

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПОВЕДЕНИЯ СЕРЕБРА В ПРОФИЛЕ ВЫВЕТРИВАНИЯ

© 2020 г. В. А. Копейкин*

Ухтинский государственный технический университет Россия,
ул. Первомайская, 13, Ухта, 169300 Республика Коми, Россия

*e-mail: vkopeikin@ugtu.net

Поступила в редакцию 11.01.2019 г.

После доработки 20.08.2019 г.

Принята к публикации 26.08.2019 г.

Методом физико-химического моделирования на ЭВМ по программе “Селектор” рассчитан профиль выветривания по филлитовидным сланцам с первичным содержанием серебра 10^{-5} вес. %, при среднем его содержании в земной коре, равном 7×10^{-6} вес. %. Установлено, что в окислительных условиях серебро в растворе представлено катионом $\text{Ag}_{(p-p)}^+$, который преобладает, и несколькими процентами аниона $\text{AgCO}_{3(p-p)}^-$, при общем содержании серебра $10^{-6.4}$ мол/л. В восстановительных условиях доминирует ион $\text{Ag}_{(p-p)}^0$, его концентрация составляет $10^{-8.19}$ мол/л. По всему разрезу профиля выветривания минеральная форма – самородное серебро.

Ключевые слова: серебро, $\Delta G_{f(298)}^0$ Дж/мол, $\text{Ag}_{(p-p)}^+$, $\text{Ag}_{(p-p)}^0$, ЭВМ моделирование, программа Селектор, профиль выветривания

DOI: 10.31857/S0016752520060047

ВВЕДЕНИЕ

Распространенность серебра в земной коре 7×10^{-6} вес. %. В ультраосновных и кислых породах серебра 5×10^{-6} , в основных и осадочных – по 1×10^{-5} , в средних – 7×10^{-6} вес. % (Taylor 1964; Ярошевский, 2006).

Содержание серебра в речных водах 0.3 мкг/л, в морской воде 0.04 мкг/л. Из благородных металлов серебро наиболее широко распространено в природе. В экзогенных процессах серебро часто встречается в самородном виде.

Серебро, как изоморфная примесь, входит в состав многих сульфидов (в основном в галенит). Главные минералы серебра – самородное серебро, аргентит (акантит) – Ag_2S , пираргирит – Ag_3SbS_3 , прустит – Ag_3AsS_3 . Серебро дает непрерывный изоморфный ряд с золотом (электрум – Au, Ag). В самородном золоте содержание серебра может достигать 50% (Бетехтин, 2008).

Среднее содержание серебра в бокситах (Броновой с соавтор., 1983) 3 г/т. По сравнению с исходным субстратом в бокситах серебра больше – первые граммы на тонну (Лихачев 1993).

Чтобы выяснить особенности поведения серебра в профиле выветривания и причины его возможного накопления в бокситах, мы провели физико-химического анализ поведения серебра в

процессе выветривания на ЭВМ (программа “Селектор” Карпов, 1981; Чудненко, 2010).

На основании опубликованных данных об окислительно-восстановительных потенциалах соединений серебра в водном растворе и констант ступенчатой диссоциации с различными лигандами серебра (сульфатами, карбонатами, гидрокарбонатами и другими, табл. 1), автором вычислены значения стандартной свободной энергии Гиббса – $\Delta G_{f(298)}^0$ Дж/моль для 41 иона и комплекса серебра (табл. 2). Бромидные, иодидные, роданидные, цианидные и другие растворенные ионы серебра, практически отсутствующие в профиле выветривания, не учитывались.

Из твердых минеральных фаз серебра учитывались $\text{Ag}(\kappa)$, Ag_2S (аргентит и акантит), хлораргирит (AgCl).

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ И МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Цель данной работы – выяснить, какие минералы и ионы существуют в растворах профиля выветривания для одного конкретного химического элемента, в данном случае серебра. Использовался метод физико-химического моделирования на ЭВМ по программе “Селектор”.

Моделирование проводилось при 25°C и 0.1 МПа.

Величина стандартного электродного потенциала серебра в водных растворах для реакции



при 25°C ($E^\circ = +0.7991$ В) получена в 1938 г. (Owen 1938). В том же журнале Owen и Brinkley (Owen, Brinkley, 1938) рекомендуют значение $E^\circ = +0.7994$ В.

В справочниках Латимера (1954), Батлера (1973), Эмсли (1993), в базе данных электронной библиотеки химического факультета МГУ (Морозов с соавтор., 2003) приводится величина 0.7991 вольт. В справочнике (Лидин с соавтор., 2006) дается значение $E^\circ = +0.799$ В, которое использовано нами.

По уравнению

$$E^\circ = -\Delta_f G_R^\circ / nF \quad (2)$$

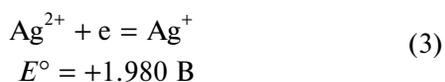
получаем величину свободной энергии иона $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_{(p-p)}^+ = +77093$ Дж/моль (n – число участвующих в реакции электронов, F – число Фарадея, равное 96487 Дж/вольт экв).

В справочнике Термические константы веществ (ТКВ) свободная энергия иона $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_{(p-p)}^+ = 77127 \pm 20$ Дж/моль, в справочнике (Васильев, 1982) $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_{(p-p)}^+ = 77128 \pm 121$ Дж/моль. По данным (Shock, Helgeson, 1988) $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_{(p-p)}^+ = 77099$ Дж/моль.

В рекомендациях CODATA (1976) даются значения энтальпии $\Delta H_f^\circ(298.15 \text{ K}) = 105.750 \pm 0.085$ кДж/моль и энтропии $S^\circ(298.15 \text{ K}) = 73.38 \pm 0.40$ Дж/К моль для иона $\text{Ag}_{(aq)}^+$.

Яхонтова и Грудев (1978) приводят (на основании литературных данных) основные реакции для серебра в гипергенных условиях, где рассматривают возможное присутствие ионов $\text{Ag}_{(p-p)}^{2+}$ и $\text{Ag}_{(p-p)}^{3+}$. По мнению этих авторов, миграция серебра в гипергенезе очень незначительна и нужны особые условия для увеличения подвижности серебра, которое, совместно с золотом, накапливается ниже уровня грунтовых вод. В области гипергенного минералообразования отмечаются значительные различия в параметрах рН и Eh (Яхонтова 1987).

Для реакции



рекомендовано Латимером (1954), Пятницким и Суханом (1975), Эмсли (1993), Морозовым с соавтор. (2003), хотя сразу понятно, что область существования иона Ag^{2+} в окислительных условиях профиля выветривания находится вне поля устойчивости воды в окислительных условиях

Таблица 1. Значения pK_n^0 диссоциации лигандов Ag^+ при 25°C и 1 бар

Лиганды	$\Delta G_{f(298)}^\circ$, Дж/моль	pK_1^0	pK_2^0	pK_3^0	pK_4^0
OH^-	-157262	2.00	1.50	1.2	–
SO_4^{2-}	-744459	1.3	-0.73	-2.24	–
SO_3^{2-}	-486599	5.60	3.08	0.32	–
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	-522582	8.82	4.64	0.69	–
HCO_3^-	-586870	-0.29	-0.69	–	–
CO_3^{2-}	-527983	3.40	1.79	–	–
Cl^-	-131290	3.27	1.96	1.53	0.20
F^-	-281751	0.36	-0.26	–	–
NO_3^-	-43522	-0.29	–	–	–
NO_2^-	-32217	1.88	0.97	–	–

(при нормальных условиях при рН 0 окислительно-восстановительный потенциал Eh равен 1.23 В (Гаррелс, Крайст, 1968). Свободная энергия иона $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_{(p-p)}^{2+} = +268137$ Дж/моль учитывалась при моделировании (табл. 2). По данным Shock, Helgeson (1988) $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_{(p-p)}^{2+} = +269031$ Дж/моль.

Козлов и Ходаковский (1983) считали, что в водном растворе есть ион $\text{Ag}_{(p-p)}^0$, который может играть важную роль при переносе серебра и допускали также возможность существования в гидротермальных растворах растворенных атомарных форм для $\text{Cu}^0, \text{Au}^0, \text{Hg}^0$.

Для реакции



ими рекомендуется уравнение температурной зависимости константы равновесия

$$\lg K = -3003.3/T + 1.88 \quad (5)$$

и значение $pK^\circ = 8.19$ при 25°C. Отсюда получаем значение свободной энергии $\Delta G_{f(298)}^\circ$ для иона $\text{Ag}_{(p-p)}^0 = +46749$ Дж/моль.

Уравнение (5) получено Козловым и Ходаковским (1983) из экспериментов по растворимости металлического серебра в воде и растворах NaCl и HCl при температурах 200 и 280°C. Для реакции (5) константа равновесия $K = (3.41 \pm 0.18) \times 10^{-5}$ (при 200°C) и $(2.81 \pm 0.81) \times 10^{-5}$ (при 280°C) (доверительная вероятность 0.95).

Однако, Зотов с соавтор. (1985) считают это предположение Козлова и Ходаковского (1983) о важном геохимическом значении частицы $\text{Ag}_{(p-p)}^0$ спорным. Были поставлены опыты (при 300 и

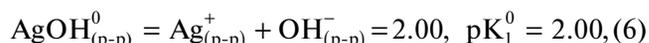
Таблица 2. Значения стандартной свободной энергии Гиббса $\Delta G_{f(298)}^{\circ}$ Дж/моль для соединений серебра

Ион, соединение	$\Delta G_{f(298)}^{\circ}$, Дж/моль	Ион, соединение	$\Delta G_{f(298)}^{\circ}$, Дж/моль	Ион, соединение	$\Delta G_{f(298)}^{\circ}$, Дж/моль
H ₂ O(ж)	-237141	АОН ⁰ (p-p)	-90775	Ag(SO ₄) ₃ ⁵⁻ (p-p)	-2146751
Ag(к)	0	Ag(OH) ₂ ⁻ (p-p)	-256599	Ag(SO ₃) ⁻ (p-p)	-441471
Ag ⁰ (p-p)	+46749	Ag(OH) ₃ ²⁻ (p-p)	-420711	Ag(SO ₃) ₂ ³⁻ (p-p)	-915651
Ag ⁺ (p-p)	+77093	Ag ₂ OH ⁺ (p-p)	-19596	Ag(SO ₃) ₂ ⁵⁻ (p-p)	-1434077
Ag ²⁺ (p-p)	+268137	Ag ₂ (OH) ₂ ⁰ (p-p)	-219064	Ag(S ₂ O ₃) ⁻ (p-p)	-495834
AgCl ⁰ (p-p)	-72862	AgCO ₃ ⁻ (p-p)	-470297	Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻ (p-p)	-1044901
AgCl ₂ ⁻ (p-p)	-214848	Ag(CO ₃) ₂ ³⁻ (p-p)	-1008497	Ag(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻ (p-p)	-1571422
AgCl ₃ ²⁻ (p-p)	-344994	AgOHCO ₃ ²⁻ (p-p)	-628530	Ag(S ₂ O ₃)Cl ²⁻ (p-p)	-634715
AgCl ₄ ³⁻ (p-p)	-478848	AgC ₂ O ₄ ⁻ (p-p)	-608011	AgHS ⁰ (p-p)	+9682
AgClOH ⁻ (p-p)	-236819	AgHCO ₃ ⁰ (p-p)	-508122	Ag(HS) ₂ ⁻ (p-p)	+1201
AgCl ₂ OH ²⁻ (p-p)	-366766	Ag(HCO ₃) ₂ ⁻ (p-p)	-1086053	AgNO ₂ ⁰ (p-p)	+34259
AgF ⁰ (p-p)	-206713	Ag(CH ₂ COO) ₂ ⁻ (p-p)	-665290	Ag(NO ₂) ₂ ²⁻ (p-p)	-3495
AgF ₂ ⁻ (p-p)	-486980	Ag ₂ C ₂ O ₄ ⁰ (p-p)	-579204	Ag(NO ₃) ⁰ (p-p)	+34226
OH ⁻ (p-p)	-157262	AgCH ₃ COO ⁰ (p-p)	-296470	C ₂ O ₄ ²⁻ (p-p)	-668879
CO ₃ ²⁻ (p-p)	-527983	AgCH ₃ COO ⁺ (p-p)	-221618	HNO ₃ ⁰ (p-p)	-35363
HCO ₃ ⁻ (p-p)	-586870	AgSO ₄ ⁻ (p-p)	-674786	NO ₃ ⁻ (p-p)	-43522
HS ⁻ (p-p)	+11966	Ag(SO ₄) ₂ ³⁻ (p-p)	-1415078	NO ₂ ⁻ (p-p)	-32217
SO ₄ ²⁻ (p-p)	-744459	Ag ₂ S(акантит)	-40668	F _(p-p) ⁻	-281751
SO ₃ ²⁻ (p-p)	-486599	Ag ₂ S(аргентит)	-39539	Cl _(p-p) ⁻	-131290
S ₂ O ₃ ²⁻ (p-p)	-522582	AgCl(хлораргирит)	-109809	Ag ₂ Окр.	-11196

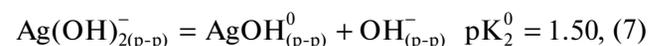
450°C) по определению растворимости металлического серебра в восстановительной среде в водных растворах, не содержащих вероятных комплексообразователей. Результаты этих опытов показали крайне низкую концентрацию серебра в растворе в равновесии с металлическим серебром. Но Зотов с соавтор. (1985) не отвергают принципиальную возможность существования частицы Ag_(p-p)⁰ в растворе. Ее содержание должно быть очень незначительным (меньше 10⁻⁷ моль/кг H₂O).

Крайнов с соавторами (2012), Лурье (1971) рекомендуют константы pK_n⁰ тупенчатой диссоциации разных лигандов (сульфатов, оснований, карбонатов, гидрокарбонатов и других) для иона серебра (Ag⁺) в водном растворе (табл. 1). Рекомендуемые Крайновым с соавтор. (2012), константы весьма близки к экспериментальным, например для сульфатов Ag⁺ pK₁⁰ рекомендуемое равно 0.88, а экспериментальное 1.30 (Smith, Martell, 1978; Turner et al., 1981); pK₂⁰ рекомендуемое равно -0.44, а экспериментальное -0.73.

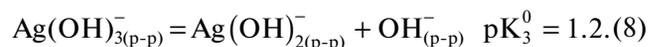
Диссоциация основания серебра по первой ступени:



по второй ступени:

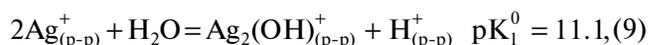


по третьей ступени (Лурье, 1989):

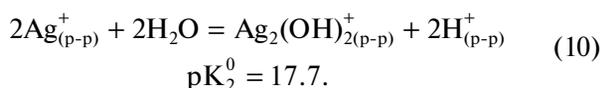


Используя принятые нами значения свободной энергии Ag_(p-p)⁺ = +77093 Дж/моль и OH_(p-p)⁻ = -157262 Дж/моль, получим величину $\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{AgOH}_{(p-p)}^0 = -90775$ Дж/моль, $\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{Ag}(\text{OH})_{2(p-p)}^- = -256599$ Дж/моль и $\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{Ag}(\text{OH})_{3(p-p)}^- = -420711$ Дж/моль.

Пятницкий, Сухан (1975) приводят значения lg K для реакции



и для реакции



Отсюда $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_2(\text{OH})_{2(p-p)}^+ = -19596$ Дж/моль и $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_2(\text{OH})_{2(p-p)}^0 = -219064$ Дж/моль.

Морозов с соавтор. (2003) для реакции



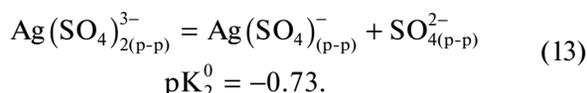
рекомендуют значение $E = 0.4647$ В. Отсюда $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_{4(p-p)}^0 = -579204$ Дж/моль.

Аналогично для реакции диссоциации сульфата серебра по первой ступени



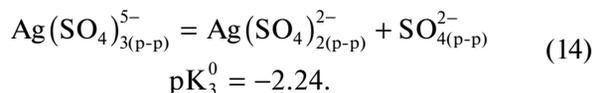
($\Delta G_{f(298)}^\circ \text{SO}_{4(p-p)}^{2-} = -744459$ Дж/моль). Отсюда величина $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{SO}_4)_{(p-p)}^- = -674786$ Дж/моль.

Для реакции диссоциации по второй ступени



Полученное значение $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{SO}_4)_{2(p-p)}^{3-} = -1415078$ Дж/моль.

Для реакции диссоциации по третьей ступени

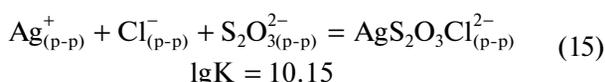


(Smith, Martell, 1977; Turner et al., 1981) и $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{SO}_4)_{3(p-p)}^{5-} = -2146751$ Дж/моль.

Свободная энергия сульфитов и тиосульфатов серебра получена по константам ступенчатой диссоциации из справочника Лурье (1989). Для сульфитов $\text{pK}_1^0 = 5.6$, $\text{pK}_2^0 = 3.08$, $\text{pK}_3^0 = 0.32$. $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{SO}_{3(p-p)}^{2-} = -486599$ Дж/мол (Крайнов с соавтор. 2012). Отсюда $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{SO}_3)_{(p-p)}^- = -441471$, $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{SO}_3)_{2(p-p)}^{3-} = -945651$, $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{SO}_3)_{3(p-p)}^{5-} = -1434077$ Дж/моль.

Для тиосульфитов $\text{pK}_1^0 = 8.82$, $\text{pK}_2^0 = 4.64$, $\text{pK}_3^0 = 0.69$. $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{S}_2\text{O}_{3(p-p)}^{2-} = -522582$ Дж/мол. Отсюда $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{(p-p)}^- = -495834$, $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{2(p-p)}^{3-} = -1044901$, $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_{3(p-p)}^{5-} = -1571422$ Дж/моль.

Для реакции



(Пятницкий, Сухан, 1975). Отсюда получаем значение $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{AgS}_2\text{O}_3\text{Cl}_{(p-p)}^{2-} = -634715$ Дж/моль.

В статье Акинфиева, Зотова (2010) приведены данные по свободной энергии ионов $\text{HS}_{(p-p)}^- = 11966$, $\text{AgHS}_{(p-p)}^0 = 9682$ и $\text{Ag}(\text{HS})_{2(p-p)}^- = 1201$ Дж/моль.

Аналогичным способом (по pK_n^0 рекомендованным Крайнов с соавтор., 2012) получены значения свободной энергии карбонатов, гидрокарбонатов, хлоридов, фторидов серебра (табл. 2).

Величину свободной энергии хлораргирита $\text{AgCl}_{(к)}$, равную -109809 Дж/моль, сульфидов серебра – акантита, аргентита $\text{Ag}_2\text{S}_{(акантит)} = -40668$ Дж/моль, $\text{Ag}_2\text{S}_{(аргентит)} = -39539$ Дж/моль и $\text{Ag}_2\text{Окр.} = -11196$ Дж/моль берем из справочника Наумова с соавтор. (1971).

Садовников с соавтор. (2016) методом дифференциального термического анализа установили, что при нормальных условиях акантит является стабильной фазой и аргентит (при атмосферном давлении 0.1 МПа) устойчив при температуре выше 449–450 К (176°C).

В работе Зотова с соавтор. (1982) рекомендовано уравнение температурной зависимости константы равновесия реакции



$\text{pK}_T^0 = 2966/T - 4.667$ ($\text{pK}^0 = 5.3 \pm 0.2$).

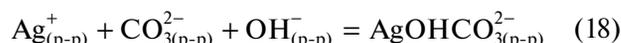
Вычисленное значение $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{AgClOH}_{(p-p)}^- = -236819$ Дж/моль.

В той же работе приводится величина свободной энергии реакции

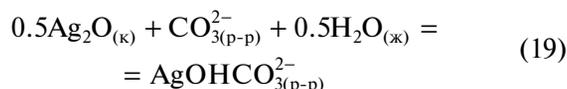


равная 4.2 ± 1.0 кДж/моль. Отсюда значение $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{AgCl}_2\text{OH}_{(p-p)}^{2-} = -366766$ Дж/моль.

Козлов (1984) рекомендует для реакции

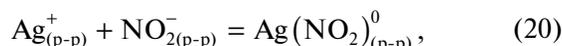


$\lg \beta = 3.57$, а для реакции



$\lg \beta = 4.51$ (при 25°C). Среднее значение $\Delta G_{f(298)}^\circ \text{AgOHCO}_{(p-p)}^{2-} = -628530$ Дж/моль.

В справочнике Лурье (1989) дается значение $\text{pK}_1^0 = 1.88$, для реакции



и $\text{pK}_2^0 = 0.97$ для реакции



$(\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{NO}_{2(p-p)}^{-}) = -32217$ Дж/моль). Отсюда $\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{Ag}(\text{NO}_2)_{(p-p)}^0 = +34145$ Дж/моль и $\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{Ag}(\text{NO}_2)_{2(p-p)}^{-} = +3495$ Дж/моль.

С учетом принятого нами значения свободной энергии иона $\text{Ag}_{(p-p)}^{+}$, свободная энергия $\text{AgC}_2\text{O}_{4(p-p)}^{-}$, $\text{Ag}(\text{CH}_2\text{COO})_{2(p-p)}^{-}$, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_{(p-p)}^0$, $\text{Ag}(\text{CH}_3\text{COO})_{(p-p)}^{+}$, (по данным справочника ТКВ) соответственно равна -608011 , -665290 , -296470 , -221618 Дж/моль (табл. 2).

Свободная энергия нитрат-иона серебра $\text{Ag}(\text{NO}_3)_{2(p-p)}^0 = -33179$ Дж/моль (ТКВ), включает в себя свободную энергию иона $\text{NO}_{3(p-p)}^{-}$, равную -111420 Дж/моль (Наумов с соавтор., 1971). Однако Карпов (1982), Карпов с соавтор. (1996), Чудненко (2010) считают эту величину ошибочной и рекомендуют значение $\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{NO}_{3(p-p)}^{-} = -43522$ Дж/моль и $\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{HNO}_{3(p-p)}^0 = -35363$ Дж/моль. С учетом этой поправки принятая нами величина $\Delta G_{f(298)}^{\circ} \text{Ag}(\text{NO}_3)_{(p-p)}^0$ равна $+35226$ Дж/моль.

Процесс физико-химического моделирования на ЭВМ (программа “Селектор”) детально разобран в работах Карпова (1981) и Чудненко (2010).

Нами по этой программе было изучено поведение серебра в процессе выветривания филлитовидных сланцев в окислительных и восстановительных условиях при исходном содержании серебра 10^{-5} вес. %. Моделирование проведено при 25°C и давлении в 0.1 МПа. Всего было учтено 41 ион и комплекс серебра в водном растворе (табл. 2). Матрица мультисистемы включала 17 независимых компонентов – Ag, Al, Si, Fe, K, Na, Ca, Mg, Ti, S, F, Cl, C, N, H, O и электрон. В растворе учитывалось 207 ионов и комплексов. Было также включено 17 газов и 33 минерала. В атмосферный воздух были включены только азот, кислород и CO_2 .

Минеральный состав филлитовидных сланцев (вес. %): мусковит – $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_2$ (49.4); хлорит – $\text{Mg}_5[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$ (20.3); каолинит – $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5][\text{OH}]_4$ (5.4); альбит – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (1.1); кварц – SiO_2 (12.3); магнетит – Fe_3O_4 (2); гематит – Fe_2O_3 (3); пирит – FeS_2 (2); кальцит – CaCO_3 (2.3); ильменит – FeTiO_3 (0.5); флюорит – CaF_2 (0.5); ангидрит – CaSO_4 (1.1); галит – NaCl (0.10). $\Sigma = 100\%$.

Процесс выветривания протекает в принципе одинаково по любым породам. Это латеритный процесс в условиях жаркого влажного климата, типа климата Гвинеи (Копейкин В. А., 1988).

Смена окислительных условий на восстановительные нами проводилась за счет титрования ат-

мосферы углеродом при соотношении вода (water) : порода (rock) – $[\text{W/R}] = 1000 : 1$ ($\lg[\text{W/R}] = 3$).

Это сделано специально для сравнения поведения других химических элементов в процессе выветривания при одинаковых условиях (Копейкин, 2017, 2018).

Карпов (1981), автор метода физико-химического моделирования на ЭВМ и программы “Селектор” для соотношения “порода–вода” использовал обозначение рv.

Процесс моделирования по программе “Селектор” проводится для 1 кг воды (55.51 моль H_2O). В этот объем воды добавляется разное количество исходной породы. При добавлении минимального количества породы (10^{-7} – 10^{-6} моль) все растворимые продукты переходят в раствор, а остаются только не растворимые, в нашем случае минералы гетит и гиббсит. При добавлении в исходный 1 кг воды большего количества субстрата (филлитовидных сланцев) в профиле выветривания появляются и другие не растворимые минералы.

Взаимодействие небольшого количества исходной породы и большого количества воды (большие значения параметра $[\text{W/R}]$ – степень протекания реакции), характерно для верхней части профиля выветривания. В нижней части профиля, в зоне почти неизменной или слабо измененной породы характерны малые значения $[\text{W/R}]$ (Борисов, Шваров, 1992).

Исходного количества серебра в филлитовидных сланцах в окислительных условиях профиля выветривания недостаточно для образования минеральной форма серебра.

При удалении из атмосферы кислорода в профиле выветривания создается восстановительная среда. Здесь проходит окислительное-восстановительный барьер резкого изменения геохимической обстановки. Здесь исчезает красящая красная окраска пород трехвалентным железом, поскольку в восстановительных условиях железо двухвалентно и входит в состав новообразованных глини (алюмосиликатов). Здесь проходит граница геохимического барьера смены Eh и pH.

Серебро в растворе в окислительных условиях при соотношении вода : порода ($\lg[\text{W/R}] = 4.9$) представлено катионом Ag^{+} в количестве $10^{-6.4}$ моль/л, который прослеживается до границы восстановительной обстановки (рисунок 1). Там, где значение Eh становится отрицательным, в растворе появляется нейтральный ион серебра – $\text{Ag}_{(p-p)}^0$ возможное существование которого допускается Козловым и Ходаковским (1983). Его концентрация $10^{-8.19}$ мол/л.

Профиль выветривания в своей верхней части, где дождевой водой вымыты практически все растворимые минералы субстрата, представлен па-

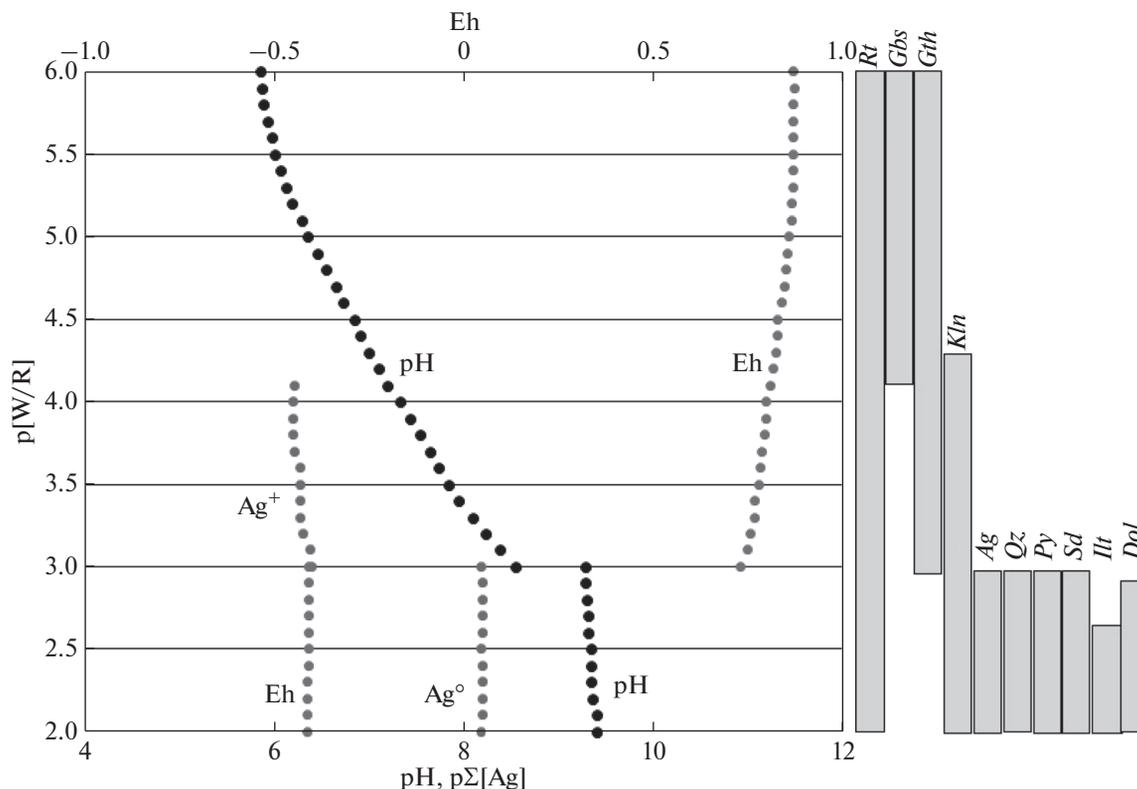


Рис. 1. Поведение серебра в профиле выветривания филлитовидных сланцев. W – вода, R – порода Gbs – гиббсит, Gth – гетит, Rt – рutil, Kln – каолинит, Ill – иллит, Py – пирит, Sd – сидерит, Dol – доломит, Qz – кварц, Ag (сокращенные названия минералов даны по рекомендации Whitney D., Evans B. W. (2010)).

рагенезисом гиббсита с гетитом. Это зона боксита, которая прослеживается вниз по разрезу до значения $(\lg[W/R]) = 4.75$.

Далее появляется каолинит и кремневый модуль боксита (соотношение содержания $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) уменьшается при $(\lg[W/R])$ равным 4.55, значение модуля выходит за пределы бокситового – гиббсит исчезает и практически до границы смены окислительных условий на восстановительные наблюдается парагенезис гетит и каолинит.

В восстановительных условиях минеральный парагенезис представлен самородным серебром, пиритом, сидеритом, доломитом, кварцем, каолинитом, иллитами. Сульфида серебра – акантита, (Ag_2S) нет, поскольку нет сероводорода. Концентрация серебра в растворе $10^{-8.19}$ мол/л (практически только один $\text{Ag}_{(p-p)}^0$).

Если в исходном субстрате, который попадает в процесс выветривания, присутствует акантит, то в окислительных условиях сульфид серебра окисляется и переходит в самородное серебро.

ВЫВОДЫ

Согласно имеющейся термодинамической информации о возможном наличии в водном раство-

ре 41 иона и комплекса серебра в окислительной обстановке профиля выветривания серебро представлено катионом $\text{Ag}_{(p-p)}^+$, который преобладает, и всего несколькими процентами аниона $\text{AgCO}_{3(p-p)}^-$, при общем содержании серебра $10^{-6.4}$ мол/л. На возможную миграцию серебра в зоне гипергенеза в виде карбонатных растворов указывал Годовиков (1975).

Исходного количества серебра в филлитовидных сланцах в окислительных условиях профиля выветривания недостаточно для образования минеральной форма серебра.

В восстановительной обстановке образуется самородное серебро, а растворенная форма серебра представлена только одним нейтральным ионом – $\text{Ag}_{(p-p)}^0$). Его концентрация $10^{-8.19}$ мол/л.

Бокситы не являются возможными промышленными месторождениями серебра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. (2010) Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu–Ag–Au–S–O–H в диапазоне температур 0–600°C и 1–3000 бар. *Геохимия* (7), 761-767.

- Akinfiyev N.N., Zotov A.V. (2010) Thermodynamic Description Aqueous Species in the System Cu–Ag–Au–S–O–H at Temperatures of 0–600°C and Pressures of 1–3000 Bar. *Geochem. Int.* 48(7), 714–720.
- Батлер Дж.Н. (1973) *Ионные равновесия (математическое описание)*. Л.: Химия, 448 с.
- Бетехтин А. Г. (2008) *Курс минералогии: учебное пособие*. М.: КДУ, 736 с.
- Борисов М.В., Шваров Ю.В. (1992) *Термодинамика геохимических процессов. Учебное пособие*. М.: МГУ, 211 с.
- Бронева В.А., Зильберминц А.В., Липин В.М., Теняков В.А. (1983) Средние коэффициенты концентрации химических элементов в бокситах. *ДАН* 270(5), 1167–1170.
- Васильев В.П. (1982) *Термодинамические свойства растворов электролитов: Учебное пособие*. М.: Высшая школа, 320 с.
- Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. (1968) *Растворы, минералы, равновесия*. М.: Мир, 368 с.
- Годовиков А.А. (1975) *Минералогия*. М.: Недра, 520 с.
- Зотов А.В., Левин К.А., Котова З.Ю., Волченкова В.А. (1982) Экспериментальное исследование устойчивости гидроксохлоридных комплексов серебра в гидротермальных растворах. *Геохимия* (8), 1124–1136.
- Зотов А. В., Левин К. А., Котова З. Ю. (1985) К вопросу о существовании частицы $Ag_{(p-p)}^0$ в гидротермальных условиях. *Геохимия* (6), 903–906.
- Карпов И.К. (1981) *Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии*. Новосибирск: Наука, 248 с.
- Карпов И.К., Чудненко К.В., Бычинский В.А., Кашик С.А. (1996) Определение стандартного изобарно-изотермического потенциала образования нитрат-иона по физико-химической модели озера Байкал. *ДАН* 346(3), 383–386.
- Козлов Вл.К. (1984) О роли карбонатных комплексов в гидротермальном переносе серебра (по экспериментальным данным). *Геохимия* (10), 1432–1442.
- Козлов Вл.К., Ходаковский И.Л. (1983) Экспериментальное изучение термодинамических свойств атомарного серебра в водных растворах в интервале температур 25–280°C. *Геохимия* (6), 836–848.
- Копейкин В.А. (1988) Физико-химическая модель латеритного процесса. Физико-химические модели в геохимии. Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 61–80.
- Копейкин В.А. (2017) Физико-химическая модель поведения олова в профиле выветривания. *Геохимия* (4), 368–371.
- Koreikin V.A. (2017) Physicochemical Model of Tin Behavior in Weathering Profiles. *Geochem. Int.* 55(4), 389–392.
- Копейкин В.А. (2018) Физико-химическая модель поведения титана в профиле выветривания. Сыктывкар: Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН 10, 35–38.
- Крайнов С.Р., Рыженко Б.Н., Швец В.М. (2012) Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты. М.: ЦентрЛитНефтеГаз, 672 с.
- Латимер В.М. (1954) *Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах*. Изд-во Ин. Литер. М.: 400 с.
- Лидин Р.А., Андреева Л.Л., Молочко В.А. (2006) *Константы неорганических веществ: справочник*. М.; Дрофа, 685 с.
- Лихачев В.В. (1993) *Редкометальность бокситоносной коры выветривания Среднего Тимана. Сыктывкар. Коми НЦ УрО РАН*. 224 с.
- Лурье Ю.Ю. (1989) *Справочник по аналитической химии*. М.: Химия, 448 с.
- Морозов И.В., Болталин А.И., Карпова Е.В. (2003) *Окислительно-восстановительные процессы. Электронная библиотека химического факультета*. М.: МГУ, 64 с.
- Наумов Г.Б., Рыженко Б.Н., Ходаковский И.Л. (1971) *Справочник термодинамических величин (для геологов)*. М.: Атомиздат, 240 с.
- Пятницкий И.В., Сухан В.В. (1975) *Аналитическая химия серебра. Серия: "Аналитическая химия элементов"*. М.: Наука, 264 с.
- Садовников С.И., Чукин А.В., Ремпель Н.А., Гусев А.И. (2016) Полиморфное превращение в нанокристаллическом сульфиде серебра. *Физика твердого тела* (58), 32–38.
- Термические константы веществ. (1965–1979) Справочник. Под ред. Глушко В.П. М.: Наука. Вып. 1–10.
- Чудненко К.В. (2010) *Термодинамическое моделирование в геохимии: теория, алгоритмы, программное обеспечение, приложения*. Новосибирск: ГЕО, 287 с.
- Эмсли Дж. (1993) *Элементы. Справочник*. М.: Мир, 236 с.
- Яхонтова Л.К., Грудев А.П. (1978) *Зона гипергенеза рудных месторождений*. М.: МГУ, 230 с.
- Яхонтова Л.К. (1987) Регулирующая роль кислотно-основных характеристик минералов в гипергенезе. *ДАН* 294 (6), 1448–1450.
- Ярошевский А.А. (2006) Распространенность химических элементов в земной коре. *Геохимия* (1), 54–62.
- Yaroshevsky A.A. (2006) Abundances of Chemical Elements in the Earth's Crust. *Geochem. Int.* 44 (1), 48–55.
- Lewis G.N., Randall M. (1923) *Thermodynamics and the free energy of chemical substances*. N. Y.; L.: McGraw-Hill Book Company, 556–568.
- Owen V.B. (1938) The elimination of liquid junction potentials. II. The standard electrode potential of silver from 5 to 45°. *Am. J. Sci.* 60(9), 2229–2233.
- Owen V.B., Brinkley S.R. (1938) The elimination of liquid junction potentials. I. The solubility product of silver chloride from 5 to 45°, and related thermodynamic quantities. *Am. J. Sci.* 60(9), 2233–2239.
- Shock E.L., Helgeson H.C. (1988) Calculation of the thermodynamic and transport properties of aqueous species in high pressures and temperatures. Correlation algorithms for ionic species and equation of state predictions to 5 kb and 1000°C. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 52(2), 2009–2036.
- Smith R.H., Martell A.E. (1977) *Critical stability constants*. 4. N. Y.-L.: Plenum Press. 156 p.
- Taylor S.R. (1964) Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim. Cosmochim. Acta* 28(8), 1273–1285.
- Turner D.R., Whitefield M., Dickson A.G. (1981) The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 45(6), 855–881.
- Whitney D., Evans B.W. (2010) Abbreviations for names of rock-forming minerals. *Amer. Mineral.* 95, 185–187.