

文章编号: 0258-7106 (2006) 04-0511-09

在热液内金属铅的物种形式原位观测实验*

胡书敏, 张荣华, 张雪彤

(中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037)

摘要 文章应用高温高压腔连接紫外-可见光谱仪研究了150℃条件下铅在含氯溶液里的物种形式。实验的体系是PbS-NaCl-HCl-H₂O。实验结果表明, 铅在含氯溶液里的物种形成有2个步骤: $Pb^{2+} + Cl^- \rightarrow PbCl^+$, $PbCl^+ + Cl^- \rightarrow PbCl_2$, 处于平衡态时为 $PbCl_2$ 。溶液的氯浓度、温度、反应延续时间影响物种形式。

关键词 地球化学; 金属铅的物种形式; 原位观测; 紫外-可见光谱; 石英窗口高温高压腔

中图分类号: P599

文献标识码: A

In-situ observations of liquid speciation forms of lead in hydrothermal fluids

HU Shu Min, ZHANG Rong Hua and ZHANG Xue Tong

(Institute of Mineral Resources, CAGS, Beijing 100037, China)

Abstract

Speciation of metal in Cl-aqueous solutions at 150 °C was examined by using a high pressure and temperature cell connected to an UV-Visible spectrometer. PbS and aqueous solution were put in a high pressure vessel with a quartz window, through which UV-Visible light can pass. The cell was pressurized, and the cell was put in a heating box. Then this box was installed in the VUV spectrometer. The high pressure cell was heated until the pressure inside the cell reached the saturation vapor pressure. We could observe and test the UV-Visible spectra of the speciation of metal-bearing solutions at high temperature and saturation vapor pressure and could also continue to observe the changes of the speciation with time, temperature, and nature of solutions. In this way, the kinetic study of mineral-solution system could be realized, and the experimental system of PbS-NaCl-HCl-H₂O was tested.

The experiments indicate that two steps are involved in the speciation process of Pb-bearing solution, namely, $Pb^{2+} + Cl^- \rightarrow PbCl^+$ and $PbCl^+ + Cl^- \rightarrow PbCl_2$. The main species is $PbCl_2$ in the solution near saturation. Concentration of Cl-bearing species, temperature and resident time affect the speciation.

Key words: geochemistry, speciation of lead, in-situ observation, UV-visible spectrum, pressure cell with quartz window

深入研究化学物种, 包括离子、水化物、各种金属离子与配位阴离子形成的络合物在流体内的分子结构、物种化形式(speciation)和热力学性质是进一

步认识地球深部水热过程、含金属流体的形成、洋底热液活动和油田环境系统的需要。运用拉曼光谱、傅里叶红外光谱(Raman FT-IR)、紫外-可见光谱

* 本文得到国家自然科学基金项目(20373064、29673008) 国家科技部项目(2001DEA30084、2003DEA2C021、2001DEA20023B)和国土资源部项目(20010302)的联合资助

第一作者简介 胡书敏,女,1944年生,研究员,从事高温、高压极端条件下的多种谱学研究,使用国内外的同步辐射光源和金刚石压砧研究地球深部流体,进行高温高压原位直测实验研究。

收稿日期 2006-04-30; 改回日期 2006-07-04。李岩编辑。

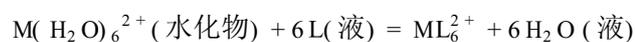
(UV-Visible)和近红外光谱(NIR)可研究在矿石形成和金属迁移的条件下高温、高压流体或热液环境中金属和其络合物的结构及物种化形式。高温高压反应腔的窗口可以透过各种谱线,因而可以探测腔内的流体物质的谱结构。这是近十几年来的一项新发展(Hu et al., 1995; 1997a; 1997b; 2000; Zhang et al., 1998; 1999; 2001; 2004; 胡书敏等, 1994a; 1994b; 1996; 1998a; 1998b; 张荣华等, 1992; 1994a; 1994b; 1994c; 1998a; 1998b)。

本文的观测实验是在加热过程中实现的。大量的实验表明:金属离子、水化物种和各种络合物的谱结构随着温度、压力、溶液pH值、溶液内 Cl^- 、 HS^- 等各种阴离子配位体的浓度而发生变化。这些变化可以反映出含金属流体处在地壳深部或地球深部位置时稳定和迁移状态下的形式和水、金属离子与配位体之间形式的结构(Anderson et al., 1988; Bubbak et al., 1987; Clark et al., 1979; Frantz, 1981; Susak et al., 1982; 1985; Hu et al., 1999; 胡书敏等, 1994a; 1998a; 1998b; Brimhail et al., 1987; Laptev et al., 1987; Rossman, 1988)。

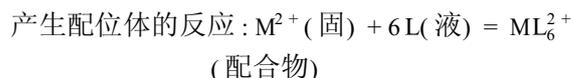
1 金属迁移形式:金属离子与配位体

已知热液矿床里富集着许多金属元素,如Fe、Mn、Zn、Pb、Cu、Sb、Ag、Au等和另一些很难形成富矿的元素Co、Ni、Cr、Ti。它们与阴离子(团)形成络合物时,其配位体的性质与温度、压力、 Cl^- 、 HS^- 、 OH^- 离子浓度有关。这些元素在地壳内的丰度取决于它们迁移时的分子结构和热力学性质。热液活动中,在高温条件下,一些金属与 Cl^- 形成的四面体络合物有很大的溶解能力,而在向上(浅部地壳)的迁移过程中,由于冷却使这种络合物不稳定,导致金属沉淀下来。在大型热液矿床里经常出现的金属Cu、Co、Ni和Fe,这些金属元素与 Cl^- 形成的络合物,随温度、压力的升高,其结构由八面体向四面体转变($\text{Oh} \rightarrow \text{Td}$),这种转变有利于金属在热液内的迁移。

上述金属元素(包括过渡族元素在内)中,大部分原子的次外层电子是在d轨道上,属 d^0 类型元素,它们与配位基L之间反应生成配合物,其反应如下:



当M为金属离子水化反应时: $\text{M}^{2+}(\text{固}) + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{M}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}(\text{水化物})$



金属离子 Ca^{2+} 、 Sc^{2+} 、 Ti^{2+} 、 V^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 按d电子层充填数为0、1、2、3、4、……10。配位基L可以是 Cl^- 、 OH^- 、 HS^- ……。它们的配位体在紫外可见近红外光谱范围内可以观测。

尽管过去20年在这些方面进行了一些探索,但迄今为止,人们对高温、高压下的络合物稳定常数并没有全面掌握。高压、高温反应釜的实验研究和谱学研究似乎是同时发展的,但是高温、高压谱学研究有更广阔的前景和更深远的意义,它涉及几个重要方面:

(1) d^0 金属元素:在电子谱里可以显示电子迁移的情况。

(2) 拉曼和红外光谱都可以显示它们的配位基的活动。但红外光谱中出现的谱带在拉曼光谱中可能并不出现。水的强烈红外光谱吸收也限制了许多鉴别工作。为此选择 $\text{D}_2\text{O} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 或 D_2O 溶液进行研究。

(3) 一个混合配位基与迁移金属元素形成的络合物,它们的拉曼光谱经常是只显示最强的一个配位基或共价键的配位基。因此,拉曼光谱用于研究占主导地位的配位基。

(4) 由于溶剂吸附、谱带变宽和波峰的重叠,有必要用不同光谱同时研究同一现象。

(5) 还有可能单独地使用一种谱检查某些性质,如分子几何。但通常情况下,电子谱和振动谱都要同时配合使用。

2 高温高压下的物质谱学

普林斯顿大学在20世纪80年代就开始了这方面的研究,德国哥廷根大学也起步很早,他们的UV-vis-NIR和Raman的反应腔可适于 400°C 、 4×10^5 kPa条件下的实验工作(Bubbak et al., 1987; Susak et al., 1985; Wood, 1989; Yang et al., 1988; 1989)。

例如,普林斯顿大学使用金刚石窗口的反应腔研究 300°C 条件下Zn、Pb在HBr和醋酸溶液里的拉曼光谱(Yang et al., 1988; 1989),并且研究了 300°C 条件下Ni、Co、Fe、Cu等在不同Cl浓度(不同pH)、不同摩尔浓度的NaCl溶液里金属配合物的化学式。

结果发现,配位数与 Cl 浓度有关。高 Cl 浓度下,金属有高配位数 MCl_n 。他们还发现金属离子的四面体(四次配位)和八面体(六次配位)络合物在热液内的稳定性与温度有关。由高温向低温变化时,金属离子的四面体(四次配位)向八面体(六次配位)络合物转化(Brimhail et al., 1987; Susak et al., 1989)。

俄罗斯科学院新西伯利亚分院和普林斯顿大学使用带石英窗口的高压腔研究金属溶液的高温、高压紫外可见光谱。实验研究在 300 °C 条件下进行,着重硫的各种不同类型水化物物种形式和重要金属的水化物物种形式(Laptev et al., 1987)。

高温高压谱学的应用有以下几方面:

(1) 分子对称性,如 Crerar 实验室用 UV-VIS-NIR 研究金属氯络合物的四面体(四次配位)和八面体(六次配位)络合物在热液内的稳定性(Zhang et al., 2001; Brimhail et al., 1987)。

(2) 配位体中金属离子的价态。

(3) 配合物的化学式。如果峰重叠,那么研究其化学式就要复杂得多。确定配位基的多少要有多种方法配合进行实验。

(4) 推算化学反应平衡常数。

笔者曾在出版的几篇论文和专著中(Zhang et al., 1998; 1999; 2001; 2004; Hu et al., 1995; 1999; 2000; 1997a; 1997b; 张荣华等, 1992; 1994a; 1998; 胡书敏等 1994a; 1996; 1998a; 1998b)阐述过有关问题。现将最基本点的概念简述于下:

分子的电子跃迁包含振动与转动。分子的电子吸收光谱由转动光谱、振动光谱和电子光谱 3 部分组成。纯转动情况下能量变化小,对应光谱在远红外区;分子振动的终态与始态之间能量大,光谱出现红外区;由于振动能级跃迁要伴有转动能级跃迁,电子吸附光谱又称电子-振动-转动光谱,其始态与终态能级相差较大,对应于紫外可见区。

吸收定律:

对物质吸附辐射的定量描述,布格(Bouguer)、朗格(Lambert)和比耳(Beer)提出类似的关于辐射强度与吸收物质浓度之间的关系:

$$A = \log I_0 / I = \epsilon bc$$

式中 A 为吸光度, I_0 为入射辐射强度, I 为透过辐射强度; b 为吸附层厚度(cm)(可用光程差去理解), c 为吸收物的浓度(mol/L), ϵ 为摩尔吸光系数($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)。定量地研究溶液内的物种形式需要大量采集数据,然后进行回归分析,进而求解未知参数。

3 高温含矿溶液的紫外可见光谱实验方法

通常,拉曼谱显示的是最活动的波长的吸收。为此,有必要用多种谱方法去测量。

另一问题是标准的选择。实验研究之前必须有各种标准的准备。在这方面,世界范围内研究水平的迅速发展,要求我们掌握谱图库数据和实验标准。因为,高温高压下金属配位基之间形成的络合物,只有在高温高压下才稳定。为此,任何一个新的试验都要从头做起。国际同行正在研究高温、高压实验的内标物质,这是一个难题。该物质既不能参与反应,也不要腐蚀窗口材料,而且,还要有广泛的应用前景,适于大 $p-t$ 范围。我们需要研制自己的高温高压反应腔,自己必备的窗口材料和连接自己的紫外谱仪。笔者认为石英和金刚石均可作为窗口材料。这是一个新兴的有深远意义的领域。迄今为止,超过 300 °C 的实验数据仍不多见(Hering et al., 1988; 1989; Kharka et al., 1987; Mast et al., 1987; Marley et al., 1988; Pan et al., 1989; Ruaya et al., 1986; Seward 1984; Sjoberg, 1977; Spycher et al., 1989; Ford et al., 1999)。

本文使用有窗口的反应腔研究 $PbS-NaCl-HCl-H_2O$ 体系。

3.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。笔者 1998 年在俄罗斯

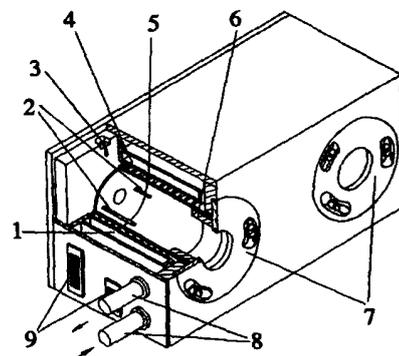


图 1 用于紫外可见光谱研究的高温、高压有窗口反应腔
1—水冷部分; 2—热电偶; 3—测温; 4—加热部分; 5—绝热;
6—外套固定; 7—外环; 8—出入水; 9—电源

Fig. 1 Pressure cell with quartz windows for UV-visible spectrum study at high temperatures and pressures
1—Cooling part; 2—Thermocouples; 3—Temperature controller;
4—Heatings; 5—Insulator; 6—Outer fixation; 7—Outer circle;
8—Inlet and outlet of water; 9—Power supply

表 1 PbS-NaCl-HCl-H₂O体系实验记录Table 1 Experimental records of PbS-NaCl-HCl-H₂O

样号	溶液	$m(\text{PbS}_2)/\text{mg}$	pH	$t/^\circ\text{C}$	时间
1	0.1 mol HCl(1.039 ml)	0.151		150	14:30~16:00
2	0.1 mol NaCl+0.01 mol HCl	0.02092	2.1~2.3	100	11:55~17:00
3	0.1 mol NaCl+0.01 mol HCl	16.362	2.1~2.2	150	14:10~18:30
4	0.1 mol NaCl+0.01 mol HCl	14.187	2.1~1.75	125	10:30~19:00
5	1 mol NaCl+0.001 mol HCl	6.260	3.0~3.2	150	10:47~14:35

科学院西伯利亚学院联合研究时使用的反应腔由不锈钢制成,为直径 30 mm 的圆筒,有石英窗口,通过紫外可见光线(内腔 2 ml)。这个结构与张荣华在普林斯顿大学 1989 年见到的反应腔十分相似。使用双通道紫外可见光谱仪,有 2 个反应腔,其中一个可以做标准测量用(空白背景),2 个反应腔均放在一个可以加热并控制温度升降的盒子里,然后放在紫外可见光谱仪里面,见图 1。紫外可见光谱仪器型号为 SPI800A。分析精度符合国际标准。

3.2 操作过程

选择 1 个方铅矿矿物颗粒(PbS),称重之后放入反应腔,然后再放入水溶液,密封后开始实验。加热控温记录为自动执行,用计算机处理实验结果。

4 实验结果

4.1 温度对 PbS-NaCl-HCl 体系紫外图谱的影响

反应 $\text{PbS} + 0.1 \text{ mol NaCl} + 0.01 \text{ mol HCl}$,在 100 °C、125 °C 和 150 °C 3 个温度条件下的实验结果列于表 1 和图 2。

图 2 表明,在每一个温度下,随时间延长,谱波数慢慢变小。由 Pb^{2+} 占主导地位($48\ 000 \text{ cm}^{-1}$)向 PbCl^+ 为主导($44\ 000 \text{ cm}^{-1}$),再向 PbCl_2 为主($40\ 000 \text{ cm}^{-1}$)逐渐变化。

也可以看出在 100 °C 和 125 °C 的紫外图谱上表现出高波数位置, PbCl^+ 占主导地位,随温度升高,增加了低波数峰 PbCl_2 。反应产物浓度升高很快,吸光度很强,表明反应速率增加。

4.2 氯离子浓度对 PbS-NaCl-HCl 体系紫外图谱的影响

在 150 °C 恒温条件下,在 PbS-NaCl-HCl 体系中, PbS 与不同氯离子浓度溶液的反应结果对比,有 3 种反应溶液:

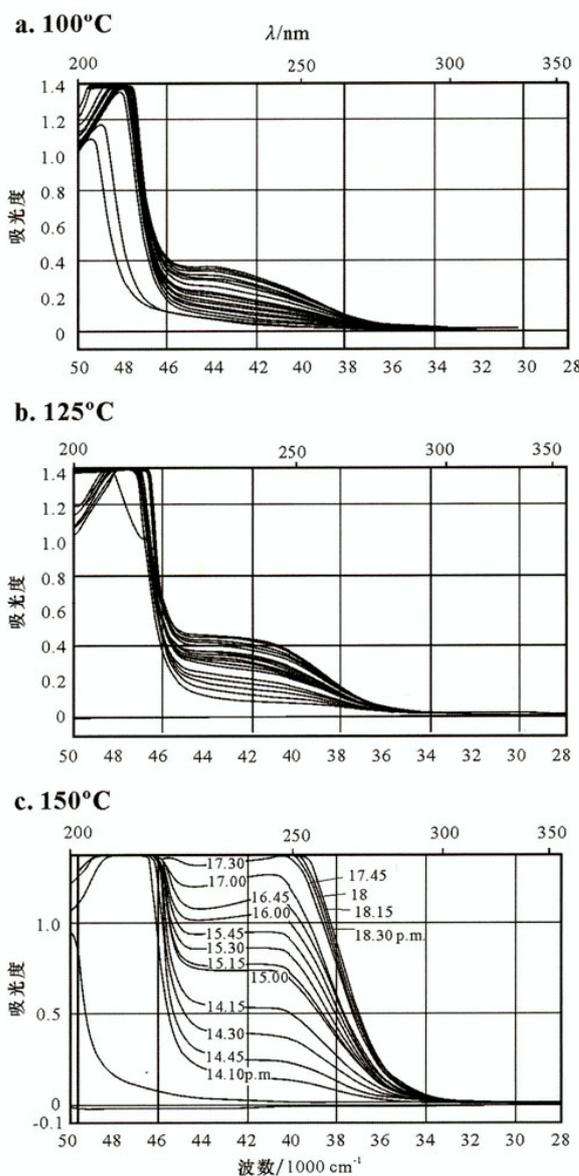


图 2 PbS-NaCl-HCl 体系的紫外谱波数-吸光度图:

$\text{PbS} + 0.01 \text{ mol HCl} + 0.1 \text{ mol NaCl}$

a. 100 °C; b. 125 °C; c. 150 °C

Fig. 2 Absorbance vs. wave-numbers of UV-visible spectra

for $\text{PbS} + 0.01 \text{ mol HCl} + 0.1 \text{ mol NaCl}$

a. 100 °C; b. 125 °C; c. 150 °C

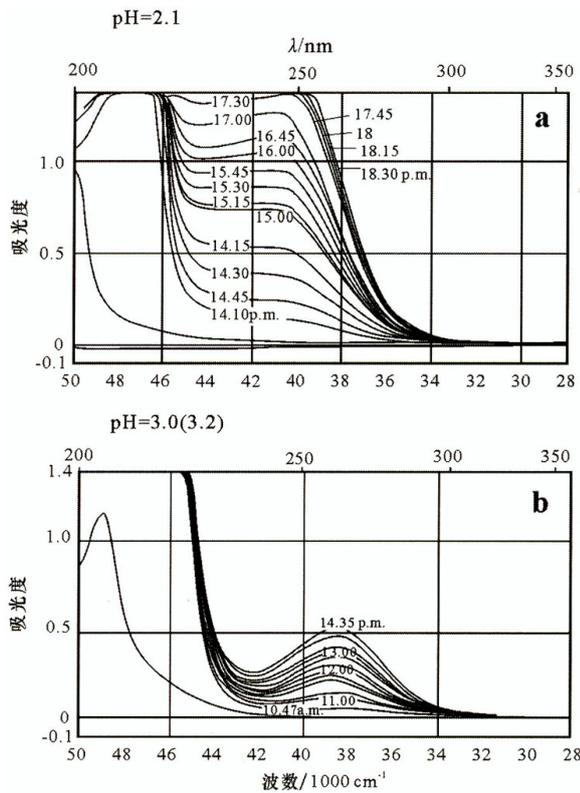


图 3 150 °C 条件下 PbS + 0.1 mol NaCl + 0.01 mol HCl 体系 (a) 和 PbS + 0.001 mol HCl + 1 mol NaCl 体系 (b) 紫外谱图
Fig. 3 UV-visible spectras for systems of PbS + 0.1 mol NaCl + 0.01 mol HCl (a) and PbS + 0.001 mol HCl + 1 mol NaCl (b) at 150 °C

PbS + 0.01 mol HCl + 0.1 mol NaCl

PbS + 0.1 mol HCl

实验结果列于图 3。图 3a 图 3b 显示溶液里 HCl 摩尔浓度不同, 谱峰形态不同。

3 种反应结果显示 HCl 摩尔浓度增加导致反应速率增加, 但溶液内络合物 PbCl 占主导地位。NaCl 摩尔浓度增加导致溶液内 PbCl₂ 占主导地位。或者说, 溶液内总 Cl⁻ 离子数量决定 Pb 的络合物形式。

同时可以看出反应时间延长有利于 PbCl⁺ + Cl⁻ → PbCl₂ 的反应进行。反应分 2 步:



2 个反应并不需要很长时间。应当说, Cl⁻ 浓度高时, 第二个反应控制了反应体系的反应产物。

各种实验条件下的反应结果表明: PbS-HCl-NaCl-H₂O 体系内的反应产物 Pb 与 Cl 的络合物形

式, 是由 t, pH, ΣCl 浓度等各种因素综合确定的。

4.3 反应动力学研究

根据反应产物的吸收强度, 可以在有标准参照的情况下, 计算反应产物 PbCl₂ 络合物的浓度随反应积累时间的变化, 绘制化学动力学图 (即 c-t 图)。

根据紫外光谱所获得的化学物种的光谱吸收强度和计算的化学物种浓度来计算指定的波数 (如 39 500 cm⁻¹) 所代表的物种浓度。

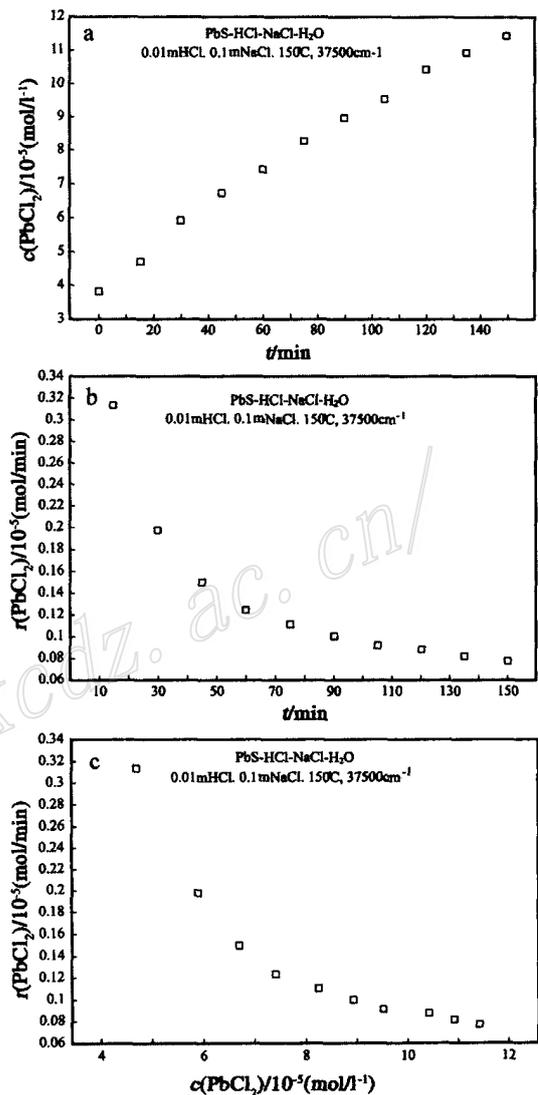


图 4 PbS-HCl-NaCl-H₂O 体系的 c-t 图 (a), r-t 图 (b) 和 r-c 图 (c) (150 °C, 0.01 mol HCl + 0.1 mol NaCl)。
Fig. 4 Kinetic diagrams for system of PbS-HCl-NaCl-H₂O at 150 °C (a. c vs. t; b. r vs. t; c. r vs. c)

5 讨论

在 $\text{PbS} + 0.01 \text{ mol HCl} + 0.1 \text{ mol NaCl}$ 的反应过程中,由于是封闭体系,在 $c-t$ 图(图 4a)上反应的产物,如 PbCl_2 物种的浓度,随时间延长而缓慢增加,显示出一种抛物线趋势。可以按照体系内 PbCl_2 浓度与反应时间关系来计算反应速率。

$$R = c/t$$

其中, R 表示反应速率, c 表示反应后的浓度, t 表示反应时间。

在较高温条件(150 °C)下的反应速率要明显高于 125 °C、100 °C 条件下的反应速率。初始反应速率和趋向近饱和状态时反应速率都可以作比较。越趋向饱和态反应速率就越低(图 4b、图 4c)。这个封闭的反应速率和在流动反应腔内的方铅矿的溶解反应速率相比,无论如何还是要小得多。在流动反应釜内,由于快流速和很小的停顿时间使反应速率要比在封闭腔内的反应速率高 100 倍。从图 4c 内封闭体系的 $r-c$ 关系,也可以看出来。如反应时间(停顿时间)在小于 1 min 时,反应速率是很高的。

5.1 金属与 Cl^- 形成络合物的理论计算:金属迁移形式

前面已提到金属离子与配位基在热液内形成络合物反应的稳定常数和金属矿物溶解时的分步解离反应。目前已能够用计算机模拟出指定温度、压力和溶液性质条件下的金属络合物形式、浓度和活度系数。在获得方铅矿与热液流动反应动力学实验结果和紫外光谱观察到的方铅矿与热液的反应逐步抵达饱和的实验结果之后,就可以用计算机模拟这些反应抵达平衡的过程,从而进行实验与理论模拟的比较。表 2 为用 HCh 软件计算 PbS 与 1 mol $\text{NaCl} + 0.001 \text{ mol HCl}$ 溶液反应后形成的水化物种。

在 22 MPa 下不同温度时, $\text{PbS} + 1 \text{ mol NaCl} + 0.001 \text{ mol HCl}$ 溶液反应抵达平衡后的情况可以用理论计算预测。其结果说明了在溶液里各种水化物种的浓度,由高到低的顺序为:

25 °C 时, PbCl_2 、 PbCl^+ 、 PbCl_4^{2-} 、 PbCl_3^- 、 Pb^{2+} (25 °C 时彼此间浓度相差不多);

100 °C 时, PbCl_2 、 PbCl_3^- 、 PbCl_4^{2-} 、 PbCl^+ 、 Pb^{2+} ;

200 °C 时, PbCl_2 、 PbCl_3^- 、 PbCl_4^{2-} 、 PbCl^+ 、 Pb^{2+} ;

300 °C 时, PbCl_2 、 PbCl_3^- 、 PbCl_4^{2-} 、 PbCl^+ 、 Pb^{2+} ;

400 °C 时, PbCl_2 、 PbCl_3^- 、 PbCl_4^{2-} 、 PbCl^+ 、 Pb^{2+} 。

升温后,各种水化物种的浓度差别扩大。方铅矿在 1 mol $\text{NaCl} + 0.001 \text{ mol HCl}$ 溶液内各种 Pb 的水化物分布示于图 5。

5.2 金属迁移的若干规律

(1) 金属离子,如 Pb^{2+} ,在热液内的稳定络合物形式取决于温度、压力、溶液内阴离子的浓度和阳离子性质(配位基种类)。从图 6 可以看出:在矿物-热液平衡状态下,或形成 Pb 的络合物的反应处于平衡状态时,高温时 Pb^{2+} 多数是以 PbCl_2 的形式存在于溶液内的。高温有利于复杂络合物的形成(图 6a)。

表 2 为 PbS 在水溶液内水化物种的计算结果。

从讨论的金属络合物的稳定常数可看出 Cu、Zn、Ag、Au 等离子在反应平衡和饱和溶液里的情况,即各种复杂的络合物的稳定条件。

(2) 通过高温、高压紫外可见光谱对矿物-溶液之间反应的直接观测,可以获得反应体系离平衡态不同距离时金属离子的络合物形式,反应初期,或者在远离平衡态时金属是以离子或简单络合物形式出现的。Kolomin 等人总结过 Pb 的络合和在热液内的种类随反应时间的变化,这一研究结果表示在图 6a 内,由该图可看出, $\text{PbS}-\text{NaCl}-\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}$ 体系在 0.1 mol NaCl , pH=1.7 时,100 °C 温度条件出现 PbCl^+ 络合物在 50 h 演化,250 °C 温度条件下出现 PbCl_2 络合物在 23 h 演化。

图 6b 表明一条谱线可分解为 2 个峰,在 0.1 mol $\text{NaCl} + 0.01 \text{ mol PbCl}_2$ 溶液内,20 °C 时出现 Pb^{2+} 和 PbCl^+ 两种络合物;200 °C 时则出现 PbCl_2 和

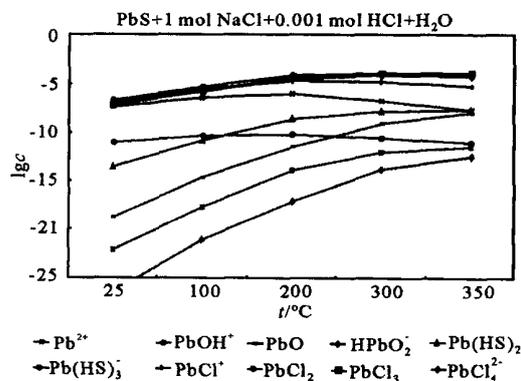


图 5 方铅矿在 1 mol $\text{NaCl} + 0.001 \text{ mol HCl}$ 水溶液内的可溶铅水化物种

Fig. 5 Dissolved aqueous species of PbS in the system of 1 mol $\text{NaCl} + 0.001 \text{ mol HCl} + \text{H}_2\text{O}$

表 2 方铅矿 + 1 mol NaCl + 0.001 mol HCl 系统在 25 ~ 350 °C 条件下平衡态时的水化物种
 Table 2 Aqueous speciation of the system of galena + 1 mol NaCl + 0.001 mol HCl at temperatures of 25 ~ 350 °C under equilibrium conditions

t/ °C	n(B) / mol									
	H ₂ O	H ⁺	OH ⁻	H ₂	H ₂ S	HS ⁻	S ²⁻	S ₂ O ₃	SO ₂	SO ₃
25	9.66E-01	9.03E-04	2.66E-11	5.24E-11	5.87E-07	1.50E-10	1.44E-22	2.59E-20	6.88E-21	1.28E-22
100	9.67E-01	9.02E-04	1.56E-09	6.65E-09	1.28E-05	1.14E-08	6.72E-19	1.02E-16	9.08E-16	5.93E-16
200	9.68E-01	4.78E-04	3.88E-08	5.45E-07	2.14E-04	3.02E-07	3.33E-16	9.02E-14	4.38E-11	4.83E-16
300	9.72E-01	4.63E-07	6.92E-07	1.59E-05	4.47E-04	1.79E-06	8.60E-15	2.61E-12	1.54E-08	4.74E-14
350	9.76E-01	7.81E-06	1.12E-06	7.59E-05	4.52E-04	2.09E-06	1.30E-14	3.92E-12	1.26E-07	1.59E-13

t/ °C	n(B) / mol									
	HSO ₃ ⁻	SO ₃ ²⁻	HSO ₄ ⁻	Cl ⁻	HCl	Na ⁺	NaOH	NaSO ₃ ⁻	NaCl	Pb ²⁺
25	2.94E-19	8.08E-12	-8.69E-14	9.46E-01	9.57E-05	9.45E-01	6.08E-12	4.94E-12	5.54E-02	4.58E-08
100	5.05E-15	7.89E-10	-8.40E-11	9.10E-01	7.21E-05	9.09E-01	3.75E-10	7.89E-10	9.06E-02	4.56E-07
200	2.33E-11	3.71E-08	-4.17E-08	8.17E-01	9.35E-05	8.16E-01	1.03E-08	5.74E-08	1.84E-01	1.22E-06
300	3.59E-09	6.48E-07	-2.19E-06	6.24E-01	5.72E-05	6.24E-01	3.09E-07	1.12E-06	3.76E-01	2.04E-07
350	1.58E-08	1.20E-06	-1.58E-05	3.76E-01	7.21E-05	3.76E-01	1.77E-06	1.87E-06	6.25E-01	2.64E-08

t/ °C	n(B) / mol								
	PbOH ⁺	PbO	HPbO ₂ ⁻	Pb(HS) ₂	Pb(HS) ₃ ⁻	PbCl ⁺	PbCl ₂	PbCl ₃ ⁻	PbCl ₄ ²⁻
25	9.98E-12	1.83E-19	3.81E-27	3.01E-14	7.24E-23	1.65E-07	2.16E-07	7.68E-08	8.37E-08
100	4.92E-11	2.57E-15	7.10E-22	1.69E-11	2.13E-18	2.86E-06	5.60E-06	2.22E-06	1.65E-06
200	6.99E-11	4.01E-12	7.23E-18	2.89E-09	1.25E-14	2.44E-05	9.82E-05	5.56E-05	3.51E-05
300	3.10E-11	1.11E-09	1.77E-14	1.93E-08	1.13E-12	1.80E-05	1.77E-04	1.63E-04	9.40E-05
350	1.08E-11	1.24E-08	3.96E-13	2.61E-08	4.23E-12	7.27E-06	1.79E-04	1.98E-04	8.93E-05

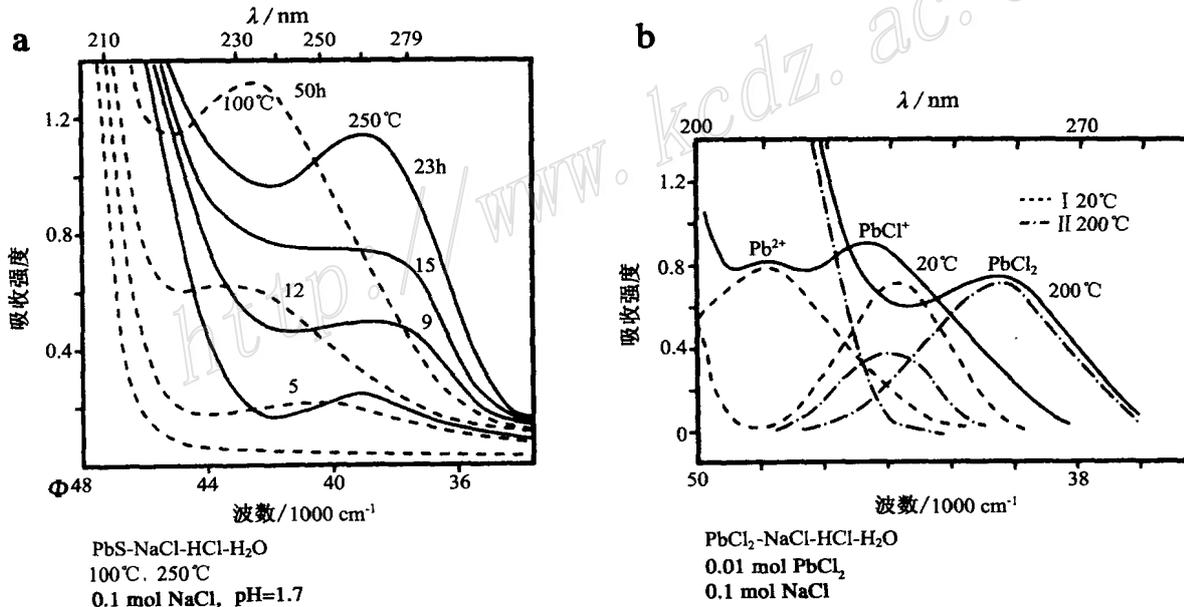


图 6 运用紫外光谱观测 PbS- NaCl- HCl- H₂O 体系 (a) 和 PbCl₂- NaCl- HCl- H₂O 体系 (b) 的化学动力学研究
 (Kolonin, 1992, 个人通信)

Fig. 6 Kinetic study by using Uv-visible spectrometer for observation of the PbS- NaCl- HCl- H₂O system (Kolonin, 1992, personal correspondence)

$PbCl^+$ 两种络合物。

方铅矿在含氯溶液内的络合物形式,取决于方铅矿溶解反应的分步反应过程。笔者认为快速流动的溶液和远非平衡条件下的 Pb^{2+} 离子迁移形式应当是简单形式。

如果在高 Cl^- 浓度溶液内仍可以 $PbCl^+ + PbCl_2$ 形式迁移,那么,用平衡热力学方法研究金属稳定形式是有意义的。对于开放-流动-非平衡的热液系统,铅以 Pb^{2+} 离子形式迁移是主要的,在这种情况下方铅矿的溶解速率是很高的。

(3) 金属络合物的分子几何形态,也是金属迁移的形式问题。前面谈到 Cu 、 Co 、 Ni 和 Fe 在含氯溶液里形成六次配位的八面体(Oh)和四次配位的四面体(Td)。实验证明,温度升高有利于 Oh 向 Td 络合物的分子几何变化,配位数减小,使得络合物溶在热液内迁移,而降温时有利于形成 Oh 形式沉淀下来。或者说金属沉淀时,矿物与金属氯络合物的 Oh 形式抵达平衡(参见 Zhang et al., 2001; Brimhall et al., 1987)。

6 结 论

本次实验是使用高温、高压腔连接紫外-可见光谱仪研究 $150^\circ C$ 温度条件下铅在含氯溶液里的物种形式及其与溶液中的 Cl 和 $NaCl$ 浓度关系。实验是把方铅矿和已经置备好的不同性质 $NaCl-HCl-H_2O$ 溶液置于有石英窗口的微型高温、高压腔里,再一起置于紫外-可见光谱仪里。石英窗口可以通过紫外-可见光谱。加热到一定温度后,高温高压腔内处于饱和蒸气压下。连续测量不同时间间隔时,在高温饱和和蒸气压下观测溶液里金属的物种紫外-可见光谱形式。可以考察随时间改变与反应腔的溶液浓度的变化关系,于是可进行化学动力学研究。实验证明,高 Cl 和 $NaCl$ 浓度有利于形成复杂的 MCl_n 络合物形式。同时,在反应抵达平衡态之前,溶液里容易出现简单的金属络合物形式,如 Pb^{2+} 和 $PbCl^+$ 形式。高温、高压直测的含金属溶液紫外-可见光谱既可以使我们认识矿床形成时的金属迁移形式,也可以帮助我们分析非平衡的反应动力学过程中金属矿物溶解时的物种形式。

总之,欲探究开放-流动体系非平衡状态下化学动力学过程中的金属迁移形式与条件,那么研究金属迁移形式与矿物-热液之间的化学动力学过程的

关系是一个关键的科学问题。

References

- Anderson B G and Irish D E. 1988. Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures, X. Raman spectral study of aqueous cadmium bromide solutions at 25 and $200^\circ C$ [J]. *J. Sol. Chem.*, 17: 765 ~ 775.
- Brimhall G H and Crerar D A. 1987. Ore fluids: Magmatic to supergene [A]. In: Carmichael I S E and Eugster H P, ed. *Reviews in mineralogy*, Vol. 17 [C]. Mineralogical Society of America.
- Bubbak M, Crerar D A and Koplitz L M V. 1987. Vibrational and electronic spectroscopy of hydrothermal systems [A]. In: Ulmer G C and Barnes H L, ed. *Hydrothermal experimental techniques* [C]. New York: Wiley-Interscience. 333 ~ 359.
- Clark R J H and Stewart B. 1979. The resonance Raman effect review of the theory and of applications in inorganic chemistry [J]. *Structure and Bonding*, 36: 1 ~ 80.
- Ford G R, Kenner K M and Bertsch P. 1999. Influence of sorbate-sorbent interaction on the crystallization kinetics of nickel- and lead-ferrihydrite coprecipitates [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63 (1): 39 ~ 48.
- Frantz J D. 1981. High-pressure, high-temperature optical cell for Raman Spectroscopy [J]. *Ann. Report of the Director, Geophysical Laboratory, Carnegie Institution of Washington, Year Book* 80. 406 ~ 408.
- Hering J G and Morel F M M. 1988. Kinetics of trace metal complexation: Role of alkaline-earth metals [J]. *Envir. Qn. Sci. Technol.*, 22: 1469 ~ 1478.
- Hering J G and Morel F M M. 1989. Slow coordination reactions in seawater [J]. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 611 ~ 618.
- Hu S M and Zhang R H. 1994a. Electronic and IR spectroscopic study of mineral (rock)-water reaction kinetics at elevated temperatures and pressures [A]. *Thermodynamics and kinetics of natural processes* [C]. Beijing: Science Reference Publishing House (in Chinese).
- Hu S M. 1994b. Understanding today, prospect tomorrow, geochemistry in future 10 years [J]. *Overseas Geology of Mineral Deposits*, 4: 4 ~ 6 (in Chinese).
- Hu S M and Zhang R H. 1995. FT-IR and UV spectrum of interface in the mineral/water interaction [A]. In: Yousif K & Chudaev D C, ed. *8th International Symposium of Water/Rock Interaction*, WR I-8 [C]. 83 ~ 86.
- Hu S M and Zhang R H. 1996. Chemical kinetics measurements of mineral dissolutions using FT-IR, UV-visible and XPS spectrum methods [A]. *Conference of important achievements on geo-science and technology in 85 Projects*, Geological Society of China [C]. Beijing: Metallurgy Pub. House (in Chinese).
- Hu S M and Zhang R H. 1997a. Kinetics measurements of mineral dissolution by using FT-IR and UV spectra and XPS [A]. *Proceedings of 30 IGC*, vol. 19 [C]. 49 ~ 61.

- Hu S M and Zhang R H. 1997b. Critical static phenomena in the NaCl-H₂O binary system at elevated temperatures and pressures[A]. Proc. ISHR' 97[C]. TENNESSEE, U.S.A. 214 ~ 219.
- Hu S M and Zhang R H. 1998a. In-situ observations at elevated temperatures and pressures[J]. Mineral Deposits, 17(Supp.): 1059 ~ 1062(in Chinese).
- Hu S M and Zhang R H. 1998b. Kinetic observations of mineral dissolutions[A]. Proc. 30th International Geological Symposium, Chinese Edition. Geochemistry, v.19[C]. Beijing: Geol. Pub. House. 30 ~ 38(in Chinese).
- Hu S M, Zhang R H, Stepanchikova S A and Kolonin G K. 1999. Dynamic observation of ore-forming solutions by in-situ FT-IR spectroscopy and UV spectroscopy connected with high temperature and high pressure cell[J]. Chinese Sci. Bull., 44(Supp.): 1 ~ 3.
- Hu S M, Zhang R H and Zhang X T. 2000. A study of near- and supercritical fluids using diamond anvil cell and in-situ FT-IR spectroscopy[J]. Acta Geologica Sinica, 74(2) : 412 ~ 417.
- Kharaka Y K, Mast A S, Carothers W W, Law L M, Lamotte P J and Fries T L. 1987. Geochemistry of metal-rich brines from central Mississippi salt dome basin, U.S.A.[J]. Appl. Geochem., (2) : 545 ~ 561.
- Laptev Y B, Silic A L and Kolonin G R. 1987. Sulfur and Sulfide formation in hydro-metalliferous processes, Sibilsik Branch[M]. Science Academy of Russian.
- Marley N A, Ott M, Fearey B L, Benjamin T M, Rogers P S Z and Gaffney J S. 1988. High temperature and pressure system for laser Raman spectroscopy of aqueous solutions[J]. Rev. Sci. Instrum., 59: 2247 ~ 2253.
- Mast M A and Drever J L. 1987. The effect of oxalate on the dissolution rates of oligoclase and tremolite[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 51: 2559 ~ 2568.
- Pan P and Susak N J. 1989. Co(II) chloride and bromide complexes in aqueous solutions up to 5 MPa and 90 °C: Spectrophotometric study and geological implications[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 327 ~ 341.
- Rossmann G R. 1988. Vibrational spectroscopy of hydrous components [A]. In: Hawthorne, ed. Spectroscopic methods in mineralogy and geology, Rev. Mineral., v. 18[C]. Mineral. Soc. Amer. 193 ~ 206.
- Ruaya J R and Seward T M. 1986. The stability of chlorozinc(II) complexes in hydrothermal solutions up to 350 degrees C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 50: 651 ~ 661.
- Seward T M. 1984. The formation of lead(II) chloride complexes to 300 degrees C: A spectrophotometric study[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 48: 121 ~ 134.
- Sjoberg S. 1977. Metal complexes with mixed ligands, II: The formation of ternary mononuclear and polynuclear mercury(II) complexes in the system Hg²⁺-Cl⁻-OH⁻: A potentiometric study in 3.0 M (Na) ClO₄.Cl media[J]. Acta Chem. Scand. A31: 705 ~ 717.
- Spycher N F and Reed M H. 1989. Evolution of a broadlands-type epithermal ore fluid along alternative P-T paths: Implications for the transport and deposition of base, precious, and volatile metals[J]. Econ. Geol., 84: 328 ~ 359.
- Susak N and Crerar D. 1982. Factors controlling mineral zoning in hydrothermal ore deposits[J]. Econ. Geol., 77: 549 ~ 558.
- Susak N J and Crerar D A. 1985. Spectra and coordination changes of transition metals in hydrothermal solutions: Implications for ore genesis[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 555 ~ 564.
- Wood S A. 1989. Raman spectroscopic determination of the speciation of ore metals in hydrothermal solutions: I. Speciation of antimony in alkaline sulfide solutions at 25 °C[J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 237 ~ 244.
- Yang M M, Crerar D A and Irish D E. 1988. Raman spectral studies of aqueous zinc bromide solutions to 300 °C at pressures of 9 MPa[J]. J. Sol. Chem. 1775 ~ 1762.
- Yang M M, Crerar D A and Irish D E. 1989. A Raman spectroscopic study of lead and zinc acetate complexes in hydrothermal solutions [J]. Geochim. Cosmochim. Acta, 53: 319 ~ 326.
- Zhang R H, Hu S M, Hellmann and Crerar D. 1992. Chemical kinetics studies of minerals in hydrothermal system and mass transfer[M]. Beijing: Sci. Press (in Chinese).
- Zhang R H. 1994a. Review in geochemical kinetics[A]. In: Zhang X T and Zhang R H, ed. Thermodynamics and kinetics of natural processes[C]. Beijing: Reference Publishing House. 117 ~ 128 (in Chinese).
- Zhang R H. 1994b. On science frontier: Interactions of lithosphere, hydrosphere and atmosphere and solid-liquid reactions under high pressures[J]. Overseas Geology of Mineral Deposits, 4: 1 ~ 3(in Chinese).
- Zhang R H. 1994c. State of matters under super-unusual conditions, solid-liquid reaction kinetics and their significance in global science [J]. Geo-science and Technology Manage, 17 ~ 20(in Chinese).
- Zhang R H, Hu S M, Tong J C and Jiang L. 1998. Kinetics of mineral-fluid reactions in open-system[M]. Beijing: Sci. Press (in Chinese).
- Zhang R H and Hu S M. 1999. Experimental observation of deep crust fluid-NaCl aqueous solution at elevated temperatures and pressures and its significance[J]. Chinese Sci. Bull., 44(7) : 654 ~ 660.
- Zhang R H and Hu S M. 2001. Experimental observation of phase transitions using hydrothermal diamond anvil cell with in situ spectroscopy under high temperatures and pressures[J]. J. Wide Bandgap Materials, 8: 16 ~ 33.
- Zhang R H and Hu S M. 2004. Hydrothermal study using a new diamond anvil cell with in situ IR spectroscopy under high temperatures and high pressures[J]. J. Supercritical Fluids, 29: 185 ~ 202.

附中文参考文献

- 胡书敏, 张荣华. 1994a. 高温高压下矿物(岩石)-水溶液反应动力学的电子谱和红外谱研究[A]. 中国第一届自然作用热力学学术会议论文集[C]. 科技文献出版社. 46 ~ 53.
- 胡书敏. 1994b. 了解现在, 展望未来, 地球化学未来十年[J]. 国外矿

- 床地质, (4): 4~6.
- 胡书敏, 张荣华. 1996. 运用 FT-IR 谱、UV 谱和 XPS 谱对矿物溶解的化学动力学测定[A]. 见: 中国地质学会, 编. “八五”地质科技重要成果学术交流会[C]. 北京: 冶金出版社.
- 胡书敏, 张荣华. 1998a. 高温高压流体原位直测[J]. 矿床地质, 17 (增刊), 1059~1062.
- 胡书敏, 张荣华. 1998b. 矿物溶解作用的动力学观察[A]. 第 30 届国际地质大会论文集, 中文版, 第 19 卷《地球化学》[C]. 北京: 地质出版社. 30~38.
- 张荣华, 胡书敏, Hellmann R and Crerar D. 1992. 矿物在热液内化学动力学和物质迁移[M]. 北京: 科学出版社.
- 张荣华. 1994a. 地球化学动力学研究回顾[A]. 中国第一届自然作用热力学学术会议论文集[C]. 北京: 科技文献出版社. 117~128.
- 张荣华. 1994b. 走在科学前沿——关于地球各圈层相互作用及高压下流体-固相反应[J]. 国外矿床地质, (4): 1~3.
- 张荣华. 1994c. 超常态物态、固液反应动力学及对全球科学意义[J]. 地质科技管理, 17~20.
- 张荣华, 胡书敏. 1998a. 地壳深部流体-NaCl-H₂O 的高温高压实验观测及其科学意义[J]. 科学通报, 43(22): 2451~2456.
- 张荣华, 胡书敏, 童建昌, 姜璐. 1998b. 开放体系矿物流体反应动力学[M]. 北京: 科学出版社.

<http://www.kcdz.ac.cn/>