальной печи при температуре 300 ± 3°C и давлении насыщенного пара H<sub>2</sub>O. Длительность опыта составляла 14 дней. Кратковременные опыты показали, что 5–7 дней достаточно для достижения равновесия.

Величину pH измеряли после опыта при T = 25°C и рассчитывали при T = 300°C с использованием программного комплекса HCh.

В конце опыта автоклавы закачивали в холодной воде, после чего из каждого автоклава отбирали по две пробы с фильтрацией через 0.05 мкм фильтр Millipore. Концентрация меди в пробах определялась методом атомной абсорбции в пламени на спектрометре фирмы Varian SpectrAA Duo (аналитик Л.Ф. Карташова). Разница концентраций меди, определенных в двух параллельных пробах из одного автоклава, как правило, не превышала 10% (или 0.05 lgm(Cu)). Разница концентраций, обнаруженная в разных автоклавах с одинаковым составом раствора, выше. Погрешность среднего значения растворимости куприта (lgm(Cu)) в воде, рассчитанного для 8 автоклавок, при доверительной вероятности 95% составляет ±0.10 (табл. 1).

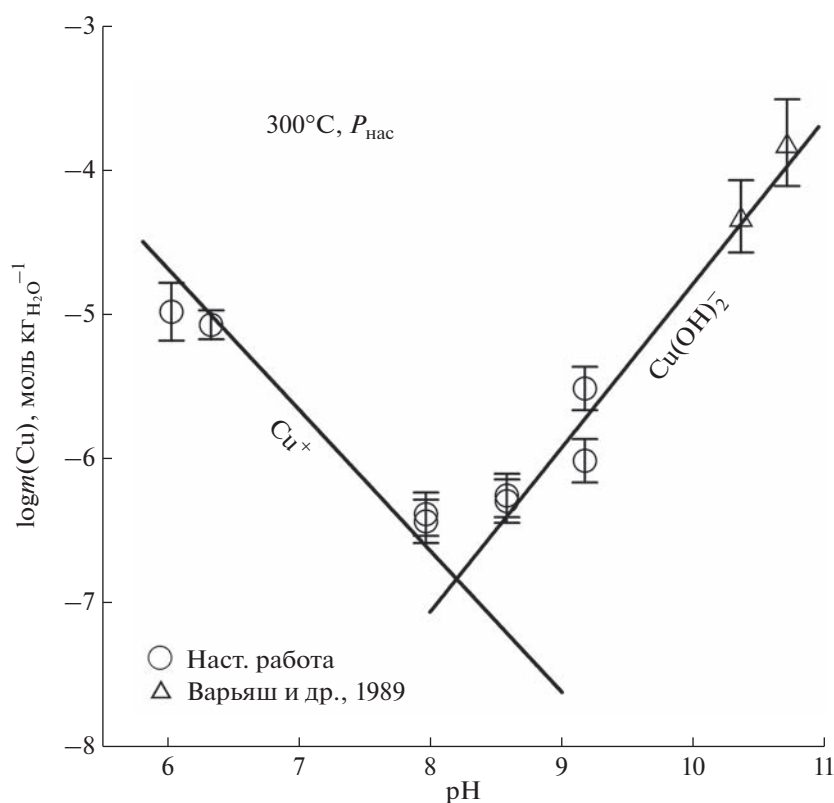
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Состав исходных растворов и определенные равновесные концентрации меди приведены в табл. 1 и 2. Зависимость равновесных концентраций меди от рассчитанных значений pH растворов показана на фиг. 1. При этом к нашим данным, приведенным в табл. 2, добавлены результаты экспериментов Варьяш и др. (1989) в более щелочных условиях (0.3–1 мNaOH). Символами обозначены экспериментальные данные, линии равновесных концентраций Cu<sup>+</sup> и Cu(OH)<sub>2</sub><sup>–</sup> рассчитаны с использованием программы Optima (Shvarov, 2015). Приведенным линиям соответствуют значения химического потенциала иона Cu<sup>+</sup> и комплекса Cu(OH)<sub>2</sub><sup>–</sup> +27.777 и –320.081 кДж моль<sup>–1</sup> (или –56.225 кДж моль<sup>–1</sup> для его НКФ эквивалента CuO<sup>–</sup>). При этом термодинамические свойства В(ОН)<sub>3</sub><sup>ақ</sup>, В(ОН)<sub>4</sub><sup>–</sup> были приняты по (Акинфиев и др., 2006), О<sub>2</sub>(ақ) и Н<sub>2</sub>(ақ) – по (Акинфиев, Diamond, 2003), а ОН<sup>–</sup>, Na<sup>+</sup> и NaOH(ақ) заимствованы из базы термодинамических данных SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) и ее дополнений (Sverjensky et al., 1997; Shock et al., 1997). Коэффициенты активности рассчитывались по уравнению Дебая–Хюкеля во 2-м приближении (Helgeson et al., 1981).

Наблюдаемая зависимость lgm(Cu) от pH (фиг. 1) определенно указывает на то, что в данных условиях нейтральным комплексом CuOH<sub>ақ</sub> можно пренебречь (m(CuOH<sub>ақ</sub>) < 10<sup>–7</sup>). Полученная величина растворимости Cu<sub>2</sub>O за счет иона Cu<sup>+</sup> близка к данным Варьяш и др. (1989) и существенно выше, чем по данным Пальмера с коллегами (Palmer et al., 2011). Вместе с тем, устойчивость нейтрального комплекса CuOH<sub>ақ</sub> в работе Варьяш и др. (1989) очень сильно завышена.

**Таблица 2.** Растворимость куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  (в присутствии самородной меди) при  $300^\circ\text{C}$  и давлении насыщенного пара в воде и близнейтральных и щелочных растворах ( $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$  от 6 до 10)

| $m(\text{NaOH})$ | $m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7)$ | $m(\text{H}_3\text{BO}_3)$ | $\text{pH}_{25^\circ\text{C}}$ | $\text{pH}_{300^\circ\text{C}}$ | $\lg m(\text{Cu})$ | Источник     |
|------------------|--------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------|
| 0                | 0                                    | 0                          | 5.61                           | 6.34                            | $-5.08 \pm 0.10$   | Наст. работа |
| 0.002            | 0                                    | 0                          | 8.54                           | 8.58                            | $-6.30 \pm 0.15$   | Наст. работа |
| 0.002            | 0                                    | 0                          |                                | 8.58                            | $-6.26 \pm 0.15$   | Наст. работа |
| 0                | 0.1                                  | 0                          | 9.1                            | 9.18                            | $-5.52 \pm 0.15$   | Наст. работа |
| 0                | 0.1                                  | 0                          |                                | 9.18                            | $-6.02 \pm 0.15$   | Наст. работа |
| 0                | 0.001                                | 0.05                       | 7.76                           | 7.97                            | $-6.39 \pm 0.15$   | Наст. работа |
| 0                | 0.001                                | 0.05                       |                                | 7.97                            | $-6.44 \pm 0.15$   | Наст. работа |
| 0                | 0                                    | 0.05                       | 5.95                           | 6.04                            | $-4.99 \pm 0.20$   | Наст. работа |
| 0.3              | 0                                    | 0                          |                                | 10.36                           | $-4.33 \pm 0.25$   | Варьяш, 1989 |
| 1                | 0                                    | 0                          |                                | 10.71                           | $-3.82 \pm 0.30$   | Варьяш, 1989 |



**Фиг. 1.** Растворимость ассоциации  $\text{Cu}(\text{мет.}) + \text{Cu}_2\text{O}$  (куприт) в зависимости от расчетного значения pH при  $T = 300^\circ\text{C}$  и давлении насыщенного пара  $\text{H}_2\text{O}$ . Символы — эксперимент, линии — расчетные значения растворимости с образованием  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  ( $\text{CuO}^-$  в модели НКФ) (см. пояснения в тексте).

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ЧАСТИЦ В СИСТЕМЕ Cu–O–H В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

## Методика расчетов

Для предсказания поведения частиц водных растворов при высоких параметрах состояния в относительно плотных ( $\rho > 0.35 \text{ г см}^{-3}$ ) гидротермальных растворах мы используем широко применяемую модифицированную модель НКФ (Хелгесон–Киркхэм–Флауэрс) (Helgeson et al., 1981; Tanger, Helgeson, 1988; Shock, Helgeson, 1988; Shock et al., 1989; Sverjensky et al., 1997; Shock et al., 1997).

При более низких плотностях из-за усиления ассоциации электролитов водный флюид содержит преимущественно электронейтральные компоненты. Для расширения возможностей их термодинамического описания на области, включающие и малоплотный водный флюид, в настоящей работе использовано уравнение состояния (УС) AD (Akinfiyev, Diamond, 2003; Akinfiyev, Plyasunov, 2014). Предложенное УС основано на знании термодинамических свойств компонента в состоянии идеального газа  $\mu_g^\circ(T)$  и содержит всего 3 эмпирических параметра ( $\xi$ ,  $a$ ,  $b$ ), ответственных за гидратацию этой молекулы. Выражение для химического потенциала компонента в водном окружении  $\mu_{\text{aq}}^\circ(P, T)$  при заданных давлении  $P$  и температуре  $T$  имеет вид:

$$\begin{aligned} \mu_{\text{aq}}^\circ(P, T) = & \mu_g^\circ(T) - RT \ln N_w + \\ & + (1 - \xi)RT \ln f_1^\circ + RT\xi \ln \left( \frac{10RT}{M_w} \rho_1^\circ \right) + \\ & + RT\rho_1^\circ \left[ a + b \left( \frac{10^3}{T} \right)^{0.5} \right], \end{aligned} \quad (1)$$

где  $R = 8.31441 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$  – универсальная газовая постоянная,  $N_w = 55.508 \text{ моль кг}^{-1}$ ,  $M_w = 18.0152 \text{ г моль}^{-1}$ ,  $f_1^\circ$  – фугитивность (МПа) и  $\rho_1^\circ$  – плотность ( $\text{г см}^{-3}$ ) чистой воды при заданных  $PT$ -параметрах.

Термодинамические свойства растворителя  $\text{H}_2\text{O}$  ( $f_1^\circ, \rho_1^\circ$ ) приняты по (Wagner, Pruss, 2002). Для нелетучих компонентов термодинамические свойства  $\mu_g^\circ(T)$  рассчитывались методами квантовой химии (DFT B3LYP с набором базовых функций 6-311+G(d,p) для всех атомов) с использованием пакета программ Gauss 09W, Revision C.01 (Frisch et al., 2009). Термохимическим расчетам предшествовала процедура оптимизации структуры молекулы, при этом все молекулярные

структуры были проанализированы на отсутствие мнимых частот с помощью программы GaussView 5.

Знание термодинамических свойств газовой молекулы при стандартных условиях  $S_g^\circ(T_r)$  и зависимости теплоемкости от температуры  $C_{p,g}^\circ(T)$  позволяет рассчитать химический потенциал газовой молекулы при заданной температуре  $T$ :

$$\begin{aligned} \mu_g^\circ(T) = & \mu_g^\circ(T_r) - S_g^\circ(T_r)(T - T_r) + \\ & + \int_{T_r}^T C_{p,g}^\circ(T) dT - T \int_{T_r}^T C_{p,g}^\circ(T) d(\ln T). \end{aligned} \quad (2)$$

Обработка экспериментальных данных проводилась следующим образом.

1. Сначала с помощью программы OptimA (Shvarov, 2015) рассчитывались значения химических потенциалов Cu-содержащих водных компонентов при заданных в гидротермальном эксперименте давлении и температуре с учетом экспериментальной погрешности. Программа OptimA, совмещенная с расчетным комплексом HCh, дает возможность обрабатывать данные одновременно по нескольким экспериментам, выполненным в одной и той же химической системе (но с разными составами) при одних и тех же условиях (температуре и давлении). Оптимизация значений химических потенциалов проводилась с весами, обратно пропорциональными квадрату экспериментальной погрешности. При этом термодинамические данные “базовых” компонентов ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) и электронейтральных молекул  $\text{NaCl(aq)}$ ,  $\text{NaOH(aq)}$  были заимствованы из базы термодинамических данных SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) и ее дополнений (Sverjensky et al., 1997; Shock et al., 1997) без какого-либо пересмотра и уточнения. НКФ параметры  $\text{HCl(aq)}$  были приняты по работе (Tagirov et al., 1997).

Расчеты коэффициентов активности  $\gamma$  проводились по уравнению Дебая–Хьюккеля во 2-м приближении (Helgeson et al., 1981):

$$\lg \gamma = - \frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + 4.5B\sqrt{I}} - \lg(1 + 0.018m^*),$$

где  $m^*$  – сумма моляльных концентраций всех компонентов раствора.

2. Имеющиеся в литературе и полученные из эксперимента значения химических потенциалов Cu(I)-содержащих компонентов в ряде  $PT$ -точек, обрабатывались затем в помощью программы OptimB, также совмещенной с пакетом HCh (Shvarov, 2015). Назначение этой программы – нахождение параметров модифицированной модели Хелгесона–Киркхама–Флауэрс (НКФ) (Tanger, Helgeson, 1988) компонента по экспериментальным значениям свободной энергии частицы, измеренным при различных значениях

**Таблица 3.** Термодинамические свойства твердых фаз, принятые в настоящей работе по Robie, Hemingway (1995)

| Минерал                   | $\Delta_f G_{298}^\circ$ ,<br>кДж моль <sup>-1</sup> | $S_{298}^\circ$ ,<br>Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> | $V^\circ$ ,<br>см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup> | $\Delta_f H_{298}^\circ$ ,<br>кДж моль <sup>-1</sup> | $C_p^\circ(T, K)$ (273–1273 K), Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>                                                                  |
|---------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Cu(кр.)                   | 0                                                    | $33.14 \pm 0.03$                                           | 7.113                                             | 0                                                    | $60.84 - 2.875 \times 10^{-2}T + 3.331 \times 10^5 \times$<br>$\times T^{-2} - 5.671 \times 10^2 T^{-0.5} + 1.420 \times 10^{-5} T^2$  |
| Cu <sub>2</sub> O(куприт) | $-147.8 \pm 0.1$                                     | $92.4 \pm 0.3$                                             | 23.44                                             | $-170.6 \pm 0.1$                                     | $4.26 \times 10^2 - 2.508 \times 10^{-1}T + 4.898 \times$<br>$\times 10^6 T^{-2} - 6.078 \times 10^3 T^{-0.5} + 9.244 \times 10^5 T^2$ |

температуры и давления. Веса значениям химических потенциалов точек  $w$  задавались в соответствии с доверительным интервалом химического потенциала  $\sigma$ , вычисленного программой OptimA на предыдущем шаге:  $w = 1/\sigma$ . Величины свободной энергии  $\Delta_f G_{298}^\circ$ , энтропии  $S_{298}^\circ$  и параметра Борна  $\omega$  молекулы при стандартных условиях вначале рассчитывались с использованием корреляций по методу, предложенному в (Shock et al., 1997), а затем при необходимости уточнялись в основном теле программы OptimB. Аналогичным образом в процедуру оптимизации были включены параметры  $c_1$  и  $c_2$  уравнения теплоемкости при условии постоянства  $C_{p,298}$ . Значения параметров  $a_1 \dots a_4$ , характеризующих зависимость мольного объема от температуры и давления, рассчитывались с использованием корреляционных соотношений (Shock et al., 1997).

3. Для CuOH(aq) нейтрального комплекса также имеются экспериментальные данные по его присутствию в малоплотных водных флюидах. В связи с этим для описания его термодинамических свойств во всем диапазоне экспериментальных условий было использовано УС AD. При этом расчет эмпирических параметров модели ( $\mu_g^\circ(T_r)$ ,  $\xi$ ,  $a$ ,  $b$ ) проводился методом линейной регрессии (уравнение 1) экспериментальных значений химических потенциалов  $\mu_{aq}^\circ(P, T)$ , полученных в OptimA.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### $Cu^+$

В процессе оптимизации термодинамических параметров иона были использованы результаты, полученные на основе первичных экспериментальных данных по растворимости твердых фаз (табл. 3). Соответствующие значения химического потенциала  $Cu^+$   $\mu^\circ(Cu^+)$  при экспериментальных значениях температуры и давления представлены в табл. 4 и на фиг. 2. Видно, что значения  $\mu^\circ(Cu^+)$ , представленные Palmer (2011), противоречат весьма надежному значению, принятому в сводке Wagman et al. (1982) при стандартных усло-

виях, а при повышенных температурах – данным Варьяш (1989) и настоящей работы. Поэтому в дальнейшем данным Palmer (2011) был придан нулевой статистический вес.

Значения энтропии  $S_{298}^\circ$  иона и его химического потенциала  $\mu_{298}^\circ$  при стандартных условиях были приняты согласно Wagman et al. (1982) и не участвовали в процессе оптимизации. Параметр Борна  $\omega$  иона рассчитан, исходя из значения его кристаллохимического радиуса  $r_x = 0.6 \text{ \AA}$  (Shannon, 1976). Величины теплоемкости  $C_{p,298}$  и мольного объема  $V_{298}$  иона рассчитаны с использованием корреляционных зависимостей этих термодинамических параметров с энтропией, предложенных в работе Shock et al. (1997). Оптимизированные значения параметров модели НКФ иона  $Cu^+$  представлены в табл. 5, а сравнение расчета с экспериментом – в табл. 4 и на фиг. 2.

### $Cu(OH)_2^- (CuO^-)$

В щелочных условиях растворимость куприта определяется вторым гидроксокомплексом меди (I)  $Cu(OH)_2^-$ . В рамках модели НКФ этот комплекс принято записывать в виде дегидратированной частицы  $CuO^-$ , этому формализму мы и будем следовать в дальнейшем.

Значения химического потенциала  $\mu^\circ(CuO^-)$ , полученные путем обработки имеющихся экспериментальных данных по растворимости куприта, представлены в табл. 6. Параметр Борна  $\omega(CuO^-)$  был принят по результатам квантово-химического расчета размера полости гидратированного иона  $Cu(OH)_2^-$  по методу SMD (Marenich et al., 2009), включенного в пакет Gaussian09 (Frisch M.J. et al., 2009). Значения энтропии  $S_{298}^\circ$  иона  $CuO^-$  и его химического потенциала  $\mu_{298}^\circ$  при стандартных условиях, а также параметры  $c_1$  и  $c_2$  уравнения теплоемкости оптимизировались в программе OptimB (Shvarov, 2015) при некоторых заданных значениях  $C_{p,298}$  и  $V_{298}$  этого иона. Затем эти последние уточнялись с учетом корреляционных зависимостей с энтропией, предложенных в

**Таблица 4.** Химические потенциалы иона  $\text{Cu}^+$ ,  $\mu^\circ(\text{Cu}^+)$ , в Дж моль $^{-1}$ , установленные в результате обработки первичных экспериментальных данных по растворимости  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  и результаты расчета с параметрами из табл. 5

| $T$ , °C | $P$ , бар | $\mu^\circ(\text{Cu}^+)$ ,<br>Дж моль $^{-1}$ | $2\sigma$ ,<br>Дж моль $^{-1}$ | Твердые фазы                                  | Источник            | $\mu^\circ(\text{Cu}^+)_{\text{model}}$ ,<br>Дж моль $^{-1}$ |
|----------|-----------|-----------------------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------|
| 25       | 1         | 49980                                         | 200                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Wagman et al., 1982 | 49980                                                        |
| 19.5     | 1         | 45685                                         | 336                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 50200                                                        |
| 25       | 1         | 45526                                         | 171                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 49979                                                        |
| 50       | 1         | 45509                                         | 124                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 48892                                                        |
| 51.8     | 1         | 45310                                         | 311                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 48808                                                        |
| 75       | 1         | 45400                                         | 133                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 47637                                                        |
| 100      | 1.0       | 44666                                         | 286                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 46204                                                        |
| 150      | 4.8       | 41618                                         | 324                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 42843                                                        |
| 200      | 15.5      | 39325                                         | 362                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 38933                                                        |
| 250      | 39.8      | 37517                                         | 902                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 34648                                                        |
| 300      | 85.9      | 36097                                         | 329                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 30216                                                        |
| 350      | 165.3     | 36649                                         | 716                            | $\text{Cu}_2\text{O}$                         | Palmer, 2011        | 25347                                                        |
| 300      | 500       | 26789                                         | 1447                           | $\text{Cu}(\text{кр.})$                       | Варьяш, 1989        | 28917                                                        |
| 350      | 500       | 26951                                         | 695                            | $\text{Cu}(\text{кр.})$                       | Варьяш, 1989        | 23840                                                        |
| 350      | 1000      | 26829                                         | 870                            | $\text{Cu}(\text{кр.})$                       | Варьяш, 1989        | 22324                                                        |
| 450      | 500       | 7785                                          | 1244                           | $\text{Cu}(\text{кр.})$                       | Варьяш, 1989        | 3928                                                         |
| 450      | 1000      | 17101                                         | 1664                           | $\text{Cu}(\text{кр.})$                       | Варьяш, 1989        | 9139                                                         |
| 300      | 85.9      | 27777                                         | 4260                           | $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cu}(\text{кр.})$ | Наст. работа        | 30216                                                        |

**Таблица 5.** Стандартные термодинамические свойства (298.15 К, 1 бар) и НКФ параметры компонентов водного раствора, принятые (для  $\text{OH}^-$ ) и полученные (для  $\text{Cu}^+$  и  $\text{CuO}^-$ ) в настоящей работе

| Компо-<br>нент | $\Delta_f G_{298}^\circ$ <sup>a</sup> | $\Delta_f H_{298}^\circ$ <sup>a</sup> | $S_{298}^\circ$ <sup>b</sup> | $C_{p,298}^\circ$ <sup>b</sup> | $V_{298}^\circ$ <sup>b</sup> | $a_1 \times 10^7$ <sup>г</sup> | $a_2 \times 10^{-2a}$ | $a_3^d$ | $a_4 \times 10^{-4e}$ | $c_1^b$  | $c_2 \times 10^{-4e}$ | $\omega \times 10^{-5a}$ | Источник             |
|----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------|---------|-----------------------|----------|-----------------------|--------------------------|----------------------|
| $\text{OH}^-$  | -37595                                | -54977                                | -2.56                        | -32.80                         | -4.18                        | 1.2527                         | 0.0738                | 1.8423  | -2.7821               | 4.1500   | -10.346               | 1.7246                   | Johnson et al., 1992 |
| $\text{Cu}^+$  | 11945                                 |                                       | 9.70                         | 13.66                          | -7.99                        | 0.9243                         | -5.5244               | 7.9213  | -2.5506               | 37.8575  | -8.9250               | 0.6653                   | Наст. работа         |
| $\text{CuO}^-$ | -19574                                |                                       | -2.45                        | -12.69                         | -13.11                       | 0.3673                         | -6.8845               | 8.4559  | -2.4944               | -55.4517 | 25.7204               | 1.0433                   | Наст. работа         |

Примечание. <sup>a</sup> кал моль $^{-1}$ ; <sup>b</sup> кал моль $^{-1}$  К $^{-1}$ ; <sup>c</sup> см $^3$  моль $^{-1}$ ; <sup>г</sup> кал моль $^{-1}$  бар $^{-1}$ ; <sup>д</sup> кал К моль $^{-1}$  бар $^{-1}$ ; <sup>е</sup> кал К моль $^{-1}$ .

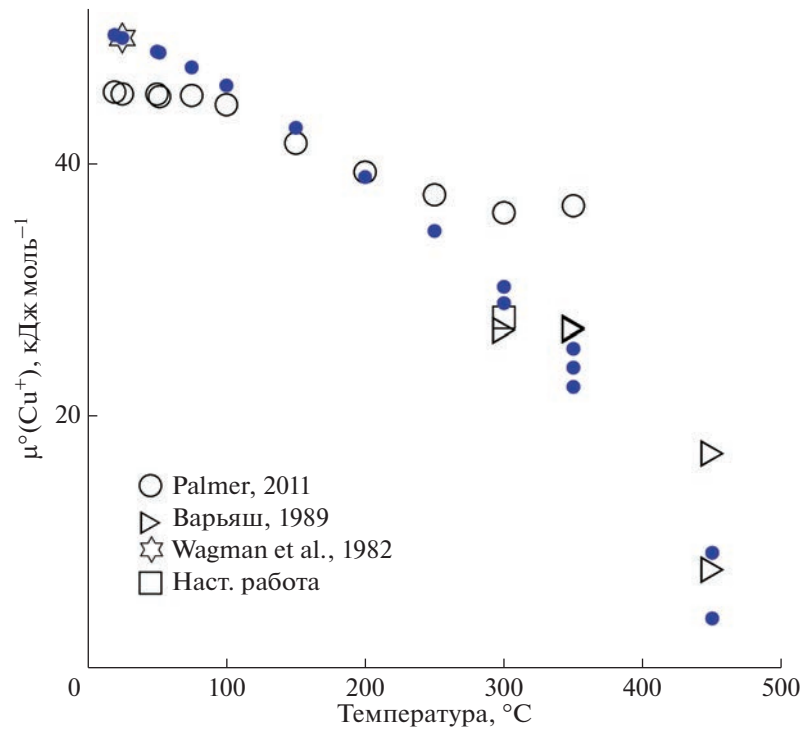
работе Shock et al. (1997). Следующий итерационный цикл вновь включал оптимизацию  $S_{298}^\circ(\text{CuO}^-)$  и  $\mu_{298}^\circ(\text{CuO}^-)$ ,  $c_1$  и  $c_2$  с учетом полученных на предыдущем этапе значений  $C_{p,298}$  и  $V_{298}$ . Итерации сходятся довольно быстро, полученные значения параметров модели НКФ иона  $\text{CuO}^-$  представлены в табл. 5, а сравнение расчета с экспериментом — в табл. 6 и на фиг. 3.

#### Нейтральный гидроксокомплекс $\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7(\text{CuOH}, \text{aq})$

Существование нейтрального гидроксокомплекса  $\text{CuOH}, \text{aq}$  в плотных водных растворах обнаружено Palmer (2011) лишь при температурах до

100°C. При более высоких температурах его вклад в растворимость куприта нивелируется присутствием ионов  $\text{Cu}^+$  или  $\text{CuO}^-$ . В малоплотных водных флюидах ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.2$  г см $^{-3}$ ) из-за уменьшения диэлектрической проницаемости воды присутствие ионов в растворе существенно снижается, так что в этих условиях растворимость определяется нейтральным комплексом. Экспериментальные данные по растворимости в таких областях плотности водного растворителя можно использовать для установления термодинамических свойств нейтрального гидроксокомплекса  $\text{CuOH}, \text{aq}$ .

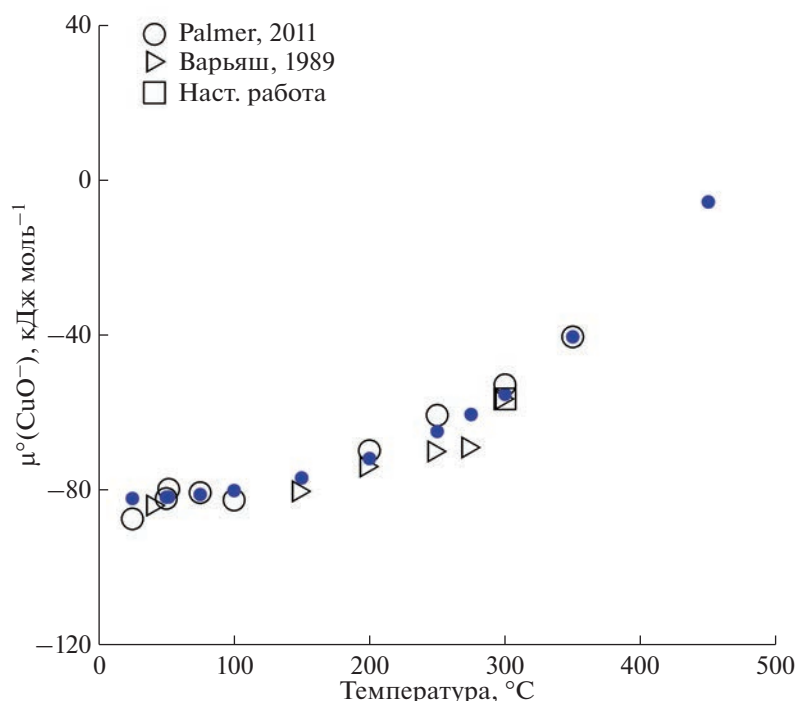
В настоящее время имеются две экспериментальные работы, посвященные растворимости куприта в малоплотных флюидах. В работе Россо-



**Фиг. 2.** Значения химического потенциала иона  $\text{Cu}^+$  по экспериментальным данным. Залитые точки соответствуют расчетным значениям с параметрами из табл. 5.

**Таблица 6.** Химические потенциалы иона  $\text{CuO}^-$ ,  $\mu^\circ(\text{CuO}^-)$ , в  $\text{kJ mol}^{-1}$ , установленные в результате обработки первичных экспериментальных данных по растворимости меди и куприта  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$  и результаты расчета с параметрами из табл. 5

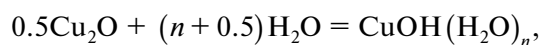
| $T, ^\circ\text{C}$ | $P, \text{ бар}$ | $\mu^\circ(\text{CuO}^-), \text{ кДж моль}^{-1}$ | $2\sigma, \text{ Дж моль}^{-1}$ | Источник     | $\mu^\circ(\text{CuO}^-)_{\text{модель}}, \text{ кДж моль}^{-1}$ |
|---------------------|------------------|--------------------------------------------------|---------------------------------|--------------|------------------------------------------------------------------|
| 25                  | 1                | -87.172                                          | 5.273                           | Palmer, 2011 | -81.899                                                          |
| 50                  | 1                | -81.912                                          | 0.366                           | Palmer, 2011 | -81.546                                                          |
| 51.8                | 1                | -79.513                                          | -1.998                          | Palmer, 2011 | -81.511                                                          |
| 75                  | 1                | -80.430                                          | -0.469                          | Palmer, 2011 | -80.898                                                          |
| 100                 | 1.01             | -82.277                                          | 2.398                           | Palmer, 2011 | -79.878                                                          |
| 200                 | 15.55            | -69.573                                          | -2.016                          | Palmer, 2011 | -71.588                                                          |
| 250                 | 39.76            | -60.411                                          | -4.189                          | Palmer, 2011 | -64.600                                                          |
| 300                 | 87.88            | -52.524                                          | -2.487                          | Palmer, 2011 | -55.010                                                          |
| 350                 | 165.29           | -40.162                                          | -0.018                          | Palmer, 2011 | -40.180                                                          |
| 150                 | 4.76             | -80.041                                          | 3.432                           | Варьяш, 1989 | -76.609                                                          |
| 200                 | 15.55            | -73.655                                          | 2.066                           | Варьяш, 1989 | -71.588                                                          |
| 250                 | 39.76            | -69.783                                          | 5.184                           | Варьяш, 1989 | -64.600                                                          |
| 275                 | 59.46            | -68.717                                          | 8.516                           | Варьяш, 1989 | -60.202                                                          |
| 300                 | 85.88            | -56.217                                          | 1.207                           | Варьяш, 1989 | -55.010                                                          |
| 300                 | 85.88            | -56.225                                          | 1.215                           | Наст. работа | -55.010                                                          |



**Фиг. 3.** Экспериментальные значения химического потенциала иона  $\text{CuO}^-$  по экспериментальным данным по растворимости куприта. Залитые точки соответствуют расчетным значениям с параметрами из табл. 5.

ск, Stewart (1963) изучалась растворимость куприта в сверхкритическом паре  $\text{H}_2\text{O}$  при температуре  $\approx 620^\circ\text{C}$  и давлениях 186–310 бар, соответствующих плотностям водного растворителя 0.06–0.09 г  $\text{см}^{-3}$ . В работе Palmer (2011) исследовалась растворимость куприта при температурах 200–350 $^\circ\text{C}$  и давлениях ниже давления насыщенного пара  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} \leq 0.015\text{--}0.1$  г  $\text{см}^{-3}$ ), а также при сверхкритической температуре 400 $^\circ\text{C}$  и давлениях 93–190 бар, соответствующих плотностям  $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.035\text{--}0.1$  г  $\text{см}^{-3}$ . Зависимость изотерм растворимости от фугитивности воды при этих температурах (фиг. 4) свидетельствует о существенном влиянии гидратации на растворимость, так

что реакцию растворения следует записывать в виде:



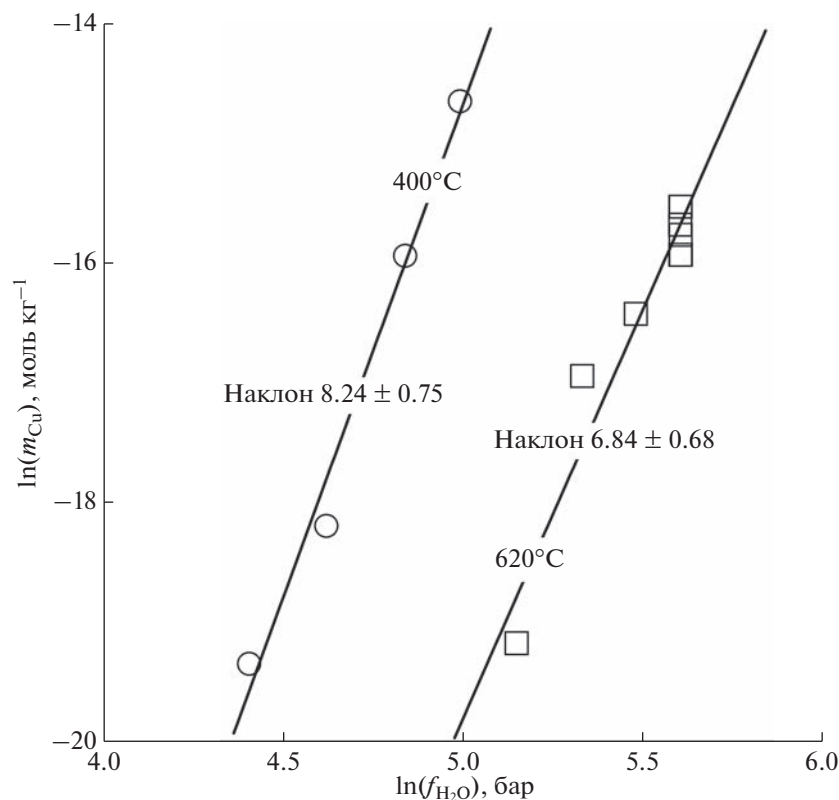
где  $n = 6\text{--}8$ . Столь высокие гидратационные числа даже в области малоплотных сверхкритических флюидов согласуются с недавно опубликованными расчетами методами молекулярной динамики при изучении стехиометрии хлоридных комплексов серебра (Messerly et al., 2022) при повышенных температурах и низких плотностях  $\text{H}_2\text{O}$  (до 0.1 г  $\text{см}^{-3}$ ).

Поскольку имеющиеся экспериментальные данные охватывают весьма широкий диапазон плотностей растворителя, недоступный модели

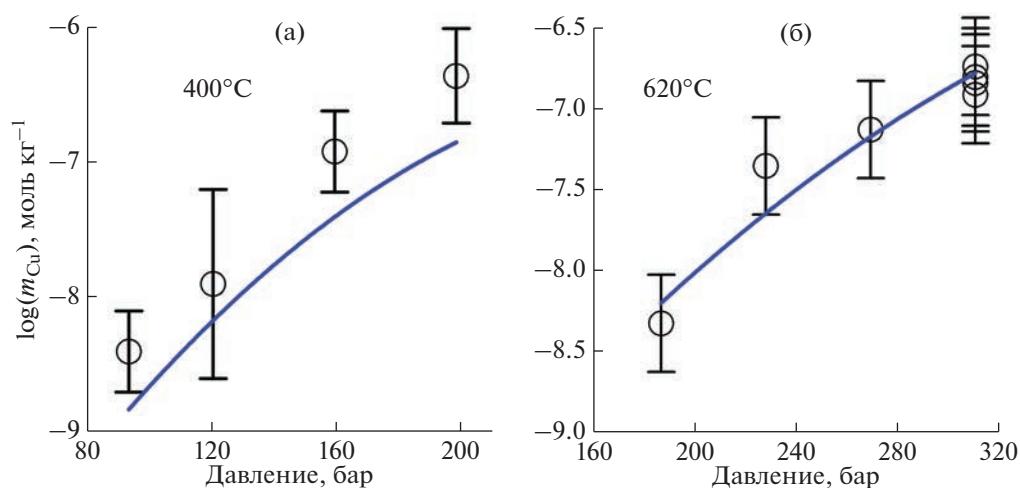
**Таблица 7.** Термодинамические свойства нейтрального гидроксокомплекса  $\text{Cu(I)}$ , рассчитанные в настоящей работе

| Компонент                           | Свойства в состоянии идеального газа           |                                                |                                             | Параметры УС AD  |                         |                                    |
|-------------------------------------|------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------------------------------------|------------------|-------------------------|------------------------------------|
|                                     | $\Delta_f G_{298}^\circ$ ,<br>кДж моль $^{-1}$ | $S_{298}^\circ$ ,<br>Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ | $C_{p, 298}$ ,<br>Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ | $\xi$            | $a$ , см $^3$ Г $^{-1}$ | $b$ , см $^3$ К $^{0.5}$ Г $^{-1}$ |
| $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_7$ | $-1818.074 \pm 16.9$                           | $280.5 \pm 99.9$                               | $951 \pm 108$                               | $-2.92 \pm 0.40$ | $-50.91 \pm 17.28$      | $49.45 \pm 12.92$                  |





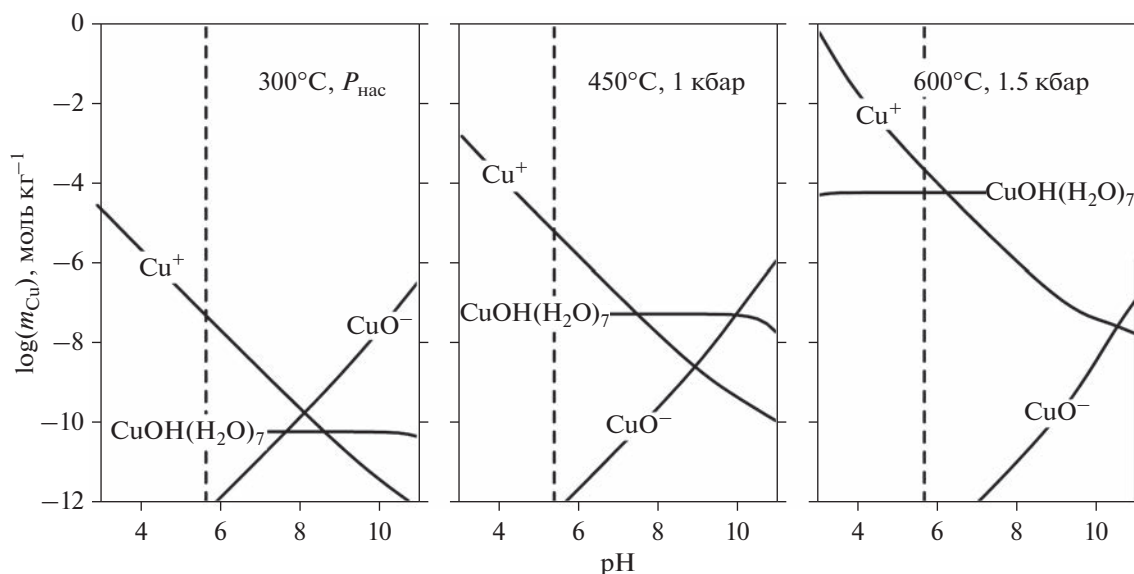
**Фиг. 4.** Зависимость равновесной моляльной концентрации меди во флюиде от фугитивности воды при растворении куприта  $\text{Cu}_2\text{O}$  в сверхкритическом водном паре при 400°C (Palmer, 2011) и 620°C (Росcock, Stewart, 1963).



**Фиг. 5.** Растворимость куприта с образованием нейтрального гидросокомплекса. Точки — эксперимент: а) в мало-плотном водном флюиде ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.035\text{--}0.1 \text{ г см}^{-3}$ ) при  $T = 400^\circ\text{C}$  (Palmer, 2011); б) — в малоплотном водном флюиде ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.05\text{--}0.09 \text{ г см}^{-3}$ ) при  $T = 620^\circ\text{C}$  (Росcock, Sewart, 1963). Линии — расчет с использованием данных для  $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_7$  из табл. 7.

НКФ, описание растворимости куприта с образованием нейтрального гидросокомплекса проводилось на основе уравнения состояния АД. Проведенный анализ показал, что наилучшее описание всего набора экспериментальных данных

реализуется при использовании стехиометрии водного комплекса  $\text{CuOH}(\text{H}_2\text{O})_7$ . Оптимизированные параметры этого комплекса приведены в табл. 7, а сравнение расчета с экспериментом на фиг. 5.



**Фиг. 6.** Рассчитанная растворимость металлической меди  $\text{Cu}(\text{мет.})$  в присутствии редокс-буфера  $\text{Ni-NiO}$  в зависимости от pH при  $300^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{нас.}}$ ,  $450^\circ\text{C}$ , 1 кбар и  $600^\circ\text{C}$ , 1.5 кбар. Пунктиром показано положение точки нейтральности при заданных  $T$ ,  $P$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рекомендуемые в настоящей статье значения термодинамических параметров для иона  $\text{Cu}^+$  и гидроксокомплекса  $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$  ( $\text{CuO}^-$ ) позволяют надежно описывать их термодинамические свойства в широком диапазоне температур ( $0-600^\circ\text{C}$ ) и давлений (1–3000 бар) в рамках модели НКФ. Свойства нейтрального комплекса  $\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7$  определены с использованием модели AD (Akinfiev, Diamond, 2003). Они с достаточной точностью воспроизводят экспериментальные данные в малоплотных флюидах ( $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0.01-0.09 \text{ г см}^{-3}$ ), но для их надежной экстраполяции на высокие давления требуется дополнительное экспериментальное подтверждение.

Фиг. 6 иллюстрирует резкое увеличение растворимости меди ( $\text{Cu}_{\text{кр}}$ ) в воде при росте температуры. При этом увеличивается роль иона и снижается влияние второго гидроксокомплекса  $\text{Cu}(\text{OH})_2^-$ . Показанные на фигуре соотношения отвечают редокс-буферу  $\text{Ni-NiO}$ . Увеличение фугитивности кислорода на 4 порядка (примерно соответствующее буферу гематит–магнетит) приводит к увеличению растворимости меди на порядок.

Все приведенные соображения относятся к простой системе  $\text{Cu-O-H}$  без участия дополнительных лигандов ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HS}^-$  и др.). Их роль рассматривается в статье Рубцовой и др. (2023) этого же номера журнала.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарны Л.Н. Варьяш за предоставленный для опытов кристаллический куприт и С. Аксенову, принявшему участие в экспериментальной работе.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 20-17-00184.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Акинфиев Н.Н., Воронин М.В., Зотов А.В., Прокофьев В.Ю. Экспериментальное исследование устойчивости хлорборатного комплекса и термодинамическое описание водных компонентов в системе  $\text{B-Na-Cl-O-H}$  до  $350^\circ\text{C}$  // Геохимия. 2006. № 9. С. 937–949.
- Варьяш Л.Н. Экспериментальное изучение равновесий в системе  $\text{Cu-Cu}_2\text{O-H}_2\text{O}$  в интервале температур  $150-450^\circ\text{C}$  // Геохимия. 1989. № 3. С. 412–422.
- Рубцова Е.А., Тагиров Б.Р. и др. Совместная растворимость  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$  в хлоридных гидротермальных флюидах ( $350-650^\circ\text{C}$ , 1000–1500 бар) // Геология руд. месторождений. 2023. В печати.
- Akinfiev N.N., Diamond L.W. Thermodynamic description of aqueous nonelectrolytes at infinite dilution over a wide range of state parameters // Geochim. Cosmochim. Acta, 2003. V. 67. №. 4. P. 613–627. [https://doi.org/10.1016/s0016-7037\(02\)01141-9](https://doi.org/10.1016/s0016-7037(02)01141-9)
- Akinfiev N.N., Plyasunov A.V. Application of the Akinfiev–Diamond equation of state to neutral hydroxides of metal-oids ( $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ,  $\text{As}(\text{OH})_3$ ) at infinite dilution in water over a wide range of the state parameters, including steam conditions. // Geochim. Cosmochim. Acta, 2014.

V. 126. P. 338–351.

<https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.11.013>

*Born, Von M.* Volumen und Hydratationswärme der Ionen. // Zeitschr. Physik, 1920. V. 1. P. 45–48.

*Frisch M.J. et al.* Gaussian 09, Revision C.01. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

*Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C.* Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes at high pressures and temperatures: IV. Calculation of activity coefficients, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 kb // *Am. Jour. Sci.* 1981. V. 291. P. 1249–1516.

*Helgeson H.C., Kirkham D.H., Flowers G.C.* Theoretical prediction of the thermodynamic behavior of aqueous electrolytes by high pressures and temperatures; IV. Calculation of activity coefficient, osmotic coefficients, and apparent molal and standard and relative partial molal properties to 600°C and 5 KB // *Am. Jour. Sci.* 1981. V. 291. P. 1249–1516.

*Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C.* SUPCRT92: A software 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 // *Comp. Geosci.* 1992. V. 18. P. 899–947.

*Marenich A.V., Cramer C.J., Truhlar D.G.* Universal solvation model based on solute electron density and on a continuum model of the solvent defined by the bulk dielectric constant and atomic surface tensions // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 6378–6396.

*Messerly R.A., Yoon T.J., Jadrich R.B., Currier R.P., Maerzke K.A.* Elucidating the temperature and density dependence of silver chloride hydration numbers in high-temperature water vapor: A first-principles molecular simulation study // *Chem. Geol.* V. 594. P. 120766.

<https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2022.120766>

*Palmer D.A.* Solubility Measurements of Crystalline Cu<sub>2</sub>O in Aqueous Solution as a Function of Temperature and pH // *J. Solution Chem.* 2011. V. 40. P. 1067–1093.

<https://doi.org/10.1007/s10953-011-9699-x>

*Pocock F.J., Stewart J.F.* The Solubility of Copper and Its Oxides in Supercritical Steam // *Journal of Engineering for Power*, 1963. V. 85. № 1. P. 33–44.

<https://doi.org/10.1115/1.3675213>

*Robie R.A., Hemingway B.S.* Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 and 1 bar (10<sup>5</sup> pascals) pressure and at high temperatures // *U. S. Geol. Surv. Bull.* 1995. P. 2131.

*Shannon R.D.* Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides // *Acta Cryst.* V. A32. P. 751–767.

*Shock E.L., Helgeson H.C., Sverjensky D.A.* Calculation of the thermodynamic properties of aqueous species at high pressures and temperatures: Standard partial molal properties of inorganic neutral species // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1989. V. 53. P. 2157–2183.

*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. Cosmochim. Acta.* 1988. V. 52. P. 2009–2036.

*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. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 907–950.

*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. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 907–950.

*Shvarov Yu.V.* A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // *Applied Geochemistry.* 2015. V. 55. P. 17–27.

*Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C.* Prediction of thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 1359–1412.

*Sverjensky D.A., Shock E.L., Helgeson H.C.* Prediction of thermodynamic properties of aqueous metal complexes to 1000°C and 5 kb // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 1359–1412.

*Tagirov B.R., Zotov A.V., Akinfiev N.N.* Experimental study of dissociation of HCl from 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl(aq) // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 4267–4280.

*Tanger IV J.C., Helgeson H.C.* 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.*, 1988. V. 288. P. 19–98.

*Wagman D.D., Evans W.H., et al.* The NBS tables of chemical thermodynamic properties // *Phys. Chem. Ref. Data.* 1982. V. 11. Suppl. № 2.

*Wagner W., Pruß A.* The IAPWS formulation for the thermodynamic properties of ordinary water substances for general and scientific use // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2002. V. 31. P. 387–535.