

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНСТВО НАУЧНЫХ ОРГАНИЗАЦИЙ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ  
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ РУДНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ, ПЕТРОГРАФИИ,  
МИНЕРАЛОГИИ И ГЕОХИМИИ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи



**Тагиров Борис Робертович**

**ПОВЕДЕНИЕ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ (Au, Pd, Pt) В  
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ ФЛЮИДАХ**

Специальность: 25.00.09 – геохимия,  
геохимические методы поисков полезных ископаемых

**Диссертация на соискание учёной степени  
доктора геолого-минералогических наук**

Москва  
2020

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Содержание</b>	<b>Стр.</b>
<b>Введение</b>	3
<b>Глава 1. Термодинамическая модель комплексообразования Pd в гидротермальных флюидах</b>	12
1.1. Методика термодинамических расчётов	12
1.2. Экспериментальное изучение гидролиза Pd	13
1.3. Растворимость Pd в хлоридных флюидах	23
1.4. Стандартный потенциал $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(к)}$ электрода	28
1.5. Растворимость высококита $\text{PdS}_{(к)}$	35
1.6. Расчёт стандартных значений термодинамических свойств и параметров модели НКФ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс) растворённых частиц Pd	45
1.7. Перенос Pd гидротермальными флюидами	56
<b>Глава 2. Состояние Au в сульфидных гидротермальных флюидах</b>	64
2.1. Изучение растворимости Au в окисленных сульфидных флюидах	66
2.2. Изучение форм нахождения Au в сульфидных флюидах методом рентгеновской спектроскопии поглощения	73
<b>Глава 3. Состояние Au и Pt в хлоридных растворах и расплавах по данным рентгеновской спектроскопии поглощения</b>	89
3.1. Золото в хлоридных флюидах и расплавах	89
3.2. Платина в хлоридных флюидах и расплавах	113
<b>Глава 4. Устойчивость комплекса <math>\text{AuCl}_2^-</math> в гидротермальных флюидах</b>	131
<b>Глава 5. Устойчивость комплекса <math>\text{PtCl}_4^{2-}</math> в гидротермальных флюидах</b>	148
5.1. Экспериментальное моделирование совместного переноса Au и Pt хлоридными гидротермальными флюидами	148
5.2. Константа устойчивости комплекса $\text{PtCl}_4^{2-}$	157
5.3. Pt и Au в гидротермальных флюидах и магматических расплавах	163
<b>Заключение</b>	169
<b>Список литературы</b>	172
<b>Приложения</b>	194

## **Введение**

### ***Актуальность проблемы***

Золото и элементы платиновой группы (ЭПГ) – стратегические металлы, которые относятся к группе «благородных» и обладают близкими свойствами, обусловившими их широкое использование в высокотехнологичных отраслях промышленности. Несмотря на схожие химические и физические свойства (повышенную прочность, электро- и теплопроводность, химическую стойкость), в геологических процессах эти металлы ведут себя по-разному. Основные месторождения Au, где этот металл извлекается в качестве основного или попутного компонента, имеют гидротермальный генезис. Это относится к месторождениям в древних метаморфизованных конгломератах (Витватерсранд, ЮАР), месторождениям карлинского типа в терригенно-карбонатных толщах, орогенным, порфировым, эпитермальным, мезотермальным и колчеданным месторождениям. На всех месторождениях платиноидов, включая месторождения в расслоенных ультрабазит-базитовых интрузивных комплексах, существуют свидетельства участия флюидов в формировании рудной минерализации. Например, образование металлоносных рифов Бушвельдского комплекса сопровождалось магматогенными флюидами и рассолами (Ballhaus and Stumpfl, 1986). Геохимия стабильных и радиогенных изотопов, а также анализ химического состава H<sub>2</sub>O, F-, Cl-, и OH-содержащих минералов, ассоциированных с сульфидными рудными телами и минералами, свидетельствует о значимой роли флюидов при образовании месторождений Норильской группы (напр., Служеникин и Дистлер, 2010; Sluzhenikin and Mokhov, 2015; Спиридонов и др., 2015).

Несмотря на разницу в генезисе основных месторождений Au и ЭПГ (гидротермальный для Au и магматогенный для ЭПГ), существуют месторождения, из руд которых эти элементы извлекаются совместно. Например, руды многих месторождений гидротермального генезиса, являющиеся источниками Au, одновременно содержат и ЭПГ. Повышенные (десятые г/т) концентрации Pt характерны для руд колчеданных месторождений, обогащённых Au (Vikentyev et al., 2004). Платина является второстепенным попутным компонентом медноколчеданных (Новгородова и др., 1976; Dobrovolskaya et al.,

1994; Викентьев и др., 2002, 2006; Мурзин и др., 2011), Cu-Zn-колчеданных (Pašava et al., 2004; Vikentyev et al., 2004, 2014), колчеданно-полиметаллических (Лапухов и Иванов, 1993; Викентьев и др., 2000; Pašava et al., 2007) месторождений. Ультратяжёлый концентрат, полученный из богатых Au колчеданных руд и состоящий преимущественно из самородного золота и теллуридов, обогащён ЭПГ до 2 г/т, включая ~0.3 г/т Pt (Викентьев и др., 2006; Vikentyev et al., 2014). Для руд порфириновых месторождений, обогащённых Au, также характерны повышенные концентрации ЭПГ. При содержании Au до 20-30 г/т руды этих месторождений могут содержать до 1 г/т Pt (Pd до 3-5 г/т) (Tarkian and Stribny, 1999; Economou-Eliopoulos, 2005; Eliopoulos et al., 2014). Наличие примеси платиноидов в самородном золоте, а также в теллуридах и других минералах свидетельствует о возможности соосаждения ЭПГ с Au из гидротермальных растворов.

Золото, в свою очередь, присутствует в платинометалльных месторождениях, накапливаясь совместно с Pt и Pd в поздне- и пост-магматических процессах. Платиново-медно-никелевые руды Норильских месторождений - крупнейших в мире по запасам Pd и значимых по Pt, наряду с ЭПГ, являются источником Au, запасы которого оценены в 370 т (Sluzhenikin and Mokhov, 2015). Золото присутствует во всех типах и разновидностях руд месторождений Норильской группы: массивных, вкрапленных в интрузивных породах, прожилково-вкрапленных в контактово-метаморфических и метасоматических породах, брекчиевидных и малосульфидных Pt рудах (Генкин и др., 1981; Служеникин, Дистлер, 2010; Служеникин и др., 2015). Таким образом, совместное нахождение Au и Pt характерно и для руд магматических систем.

Основными компонентами гидротермальных флюидов, обеспечивающими перенос Au и ЭПГ за счёт образования устойчивых комплексов водного раствора, являются S и Cl. Концентрация хлоридов во флюидах колчеданных месторождений составляла ~n - 20 мас. % экв.-NaCl (напр., Large, 1977; Симонов и др., 2006; Карпухина и др., 2013). Близкие параметры (~4-8 мас. % экв.-NaCl, максимально до 26 мас. % экв.-NaCl) установлены для современных “черных курильщиков”. Для порфириновых систем солёность варьировала от ~n - 10 мас. % экв.-NaCl для гомогенного высокотемпературного металлоносного флюида до

рассола с солёностью 30 - 70 мас. % экв.-NaCl, сосуществующего с малоплотной паровой фазой при более низких  $T$ - $P$  параметрах (Douville et al., 2002; Бортников и др., 2004; Schmidt et al., 2011; Бортников и др., 2011; Бортников и др., 2014). Концентрация хлоридов в магматогенных флюидах Бушвельдского комплекса достигала 80 мас. % экв.-NaCl (Житова и др., 2016). Концентрация серы в гидротермальных флюидах составляет в среднем  $0.001 - 0.1$  моль·(кг  $H_2O$ )<sup>-1</sup> (0.003 - 0.3 мас. %) в зависимости от типа месторождения. При этом окислительно-восстановительные условия рудогенерирующих систем могут меняться в широких пределах - от окисленных, в которых преобладает  $S^{6+}$ , до восстановленных с  $S^{2-}$  в качестве основной формы серы.

Термодинамические модели, характеризующие гидротермальный перенос благородных металлов, построены на основании экспериментов, выполненных для относительно разбавленных хлоридных флюидов. Устойчивость комплексов благородных металлов с растворённой серой хорошо изучена только для восстановительных условий. Степень экспериментальной изученности форм переноса благородных металлов не отвечает широте диапазона концентраций хлоридов и окислительно-восстановительного потенциала рудообразующих систем. Актуальность настоящей работы определяется необходимостью экспериментально охарактеризовать перенос благородных металлов в широкой области составов и окислительно-восстановительных условий гидротермальных флюидов и создать подход к термодинамическому описанию природных систем во всём диапазоне концентраций растворённых хлоридов и значений окислительно-восстановительного потенциала.

### ***Цели и задачи работы***

***Цель*** настоящей работы - охарактеризовать формы нахождения благородных металлов (Au, Pd, Pt) в гидротермальных флюидах и построить термодинамическую модель гидротермального переноса этих элементов для всей области  $T$ - $P$ - $X$  параметров существования гидротермальных систем (исключая малоплотные флюиды,  $d < 0.3$  г·см<sup>-3</sup>). Для достижения поставленной цели решались следующие ***задачи***:

- экспериментальное исследование состояния Pd в хлоридных и сульфидных гидротермальных флюидах в широком диапазоне окислительно-восстановительного потенциала и состава системы;
- получение новых, ключевых экспериментальных данных по составу и устойчивости главных форм нахождения Au в сульфидных растворах в широкой области окислительно-восстановительного потенциала методами рентгеновской спектроскопии поглощения и растворимости;
- исследование состава и определение констант устойчивости основных форм переноса Au и Pt в хлоридных флюидах в широкой области концентраций хлоридов – от разбавленных растворов до безводных хлоридных расплавов, методами рентгеновской спектроскопии поглощения и растворимости;
- выявление основных закономерностей влияния физико-химических параметров и состава флюидов на геометрию и состав основных форм нахождения благородных металлов;
- обобщение полученных данных, согласование с данными из литературных источников и построение термодинамической модели гидротермального переноса Au, Pd, Pt.

### ***Практическая значимость работы***

Полученные данные могут быть использованы при построении количественных физико-химических моделей образования месторождений благородных металлов, предсказания условий, при которых происходит рудообразование, прогноза состава руд в зависимости от физико-химических условий и состава флюидов. Показано, что закономерности, выявленные для Au, Pd и Pt, действительны и для других металлов, для которых характерно образование гидротермальных месторождений.

### ***Научная новизна работы***

Экспериментальная и теоретическая часть работы создают базис для описания переноса металлов гидротермальными флюидами во всей области концентраций хлоридов и значений окислительно-восстановительного потенциала. В частности,

использование полученных данных позволяет разрабатывать количественные термодинамические модели, характеризующие состояние металлов в концентрированных хлоридных флюидах (вплоть до сухих хлоридных расплавов) в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий. Научная новизна работы обусловлена получением следующих результатов:

1. Получены новые экспериментальные данные по состоянию Pd в гидротермальных системах в широком диапазоне физико-химических параметров и составов. Создана надёжная модель гидротермального переноса Pd для флюидов хлоридного и сульфидного состава;

2. Получены новые экспериментальные данные о формах нахождения Au в сульфидных системах при контрастных значениях окислительно-восстановительного потенциала. На основании данных рентгеновской спектроскопии поглощения и растворимости показано, что доминирующими серосодержащими формами нахождения Au в около- и сверхкритических флюидах являются гидросульфидные комплексы во всей области окислительно-восстановительных состояний гидротермальных флюидов;

3. С помощью рентгеновской спектроскопии поглощения определён состав и охарактеризована геометрия основных комплексов Au и Pt, обеспечивающих перенос этих металлов высокотемпературными хлоридными флюидами. Установлено, что состав этих комплексов постоянен в широком диапазоне температур, давлений и концентраций растворённых хлоридов;

4. Установлен характер влияния растворённых хлоридов щелочных металлов на геометрию хлоридного комплекса Au и зарядовое состояние комплексообразователя. Показано контрастное влияние давления на геометрию первой и дальних координационных сфер Au в хлоридных флюидах. Установлено, что такое поведение носит общий характер и проявляется для комплексов других металлов;

5. Получены новые экспериментальные данные по совместной растворимости Au и Pt в хлоридных флюидах. Определена константа реакции, устанавливающая соотношение содержаний Au и Pt в хлоридных гидротермальных флюидах;

6. Определены константы устойчивости основных форм нахождения Au и Pt в высокотемпературных гидротермальных флюидах – комплексов  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$ .

На основании полученных экспериментальных данных предложен подход, позволяющий рассчитывать растворимость Au и Pt в широком диапазоне концентраций хлоридов – от разбавленных растворов до концентрированных рассолов;

7. При помощи анализа данных, полученных методами растворимости, рентгеновской спектроскопии поглощения, квантовой химии и *ab initio* молекулярной динамики установлено, что состав гидротермальных флюидов упрощается по мере роста температуры. Это правило открывает возможность путём использования простых термодинамических моделей на количественном уровне рассчитывать растворимость рудных минералов и моделировать гидротермальный перенос металлов в широком диапазоне температур, давлений и составов флюидов.

### ***Фактический материал***

Фактический материал, положенный в основу работы, был получен автором в ходе экспериментальных работ, выполненных в течение 1997 – 2019 г. Изучены электролитическая диссоциация соляной кислоты, растворимость благородных металлов в сульфидных и хлоридных флюидах, выполнена работа по согласованию полученных данных с литературными. Получены данные по рентгеновским спектрам поглощения Au и Pt в хлоридных и сульфидных флюидах с *in situ* регистрацией спектров при высоких температурах и давлениях. Выполнена обработка полученных данных и разработана термодинамическая модель, характеризующая состояние Au, Pd и Pt в гидротермальных флюидах.

### ***Личный вклад автора***

Личный вклад автора состоял в постановке задачи, планировании и организации работы, участии во всех экспериментах, обработке полученных данных и представлении их в печать. Экспериментальная работа и обработка результатов проводилась совместно с А.В. Зотовым и Н.Н. Барановой, Н.Д. Шикиной (опыты по растворимости, потенциометрия, термодинамические расчёты), Н.Н. Акинфиевым (термодинамическое моделирование), А.Л.

Тригубом, О.Н. Филимоновой, М.С. Никольским, Д.А. Чареевым, П.В. Селивановым (эксперименты на источниках синхротронного излучения и обработка полученных данных). Исследования выполнены в рамках госзадания лаборатории геохимии ИГЕМ РАН, проектов РФФИ под руководством автора (№ 06-05-64513; 13-05-00638, 19-05-00604,), проектов РНФ (№ 14-17-00366, 20-17-00184, руководитель Н.Н. Акинфиев; № 17-17-01220, под руководством автора).

### ***Апробация работы***

Все данные, приведённые в диссертации, опубликованы в 18 статьях в ведущих отечественных и зарубежных журналах. Статьи, на которых основан материал работы, были подвержены тщательной рецензии со стороны специалистов в области геохимии гидротермальных систем и термодинамики. По материалам работы опубликованы 13 тезисов конференций и статья в сборнике. Результаты были представлены лично автором на российских и международных конференциях и семинарах, в том числе 12<sup>th</sup> Goldschmidt conference (2002, Davos, Switzerland); IV Международной научно-практической конференции «Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии и инновации» (2007, Казань); 12<sup>th</sup> International Platinum Symposium (2014, Екатеринбург, приглашённый доклад); 13<sup>th</sup> International Platinum Symposium (2018, Polokwane, South Africa, пленарный доклад); ESRF Users meeting (2015, Grenoble, France); Научных чтениях им. академика Ф.В. Чухрова (2015, Москва); Всероссийских ежегодных семинарах по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ЕСЭМПГ (2008, 2009, 2014, 2016); XIII Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о земле» (2017, Москва); Совещании пользователей Курчатовского комплекса синхротронно-нейтронных исследований (2017, Москва, приглашённый доклад); XXX Научных чтениях им. академика А.П. Виноградова (2017, Москва); Всероссийской конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина (2017, Москва); Всероссийской конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика Д.С. Коржинского «Физико-химические факторы петро- и рудогенеза: новые рубежи» (2019 г.); Юбилейном совещании, посвящённом 50-летию ИЭМ РАН (2019).

### ***Защищаемые положения***

1. Установлен состав и определены константы устойчивости гидроксо-, гидросульфидных и хлоридных комплексов Pd. Гидротермальный перенос Pd описывается термодинамической моделью, в которой основными формами переноса являются комплексы  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и, при температуре ниже  $300^\circ\text{C}$  –  $\text{Pd}(\text{HS})_2^{\circ}_{(\text{p-p})}$  и  $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ .

2. Гидросульфидные комплексы  $\text{AuHS}^{\circ}_{(\text{p-p})}$  и  $\text{AuHS}_2^-$  являются основными серосодержащими комплексами золота в сульфидных гидротермальных флюидах независимо от окислительно-восстановительного состояния системы - от окислительных условий, в которых преобладает  $\text{S}^{6+}$ , до восстановленных флюидов с  $\text{S}^{2-}$  в качестве основной формы серы.

3. Комплексы  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$  являются основными формами переноса Au и Pt высокотемпературными гидротермальными флюидами в широком диапазоне концентраций хлоридов - от разбавленных растворов до безводных расплавов хлоридов щелочных металлов.

4. Экспериментально определены надёжные значения константы устойчивости комплекса  $\text{AuCl}_2^-$  при ключевых значениях  $T$ - $P$  параметров ( $450^\circ\text{C}$ , 500 – 1500 бар) и контрастных значениях окислительно-восстановительного потенциала. Предложено описание константы устойчивости этого комплекса для всего диапазона существования гидротермальных систем:  $25 - 1000^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{нас.}} - 5000$  бар.

5. Экспериментально определены значения константы реакции, связывающей основные формы переноса Au и Pt в хлоридных гидротермальных растворах. На основании полученных экспериментальных данных предложено описание константы устойчивости комплекса  $\text{PtCl}_4^{2-}$  для всей области физико-химических параметров и составов гидротермальных флюидов:  $25 - 1000^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{нас.}} - 5000$  бар, от разбавленных хлоридных флюидов до концентрированных рассолов.

### ***Структура и объём работы***

Работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитированной литературы из 198 наименований. Общий объём работы 204 страницы, включая

32 таблицы, 49 рисунков, 4 приложения. Нумерация рисунков и таблиц – сквозная в пределах главы.

### ***Благодарности***

Автор глубоко благодарен всем коллегам, участвовавшим в выполнении работ и обсуждении полученных результатов, выполнявшим техническое и химико-аналитическое обеспечение экспериментов. Автор глубоко признателен своим учителям – А.В. Зотову, Ю.В. Алёхину, И.Л. Ходаковскому, М.В. Борисову, Д.В. Гричуку, Жаку Шоту (Jacques Schott) и Терри Сиварду (Terry Seward). Автор глубоко благодарен Н.Н. Акинфиеву за поддержку, помощь в теоретическом анализе экспериментальных данных, постоянные консультации по вопросам термодинамики. Автор выражает искреннюю благодарность друзьям и коллегам, без непосредственного участия которых эта работа была бы невозможна: Н.Н. Барановой, И.В. Викентьеву, К.О. Квашниной, Л.А. Королёвой, М.С. Никольскому, А.Л. Тригубу, О.Н. Филимоновой, Д.А. Чарееву, Н.Д. Шикиной. Автор благодарит Л.Я. Арановича за внимательное ознакомление с работой и весьма ценные замечания по тексту диссертации. Отдельно хочется поблагодарить А.А. Ширяева, благодаря которому был начат новый этап работ на источниках синхротронного излучения.

## Глава 1. Термодинамическая модель комплексообразования Pd в гидротермальных флюидах

### 1.1. Методика термодинамических расчётов

При обработке результатов экспериментов и термодинамическом моделировании необходимо рассчитывать равновесный состав системы и концентрации частиц водного раствора. В настоящей работе для решения этой задачи использовался пакет программ HCh (Shvarov and Bastrakov, 1999; Шваров, 2008) с приложениями (Shvarov, 2015). Программа Gibbs пакета программ HCh выполняет расчёт равновесного состава химической системы методом минимизации её свободной энергии. При расчётах стандартное состояние твёрдых фаз и воды отвечало единичной активности для чистого вещества при заданных температуре и давлении. Для частиц водного раствора в качестве стандартного состояния принимался гипотетический идеальный раствор с концентрацией частицы  $1m$  (моль·(кг H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>). В большинстве расчётов, выполненных в настоящей работе, коэффициенты активности рассчитывались согласно уравнению Дебая-Хюккеля во 2<sup>м</sup> приближении,

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + \Gamma_\gamma, \quad (1.1)$$

параметр наибольшего сближения ионов  $a$  принимался равным 4.5Å для всех частиц. Для нейтральных частиц принималось

$$\lg \gamma_n = \Gamma_\gamma = -\lg (1 + 0.018 \cdot m^*) \quad (1.2)$$

где  $m^*$  - сумма концентраций всех растворённых компонентов. Термодинамические свойства воды и гидроксид-иона рассчитывали с использованием базы данных SUPCRT92 и её последней модификации SLOP98 (Johnson et al., 1992). Термодинамические свойства H<sub>2</sub>O и ионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup>, S<sup>2-</sup>, NaOH<sup>o</sup><sub>(p-p)</sub>, KOH<sup>o</sup><sub>(p-p)</sub>, NaCl<sup>o</sup><sub>(p-p)</sub>, KCl<sup>o</sup><sub>(p-p)</sub>, H<sub>2</sub>S<sup>o</sup><sub>(p-p)</sub>, SO<sub>2(p-p)</sub>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, форм серы в промежуточных степенях окисления рассчитывали с использованием базы данных SUPCRT92, термодинамические свойства HCl<sup>o</sup><sub>(p-p)</sub> принимались по (Tagirov et al., 1997). Если форма уравнения для расчёта коэффициентов активности менялась, а уравнение состояния воды, значения константы её

диссоциации и термодинамические свойства частиц водного раствора принимались по другим источникам, это оговаривается в соответствующем разделе диссертации. Источники термодинамических данных для твёрдых фаз и других частиц водного раствора приводятся в каждом разделе соответственно составу системы и решаемым задачам.

При обработке экспериментальных данных и расчёте (оптимизации) значений термодинамических свойств ионов и комплексов водного раствора использовались программы OptimA и OptimB пакета программ HCh. Программа OptimA позволяет получить значения свободных энергий Гиббса частиц водного раствора по экспериментальным данным. В настоящей работе эта программа использовалась при обработке результатов опытов по растворимости. Программа вычисляет стандартные значения энергии Гиббса заданных частиц водного раствора, минимизируя сумму квадратов отклонений экспериментально измеренной растворимости от её значений, полученных путём расчёта равновесного состава серии растворов в экспериментах, выполненных при определённых  $T$ - $P$  параметрах. Программа OptimB оптимизирует стандартные значения термодинамических свойств частиц водного раствора и параметры модифицированной модели НКФ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс, Tanger and Helgeson, 1988; Shock and Helgeson, 1988), описывающей температурную и барическую зависимость термодинамических свойств частиц водного раствора. Подробное описание пакета программ HCh можно найти на интернет-странице автора – Ю.В. Шварова (<http://www1.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>).

## ***1.2. Экспериментальное изучение гидролиза Pd***

Экспериментальные данные по гидролизу  $Pd^{2+}$  в водных растворах при повышенных температурах необходимы для оценки вклада гидроксокомплексов Pd в гидротермальный перенос этого металла. Известно, что в водных растворах Pd сильно гидролизуется, и гидролиз усиливается по мере роста температуры (Baes and Mesmer, 1976; Николаева, 1982). Однако экспериментальные данные, характеризующие гидролиз  $Pd^{2+}$ , немногочисленны и противоречивы (Izatt et al.,

1967; Набиванец, Калабина, 1970; Wood, 1991), а при температурах  $>25^{\circ}\text{C}$  приводятся только в одной работе (Middlesworth and Wood, 1999).

Впервые константы гидролиза иона  $\text{Pd}^{2+}$  ( $\lg \beta_1^{\circ}$  и  $\lg \beta_2^{\circ}$ ) были определены в работе (Izatt et al., 1967). Авторами работы при  $25^{\circ}\text{C}$  двумя методами (спектрофотометрическим и потенциометрическим титрованием с контролем кислотности) получены константы гидролиза при трех ионных силах (0.05, 0.1 и 0.18) и даны их значения для условий бесконечного разведения. В пересчете на реакцию



получаем значения  $\lg K^{\circ}_{(\text{PdOH}^+)} = -1.6 \pm 0.6$  и  $-1.0 \pm 0.4$  из спектрометрических данных и из титрования соответственно. К сожалению, первичные экспериментальные данные в работе (Izatt et al., 1967) не приводятся. (Набиванец, Калабина, 1970) определили концентрацию Pd при  $17^{\circ}\text{C}$  в растворах  $\text{HClO}_4\text{-NaOH}$  (в интервале pH от 1 до 14) в равновесии с образующимся осадком  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ . Учитывая образование коллоидных растворов и полимерных форм Pd в растворе, авторы для определения области преобладания мономерных форм использовали метод сравнительного диализа. Авторами оценена величина первой константы гидролиза  $\beta_1$  при ионной силе раствора 0.1 ( $\text{NaClO}_4$ )  $\lg \beta_1 \approx 11.7$ . В пересчете на реакцию (1.3) при нулевой ионной силе получаем  $\lg K^{\circ}_{(\text{PdOH}^+)} \approx -1.8$ . В работе (Middlesworth and Wood, 1999) определена растворимость аморфного гидроксида палладия в широком диапазоне pH (1-13) при температурах от  $25$  до  $85^{\circ}\text{C}$ . Однако разброс экспериментальных данных слишком велик, чтобы надежно установить температурный ход констант гидролиза. После тщательной обработки экспериментальных данных (Middlesworth and Wood, 1999) в работе (Kitamura and Yui, 2010) для первой константы гидролиза палладия рекомендовано значение  $\lg K^{\circ}_{(\text{PdOH}^+)} = -0.65 \pm 0.64$ .

Цель настоящего раздела диссертации – уточнить значения констант гидролиза палладия при  $25^{\circ}\text{C}$  и определить их зависимость от  $T$ - $P$  параметров вплоть до  $400^{\circ}\text{C}/1000$  бар.

### **Растворимость $\text{PdO}_{(\text{к})}$ при 25 и $50^{\circ}\text{C}$**

### Экспериментальная часть

Растворимость кристаллического оксида палладия ( $\text{PdO}_{(к)}$ , *палладинит*) была изучена при 25 и 50°C в воде и растворах хлорной кислоты концентрации до 0.5*m* (моль (кг  $\text{H}_2\text{O}^{-1}$ )). В качестве твердой фазы использовали отечественный препарат квалификации «ч», представляющий собой тонкозернистый порошок темно-коричневого цвета. Теплоёмкость и значения других термодинамических свойств этого вещества определены в работах (Смирнова и др., 2010, Ходаковский и др., 2011). Этими же авторами детально охарактеризован состав и структура образца, который использовался и в настоящей работе. Соответствие структуры изучаемой фазы синтетическому палладиниту ( $\text{PdO}$ , PDF#41-1107-Palladinite) и химическая гомогенность образцов до и после опытов по растворению подтверждены методами рентгеновской дифрактометрии и аналитической электронной микроскопии. Оценка размеров «областей когерентного рассеяния» по степени уширения дифракционных пиков на рентгенограмме дала размер частиц исходного препарата 11 - 25 нм. Кислотность растворов задавали хлорной кислотой. Разбавлением дистиллированной водой концентрированного раствора  $\text{HClO}_4$  (плотность 1.505 г/см<sup>3</sup>) квалификации «хч» была приготовлена серия растворов с концентрациями от 2М до 0.05М. Точные концентрации устанавливали титрованием трис(гидроксиметил)-аминометаном (Trizma В) с индикатором метиловым красным. Растворы кислоты низкой концентрации (от 0.01н до 0.0002н) готовили последовательным разбавлением.

Твердую фазу и раствор помещали в стеклянные конические колбы с притертыми пробками и в пластиковые флаконы (PP NALGENE®) и герметично закрывали. Объем раствора составлял 0.25 – 1 л., масса твёрдой фазы ~ 0.3 г. В опытах при комнатной температуре ( $25 \pm 3^\circ\text{C}$ ) реакционные сосуды помещали в закрытый металлический ящик, закрепленный на аппарате для встряхивания. Опыты при 50°C проводили в электрошкафу (точность поддержания температуры  $\pm 0.2^\circ\text{C}$ ). Сосуды периодически встряхивали вручную. Длительность опытов составила 12 месяцев, в ходе которых периодически проводили отбор и анализ проб на содержание Pd для контроля кинетики растворения. Кроме того, при

температуре 50°C для ряда проб содержание Pd было определено через 18 месяцев после начала опыта.

Пробы растворов отбирали 2-мя способами:

1) пипетками с последующим фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» (размер пор 1-2.5 мкм).

2) одноразовыми шприцами с фильтрованием через фильтры Sartorius Minisart NML (пористость 0.22 мкм).

В первом случае для растворов с температурой 50°C использовали воронки с подогревом. Фильтрат поступал в пластиковые предварительно взвешенные стаканчики с кислотой (концентрированные HCl, HClO<sub>4</sub> или их смесь в количестве, обеспечивающим растворам определенную кислотность, необходимую для их последующего анализа на содержание Pd).

Определение Pd в растворах с исходной концентрацией HClO<sub>4</sub> 0.1 - 2*m* и содержанием Pd >1·10<sup>-8</sup> г/мл проводили на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой (ICP, спектрометр фирмы “JOBIN YVON HORIBA”, Франция, модель “ULTIMA 2”). Анализ водных и слабокислых растворов (до 0.05*m* HClO<sub>4</sub>) с содержаниями Pd <1·10<sup>-8</sup> г/мл выполняли методом масс спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ICP MS, спектрометр X Series 2 Thermo Scientific). Кислотность растворов доводили до 1*M* по HCl. В качестве внутреннего стандарта использовали In. Во всех случаях содержание Pd в пробах по крайней мере в несколько раз превышало предел обнаружения аналитического метода (предел обнаружения, рассчитанный как 2 стандартных отклонения фона, для ICP-MS составил 0.01 ppb, воспроизводимость ± 2% для доверительной вероятности 95%).

Измерение pH исходных и равновесных с твёрдой фазой растворов проводили при комнатной температуре после отбора проб. Использовали измерительный стеклянный pH – электрод и стандартный выносной хлоридсеребряный электрод, заполненный 3*M* раствором KCl. Солевой ключ был заполнен 3*M* раствором NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Электрод калибровали по стандартным буферным растворам NBS с pH 1.68; 4.01; 9.18 при 25°C, приготовленным из фиксаналов (ГОСТ 8.135-74). Анализ полученных данных показал, что кислотность растворов в ходе опытов не меняется.

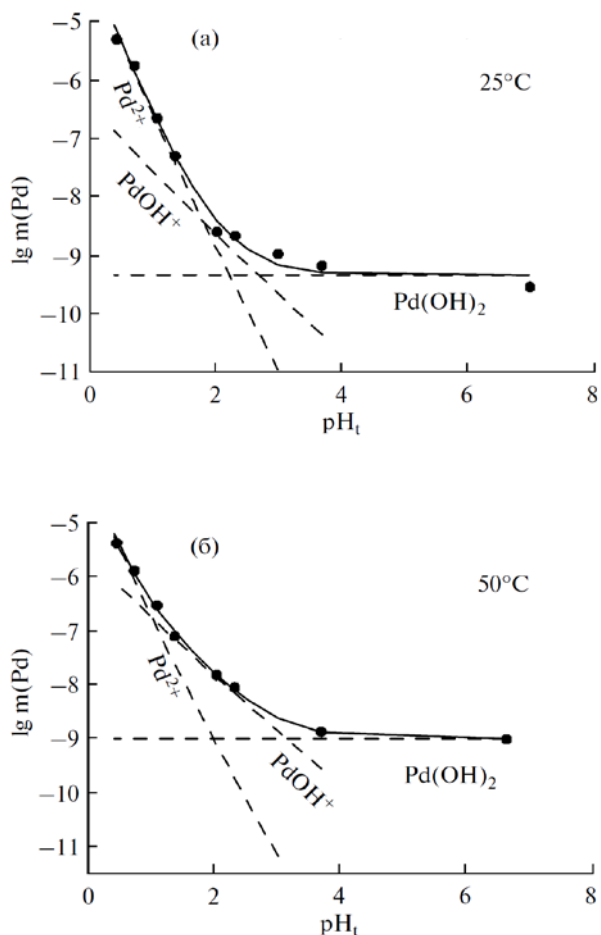
### Обсуждение результатов

Определение содержания Pd в пробах, отфильтрованных разными способами, дало удовлетворительно согласующиеся результаты. Например, при 50°C для 0.101m HClO<sub>4</sub> определено 31.4 и 39.3 ppb Pd при фильтровании через фильтр Sartorius Minisart NML (пористость 0.22 мкм, длительность опыта 12 мес.) и бумажный фильтр «синяя лента» (пористость 0.25 мкм, длительность опыта 18 мес.), соответственно. Аналогично, для 0.251m HClO<sub>4</sub> определено 138 и 134 ppb Pd. Приведённые выше данные, как и результаты анализа зависимости содержания Pd в растворах от времени выдержки для других опытов, показали, что 12 месяцев достаточно для достижения стабильных значений растворимости.

Экспериментальные значения растворимости PdO<sub>(к)</sub> приведены в Табл. 1.1 и изображены на Рис. 1.1 в зависимости от pH. В слабокислых и близнеутральных растворах (pH > 3) при 25 и 50°C содержание Pd в растворе не зависит от pH, а в более кислых - наблюдается существенный рост растворимости, причём наклон кривой растворимости растёт по мере снижения pH. Такой характер кривой растворимости обусловлен преобладанием в наиболее кислых растворах иона Pd<sup>2+</sup>, последовательно сменяющемся при увеличении pH гидрокомплексами PdOH<sup>+</sup> и Pd(OH)<sub>2</sub><sup>o</sup>. При расчёте pH мы полагали, что хлорная кислота диссоциирована нацело. Полученные в результате расчёта значения констант реакций приведены в Табл. 1.2. Следует отметить, что в опытах по растворимости была использована тонкодисперсная твёрдая фаза, размер зёрен которой не превышал первых десятков нанометров. Поэтому значения произведения растворимости окиси палладия (lg K<sup>o</sup><sub>s</sub>, табл. 1.2) не следует использовать в термодинамических расчётах, поскольку они могут содержать существенную погрешность, связанную с избыточной поверхностной энергией и дефектами поверхности фазы. Вместе с тем, значения констант гидролиза иона Pd<sup>2+</sup> представляются вполне надёжными, поскольку не зависят от произведения растворимости.

Данные для первой константы гидролиза Pd<sup>2+</sup>, полученные методом растворимости, находятся в хорошем согласии с результатами

спектрофотометрического эксперимента, выполненными в нашей лаборатории (Королёва и др., 2012) (Табл. 1.3). Значения первой константы гидролиза  $\text{Pd}^{2+}$ , полученные в настоящей работе для  $25^\circ\text{C}$  (Табл. 1.2), хорошо согласуются с результатами спектрофотометрических измерений (Izatt et al., 1967) и (Набиванец, Калабина, 1970) ( $\lg K^\circ_{\text{PdOH}^+} \sim -1.6$  и  $\sim -1.8$ , соответственно). Для константы устойчивости второго гидроксокомплекса нами получено значение, близкое к данным (Набиванец, Калабина, 1970), определив  $\lg K^\circ_{\text{Pd(OH)}_2} \sim -4.3$ . Это позволяет говорить о том, что комплекс  $\text{PdOH}^+$  имеет небольшую область преобладания ( $\sim 0.5 - 1$  ед. рН соответственно по нашим и литературным данным). Определённое нами значение логарифма ступенчатой константы образования  $\text{Pd(OH)}_2^\circ$  при  $25^\circ\text{C}$ , соответствующее разности  $\lg K^\circ_{\text{Pd(OH)}_2} - \lg K^\circ_{\text{PdOH}^+} = -2.68$ , близко к величине, определённой по данным (Middlesworth and Wood, 1999) (-2.46), что также свидетельствует в пользу доминирования  $\text{PdOH}^+$  в небольшом интервале рН.



Температурный ход первой константы гидролиза  $\lg K^\circ_{\text{PdOH}^+}$  показан на рис. 1.2. Из Рис. 1.2 и Табл 1.2, 1.3 видно, что константы гидролиза как по первой, так и по второй ступени быстро возрастают с увеличением температуры.

**Рис. 1.1.** Зависимость растворимости  $\text{PdO}_{(к)}$  в растворах хлорной кислоты от рН при  $25^\circ\text{C}$  (а) и  $50^\circ\text{C}$  (б). Точки – экспериментальные данные, линии рассчитаны с использованием констант реакций, представленных в Табл. 1.2. Сплошная линия соответствует общей концентрации палладия, пунктир – концентрация  $\text{Pd}^{2+}$  и его гидроксокомплексов.

**Табл. 1.1.** Состав экспериментальных растворов (моль·(кг·H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>) и растворимость PdO<sub>(к)</sub>. Время выдержки опытов 8-16 месяцев.

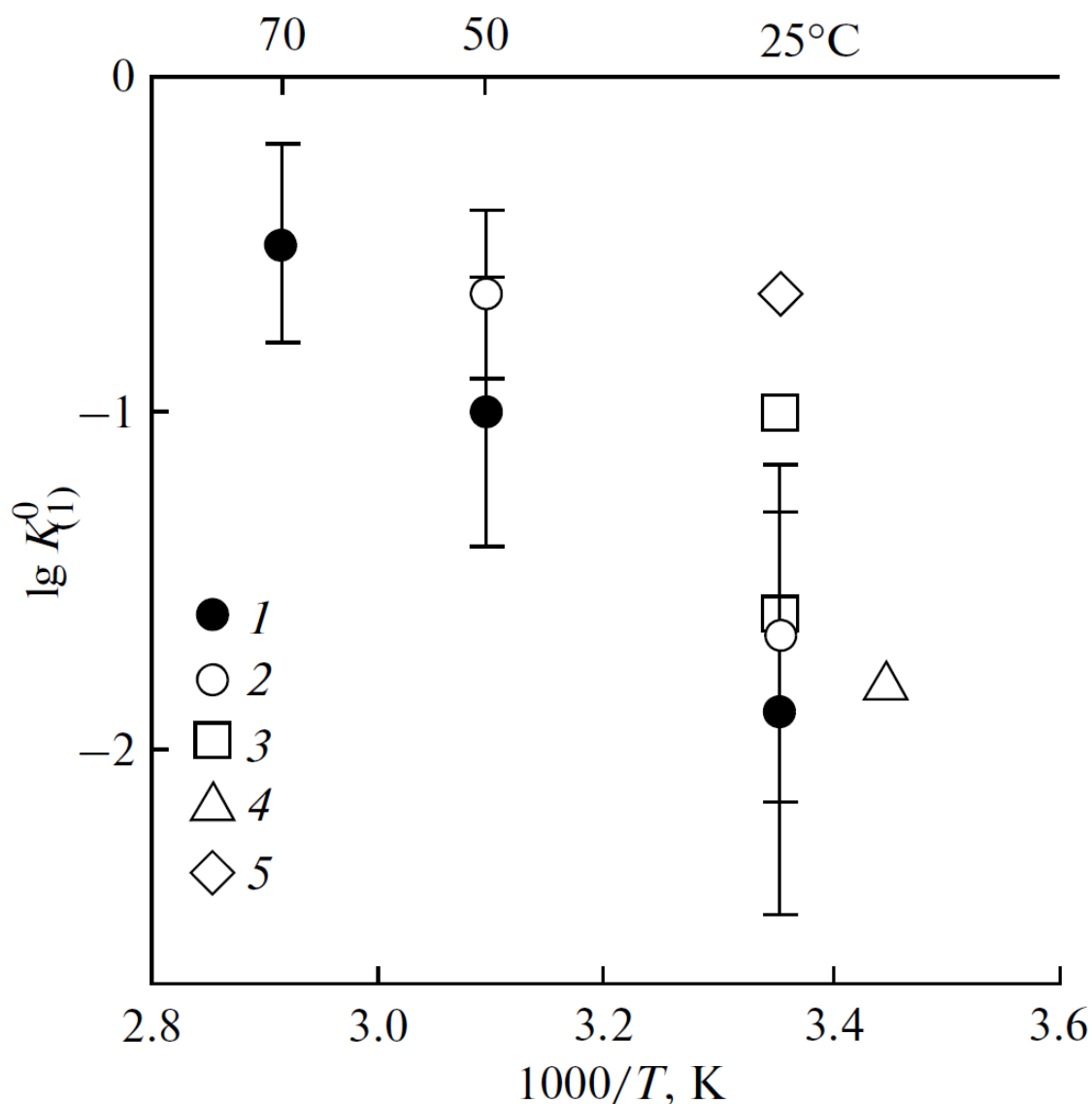
$m(\text{HClO}_4)$	$\lg m(\text{Pd})$
<b>25°C</b>	
0	-9.538
0.0002	-9.175
0.001	-8.975
0.005	-8.663
0.01	-8.598
0.05	-7.302
0.101	-6.658
0.251	-5.757
0.502	-5.304
<b>50°C</b>	
0	-9.014
0.0002	-8.871
0.005	-8.051
0.01	-7.820
0.05	-7.102
0.101	-6.530
0.251	-5.887
0.502	-5.378

**Таблица 1.2.** Константы гидролиза Pd<sup>2+</sup>, рассчитанные из данных по растворимости PdO<sub>(к)</sub> (Табл. 1.1). Доверительный интервал рассчитан для доверительной вероятности 0.95.

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K_s^{\circ(a)}$	$\lg K_{\text{PdOH}^+}^{\circ(b)}$	$\lg K_{\text{Pd(OH)}_2}^{\circ(b)}$
25	-4.99±0.30	-1.66±0.50	-4.34±0.30
50	-5.19±0.45	-0.65±0.25	-3.80±0.30
<sup>(a)</sup> PdO <sub>(к)</sub> + 2 H <sup>+</sup> = Pd <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O; <sup>(б)</sup> Pd <sup>2+</sup> + H <sub>2</sub> O = Pd(OH) <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> ; <sup>(в)</sup> Pd <sup>2+</sup> + 2 H <sub>2</sub> O = Pd(OH) <sub>2</sub> <sup>о</sup> + 2 H <sup>+</sup> .			

**Таблица 1.3.** Логарифм термодинамической константы реакции (1.3),  $K_{\text{PdOH}^+}^{\circ}$ , при 25, 50 и 70°C при доверительной вероятности 95%, по спектрофотометрическим данным (Королёва и др., 2012).

$T, \text{C}$	$\lg K_{\text{PdOH}^+}^{\circ}$
25	-1.9 ± 0.6
50	-1.0 ± 0.4
70	-0.5 ± 0.3



**Рис. 1.2.** Зависимость  $\lg K^{\circ}_{(PdOH^+)}$  (реакция 1.3) от обратной температуры по результатам настоящей работы и литературным данным: 1 – настоящая работа, растворимость; 2 – спектроскопия (Королёва и др., 2012); 3 – (Izatt et al., 1967); 4 – (Набиванец, Калабина, 1970) (в нашем пересчете); 5 – (Middlesworth and Wood, 1999) в пересчёте (Kitamora and Yui, 2010).

### Растворимость Pd и PdO<sub>(к)</sub> при 400°C/1000 бар

#### Экспериментальная часть

Эксперименты по растворимости выполнялись с использованием автоклавной методики (автоклавы из титанового сплава ВТ-8 объёмом около 20 см<sup>3</sup>) с анализом растворённого металла после закалки опыта. Растворимость PdO<sub>(к)</sub> измерялась в воде и растворах NaOH (до 0.1 м, моль·(кг H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>) при 400°C/1000 бар. Летучесть водорода либо задавалась кислородом воздуха или путём введения в автоклав известного количества H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, либо контролировалась буферными

смесями  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$ ,  $\text{Cu}/\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}/\text{NiO}$ . В случае забуференной системы буферная смесь помещалась в Pd ампулу вместе с небольшим количеством воды, и ампула герметично заваривалась. Такая схема опыта позволяла избежать реакции буферной смеси с экспериментальным флюидом, который контактировал только с внешними стенками Pd ампулы. Несколько экспериментов выполнено с использованием автоклавов небольшого объема (от 5 до 10  $\text{см}^3$ ), в которых ампула помещалась непосредственно на дно автоклава и контактировала с экспериментальным раствором во время закалки. Концентрация растворенного Pd не зависела от объема автоклава, и, следовательно, мы предполагаем, что количество Pd, осажденного на стенках ампулы и проволоке во время охлаждения, было небольшим и не могло существенно повлиять на результаты опытов. Автоклавы помещались в предварительно разогретые до необходимой температуры печи, температуру контролировали в пределах  $\pm 2^\circ\text{C}$  с помощью термопары хромель-алюмель. Продолжительность опытов составляла от 10 до 21 дней. После экспериментов автоклавы закаливали в холодной воде. Экспериментальный раствор извлекали из автоклавов и стенки трижды промывали 5-7  $\text{см}^3$  горячей царской водки. Извлеченные растворы помещали в стеклянные стаканы из стекла пирекс и упаривали на песчаной бане до влажных солей. Остатки после упаривания растворяли в 5  $\text{см}^3$  царской водки, которую затем снова медленно упаривали до влажных солей. Вышеуказанную процедуру повторяли 2 раза, после чего в колбы добавляли  $\sim 5-10 \text{ см}^3$  2M HCl. Концентрацию Pd в полученных растворах анализировали с помощью электротермического или пламенного вариантов атомно-абсорбционной спектроскопии. Воспроизводимость анализа составляла  $\pm 10\%$  и  $\pm 5\%$  при доверительной вероятности 95%, а пределы обнаружения ( $2\sigma$ ) составляли 0.1 ppb и 0.1 ppm для электротермического и пламенного вариантов анализа соответственно. Калибровочные растворы готовили из стандартного раствора Pd AlfaAesar 1000 мкг/мл. Точность анализа проверяли по тестовым растворам, приготовленным из стандартного и обработанным так же, как готовились к анализу пробы экспериментальных растворов. Концентрация Pd, измеренная в тестовых растворах, соответствовала расчетной концентрации в пределах  $\pm 20\%$ .

Результаты опытов и их обсуждение

Экспериментальные данные приведены в Табл. 1.4.

**Табл. 1.4.** Состав экспериментальных растворов и концентрации Pd в опытах по растворимости Pd<sub>(к)</sub> and PdO<sub>(к)</sub> в воде и растворах NaOH при 400°C/1000 бар (концентрации даны в моль·(кг H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>), и рассчитанные константы растворения PdO<sub>(к)</sub>.

Автоклав	Загружено или определено			Рассчитанные значения				
	<i>m</i> (O <sub>2</sub> ), буфер	<i>m</i> (NaOH)	<i>m</i> (Pd)	pH <sub>l</sub>	lg <i>f</i> (H <sub>2</sub> )	<i>m</i> (OH <sup>-</sup> )	lg K <sub>s</sub> <sup>o</sup> Pd(OH) <sub>2</sub> <sup>a</sup>	lg K <sub>s</sub> <sup>o</sup> Pd(OH) <sub>3</sub> <sup>-b</sup>
Опыты с добавкой O <sub>2</sub> к экспериментальному раствору (PdO <sub>(к)</sub> является устойчивой фазой)								
1/12	2.70E-04	0	9.60E-08	5.40	-13.17	3.97E-06	-7.0	
1/16	4.64E-03	0	1.40E-07	5.40	-13.79	3.97E-06	-6.9	
1/14	2.70E-04	1.0E-01	8.60E-07	9.50	-13.17	8.90E-02		-5.1
1/10	2.70E-04	1.0E-01	1.46E-06	9.50	-13.17	8.90E-02		-4.8
2/100	2.70E-04	4.0E-03	1.36E-07	8.33	-13.17	3.95E-03	-6.9	
2/14	2.70E-04	4.0E-04	1.35E-07	7.38	-13.17	3.99E-04	-6.9	
2/108	2.70E-04	4.0E-04	1.70E-07	7.38	-13.17	3.99E-04	-6.8	
3/14	1.26E-03	1.0E-01	6.80E-07	9.50	-13.50	8.90E-02		-5.2
3/16	1.26E-03	1.0E-01	1.00E-06	9.50	-13.50	8.90E-02		-5.0
3/10	2.90E-02	1.0E-01	3.20E-06	9.50	-14.19	8.91E-02		-4.5
3/8	2.90E-02	1.0E-01	1.96E-06	9.50	-14.19	8.91E-02		-4.7
3/100	1.26E-03	5.0E-02	1.12E-06	9.26	-13.50	4.62E-02		-4.7
4/8	1.26E-03	0	9.70E-09	5.40	-13.51	3.97E-06	-8.0	
4/13	1.26E-03	0	7.60E-09	5.40	-13.51	3.97E-06	-8.1	
4/14	1.26E-03	1.0E-02	5.48E-07	8.68	-13.50	9.74E-03		-4.4
4/16	1.26E-03	1.0E-02	5.17E-07	8.68	-13.50	9.74E-03		-4.4
Опыты с буферами O <sub>2</sub> (Pd <sub>(к)</sub> является устойчивой фазой)								
14	Cu/Cu <sub>2</sub> O	0	1.56E-07	5.40	-4.69	3.97E-06		
16	Cu <sub>2</sub> O/CuO	0	3.20E-07	5.40	-8.59	3.97E-06		
1	Ni/NiO	0	2.93E-07	5.40	-0.15	3.97E-06		
2	Ni/NiO	0	1.62E-07	5.40	-0.15	3.97E-06		
7	Cu/Cu <sub>2</sub> O	0	1.38E-07	5.40	-4.69	3.97E-06		
8	Cu/Cu <sub>2</sub> O	0	2.40E-07	5.40	-4.69	3.97E-06		
				Среднее			<-7.2	-4.7
				Доверительный интервал (95% доверит. вероятность)				0.3
<sup>a</sup> PdO <sub>(к)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub> = Pd(OH) <sub>2</sub> <sup>o</sup> <sub>(р-р)</sub> ;								
<sup>b</sup> PdO <sub>(к)</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>(ж)</sub> + OH <sup>-</sup> = Pd(OH) <sub>3</sub> <sup>-</sup> .								

Результаты опытов показали, что растворимость Pd в воде и растворах NaOH вплоть до pH<sub>l</sub> ~ 8.3 (*m*(NaOH) = 0.004) не зависит от pH и летучести водорода *f*(H<sub>2</sub>). Из термодинамических расчетов следует, что в отсутствие буфера *f*(H<sub>2</sub>), когда экспериментальный раствор насыщен воздухом или содержит более высокие концентрации кислорода, Pd превращается в PdO<sub>(к)</sub>, тогда как в присутствии буферов *f*(H<sub>2</sub>) стабильной фазой является металлический Pd. В этом случае активность (или концентрация, поскольку растворы являются

разбавленными) Pd в растворе должна зависеть от  $f(\text{H}_2)$ . Например, для образования  $\text{Pd}(\text{OH})_2^\circ$



Однако, как следует из данных Табл. 1.4. (нижняя часть таблицы), измеренная в опытах концентрация Pd в широком диапазоне значений окислительно-восстановительного потенциала не зависит от  $f(\text{H}_2)$ . Поэтому мы полагаем, что в этой области pH растворимость ниже предела обнаружения, которому отвечают данные Табл. 1.4 в области устойчивости комплекса  $\text{Pd}(\text{OH})_2^\circ$ . Эти данные позволяют определить верхний предел устойчивости комплекса  $\text{Pd}(\text{OH})_2^\circ_{(\text{р-р})}$ , который для реакции



$$\lg K_s^\circ_{\text{Pd}(\text{OH})_2} = \lg a(\text{Pd}(\text{OH})_2^\circ_{(\text{р-р})}) \quad (1.5')$$

при параметрах опытов принят равным среднему содержанию Pd в холостых растворах:  $\lg K_s^\circ_{\text{Pd}(\text{OH})_2} \sim \lg m(\text{Pd}(\text{OH})_2^\circ_{(\text{р-р})}) < -7.2$ .

При  $\text{pH}_t > 8.3$  растворимость  $\text{PdO}_{(\text{к})}$  росла благодаря образованию отрицательно заряженного комплекса  $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$  согласно реакции



$$\lg K_s^\circ_{\text{Pd}(\text{OH})_3^-} = \lg m(\text{Pd}(\text{OH})_3^-) - \lg m(\text{OH}^-) \quad (1.6')$$

Величина константы реакции растворения  $\text{PdO}_{(\text{к})}$  с образованием комплекса  $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$  (уравнение 1.6') составляет  $\lg K_s^\circ_{\text{Pd}(\text{OH})_3^-} (400^\circ\text{C}/1000 \text{ бар}) = -4.7 \pm 0.3$ . Полученные данные по константам гидролиза Pd и константам растворения  $\text{PdO}_{(\text{к})}$  использованы при построении термодинамической модели гидролиза Pd (раздел 1.6 диссертации).

### ***1.3. Растворимость Pd в хлоридных флюидах***

#### *Экспериментальная часть*

Методика опытов и подготовки проб к анализу та же, что и в работе по изучению гидролиза Pd при  $400^\circ\text{C}/1000 \text{ бар}$ . Опыты выполнены в диапазоне температур  $400 - 500^\circ\text{C}$  при давлении  $1000 \text{ бар}$  в системах, забуференных в

отношении  $f(\text{H}_2)$ . Кроме того, в большинстве опытов в автоклав помещалось 1-3 мг. металлического Al, который при температуре  $t > 300^\circ\text{C}$  реагировал с водой с образованием  $\text{H}_2$



таким образом подавляя растворимость в начале опыта. После опыта ампулы с буферными смесями вскрывались и анализировались методом рентгенофазового анализа. Результаты опытов, в которых фазовый состав буфера менялся (одна фаза была полностью израсходована в ходе эксперимента), отбраковывались.

### *Результаты опытов и их обсуждение*

Экспериментальные данные представлены в Табл. 1.5. Растворимость Pd не зависит ни от продолжительности эксперимента (от 12 до 21 дня), ни от объема автоклава. Кроме того, анализ экспериментальных данных по растворимости показал, что Al, который был добавлен в автоклав и давал небольшое количество водорода в начале эксперимента, не влиял на концентрации растворенного Pd по сравнению с экспериментами без Al. Эти факты подтверждают, что в ходе опытов были достигнуты равновесные значения растворимости Pd. Химический состав внешней стороны стенок ампулы после экспериментов был изучен методом сканирующей электронной микроскопии. Результаты анализа подтвердили, что состав внешней стороны ампулы не меняется и является чистым Pd.

В результате этой работы установлено, что для всех значений окислительно-восстановительного потенциала основной формой нахождения является комплекс  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , который образуется согласно реакции

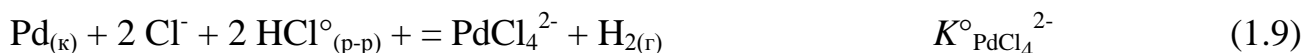


$$\lg K^\circ = \lg a(\text{PdCl}_4^{2-}) + \lg f(\text{H}_{2(\text{г})}) + 2 \text{pH} - 4 \lg a(\text{Cl}^-) \quad , \quad (1.8')$$

**Табл. 1.5.** Состав экспериментальных растворов и концентрации Pd (моль·(кг H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>) в опытах по растворимости Pd<sub>(к)</sub> в растворах NaCl+HCl, P = 1000 бар.

Автоклав	Буфер	Загружено или определено			Рассчитанные значения		
		<i>m</i> (HCl)	<i>m</i> (NaCl)	log <i>m</i> (Pd)	pH <sub>i</sub>	<i>m</i> (Cl)	lg <i>f</i> (H <sub>2</sub> ), бар
<b>400 °C</b>							
1/8	Cu <sub>2</sub> O/CuO	0.0100	0	-2.39	2.28	4.71E-03	-8.59
1/12	Cu <sub>2</sub> O/CuO	0.0050	0.10	-2.37	4.42	6.97E-02	-8.59
1/10	Cu/Cu <sub>2</sub> O	0.0050	0.10	-3.36	3.05	7.48E-02	-4.69
1/13	Cu/Cu <sub>2</sub> O	0.0051	1.02	-3.02	4.19	4.92E-01	-4.69
2/10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.101	-6.01	2.72	7.69E-02	-1.73
2/12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.252	-4.49	2.92	1.63E-01	-1.73
2/13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0102	0.712	-4.33	3.17	3.73E-01	-1.73
2/14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0103	1.55	-3.98	3.37	6.83E-01	-1.73
3/12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0050	0.252	-4.96	3.23	1.61E-01	-1.73
3/100	Cu/Cu <sub>2</sub> O	0.0100	0	-6.14	2.24	7.29E-03	-4.69
4/10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.00504	0.252	-5.58	3.22	1.61E-01	-1.73
4/13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0051	1.023	-4.46	3.55	4.95E-01	-1.73
4/14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0100	0.050	-5.62	2.58	4.41E-02	-1.73
4/100	Cu/Cu <sub>2</sub> O	0.0100	0.020	-3.62	2.43	2.25E-02	-4.69
5/10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0303	0.252	-4.29	2.46	1.67E-01	-1.73
5/12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0102	1.02	-4.40	3.26	4.96E-01	-1.73
6/8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.1004	0	-5.21	1.57	4.26E-02	-1.73
6/10	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.1004	0	-5.63	1.57	4.26E-02	-1.73
6/12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.1008	0.101	-4.82	1.79	1.00E-01	-1.73
6/13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0100	0.0401	-5.98	2.54	5.37E-02	-1.73
6/14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0501	0	-5.47	1.76	2.56E-02	-1.73
6/16	Ni/NiO	0.1008	0.101	-5.41	1.79	1.01E-01	-0.15
<b>450 °C</b>							
8/12	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.00504	0.252	-4.16	3.76	1.22E-01	-1.63
8/20	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.252	-4.34	3.47	1.22E-01	-1.63
8/13	Ni/NiO	0.0102	1.02	-4.25	3.80	3.67E-01	0.04
9/27	Ni/NiO	0.0102	1.02	-5.16	3.80	3.67E-01	0.04
9/140	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.252	-4.85	3.47	1.22E-01	-1.63
9/147	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0250	0.252	-4.42	3.08	1.23E-01	-1.63
9/141	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0100	0.100	-5.40	3.24	5.89E-02	-1.63
9/2	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0025	0.252	-5.03	4.07	1.22E-01	-1.63
<b>500 °C</b>							
7/8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.252	-5.11	3.46		-1.56
7/14	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0100	0.020	-5.83	3.46		-1.56
7/16	Ni/NiO	0.0101	0.252	-6.25	1.42		0.19
7/17	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.00504	0.252	-4.26	3.46		-1.56
12/27	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.506	-4.07	3.46		-1.56
12/26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.101	-4.78	3.46		-1.56
12/140	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0100	0.050	-4.63	3.46		-1.56
12/147	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.00252	0.252	-3.90	3.46		-1.56
12/141	Ni/NiO	0.0102	1.020	-3.43	1.42		0.19
12/12	Ni/NiO	0.0252	0.252	-4.14	1.42		0.19
10/27	Ni/NiO	0.0102	1.02	-3.67	1.42		0.19
10/26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0102	1.02	-4.05	3.46		-1.56
10/140	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.506	-4.35	3.46		-1.56
10/147	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0101	0.252	-5.15	3.46		-1.56
10/141	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.0252	0.252	-4.31	3.46		-1.56

или, записывая реакцию в удобной для термодинамических расчётов форме с  $\Delta z^2 = 0$

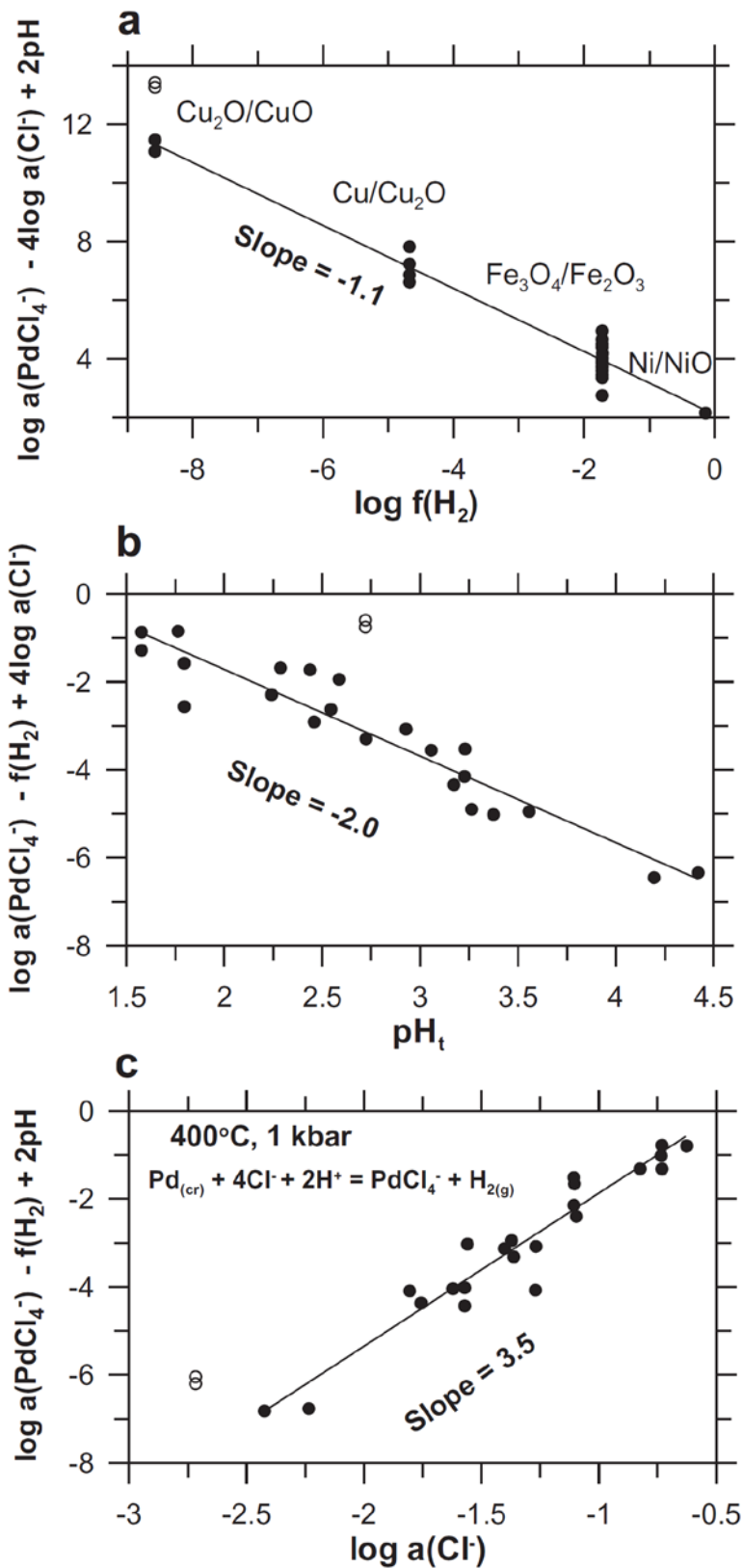


$$\lg K^{\circ}_{\text{PdCl}_4^{2-}} = \lg a(\text{PdCl}_4^{2-}) + \lg f(\text{H}_{2(г)}) + 2 \text{pH} - 4 \lg a(\text{Cl}^-) \quad , \quad (1.9')$$

Стехиометрия реакций (1.8) и (1.9) и состав доминирующего хлоридного комплекса подтверждены анализом экспериментальных данных (рис. 1.3). Наклон линии, проведённой через экспериментальные точки на рис. 1.3а, близок к -1, что отвечает степени окисления  $\text{Pd}^{+2}$ . Концентрация гидроксо- и гидроксохлоридных комплексов незначима (наклон кривой растворимости относительно pH равен -2, Рис. 1.3b). Как следует из наклона линий на Рис. 1.3с, основной формой нахождения Pd является комплекс  $\text{PdCl}_4^{2-}$  при небольшом вкладе в растворимость комплекса с меньшим числом лигандов (возможно,  $\text{PdCl}_3^-$ , поскольку наклон линии на Рис. 1.3с меньше 4). Рассчитанные по экспериментальным данным значения констант реакции (1.9),  $K^{\circ}_{\text{PdCl}_4^{2-}}$ , представлены в Табл. 1.6.

**Табл. 1.6.** Логарифм константы реакции образования  $\text{PdCl}_4^{2-}$  ( $K^{\circ}_{\text{PdCl}_4^{2-}}$ , реакция (1.9)), рассчитанной по экспериментальным данным Табл. 1.5. Значения  $K^{\circ}_{\text{исх.}}$  рассчитаны для одного комплекса  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , значения  $K^{\circ}_{\text{конечн.}}$  получены с учётом всех комплексов Pd, концентрация которых определена с использованием термодинамических данных из Табл. 1.12. Давление отвечает 1000 бар.

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K^{\circ}_{\text{PdCl}_4^{2-}}_{\text{исх.}}$	$\lg K^{\circ}_{\text{PdCl}_4^{2-}}_{\text{конечн.}}$
400	-1.56±0.10	-1.67±0.10
450	-0.80±0.10	-0.82±0.10
500	-0.14±0.10	-0.23±0.10



**Рис. 1.3.** Приведённая растворимость Pd в зависимости от летучести водорода (а), от рН (б), и от активности хлорид-иона (с). Ось ординат рассчитана согласно стехиометрии реакции (1.8). Тангенс угла наклона линий указан на каждом рисунке. Температура 400°C, давление 1000 бар.

#### 1.4. Стандартный потенциал $PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)}$ электрода

Измерение потенциала ячейки с палладиевым электродом при условиях, близких к стандартным ( $25^\circ\text{C}/1$  бар), позволяет точно определить стандартные значения энергии Гиббса комплексов Pd. Существует несколько работ, в которых определён потенциал полуреакции



для которой потенциал записывается в виде

$$E(PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)}) = E^\circ(PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)}) + RT/2F \cdot 4 \ln a_{Cl^-} - RT/2F \cdot \ln a_{PdCl_4^{2-}} \quad . \quad (1.11)$$

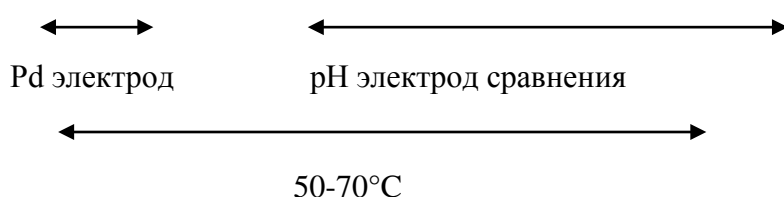
В работе (Templeton et al. 1943) определены значения стандартного потенциала  $E^\circ(PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)})$  в  $1m$  HCl при  $15-35^\circ\text{C}$ , а также зависимость потенциала от ионной силы ( $I = 1, 2$  и  $4.02m$ ) при  $25^\circ\text{C}$ . Авторы этой работы использовали губчатый Pd-электрод, который был получен электролизом растворов хлорида Pd в хлорной кислоте при высокой плотности тока. (Фасман и др. 1965) определили  $E^\circ(PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)})$  в интервале температур  $10-60^\circ\text{C}$ . Они обнаружили, что температура оказывает противоположное влияние на  $E^\circ$  по сравнению со значениями, определенными (Templeton et al. 1943). (Николаева и др. 1978) определили  $E(PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)})$  в  $1M$  HCl при  $50-150^\circ\text{C}$  путём измерений в ячейке с «гладким» Pd электродом. Авторам не удалось достичь равновесия в системе при  $25^\circ\text{C}$ . Значение потенциала, рассчитанное в этой работе линейной экстраполяцией на  $25^\circ\text{C}$ , на  $\sim 20$  мВ превышает значение, полученное в (Templeton et al., 1943) для  $I = 1m$ . (Белоусов и др. 2008) определили  $E(PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)})$  в ячейках с различными типами Pd электродов при  $60^\circ\text{C}$  и показали, что тонкодисперсный Pd электрод дает более низкие значения ЭДС по сравнению с «гладкими» электродами. Эти разногласия между имеющимися литературными данными не позволяют определить надёжное значение стандартного потенциала  $E^\circ(PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)})$ .

#### Экспериментальная часть

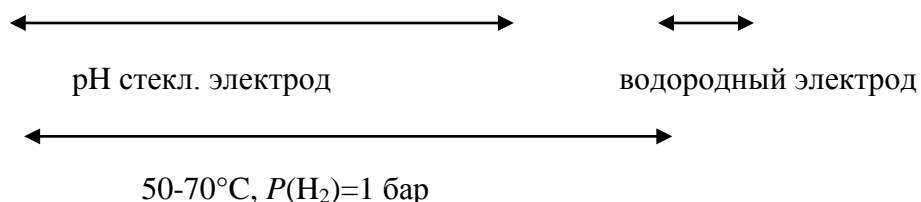
Для преодоления этих разногласий и определения надёжного значения энергии Гиббса комплекса  $PdCl_4^{2-}$  при  $25^\circ\text{C}/1$  бар нами были выполнены измерения потенциала реакции (1.10) при температуре  $50$  и  $70^\circ\text{C}$  в ячейках с жидкостным

соединением и без переноса (жидкостного соединения). В качестве электрода сравнения использовались либо стеклянный  $H^+$ - селективный электрод (ячейка без переноса), либо выносной  $Ag/AgCl$  электрод, термостатированный при  $25^\circ C$  (ячейка с переносом). Ячейки, в которых выполнены измерения, представлены ниже:

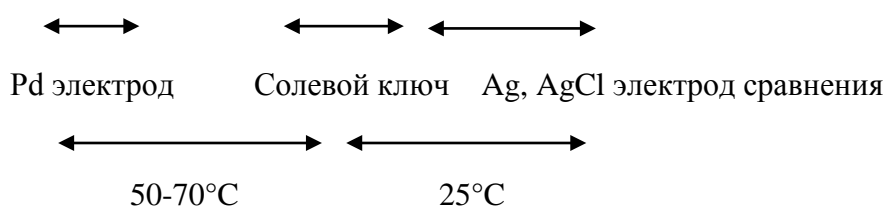
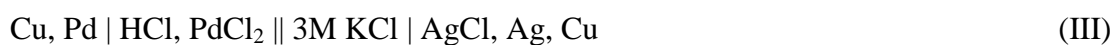
1) изотермическая ячейка без жидкостного соединения, состоящая из измерительного  $Pd$  электрода и стеклянного  $H^+$ -селективного электрода сравнения:



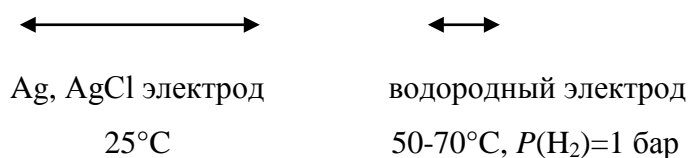
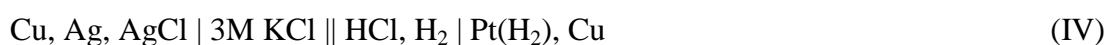
со вспомогательной ячейкой, использованной для стандартизации стеклянного электрода сравнения относительно водородного электрода



2) неизотермическая ячейка с переносом, состоящая из измерительного  $Pd$  электрода и выносного  $Ag/AgCl$  электрода сравнения:



со вспомогательной ячейкой



Экспериментальные растворы готовили с использованием  $\text{PdCl}_2$  (99.999%, Aldrich),  $\text{HCl}$  квалификации «ос.ч» и дистиллированной воды. Концентрацию исходного раствора  $\text{HCl}$  ( $\sim 2\text{M}$ ) определяли методом кислотно-основного титрования как описано в разделе 1.1. В качестве источника водорода использовался генератор чистого водорода ГВЧ-12 (производства НПО «Химэлектроника», Москва, концентрация генерируемого газа 99.999%). Во время измерений исследуемые растворы барботировали  $\text{Ar}$  высокой чистоты.

Палладиевые электроды были изготовлены из  $\text{Pd}$  фольги (99.99%, размеры электрода  $10 \times 14$  мм, толщина 0.5 мм). Кусочек фольги был спаян с  $\text{Pd}$  проволокой. Перед измерениями электрод отжигали с помощью газовой горелки и шлифовали тонкой наждачной бумагой. Эту процедуру повторяли между экспериментами. В качестве электродов сравнения в ячейке (I) использовались стеклянные рН электроды (стекло №45, НПО «Измерительная техника», Москва) с внутренним полуэлементом  $\text{Ag}$ ,  $\text{AgCl}/0.1\text{M HCl}$ . Электрод  $\text{Ag}$ ,  $\text{AgCl}/3\text{M KCl}$  (тип ЭСЛ-3М) служил в качестве внешнего электрода сравнения в ячейке (III). Водородные электроды изготавливали по методу (Bates, 1973) из листа  $\text{Pt}$  фольги (99.99%,  $10 \times 15$  мм). Для измерений ЭДС была использована термостатированная стеклянная ячейка с резиновой крышкой. Ячейка (I) содержала два  $\text{Pd}$  электрода и два стеклянных рН-электрода. В ячейке (II) вместо  $\text{Pd}$  использовались два водородных электрода. Ячейка (III) состояла из двух  $\text{Pd}$  электродов в измерительном полуэлементе, который был соединён с полуэлементом сравнения с помощью солевого мостика, заполненного  $3\text{M}$  раствором  $\text{KCl}$ . Стержень из пористой керамики отделял измерительный полуэлемент от солевого ключа. Электроды и стеклянная трубка, через которую барботировался аргон или водород, были вставлены в крышку ячейки. Во время эксперимента раствор перемешивали с помощью магнитной мешалки. Температуру поддерживали в пределах  $\pm 0.1^\circ\text{C}$  с помощью водяного термостата. Растворы в ячейках (I) и (III) непрерывно барботировали  $\text{Ar}$  в течение эксперимента. Растворы во вспомогательных ячейках (II) и (IV) перед измерениями продували  $\text{Ar}$  в течение 20 минут, затем насыщали водородом, который пропускали через раствор со скоростью 2-3 пузырька в минуту во время эксперимента. Значения ЭДС измерялись с помощью многоканального высокоимпедансного мультиметра

(ИЭМ РАН, Черноголовка) с точностью  $\pm 0.1$  мВ. Потенциалы электродов в одной ячейке различались не более чем на 1 мВ.

Потенциометрические измерения проводились при 50 и 70°C при нагреве и охлаждении. Значения ЭДС при нагреве и охлаждении воспроизводились в пределах  $\pm 0.2$  мВ для ячеек, содержащих выносной Ag, AgCl электрод (ячейки (III) и (IV)), и  $\pm 2$  мВ для ячеек с рН-электродами (ячейки (I) и (II)) из-за температурного гистерезиса внутреннего Ag, AgCl полуэлемента в стеклянных электродах. Поэтому только значения ЭДС, зарегистрированные при нагревании, были использованы для дальнейших расчетов.

Электродную функцию стеклянных рН электродов и водородных электродов проверяли в ячейках с жидкостным соединением относительно выносного Ag, AgCl электрода. В качестве калибровочных использовали растворы 0.1 и 1*m* HCl. Было установлено, что наклон электродной функции (ЭДС относительно рН) для всех электродов близок к Нернстовскому.

### *Результаты опытов и их обсуждение*

В результате измерений определены значения стандартного потенциала реакции



которая отвечает потенциалу полуреакции (1.10), измеренному относительно водородного электрода. Результаты стандартизации электродов сравнения относительно водородного электрода приводятся в Табл. 1.7, а расчёт значений стандартного потенциала реакции (1.12) – в Табл. 1.8. Влияние температуры на  $E^\circ_{(1.12)} = E^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(\text{к})})$  показаны на Рис. 1.4. В настоящей работе, а также в исследовании (Белоусов и др.2008) все измерения были выполнены при ионной силе  $I = 1$  ( $I = 1m$  в настоящей работе и  $I = 1M$  – в работе Белоусов и др., 2008). Согласно уравнению Дебая-Хюккеля в 3<sup>м</sup> приближении, измеренное значение ЭДС реакции (1.12) можно представить в виде

$$E_{(1.12)} = E^\circ_{(1.12)} + 2.303RT/2F \cdot (\Delta Z^2 \cdot A \cdot I^{0.5} / (1 + aB \cdot I^{0.5}) + b \cdot I) \quad , \quad (1.13)$$

где  $E^\circ$  - стандартный потенциал реакции. В значения ЭДС, которые приводятся в последних трёх колонках Табл. 1.7 (для электродов сравнения) и последних трёх колонках Табл. 1.8 (для Pd электродов), внесена поправка на коэффициент активности протона. Поэтому для реакции (1.12)  $\Delta Z^2=0$ . В этом случае для расчёта значения стандартного потенциала необходимо только внести поправку на величину ( $b I$ ). Величина  $b = 7.0 \text{ мВ/моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$  была принята по данным (Templeton et al., 1943) и использована при всех температурах. Рассчитанные значения  $E^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(к)})$  приведены в последнем столбце Табл. 1.8. Погрешность  $\pm 5 \text{ мВ}$  включает ошибку экстраполяции на стандартное состояние.

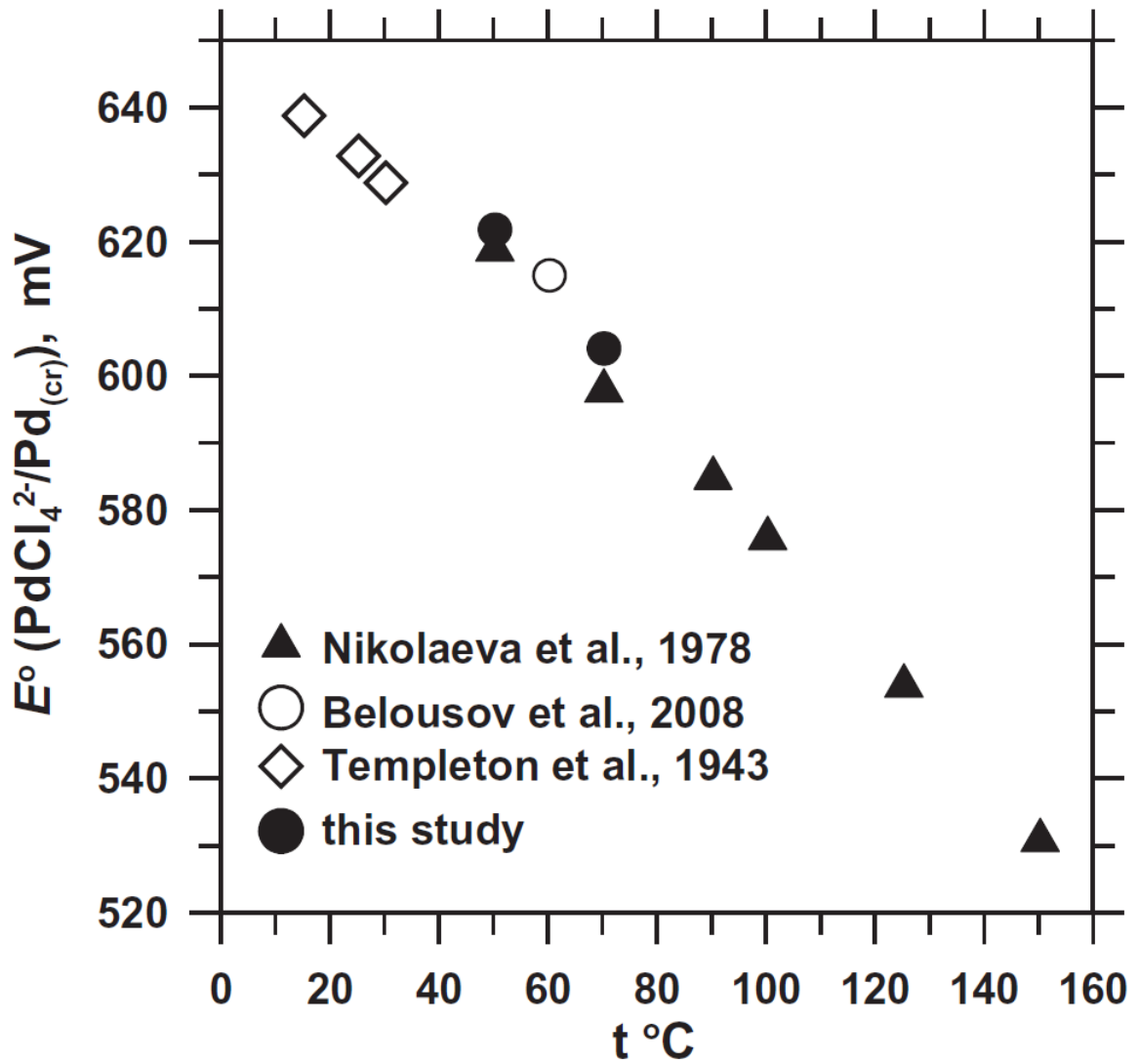
**Табл. 1.7.** Калибровка выносного Ag, AgCl (3M KCl) электрода сравнения и стеклянного pH электрода сравнения относительно водородного электрода в растворе 1m HCl (значения, использованные в последующих термодинамических расчётах, выделены жирным шрифтом).

$t$ °C	pH (рассч.)	$E$ , мВ					
		Измерено		Рассчитано			
		H <sub>2</sub> -эл. / /AgCl- эл., ячейка (IV)	H <sub>2</sub> -эл. / /pH- эл. ячейка (II)	Поправка $\Delta E$ на $P(\text{H}_2)$	AgCl-эл./ /H <sub>2</sub> (0)-эл.	pH-эл./ / H <sub>2</sub> -эл.	pH-эл./ /H <sub>2</sub> -эл.
	(1)	$E_{(IV)}$	$E_{(II)}$	$\Delta E_{P(\text{H}_2)}$ (2)	$E^\circ_{\text{AgCl}/\text{H}_2}$ (3)	$E^\circ_{\text{pH}/\text{H}_2}$ (4)	$E^\circ_{\text{pH}/\text{H}_2}$ (5)
25	0.21	-208.5	-381.4	0.89	197.0	382.3	
50	0.21	-186.6	-375.8	2.38	<b>175.5</b>	378.2	<b>376.6</b>
70	0.22	-166.4	-366.6	6.21	<b>157.6</b>	372.8	<b>372.8</b>
60					<b>166.6*</b>		

(1) – рассчитано с использованием уравнения Дебая Хюккеля во 2м приближении, параметр наибольшего сближения ионов  $a = 4.5 \text{ \AA}$  для всех частиц;  
(2) – поправка на давление водорода (Bates, 1973);  
(3) – потенциал электрода Ag, AgCl (3M KCl) отн. стандартного водородного электрода  $E^\circ_{\text{AgCl}/\text{H}_2} = -E_{(IV)} - 2.303RT/F \cdot \text{pH} + \Delta E_{P(\text{H}_2)}$ ;  
(4) – потенциал стеклянного pH электрода отн. стандартного водородного электрода  $E^\circ_{\text{pH}/\text{H}_2} = -E_{(II)} + 2.303RT/F \cdot \text{pH} + \Delta E_{P(\text{H}_2)}$ ;  
(5) – потенциал стеклянного pH электрода  $E^\circ_{\text{pH}/\text{H}_2}$ , рассчитанный путём аппроксимации экспериментальных данных линейной зависимостью относительно температуры (25 – 70°C).  
\* интерполяция между 50 и 70°C.

**Табл. 1.8.** Расчёт значений стандартного потенциала  $E^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(к)})$  по экспериментальным данным, полученным в настоящей работе (50, 70 °С), и данным (Белоусов и др., 2008) для 60 °С.

$t$ °С	Раствор	$E$ , мВ						
		Измерено		Рассчитано				
		Pd-эл./ /AgCl-эл. Ячейка (III)	Pd-эл./ /рН-эл., Ячейка (I)	$\Delta E$ ( $\text{PdCl}_4^{2-}$ )	Pd-эл./ /H <sub>2</sub> (0)-эл.	$E^\circ_{(I)}$ ( $I=1$ )	$E^\circ$ ( $I=0$ )	
		$E_{\text{Pd}/\text{AgCl}}$	$E_{\text{Pd}/\text{pH}}$	$\Delta E_{\text{PdCl}_4^{2-}}$ (1)	$E_{\text{Pd}/\text{H}_2}$ (2)	$E^\circ_{(I=1)}$ (3)	$E^\circ$ (4)	
50	0.00645m PdCl <sub>2</sub> + 1m HCl	376.2	185.4	-70.2 -70.2	548.5 551.7	<b>618.8</b> <b>621.9</b>		
	0.0200m Cl <sub>2</sub> + 1m HCl	394.4	205.3	-54.5 -54.5	568.4 569.9	<b>622.9</b> <b>624.4</b>		
	<b>Среднее</b>						<b>622.0±2.4</b>	<b>629±5</b>
70	0.00500m Cl <sub>2</sub> + 1m HCl	371.8	169.0	-78.4 -78.4	526.8 529.4	<b>605.1</b> <b>607.8</b>		
	0.00645m PdCl <sub>2</sub> + 1m HCl	373.2	171.1	-74.6 -74.6	528.9 530.8	<b>603.5</b> <b>605.4</b>		
	0.0200m PdCl <sub>2</sub> + 1m HCl	388.2	184.5	-57.8 -57.8	542.3 545.8	<b>600.2</b> <b>603.6</b>		
	<b>Среднее</b>						<b>604.3±2.5</b>	<b>611±5</b>
	60	0.001M PdCl <sub>2</sub> + 1M HCl	350		-99.2	516.6	615.8	
0.00316M PdCl <sub>2</sub> + 1M HCl		370		-82.6	536.6	619.2		
0.01M PdCl <sub>2</sub> + 1M HCl		378		-66.1	544.6	610.7		
0.0316M PdCl <sub>2</sub> + 1M HCl		399		-49.6	565.6	615.2		
<b>Среднее</b>						<b>615.2±3.5</b>	<b>622±5</b>	
<p>(1) <math>\Delta E_{\text{PdCl}_4^{2-}} = 2.303RT/2F \cdot \lg m(\text{PdClO}_4^{2-})</math>;</p> <p>(2) <math>E_{\text{Pd}/\text{H}_2}</math> – потенциал Pd электрода отн. стандартного водородного электрода, рассчитанный с использованием <math>E^\circ_{\text{AgCl}/\text{H}_2}</math> и <math>E^\circ_{\text{pH}/\text{H}_2}</math> из Табл. 1.6 : <math>E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = E_{\text{Pd}/\text{pH}} + 376.6 - 2.303RT/F \cdot \text{pH}</math> (50 °С), и <math>E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = E_{\text{Pd}/\text{pH}} + 372.8 - 2.303RT/F \cdot \text{pH}</math> (70 °С); <math>E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = E_{\text{Pd}/\text{AgCl}} + 175.5</math> (50 °С), <math>E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = E_{\text{Pd}/\text{AgCl}} + 157.6</math> (70 °С), и <math>E_{\text{Pd}/\text{H}_2} = E_{\text{Pd}/\text{AgCl}} + 166.6</math> (60 °С);</p> <p>(3) <math>E^\circ_{(I)} = E_{\text{Pd}/\text{H}_2} - \Delta E_{\text{PdCl}_4^{2-}} + 2.303RT/2F \cdot 4 \cdot \lg m(\text{Cl})</math>;</p> <p>(4) <math>E^\circ = E^\circ_{(I=1)} + b \cdot I = E^\circ_{(I=1)} + 7.0</math> (мВ).</p>								



**Рис. 1.4.** Зависимость стандартного потенциала электрода  $E^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(\text{к})})$  от температуры. На рисунке показаны только те значения потенциала, которые согласуются с результатами настоящей работы.

### 1.5. Растворимость высококиста $PdS_{(к)}$

Известно три работы по экспериментальному изучению комплексообразования Pd в сульфидных растворах. (Gammons and Bloom, 1993), измерив растворимость сульфидов Pd при 30-300°C и  $pH_t$  0.5 – 8.2, обнаружили существенную зависимость концентрации растворённого Pd от pH и описали свои экспериментальные данные с помощью комплексов  $Pd(HS)_2^{\circ}_{(p-p)}$  и  $Pd(HS)_3^-$ , причём нейтральный комплекс был определён только при  $t \geq 200^\circ C$ . Согласно данным этой работы, растворимость сульфида Pd достигает максимума при  $t = 100^\circ C$ , а затем снижается по мере роста температуры. (Wood et al., 1994) измерили растворимость  $PdS_{(к)}$  (минерал *высоцкит*) в кислых ( $pH = 2-4$ ) растворах сероводорода ( $m(H_2S) \sim 0.1$ ) при 25 – 90°C. В работе (Pan and Wood, 1994) растворимость сульфида Pd определена при 200 – 350°C и  $pH_t$  5.9 – 9.4. Авторы двух последних работ интерпретировали результаты опытов с использованием нейтрального комплекса  $Pd(HS)_2^{\circ}_{(p-p)}$ , концентрация которого не зависит от pH и растёт по мере увеличения температуры. Несмотря на столь противоречивые экспериментальные данные, в работах (Gammons and Bloom, 1993) и (Pan and Wood, 1994) сделан вывод о том, что гидросульфидные комплексы способны вносить существенный вклад в гидротермальный перенос платиноидов, а в ряде случаев являются основной формой их переноса высокотемпературными гидротермальными растворами (например, в хлоридно-сульфидных рассолах Salton Sea, Калифорния, США). Задача настоящей работы – на основании новых экспериментальных данных построить надёжную модель комплексообразования Pd в сульфидных растворах и прояснить роль (гидро)сульфидных комплексов в гидротермальном переносе этого металла.

#### *Экспериментальная часть*

Сульфид Pd получен методом сухого синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах из стехиометрических количеств серы и порошка Pd > 99.9% при 600°C. Рентгенограмма полученной фазы соответствовала синтетическому кристаллическому PdS (PDF # 25-1234). Поскольку в ампулы загружалось стехиометрическое количество Pd и S мы полагаем, что другие сульфиды Pd при

синтезе не образовывались. Полученная фаза растиралась в агатовой ступке, просеивалась через сита (фракция < 50 мкм отбрасывалась) и промывалась декантацией дистиллированной водой несколько раз до тех пор, пока раствор над твёрдой фазой не становился прозрачным в течение нескольких минут. Полученный таким образом порошок высушивался при 60°C.

Было выполнено две серии опытов с использованием ампульной и автоклавной методик. При температуре  $5 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $23 \pm 2^\circ\text{C}$  и  $60 \pm 1^\circ\text{C}$  опыты по растворимости *высоцкита* выполнялись по ампульной методике. Использовались ампулы из стекла пирекс объёмом 150 – 200 см<sup>3</sup>. Несколько ампул предусматривали возможность *in situ* фильтрования экспериментального раствора при пробоотборе. В нижнюю часть этих ампул был впаян плотный стеклянный фильтр. В ампулы помещалось ~ 0.15 г. твёрдой фазы и заливалось взвешенное количество свежепрокипячёной дистиллированной воды, через которую пропускался аргон высокой чистоты в течение 30-40 минут. Затем через воду в ампуле в течение получаса пропускался сероводород, полученный при взаимодействии  $\text{Al}_2\text{S}_3$  с водой в аппарате Киппа. Кислотность раствора задавалась добавлением в ампулу взвешенного количества насыщенного аргоном раствора 1М NaOH или 0.1М HCl, приготовленной из фиксанала. Концентрацию NaOH определяли титрованием соляной кислотой, стандартизованной по реактиву Trizma base (Aldrich 99.9%, Tris(hydroxymethyl)aminomethane). В качестве индикатора при титровании использовали метиловый красный. После добавления раствора кислоты или щёлочи горлышко ампул запаивалось в токе Ar. Ампулы помещались в бытовой холодильник (5°C), сушильный шкаф (60°C) или хранились при комнатной температуре. Перемешивание производилось ежедневно за исключением последней недели опыта. По окончании опыта ампулы вскрывались при температуре опыта и из них отбирались пробы для измерения pH и концентрации сульфидной серы. Затем растворы фильтровались в токе аргона через термостатированные (при температуре опыта) фильтры «белая лента» (пористость ~3 мкм), причём первая порция раствора (~ 20 см<sup>3</sup>) использовалась для промывки фильтра и после фильтрования отбрасывалась. При *in situ* фильтровании ампула вскрывалась с двух сторон и экспериментальный раствор выдавливался через фильтр аргоном. Измерение pH проводилось с использованием

термостатированной при температуре опыта герметичной ячейки, состоящей из стеклянного твердоконтактного электрода и хлорсеребряного электрода сравнения, разделённых солевым ключом, заполненным 3М КСl. Ячейка калибровалась по буферным растворам с  $pH_{25^\circ}$  1.68, 4.01, 6.86 и 9.18. Точность измерения  $pH \pm 0.05$  ед.  $pH$ , определена путём многократного измерения  $pH$  буферных растворов в течение дня. Для определения концентрации сульфидной серы 1-2 см<sup>3</sup> пробы отбирались в 5 см<sup>3</sup> 10% раствор ацетата Cd и её концентрация определялась обратным иодиметрическим титрованием. Точность анализа  $\pm 5\%$ .

Пробы для определения Pd ( $V=80-190$  см<sup>3</sup>), отобранные в стакан из стекла пирекс, подкислялись концентрированной HCl (до  $pH \sim 2$ ) и упаривались до влажных солей. Затем стенки стакана и осадок обрабатывались  $\sim 5$  см<sup>3</sup> горячей царской водки и раствор снова упаривался до влажных солей. Эта процедура повторялась дважды, после чего стенки стакана обмывались 3-4 порциями по  $\sim 1.5-2$  см<sup>3</sup> 1-2М HCl и собирались в мерные пробирки на 10 см<sup>3</sup>. Таким образом растворы концентрировались в 20 - 50 раз. Палладий анализировался методом атомно-абсорбционной спектроскопии в термическом варианте. Предел обнаружения 0.1 ppb, воспроизводимость  $\pm 10\%$ . Растворы, содержавшие NaOH, имели значительный солевой фон (NaCl) и при концентрации NaCl  $> 0.1m$  анализировались после проведения сорбции палладия сорбентом Полиоргс IV (Методы концентрирования, 1986). Для этого в подготовленный раствор, который содержал 2н HCl, вносилось 100 мг сорбента, раствор кипятился 1 час, фильтровался, фильтр промывался горячим раствором 2н. HCl и высушивался на воздухе. Далее фильтр осторожно озолялся, сжигался при 700°C, сухой остаток растворялся в царской водке, выпаривался до влажных солей и после растворения в 2н HCl проводилось определение Pd. Тестовые анализы растворов, содержащих известное количество Pd и обработанных аналогично пробам экспериментальных растворов (как с сорбцией, так и без неё), показали, что найденные концентрации Pd отличаются от рассчитанных в пределах  $\pm 20\%$  без систематических отклонений. Следует отметить, что для всех растворов в этой серии опытов измеренные концентрации Pd существенно превышали предел обнаружения.

При 200°C опыты выполнялись с использованием автоклавов из титанового сплава ВТ-8 объёмом  $\sim 20$  см<sup>3</sup>, пассивированных в 10% HNO<sub>3</sub> при 400°C. В

автоклавы загружали 0.1 г. PdS, вытесняли воздух аргоном и заливали экспериментальный раствор (воду, насыщенную сероводородом, или содержащие сероводород растворы с известной концентрацией NaOH или HCl). В приготовленных растворах определялась концентрация сульфидной серы. Коэффициент заполнения автоклавов растворами при температуре опытов составлял  $\sim 0.97$  и при расчёте состава растворов мы пренебрегали присутствием незначительного количества газовой фазы. Автоклавы закрывались, помещались в разогретый до  $200^{\circ}\text{C}$  сушильный шкаф и выдерживались в течение 16 дней (температура поддерживалась с точностью  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ). По окончании опыта автоклавы закаливались в проточной холодной воде, вскрывались и экспериментальные растворы фильтровались через фильтры из нитрата целлюлозы Sartorius Millipore, пористость 0.45 мкм. Первые 3-5 см<sup>3</sup> отфильтрованной пробы отбрасывались. Результаты опытов при  $5-60^{\circ}\text{C}$  показали, что растворимость PdS по мере повышения температуры не возрастает. Поэтому мы полагали, что осаждения растворенного Pd на стенках автоклавов при закалке не происходит и в этой серии опытов анализировались только конденсаты закалочных растворов без смывов со стенок автоклавов. Далее пробы обрабатывались и анализировались на Pd как описано выше (анализы растворов NaOH+H<sub>2</sub>S выполнялись с сорбцией на сорбенте Полиоргс IV, без NaOH – без использования сорбента. Пробы концентрировались в 3-5 раз относительно исходных растворов).

### *Результаты опытов и их обсуждение*

Результаты опытов сведены в Табл. 1.9 и показаны на Рис. 1.5.

#### **Опыты при $5-60^{\circ}\text{C}$**

Продолжительность опытов составила от 44 до 130 дней (Табл. 1.9). Систематической зависимости растворимости от длительности опыта не наблюдается (для растворов с близкими значениям pH и концентрации серы), что свидетельствует в пользу достижения равновесия. Однако воспроизводимость результатов довольно низкая. Возможно, это связано с потерей части растворённого Pd при фильтрации, несмотря на то, что тщательной промывке фильтра экспериментальным раствором перед фильтрованием пробы уделялось

особое внимание, и наоборот, с проникновением тонкодисперсной твёрдой фазы в некоторые пробы сквозь фильтр. Кроме того, низкая воспроизводимость, возможно, связана с присутствием тонкодисперсных частиц и дефектами поверхности.

Концентрация Pd, измеренная в отфильтрованных *in situ* пробах (жирный шрифт в Табл. 1.9) в 5-10 раз выше, чем в пробах с фильтрованием через бумажный фильтр. Мы полагаем, что это связано с проникновением твёрдой фазы через недостаточно «плотный» стеклянный фильтр. В ряде опытов с наименее «плотными» впаянными стеклянными фильтрами через несколько дней после начала опыта было обнаружено присутствие твёрдой фазы с внешней стороны фильтра, что подтверждает сделанное выше предположение (результаты этих опытов в Табл.1.9 не приводятся). Тем не менее, мы решили использовать данные, полученные при *in situ* фильтровании, в изложенных ниже термодинамических расчётах, полагая, что истинное значение растворимости находится между значениями, измеренными в пробах с разным типом фильтрования.

В большинстве опытов величины рН, рассчитанные из составов растворов и измеренные после опытов хорошо соответствовали друг другу (как правило, расхождения не превышали  $\pm 0.1$  ед. рН при максимальном расхождении 0.3 ед. рН). В нескольких опытах исходные растворы были сильнощелочными (рН 10.5 - 12). При измерении рН в пробах этих растворов после опытов было обнаружено, что растворы стали близонейтральными и слабощелочными (смещение рН составило  $> 1$  ед. рН). Вероятно, такое смещение обусловлено растворением стекла ампул в щелочных растворах. Поэтому для этих растворов концентрация NaOH рассчитывалась по измеренному значению рН. Эти растворы обозначены полыми символами на Рис. 1.5.

При анализе полученных кривых растворимости (Рис. 1.5) видно, что в околонеutralных растворах, вблизи максимума растворимости, концентрация Pd слабо зависит от температуры, в то время как в кислой области наблюдается существенное снижение концентрации Pd по мере роста температуры.

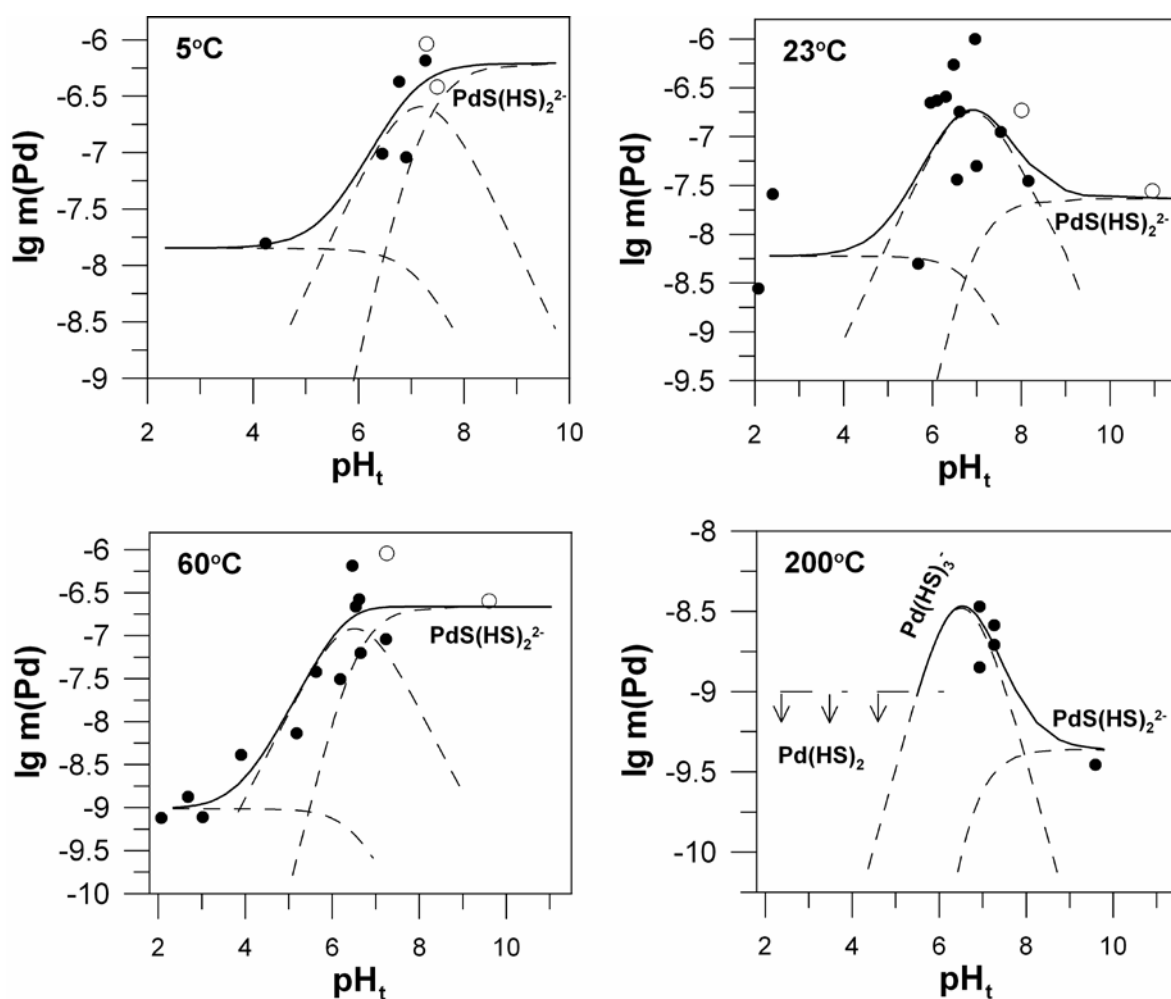
**Табл. 1.9.** Состав экспериментальных растворов и растворимость  $\text{PdS}_{(\text{к})}$  (моль·(кг  $\text{H}_2\text{O}$ )<sup>-1</sup>). Жирным шрифтом выделены пробы, отфильтрованные *in situ*. Курсив – значения pH измерены при пробоотборе и значительно изменились (в кислую область) в ходе опыта, вероятно, за счёт растворения стекла ампул.

Проба No.	Длительность опыта, дней	$m(\text{HCl})$	$m(\text{NaOH})$	$m(\text{H}_2\text{S})$	pH <sup>1</sup>	lg $m(\text{Pd})$
<b>5°C, <math>P_{\text{нас}}</math></b>						
3/2	130	0	0	0.070	4.23	-7.96
3/3	130	0	0.00658	0.51	5.39	-7.59
3/4	130	0	0.0143	0.59	5.66	-6.83
3/5	130	0	0.0298	0.58	5.98	-6.66
3/6	<i>130</i>	<i>0</i>	<i>0.0358</i>	<i>0.056</i>	<i>7.49</i>	<i>-6.92</i>
3/7	104	0	0.0193	0.063	6.90	-7.44
3/8	<i>104</i>	<i>0</i>	<i>0.0192</i>	<i>0.037</i>	<i>7.29</i>	<i>-6.90</i>
<b>23°C, <math>P_{\text{нас}}</math></b>						
25/1	72	0.00918	0	0.079	2.08	-8.66
25/3	72	0	0	0.067	4.10	-7.64
25/4	94	0	0.00395	0.085	5.67	-8.44
25/5	72	0	0.00950	0.080	6.10	-6.82
25/6	94	0	0.0248	0.079	6.61	-6.95
25/7	72	0	0.0457	0.086	6.99	-7.43
25/8	94	0	0.0728	0.077	8.16	-7.68
25/9	72	0	0.0665	0.072	8.01	-7.02
25/10	94	0	0.0750	0.074	<i>10.95</i>	-7.82
25/11	94	0	0.00217	0.026	5.95	-7.82
25/12	72	0	0.00484	0.028	6.30	-7.70
25/13	84	0	0.00969	0.040	6.48	-7.06
25/14	94	0	0.0153	0.055	6.55	-7.96
25/15	72	0	0.0669	0.083	7.54	-7.11
<b>25/16</b>	<b>70</b>	<b>0.00424</b>	<b>0</b>	<b>0.052</b>	<b>2.40</b>	<b>-7.87</b>
<b>25/17</b>	<b>94</b>	<b>0</b>	<b>0.0358</b>	<b>0.070</b>	<b>6.96</b>	<b>-6.31</b>
<b>60°C, <math>P_{\text{нас}}</math></b>						
1	44	0.00219	0	0.052	2.68	-9.16
3	44	0	0.00558	0.059	5.63	-7.88
4	44	0	0.0237	0.083	6.18	-7.67
5	44	0	0.0499	0.090	6.65	-7.29
6	44	0	0	0.070	3.90	-8.69
7	157	0	0.0251	0.048	6.62	-7.21
<b>8</b>	<b>44</b>	<b>0</b>	<b>0.0398</b>	<b>0.082</b>	<b>6.54</b>	<b>-6.84</b>
60/10	70	0.00957	0	0.067	2.07	-9.29
60/11	70	0.00097	0	0.074	3.02	-9.24
60/12	70	0	0.00252	0.072	5.18	-8.42
60/13	70	0	0.0638	0.077	7.23	-7.27
60/14	70	0	0.0685	0.082	7.25	-6.21
60/15	70	0	0.0804	0.080	9.61	-6.79
<b>60/16</b>	<b>70</b>	<b>0</b>	<b>0.0207</b>	<b>0.048</b>	<b>6.46</b>	<b>-6.82</b>

Табл. 1.9. - продолжение

200°C, $P_{\text{нас}}$						
8	17	0	0.493	0.567	7.27	-6.97
10	17	0	0.493	0.567	7.27	-7.09
12	17	0	0.247	0.334	6.93	-7.35
13	17	0	0.247	0.334	6.93	-7.73
14	17	0	0	0.10	3.84	< -9
16	17	0.01	0	0.10	2.07	< -9
17	17	0.01	0	0.10	2.07	< -9
2	17	0	0.613	0.567	9.59	-7.57

<sup>1</sup> pH рассчитан исходя из состава раствора кроме значений, выделенных курсивом, которые были измерены при пробоотборе.



**Рис. 1.5.** Растворимость *высоукита* ( $\text{PdS}_{(к)}$ ) в зависимости от pH при  $m(\text{H}_2\text{S}) = 0.1$ . Точки – экспериментальные данные, приведённые к  $m(\text{H}_2\text{S}) = 0.1$  (залитые символы – pH рассчитан по составу раствора, полые символы – pH измерен при пробоотборе и сместился из щелочной области в ходе опыта). Линии рассчитаны с использованием констант реакций из Табл. 1.10. Сплошная линия – общая концентрация Pd, пунктир – концентрации комплексов. При 200°C штрихпунктирная линия показывает верхний предел концентрации  $\text{Pd}(\text{HS})_2^\circ$ .

### Опыты при 200°C

В результате опытов обнаружено, что концентрация Pd в кислых растворах, насыщенных сероводородом при 25°C, ниже предела обнаружения аналитического метода (0.1 ppb). В пробах околонефтральных и щелочных растворов концентрация Pd составляла  $n - 10 \cdot n$  ppb, что дало возможность надёжно определить Pd методом атомно-абсорбционной спектроскопии. В наиболее щелочной пробе ( $\text{pH}_{200^\circ} = 9.6$ ) растворимость PdS снизилась относительно менее щелочных растворов.

### Расчёт констант растворения *высоцкита* ( $\text{PdS}_{(к)}$ )

На кривых растворимости *высоцкита* при 5-60°C (рис. 1.5) выделяется две области с разной зависимостью концентрации палладия от pH. В кислых растворах растворимость не зависит от pH, в то время как по мере роста pH в слабокислой и близнефтральной области концентрация Pd начинает расти и проходит через максимум при  $\text{pH} \sim \text{p}K_1(\text{H}_2\text{S})$ . Такой вид кривой растворимости характерен для случая преобладания комплексов  $\text{Me}(\text{HS})_2^\circ$  и  $\text{Me}(\text{HS})_3^-$  соответственно в кислой и близнефтральной области (см., например, Tagirov et al., 2007). Поэтому при обработке экспериментальных данных мы полагали, что растворение *высоцкита* в кислых и близнефтральных растворах отвечает реакциям



$$\lg K_{s \text{ Pd}(\text{HS})_2}^\circ = \lg a(\text{Pd}(\text{HS})_2^\circ_{(p-p)}) - \lg a(\text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)}) \quad (1.14')$$



$$\lg K_{s \text{ Pd}(\text{HS})_3^-}^\circ = \lg a(\text{Pd}(\text{HS})_3^-) - \lg a(\text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)}) - \lg a(\text{HS}^-) \quad , \quad (1.15')$$

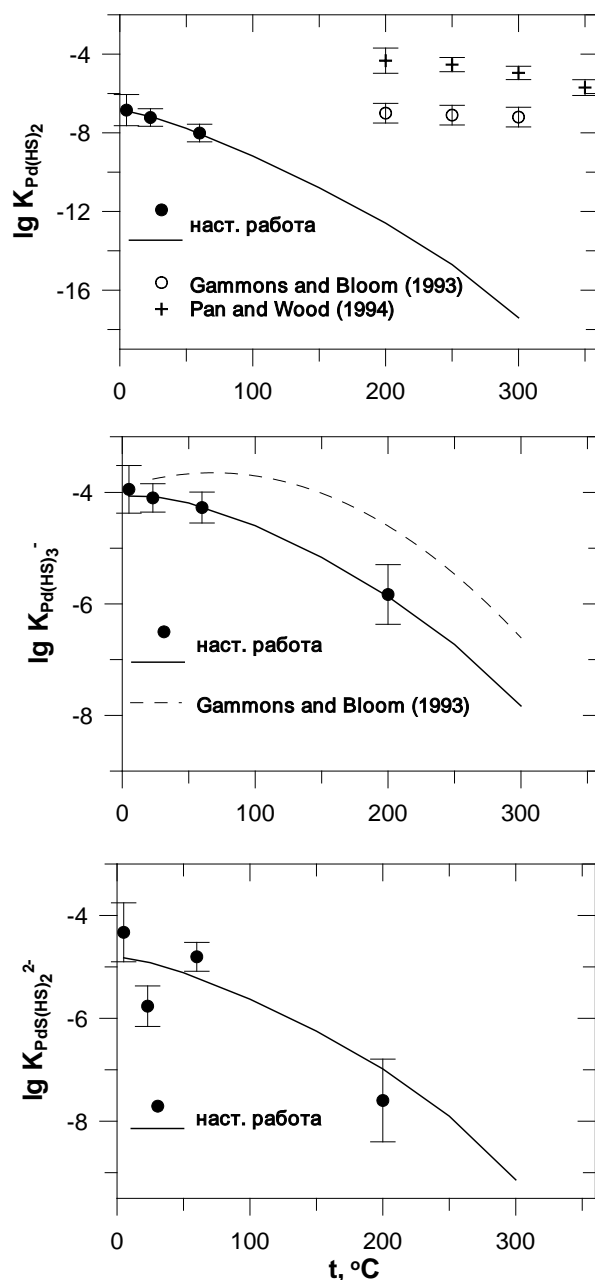
а в щелочной области *высоцкит* растворяется согласно реакции



$$\lg K_{s \text{ PdS}(\text{HS})_2^{2-}}^\circ = \lg a(\text{PdS}(\text{HS})_2^{2-}) - 2 \lg a(\text{HS}^-) \quad (1.16')$$

**Табл. 1.10.** Константы образования гидросульфидных комплексов Pd, рассчитанные по экспериментальным данным. Доверительный интервал (погрешность) рассчитан для доверительной вероятности 95% и погрешности определения концентрации Pd  $\pm 50\%$ .

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K_s^\circ \text{Pd}(\text{HS})_2$	погрешн.	$\lg K_s^\circ \text{Pd}(\text{HS})_3^-$	погрешн.	$\lg K_s^\circ \text{PdS}(\text{HS})_2^{2-}$	погрешн.
5	-6.85	0.79	-3.94	0.43	-4.33	0.57
23	-7.22	0.45	-4.10	0.27	-5.76	0.39
60	-8.01	0.45	-4.27	0.34	-4.80	0.28
200	<-8		-5.83	0.54	-7.60	0.80



**Рис. 1.6.** Логарифм термодинамических констант растворения *высоцкита* (реакции (1.14), (1.15) и (1.16)) в зависимости от температуры. Точки – экспериментальные данные, сплошная линия рассчитана с помощью модели Рыженко-Брызгалина по данным настоящей работы.

Результаты расчётов констант реакций растворения *высоукита* приведены в Табл. 1.10. Эти данные рекомендованы для термодинамических расчётов. Данные Табл. 1.10 показывают, что общая тенденция в температурной зависимости констант реакций растворения *высоукита* - это их снижение по мере роста температуры, что соответствует снижению растворимости PdS. Сильнее всего влияние температуры сказывается на величине  $K_{s\text{Pd}(\text{HS})_2}$  (кислые значения pH).

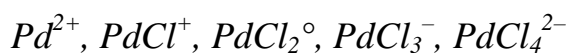
На Рис. 1.6 полученные нами константы растворения *высоукита* сравниваются с литературными данными. Предварительно экстраполяция в область высоких температур (сплошные линии на Рис. 1.6) выполнена с использованием модели Рыженко-Брызгалина (Рыженко, 1981; Рыженко, Брызгалин, 1981) путём регрессии экспериментальных данных для всех температур. Параметры модели рассчитывались для реакции образования комплексов из ионов  $\text{Pd}^{2+}$  и  $\text{HS}^-$ . Расчёт параметров модели Рыженко-Брызгалина выполнен с использованием программы UT-RYZ пакета программ HCh. При этом статистический вес констант принимался равным величине, обратной доверительному интервалу (Табл. 1.10). Получены следующие значения параметров модели:  $pK_{298.15\text{ K}} = 44.543$ ,  $A(\text{ZZ}/a) = -1.446$  для реакции  $\text{Pd}^{2+} + 2\text{HS}^- = \text{Pd}(\text{HS})_2^{\circ}_{(\text{p-p})}$ ;  $pK_{298.15\text{ K}} = 47.675$ ,  $A(\text{ZZ}/a) = 0.449$  для реакции  $\text{Pd}^{2+} + 3\text{HS}^- = \text{Pd}(\text{HS})_3^-$ ; и  $pK_{298.15\text{ K}} = 39.841$ ,  $A(\text{ZZ}/a) = -0.674$  для реакции  $\text{Pd}^{2+} + 3\text{HS}^- = \text{PdS}(\text{HS})_2^{2-} + \text{H}^+$ . Отметим, что значение  $K_{s\text{Pd}(\text{HS})_3^-}^{\circ} = 10^{-5.8}$ , определённое экспериментально при  $200^{\circ}\text{C}$ , близко к оценке по модели Рыженко-Брызгалина, выполненной только на основе данных для  $5\text{-}60^{\circ}\text{C}$  ( $K_{s\text{Pd}(\text{HS})_3^-}^{\circ} = 10^{-6.2}$ ). Этот факт подтверждает сделанное выше предположение об отсутствии отложения Pd на стенках автоклавов при закалке и подтверждает правильность экспериментальной методики для  $200^{\circ}\text{C}$ .

Температурная зависимость  $K_{s\text{Pd}(\text{HS})_2}^{\circ}$ , установленная в настоящей работе, приводит к существенно более низким значениям константы по сравнению с данными (Gammons and Bloom, 1993; Pan and Wood, 1994). В работе (Gammons and Bloom, 1993) для реакции (1.14) определено значение  $\lg K_{s\text{Pd}(\text{HS})_2}^{\circ} = -7.0 \pm 0.5$  при  $200^{\circ}\text{C}$ , что в пересчёте на концентрацию растворённого Pd даёт  $10^{-8}m$ . Согласно нашим данным, концентрация Pd не превышает  $10^{-9}m$  (для кислых растворов концентрация Pd была ниже предела обнаружения аналитического

метода), что существенно ниже литературных данных. В то же время значения  $K_s^{\circ} \text{Pd}(\text{HS})_3^-$ , определённые в настоящей работе, удовлетворительно согласуются с данными (Gammons and Bloom, 1993), особенно при комнатной температуре. Авторы этой работы нашли, что значения  $K_s^{\circ} \text{Pd}(\text{HS})_3^-$  снижаются по мере роста температуры при  $t > 100^{\circ}\text{C}$ , в то время как в настоящей работе установлено уменьшение значений константы во всём диапазоне температур 5-200 $^{\circ}\text{C}$ . Значения  $K_s^{\circ} \text{PdS}(\text{HS})_2^{2-}$ , а значит, и растворимость PdS в щелочных растворах, также снижаются по мере роста температуры.

### ***1.6. Расчёт стандартных значений термодинамических свойств и параметров модели НКФ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс) растворённых частиц Pd***

Стандартные значения термодинамических свойств частиц Pd в водном растворе определены в рамках аппарата модели НКФ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс, Tanger and Helgeson, 1988). Расчет проводился путем регрессии экспериментальных значений стандартной энергии Гиббса ( $g^{\circ}_{T,P}$ ) частиц водного раствора с помощью программы OptimB. Программа вычисляет значения термодинамических свойств и параметров модели НКФ для частиц водного раствора (энергия Гиббса  $\Delta_f G^{\circ}_{298.15}$ , энтропия  $S^{\circ}_{298.15}$ , теплоёмкость  $C_p^{\circ}_{298.15}$ , объём  $V^{\circ}_{298.15}$ , параметры  $a_1 - a_4$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  и параметр Борна  $\omega$ ) путем минимизации отклонения между экспериментальными и рассчитанными значениями ( $g^{\circ}_{T,P}$ ) при заданных температуре и давлении. Термодинамические свойства твёрдых фаз и газов в системе Pd-O-S(-H-Cl) приведены в Табл. 1.11. Рассчитанные значения термодинамических свойств частиц водного раствора приведены в Табл. 1.12. Отклонение экспериментальных данных от расчёта по модели НКФ показано на Рис. 1.7.



Для определения значений термодинамических свойств иона  $Pd^{2+}$  и хлоридных комплексов  $PdCl^+$ ,  $PdCl_2^{\circ}$ ,  $PdCl_3^-$  в качестве базовой частицы выбран комплекс  $PdCl_4^{2-}$ , для которого имеется наиболее полный набор значений энергии Гиббса  $g^{\circ}_{T,P}$ , определённый в широком диапазоне температур и давлений, и значение парциального мольного объёма для стандартных условий 25°C/1 бар (Kawaizumi, 1992). При расчёте значений термодинамических свойств  $PdCl_4^{2-}$  использовались значения констант реакции растворения Pd (Табл. 1.6) и значения стандартного потенциала  $E^{\circ}(PdCl_4^{2-}/Pd_{(к)})$  и соответствующей константы реакции, определённые в настоящей работе и рассчитанные по литературным данным (Приложение 1, Табл. П1-1). При расчёте значений термодинамических функций других частиц использовались данные (Boily and Seward, 2005) для констант устойчивости хлоридных комплексов Pd. Значения  $C_p^{\circ}_{298.15}$  и  $V^{\circ}_{298.15}$  для  $Pd^{2+}$ ,  $PdCl^+$ ,  $PdCl_2^{\circ}$ ,  $PdCl_3^-$  получены с использованием данных для комплекса  $PdCl_4^{2-}$  и корреляций между значениями термодинамических свойств хлоридных комплексов, установленных в работе (Sverjensky et al., 1997).

Полученные значения  $g^{\circ}_{T,P}(PdCl_4^{2-})$  хорошо согласуются с экспериментальными данными (Рис. 1.7). Расхождение не превышает 1 ккал·моль<sup>-1</sup>, что в пересчёте на константу реакции составляет менее 0.35 л.е. и близко к погрешности эксперимента. Как видно из данных Рис. 1.8., зависимость рассчитанных значений несольватационной составляющей энтропии, теплоёмкости и мольного объёма от числа лигандов (Cl) близка к линейной. Это является косвенным свидетельством надёжности определённых нами значений термодинамических свойств комплексов (Hovey, 1988). Вместе с тем отметим, что значение энтропии иона  $Pd^{2+}$ ,  $S^{\circ}_{298.15}(Pd^{2+}) = -8.99$  кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, полученное в настоящей работе, существенно отличается от величины  $S^{\circ}_{298.15}(Pd^{2+}) = -21.1$  кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>, рассчитанной (Sassani and Shock, 1992, 1994, 1998) на основании корреляций модели НКФ. Для определения точного значения  $S^{\circ}_{298.15}(Pd^{2+})$  необходимы дополнительные экспериментальные данные.

Рисунок 1.9 демонстрирует точность описания констант растворимости Pd для хлоридных комплексов Pd. Константа растворения Pd с образованием  $PdCl_4^{2-}$ , определённая в работах (Gammons et al., 1992, 1993), на ~1.5 л.е. меньше, чем

значение, полученное в настоящем исследовании (комплекс менее устойчив). На Рис. 1.10 показаны константы реакции растворения Pd в зависимости от температуры и давления. Значения из базы данных SLOP98 нанесены пунктирными линиями для сравнения. С увеличением количества лигандов расхождение между результатами настоящего исследования и базой данных SLOP98 растёт, особенно в области высоких температур. В частности, разница в значениях константы образования  $\text{PdCl}_4^{2-}$  при 400 °С, 1 кбар составляет ~ 6 л.е.

**Табл. 1.11.** Термодинамические свойства твёрдых фаз и газов в системе Pd-O-S(-H-Cl) при 25°С, 1 бар.

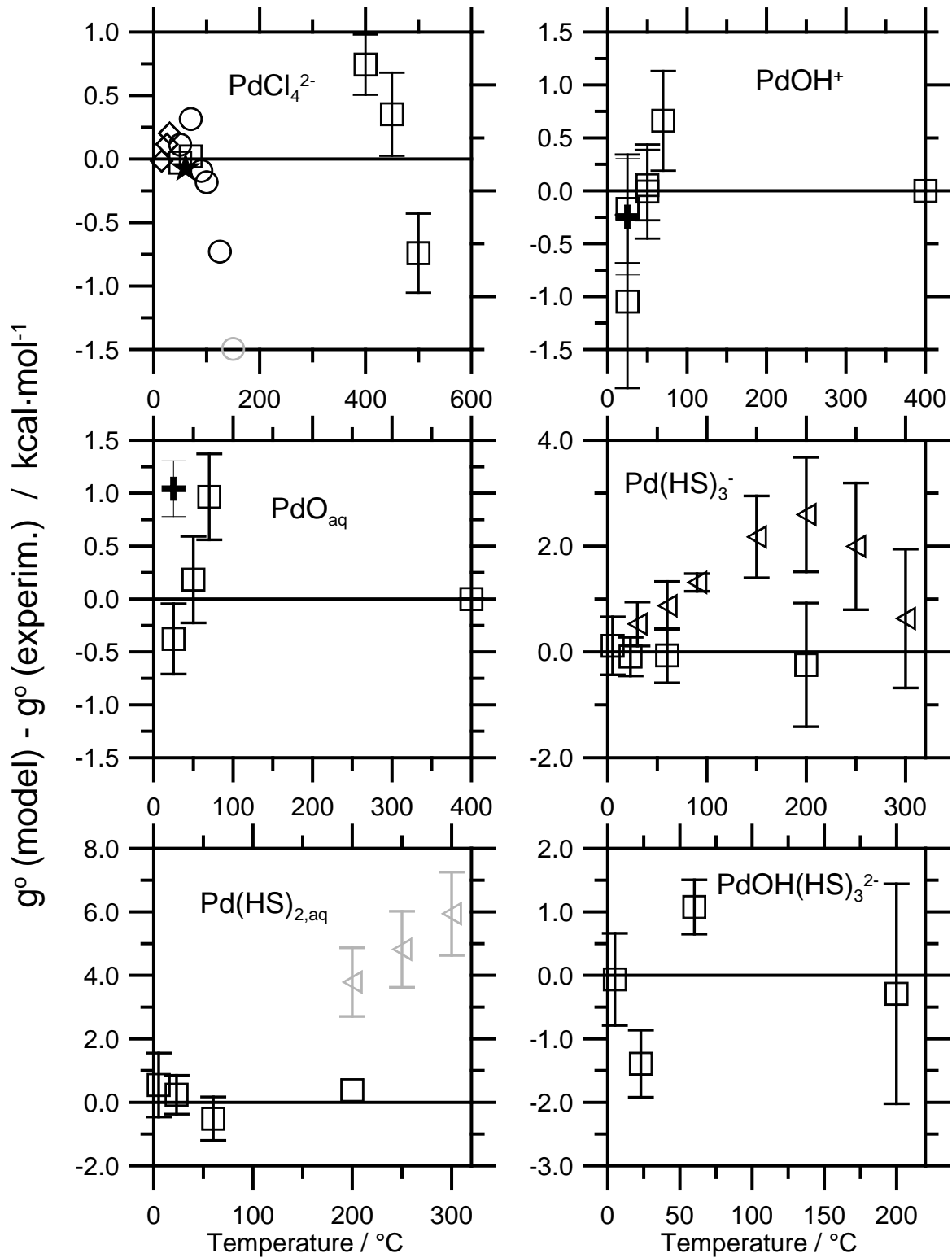
Фаза	$\Delta_f G^\circ_{298.15}$ кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta_f H^\circ_{298.15}$ кДж моль <sup>-1</sup>	$S^\circ_{298.15}$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$C_p^\circ_{298.15}$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$V^\circ_{298.15}$ см <sup>3</sup> моль <sup>-1</sup>	Уравнение $C_p^\circ = f(T(K))$
$\text{Pd}_{(к)}$ <sup>(1)</sup>	0	0	37.71	25.89	8.86	$24.569 + 5.449\text{E-}03 \cdot T(K) - 2.720\text{E+}04 \cdot T^{-2}(K)$ (25-1554°С)
$\text{Pd}_4\text{S}_{(к)}$ <sup>(2)</sup>	-120.84	-121.64	180.67	114.98	44.03	$100.416 + 4.853\text{E-}2 \cdot T(K)$ (25-727°С)
$\text{Pd}_3\text{S}_{(к)}$ <sup>(3)</sup>	-108.42	-109.27	142.67			
$\text{Pd}_{16/7}\text{S}_{(к)}$ <sup>(3)</sup>	-116.53	-120.26	106.00			
$\text{PdS}_{(к)}$ <sup>(2)</sup> (высоцкит)	-82.36	-86.35	56.48	43.39	20.65	$41.72 + 1.720\text{E-}2 \cdot T(K) - 3.0543\text{E}5 \cdot T^{-2}(K)$
$\text{PdS}_{2(к)}$ <sup>(2)</sup>	-74.05	-78.24	87.84	65.90	34.30	$72.37$ (25-307°С)
$\text{PdO}_{(к)}$ <sup>(4)</sup> (палладинит)	-82.68±0.25	-112.69±0.32	39.58±0.15	38.61±0.10	14.68	$49.886 + 4.93\text{E-}3 \cdot T(K) - 1.1474\text{E}6 \cdot T^{-2}(K)$
$\text{H}_{2(г)}$ <sup>(5)</sup>	0	0	130.680± 0.003			
$\text{Cl}_{2(г)}$ <sup>(5)</sup>	0	0	223.081± 0.010			

<sup>(1)</sup>  $S^\circ_{298.15}$  и уравнение  $C_p^\circ = f(T, K)$  – (Pankratz, 1982),  $V^\circ_{298.15}$  – SLOP98; <sup>(2)</sup>  $\Delta_f H^\circ_{298.15}$  – (Taylor, 1985),  $S^\circ_{298.15}$  и уравнение  $C_p^\circ = f(T, K)$  – (Mills, 1974),  $V^\circ_{298.15}$  – SLOP98; <sup>(3)</sup> (Mills, 1974); <sup>(4)</sup> (Смирнова и др., 2010),  $V^\circ_{298.15}$  – SLOP98; <sup>(5)</sup> CODATA, (Cox et al., 1989).

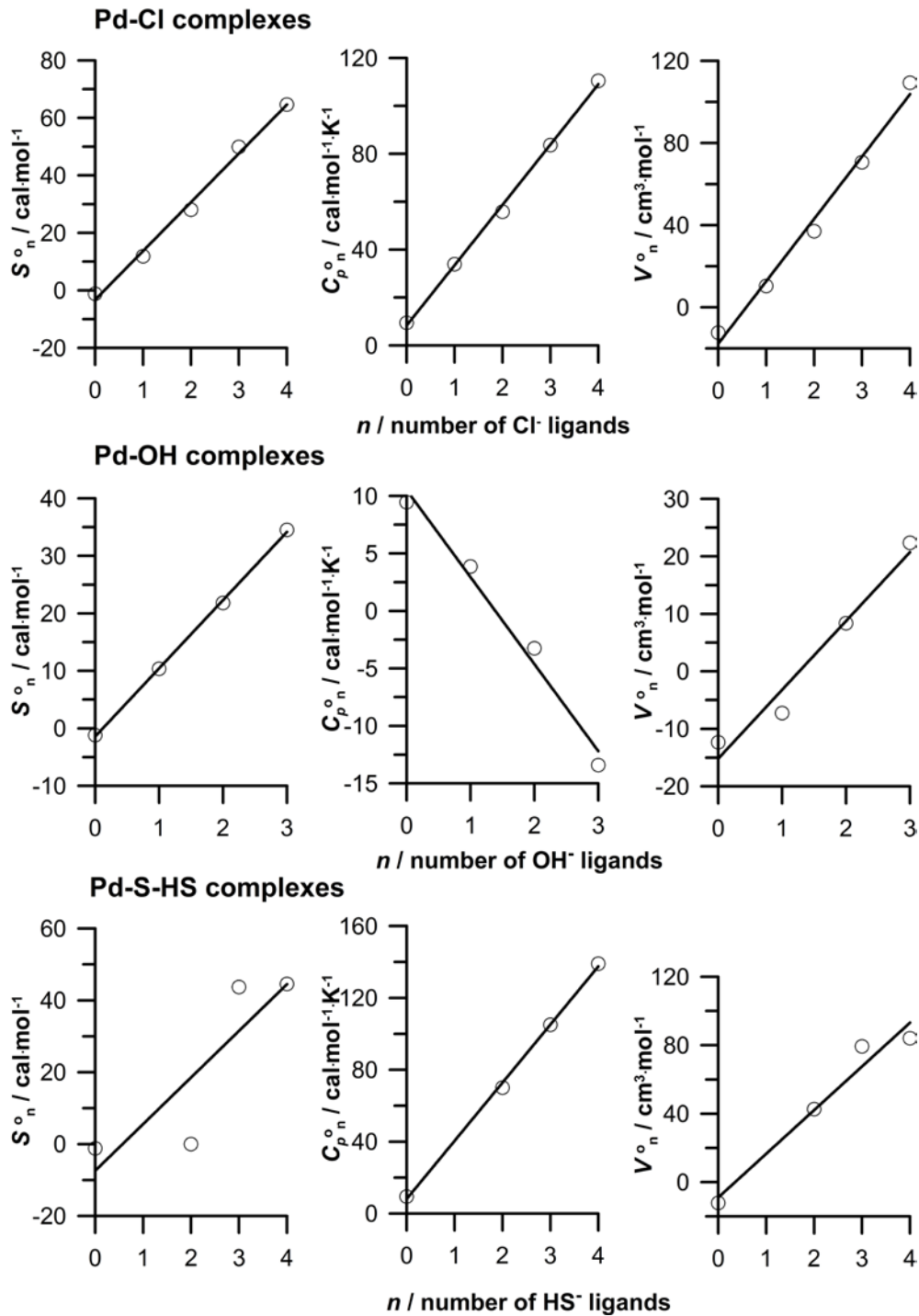
**Табл. 1.12.** Стандартные значения термодинамических свойств и параметров модели НКГ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс) для  $\text{HCl}^{\circ}_{(p-p)}$ , хлоридных, гидроксо- и гидросульфидных комплексов Pd при 25°C, 1 бар (совместимы с константами диссоциации NaCl и  $\text{H}_2\text{S}$  из SUPCRT92).

Частица	$\Delta_f G^{\circ}_{298}$ <sup>a</sup>	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ <sup>a</sup>	$S^{\circ}_{298}$ <sup>b</sup>	$C_p^{\circ}$ <sup>b</sup>	$V_{298}$ <sup>c</sup>	$a_1 \cdot 10^4$ <sup>d</sup>	$a_2 \cdot 10^{-2}$ <sup>a</sup>	$a_3$ <sup>e</sup>	$a_4 \cdot 10^{-4}$ <sup>f</sup>	$c_1$ <sup>b</sup>	$c_2 \cdot 10^{-4}$ <sup>f</sup>	$\omega \cdot 10^{-5}$ <sup>a</sup>
$\text{HCl}^{\circ}_{(p-p)}$	-30411	-42882	0.42	35.74	16.38	16.1573	-11.4311	-46.1866	-2.3036	46.4716	-5.2811	0.0
$\text{Pd}^{2+}$	45183	49128	-8.99	-1.88	-33.55	-2.41118	-13.6701	11.1261	-2.2139	16.3860	-3.4039	1.2243
$\text{PdCl}^+$	6954	3611	8.84	29.64	-10.64	0.4474	-6.6889	8.3791	-2.5025	27.3148	3.0025	0.4102
$\text{PdCl}_2^{\circ}$	-29115	-39530	27.40	54.58	14.88	3.8006	1.4985	5.1610	-2.8410	38.1538	8.0833	0.0
$\text{PdCl}_3^-$	-63332	-81455	43.82	72.95	43.30	8.0139	11.7858	1.1177	-3.2662	57.7455	11.8257	0.9579
$\text{PdCl}_4^{2-}$	-95904	-124858	49.77	84.76	74.98	12.8670	23.6354	-3.5400	-3.7561	78.7838	14.2299	2.4906
$\text{PdOH}^+$	-10450	-18091	7.90	0.04	-8.58	0.7528	-5.9431	8.0860	-2.5333	12.0135	-3.9905	0.4245
$\text{PdO}^{\circ}_{(p-p)}$	-5769	-14245	5.10	-21.31	-9.71	0.4370	-6.7144	8.3891	-2.5014	-34.1124	6.2981	0.0
$\text{HPdO}_2^-$	-47694	-71569	9.20	-44.82	-0.29	2.2889	-2.1926	6.6118	-2.6884	-25.0905	-3.0661	1.4822
$\text{Pd}(\text{HS})_2^{\circ}$	-16247	-32818	-0.01	21.63	-1.45	1.5661	-3.9575	7.3055	-2.6154	18.8429	1.3714	0.0000
$\text{Pd}(\text{HS})_3^-$	-17986	-34940	37.60	-53.26	24.18	5.4739	5.5839	3.5552	-3.0098	-15.4092	-13.9064	1.0532
$\text{PdOH}(\text{HS})_3^{2-}$	-64122	-106114	9.37	-14.87	17.39	5.3220	5.2133	3.7009	-2.9945	25.8341	-6.1292	3.1012

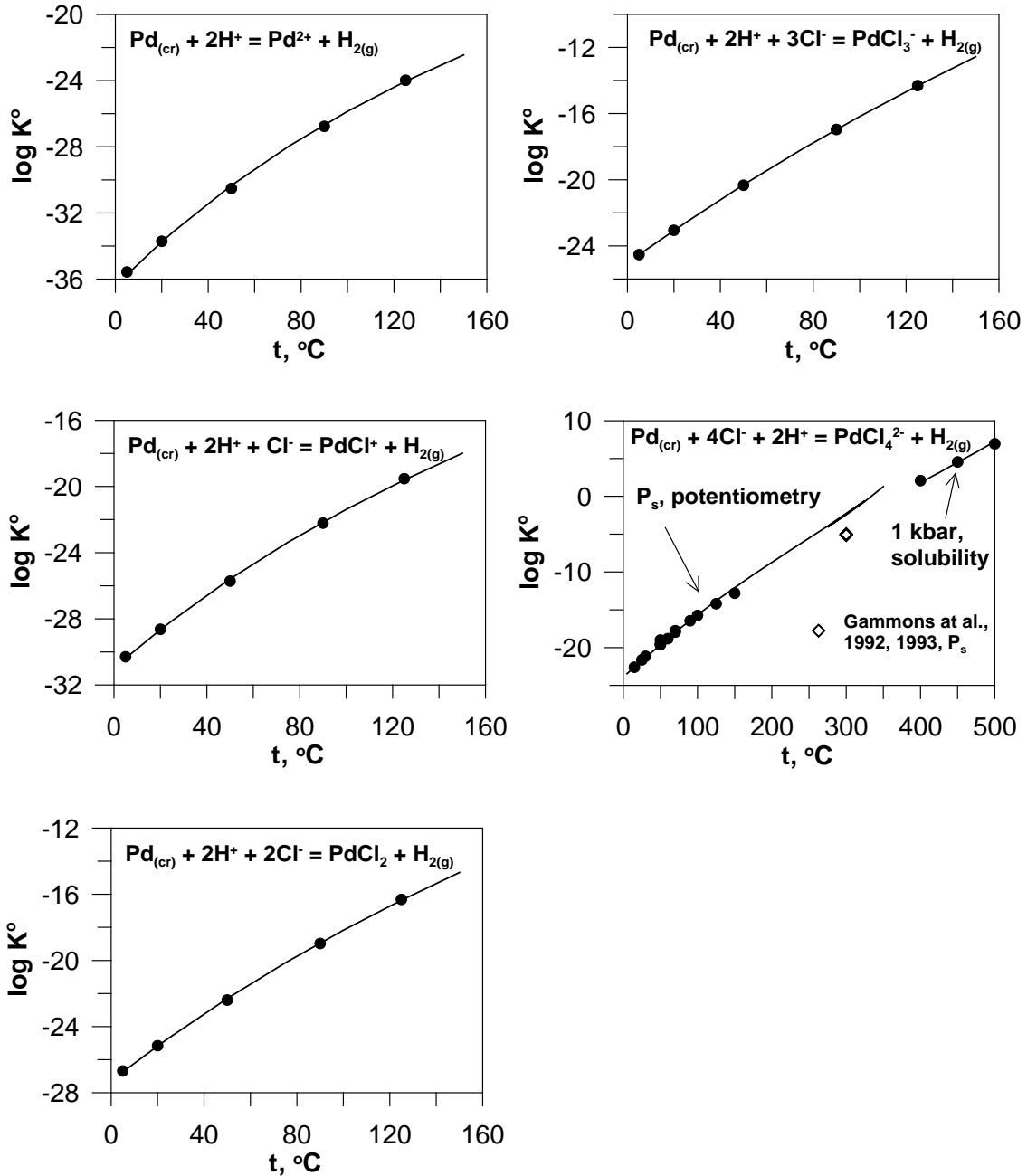
<sup>a</sup> кал·моль<sup>-1</sup>; <sup>b</sup> кал·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>; <sup>c</sup> см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>; <sup>d</sup> кал·моль<sup>-1</sup>·бар<sup>-1</sup>; <sup>e</sup> кал·К·моль<sup>-1</sup>·бар<sup>-1</sup>; <sup>f</sup> кал·К·моль<sup>-1</sup>.



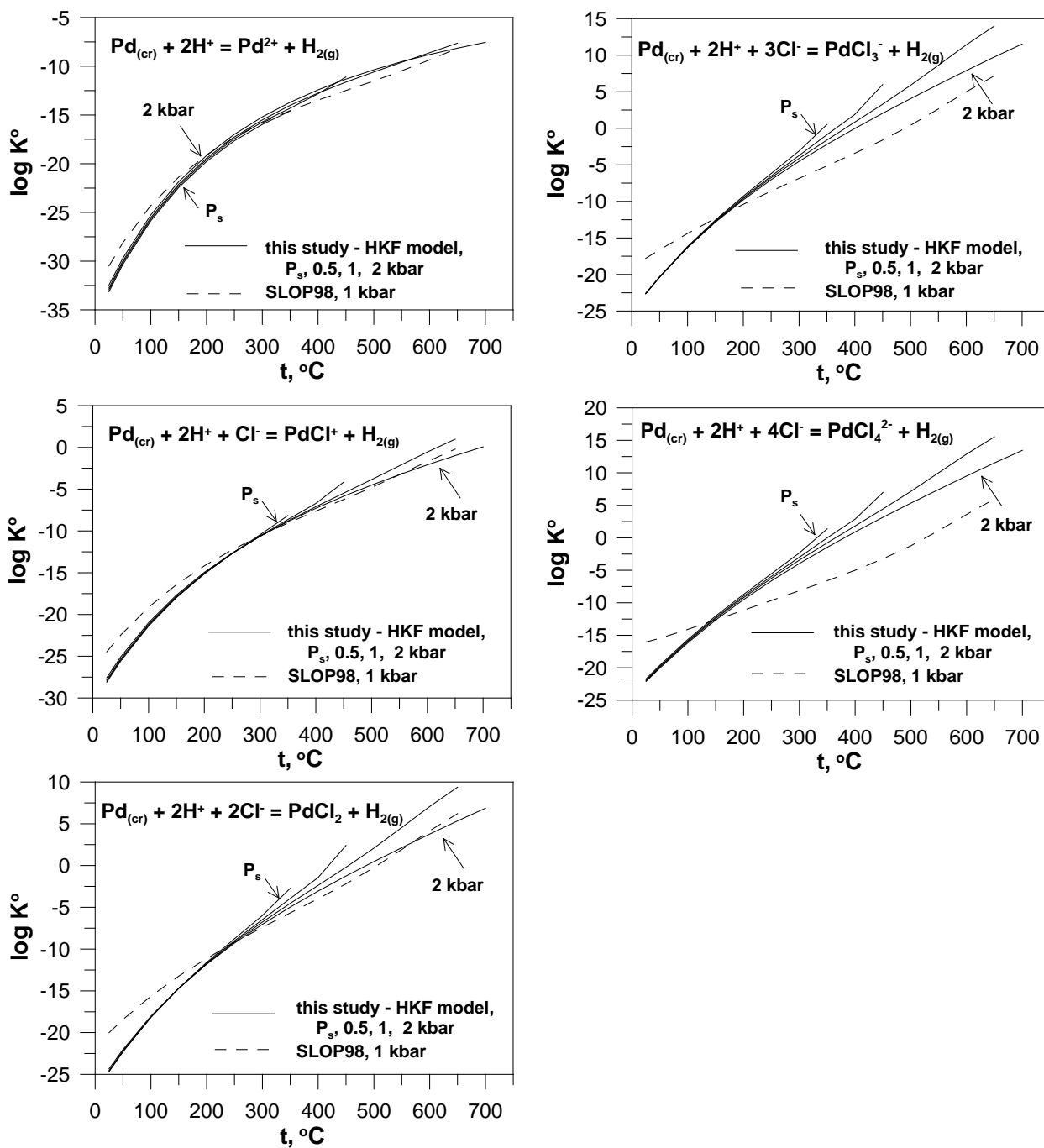
**Рис. 1.7.** Отклонение значений энергии Гиббса основных комплексов водного раствора от результатов расчёта по модели НКФ (параметры модели приведены в Табл. 1.12). Ромбы – (Templeton et al., 1943), кружки – (Николаева и др., 1978), треугольники – (Gammons and Bloom 1993), крестики – (Middlesworth and Wood, 1999), звёздочка – (Белоусов и др., 2008), квадраты – настоящая работа. Серым обозначены данные, которые в процедуре оптимизации термодинамических свойств не использовались.



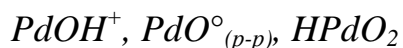
**Рис. 1.8.** Несольватационная составляющая термодинамических свойств иона  $\text{Pd}^{2+}$  и комплексов Pd-Cl, Pd-OH ( $\text{PdOH}^+$ ,  $\text{Pd}(\text{OH})_2^\circ$ ,  $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ ) и Pd-S-HS ( $\text{Pd}(\text{HS})_2^\circ$ ,  $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$  и  $\text{PdOH}(\text{HS})_3^{2-}$ ) в зависимости от числа лигандов в частице.



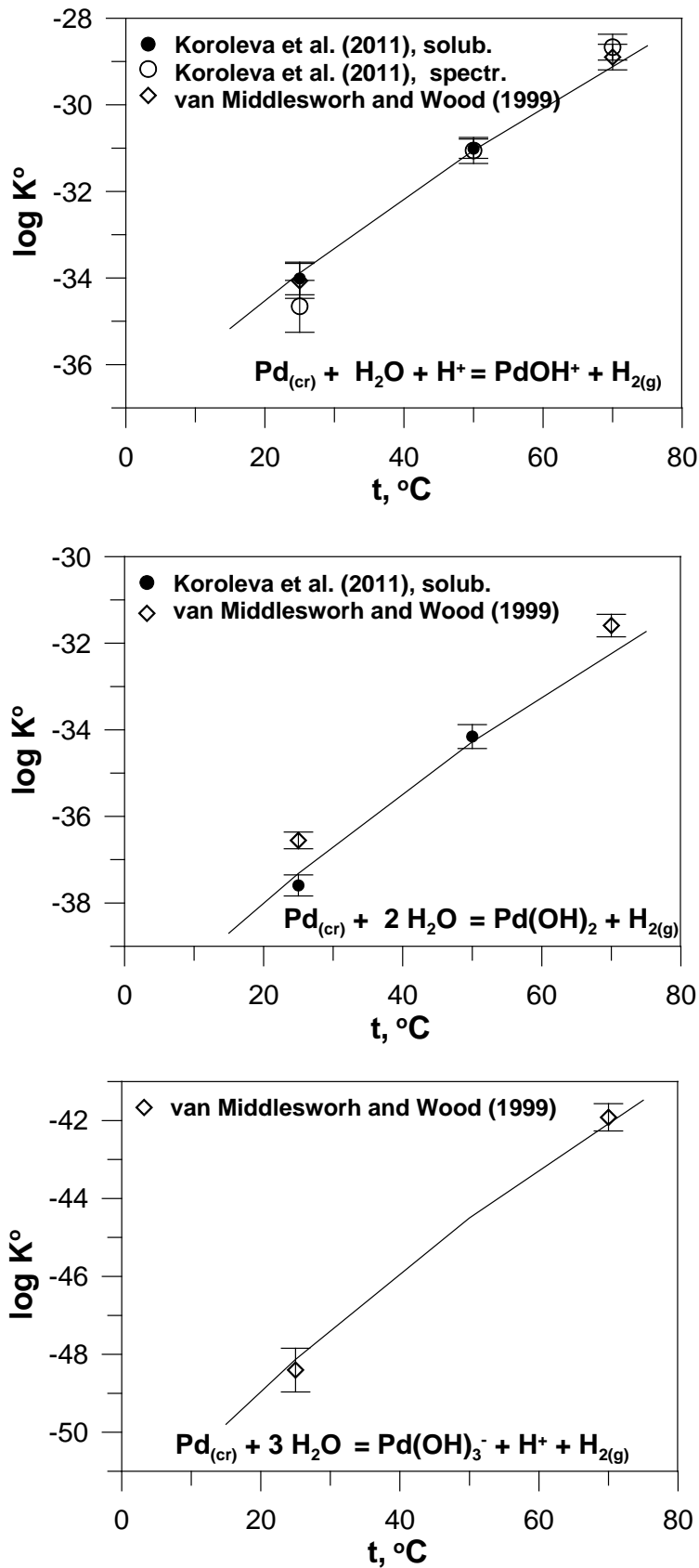
**Рис. 1.9.** Значения логарифма констант растворения  $\text{Pd}_{(\text{к})}$  с образованием иона  $\text{Pd}^{2+}$  и хлоридных комплексов в зависимости от температуры. Кружки – экспериментальные данные из настоящей работы и литературные данные (для частиц, отличных от  $\text{PdCl}_4^{2-}$  – расчёт с использованием термодинамических свойств  $\text{PdCl}_4^{2-}$  из Табл. 1.12 и констант устойчивости хлоридных комплексов Pd из работы Voily and Seward, 2005). Линии получены с использованием параметров модели НКФ из Табл. 1.12.



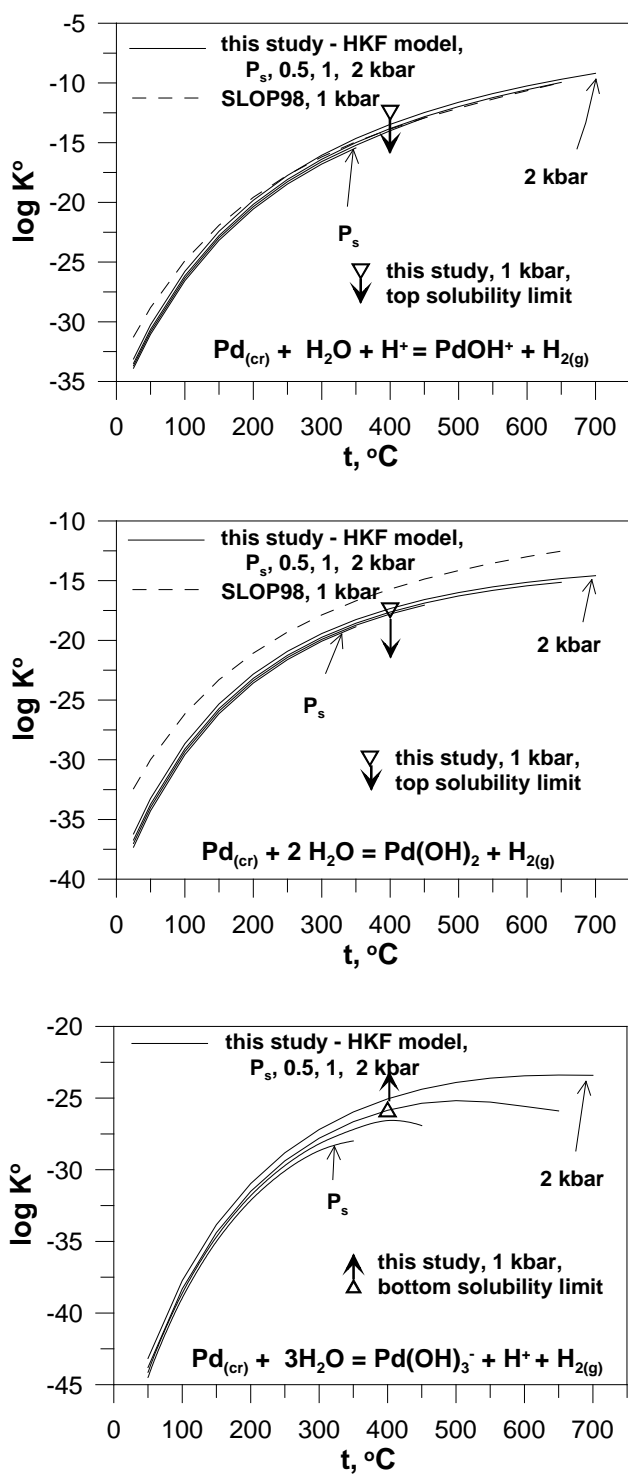
**Рис. 1.10.** Значения логарифма констант растворения Pd с образованием хлоридных комплексов в зависимости от температуры и давления. Сплошные Линии рассчитаны с использованием параметров модели HKF из Табл. 1.12. Пунктир – расчёт с использованием базы данных SLOP98 (Johnson et al., 1992),  $P = 1000$  бар.



Термодинамические свойства гидроксокомплексов  $PdOH^+$ ,  $PdO^{\circ}_{(p-p)}$  и  $HPdO_2^-$  (последние два являются аналогами  $Pd(OH)_2^{\circ}$  и  $Pd(OH)_3^-$  и соответствуют номенклатуре модели НКФ) определены с использованием наших данных для растворимости  $PdO_{(к)}$  и  $Pd_{(к)}$  при температурах 25 - 400°C (раздел 1.2), спектрофотометрических данных для  $t < 100^{\circ}C$  (Королёва и др., 2012, Табл. 1.3) и данных (Middlesworth and Wood, 1999), которые были использованы в настоящей работе для расчёта значений  $g^{\circ}_{T,P}$  комплексов  $PdOH^+$ ,  $Pd(OH)_2^{\circ}$  и  $Pd(OH)_3^-$  при 25 и 70°C. Все данные, использованные при расчёте значений термодинамических свойств гидроксокомплексов, сведены в Табл. П1-2 Приложения 1. При обработке экспериментальных данных использовались корреляции  $V^{\circ}_{298.15} - S^{\circ}_{298.15}$  и  $C_p^{\circ}_{298.15} - S^{\circ}_{298.15}$ , установленные в работе (Shock et al. 1997). Значения параметра Борна  $\omega$  были получены с использованием корреляции  $\omega - S^{\circ}_{298.15}$  (Shock et al., 1989). Как следует из Рис. 1.8, зависимость несольватной составляющей значений термодинамических функций ( $S^{\circ}_{298.15}$ ,  $C_p^{\circ}_{298.15}$  и  $V^{\circ}_{298.15}$ ) от числа лигандов в комплексе близка к линейной, хотя наклон линий отличается от корреляций модели НКФ (Shock et al., 1997). Рисунок 1.11 иллюстрирует качество описания экспериментальных данных, а на Рис. 1.12 показано влияние температуры и давления на константы растворения  $Pd_{(к)}$ . Как следует из данных Рис. 1.12, рост температуры приводит к усилению гидролиза Pd, тогда как влияние давления на степень гидролиза выражено слабее.



**Рис. 1.11.** Константы образования гидрокомплексов Pd в зависимости от температуры. Точки – экспериментальные данные, линии рассчитаны с использованием параметров модели НКФ из Табл. 1.12.



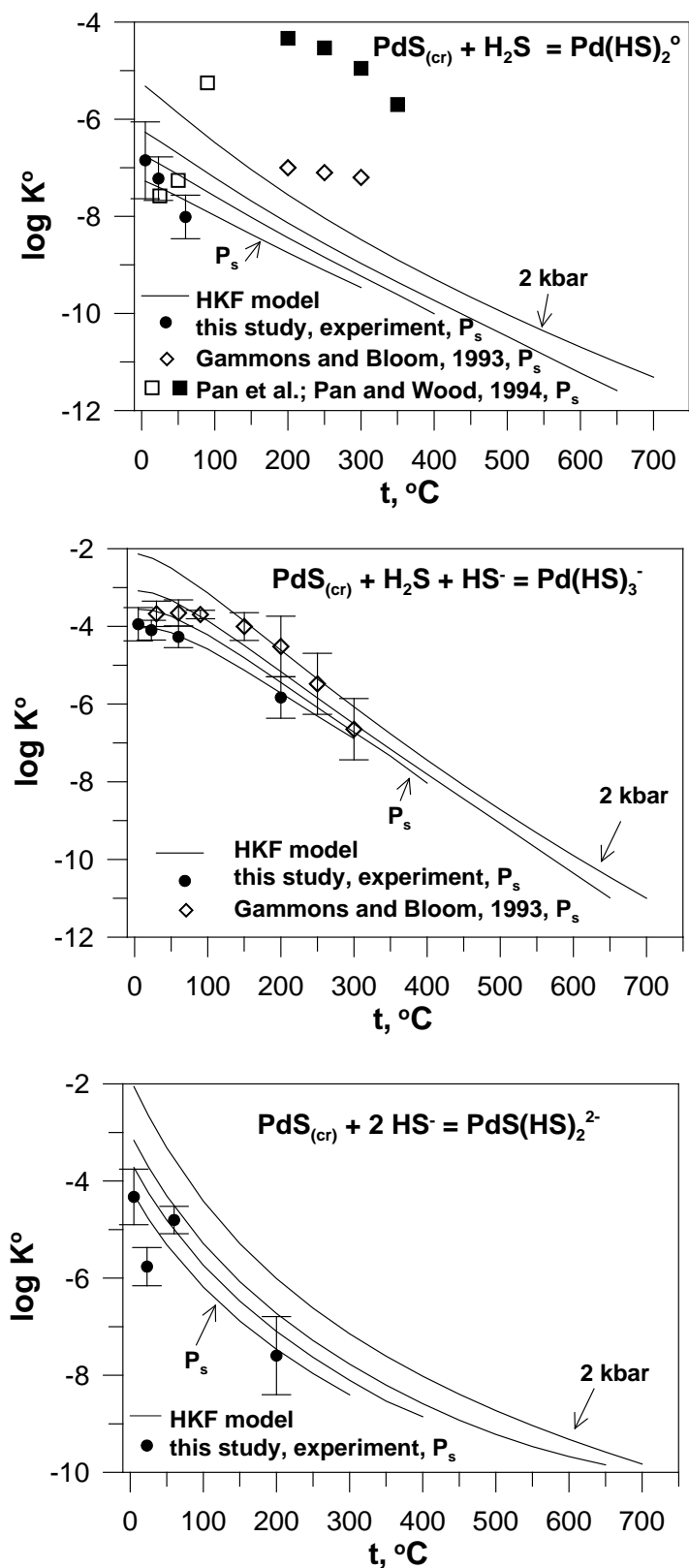
**Рис. 1.12.** Зависимость констант растворения Pd с образованием гидроксокомплексов в зависимости от температуры и давления. Точка – верхний ( $\text{PdOH}^+$ ,  $\text{Pd}(\text{OH})_2$ ) или нижний ( $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ ) предел устойчивости комплексов. Сплошные линии рассчитаны с использованием параметров модели HKF из Табл. 1.12. Пунктир – расчёт по базе данных SLOP98 (Johnson et al., 1992),  $P = 1000$  бар.



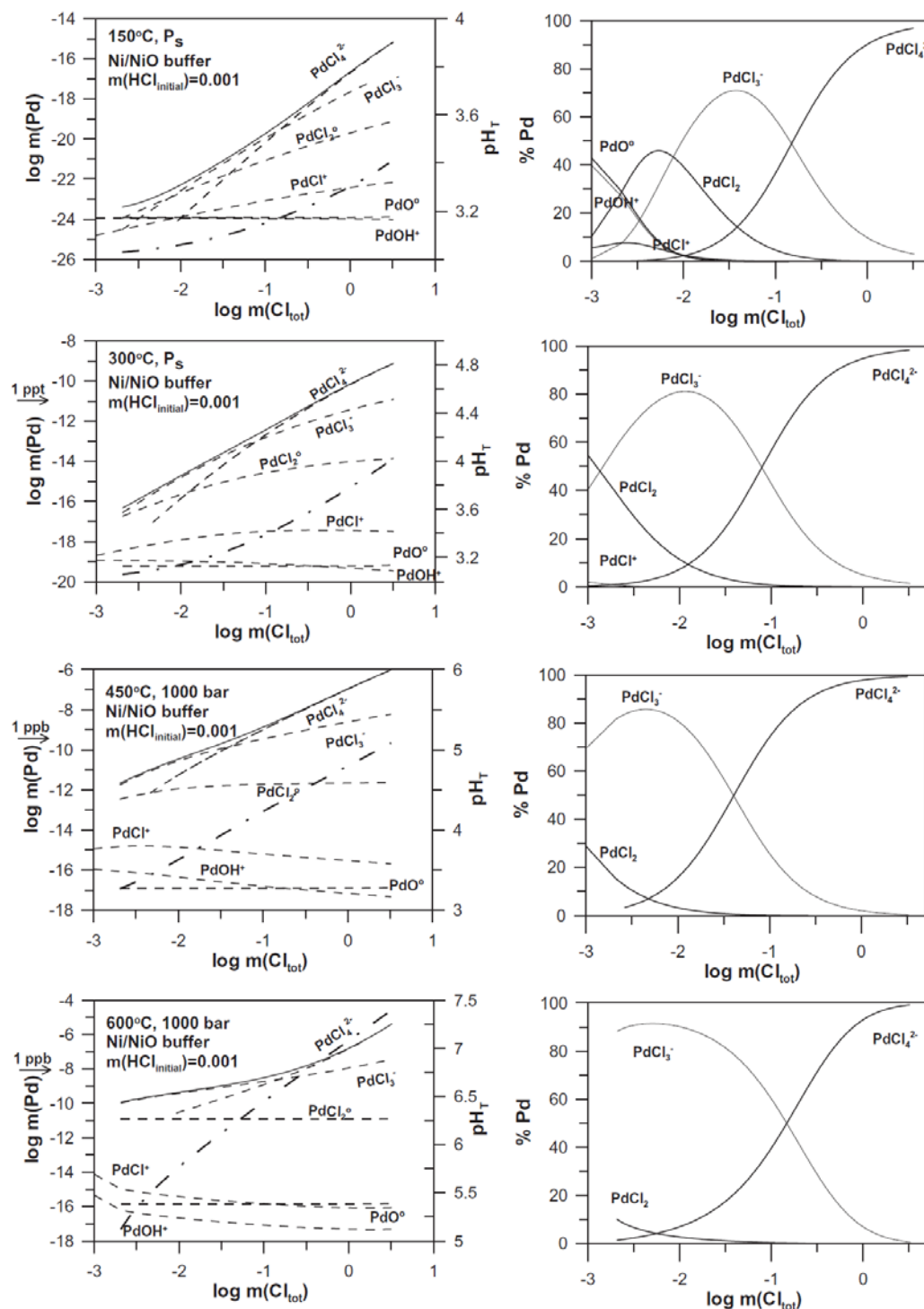
Термодинамические свойства гидросульфидных комплексов Pd рассчитаны путём аппроксимации экспериментальных данных по растворимости  $PdS_{(к)}$  (раздел 1.5, Табл. 1.10). Значения  $\Delta_r G^{\circ}_{298.15}$  и  $S^{\circ}_{298.15}$  оптимизированы по экспериментальным данным, а значения  $C_p^{\circ}_{298.15}$  и  $V^{\circ}_{298.15}$  оценены с использованием корреляций с  $S^{\circ}_{298.15}$  для гидроксокомплексов переходных двухвалентных металлов (Таблица 9 в Shock et al., 1997). Значение параметра Борна  $\omega$  и параметров  $a_1 - a_4$ ,  $c_1 - c_2$  получены с использованием корреляций из работы (Shock et al., 1989) и (Sverjensky et al., 1997), соответственно. На Рис. 1.13 показано качество описания экспериментальных данных и результат экстраполяции в область высоких температур и давлений. Экстраполяция на область высоких температур предсказывает очень низкую растворимость  $PdS_{(к)}$ . Например, при 500°C/1000 бар, концентрация Pd составляет менее 10 ppb при  $m(S_{tot}) = 0.1$ . Отметим, что область преобладания  $PdOH(HS)_3^{2-}$  (аналог  $PdS(HS)_2^{2-}$ ) существенно сужается с ростом температуры.

### 1.7. Перенос Pd гидротермальными флюидами

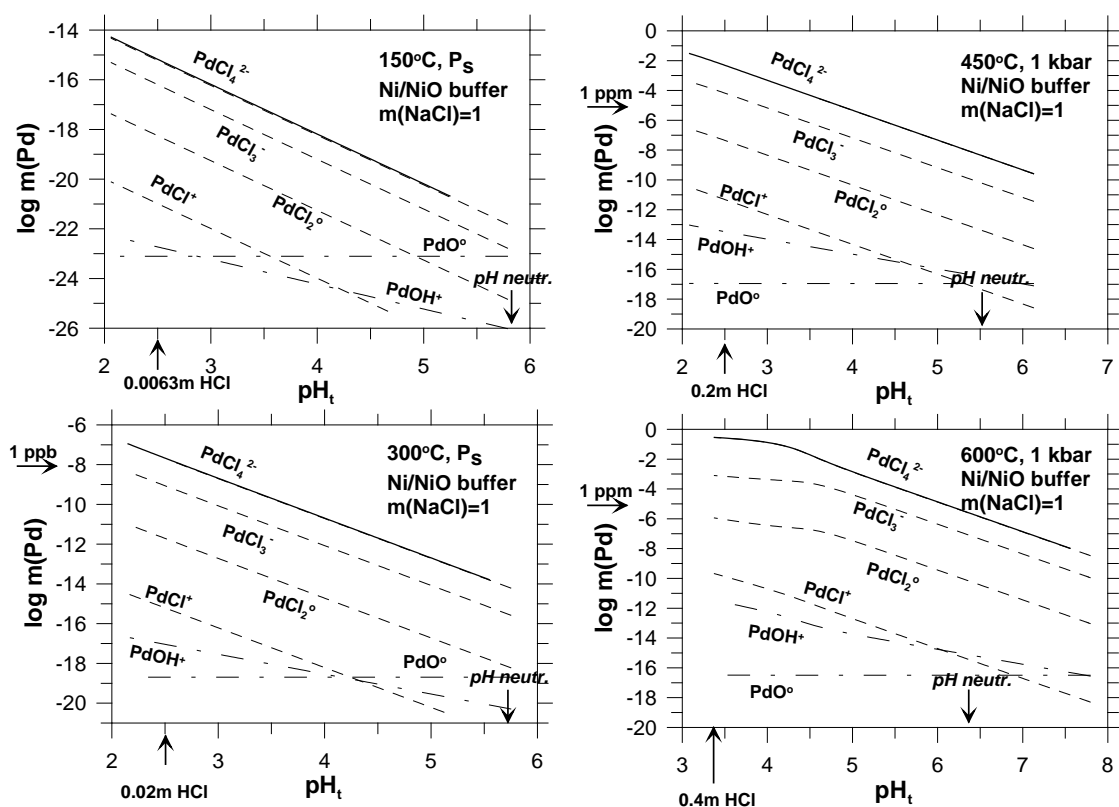
Полученные данные позволяют на количественном уровне моделировать перенос Pd гидротермальными флюидами. На Рис. 1.14 показана растворимость Pd и концентрации частиц водного раствора в зависимости от содержания NaCl при низкой концентрации HCl (0.001*m*) и окислительно-восстановительном потенциале, отвечающем буферу Ni/NiO. При докритических *T-P* параметрах растворимость Pd очень низка и не превышает 1 ppb. В сверхкритических флюидах растворимость растёт и составляет несколько ppb при  $m(NaCl) = 1$  (~ 6 мас.% NaCl,  $t = 400 - 600^{\circ}C$ ). С ростом температуры поля преобладания  $PdCl_3^{-}$  и  $PdCl_4^{2-}$  расширяются в область низких концентраций  $Cl^{-}$ , и эти комплексы становятся преобладающими в сверхкритических флюидах с  $m(Cl) > 0.001$ . Отметим, что сверхкритические флюиды, содержащие небольшие концентрации HCl (0.001*m* для Рис. 1.14) становятся слабощелочными при высоких содержаниях NaCl благодаря росту ассоциации HCl (напр., Кигай, Тагиров, 2010).



**Рис. 1.13.** Константы образования гидросульфидных комплексов Pd в зависимости от температуры и давления. Точки – экспериментальные данные, линии рассчитаны с использованием параметров модели HKF из Табл. 1.12. Комплексы  $\text{PdS}(\text{HS})_2^{2-}$  и  $\text{PdOH}(\text{HS})_3^{2-}$  - аналоги с точки зрения термодинамики.



**Рис. 1.14.** Растворимость Pd (слева) и диаграммы преобладания частиц водного раствора (справа) в зависимости от концентрации NaCl при концентрации  $m(\text{HCl}) = 0.001$ . Окислительно-восстановительный потенциал задан буфером Ni-NiO. Жирная линия на рисунках слева отвечает общей концентрации растворённого Pd, пунктир – концентрации отдельных комплексов. Штрихпунктирной линией показан нейтральный pH.



**Рис. 1.15.** Растворимость Pd в зависимости от pH при постоянной концентрации NaCl ( $m(\text{NaCl}) = 1$ ) в равновесии с буфером Ni-NiO. Стрелками в нижней части каждого рисунка показана сумма концентраций ( $\text{H}^+ + \text{HCl}^0$ ) в одной точке в качестве индикатора концентрации кислоты на шкале pH.

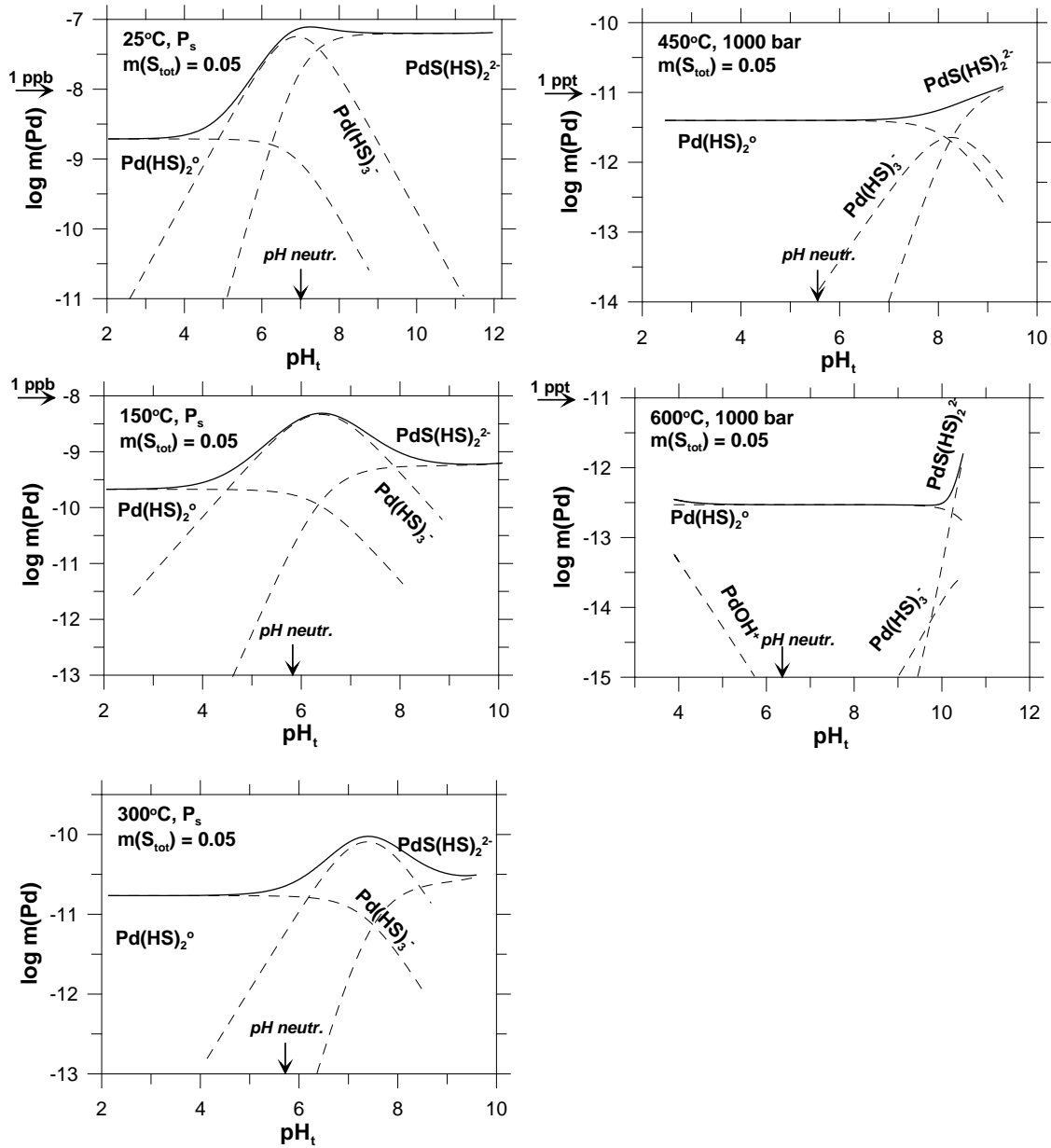
Нейтрализация флюида снижает растворимость Pd с образованием хлоридных комплексов.

Влияние кислотности на растворимость Pd в растворе 1*m* NaCl в равновесии с буфером Ni/NiO показана на Рис. 1.15. При  $t < 300^\circ\text{C}$  концентрация растворённого Pd составляет менее 1 ppb. Рост температуры приводит к резкому росту растворимости, и при  $450^\circ\text{C}$  концентрация Pd достигает уровня ppm при  $\text{pH}_t \sim 4$ . При  $600^\circ\text{C}/1000$  бар растворимость Pd составляет около 0.1 мас. % при  $\text{pH}_t \sim 4.5$ . Эти данные показывают, что высокотемпературные хлоридные флюиды ( $t > 300^\circ\text{C}$ ) способны переносить значительные количества Pd даже при невысокой кислотности и восстановительных значениях окислительно-восстановительного потенциала.

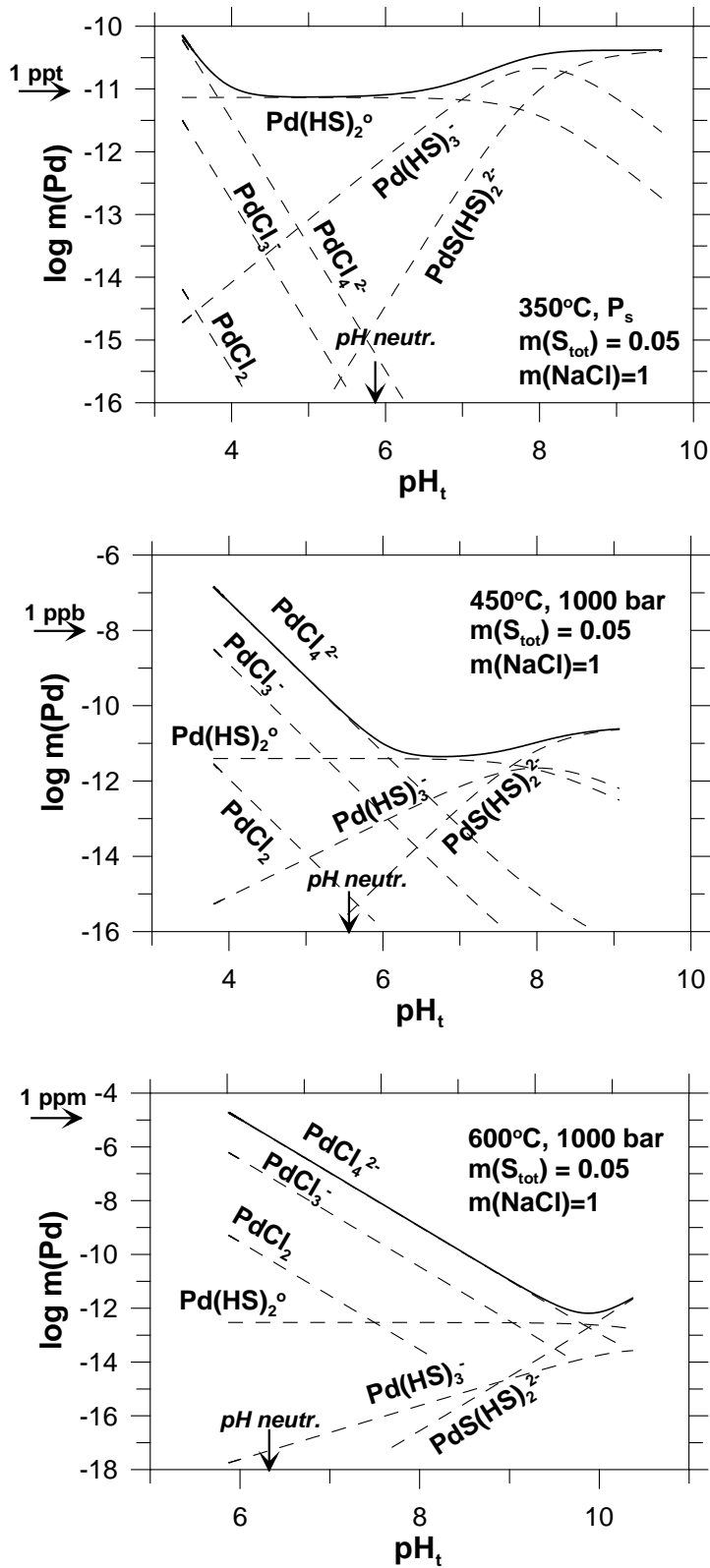
Высокая растворимость Pd в высокотемпературных хлоридных флюидах, установленная в настоящей работе, согласуется с результатами опытов (Xiong and Wood 2000). Авторы этой работы измерили растворимость Pd в растворах KCl ( $m(\text{KCl}) = 0.1$ ) в равновесии с буфером pH калиевый полевой шпат-кварц-мусковит. Окислительно-восстановительный потенциал задавался парами MnO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и Re-ReO<sub>2</sub> при 400 и 500°C соответственно, давление 550 бар. В этих условиях растворимость Pd составила  $1.4 \cdot 10^{-7} m$  при 400°C и  $3.8 \cdot 10^{-7} m$  при 500°C. Термодинамические расчёты с использованием наших данных для частиц водного раствора и базы данных SUPCRT92 для твёрдых фаз дают растворимость Pd  $2.1 \cdot 10^{-8} m$  и  $1.9 \cdot 10^{-8} m$  при 400 и 500°C соответственно. Мы полагаем, что эти значения удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными (Xiong and Wood 2000), особенно если учесть сложность экспериментальной системы. Однако необходимо отметить, что рассчитанная растворимость Pd сильно зависит от термодинамических свойств силикатов и существенно изменится при использовании другой базы термодинамических данных (напр., Verma, 1988).

На Рис. 1.16 показана растворимость *высоцкита* PdS<sub>(к)</sub> в зависимости от pH в сульфидных растворах при  $m(\text{S}_{\text{tot}}) = 0.05$ . При 25°C раствор содержит до нескольких десятков ppb растворённого Pd при близонейтральном pH. Растворимость снижается при подкислении или подщелачивании раствора. Рост температуры приводит к снижению концентрации гидросульфидных комплексов Pd: растворимость в близонейтральных растворах/флюидах падает до уровня  $< 1$

ppb при 150°C и < 1 ppt при 450°C. Поэтому роль гидросульфидных комплексов в переносе Pd незначима при температуре > 300°C.



**Рис. 1.16.** Растворимость *высоукита* ( $\text{PdS}_{(k)}$ ) в зависимости от pH при  $m(\text{S}_{\text{tot}}) = 0.05$ .



**Рис. 1.17.** Растворимость *высоукита* ( $\text{PdS}_{(\text{K})}$ ) в зависимости от  $\text{pH}$  при  $m(\text{S}_{\text{tot}}) = 0.05$  и  $m(\text{NaCl}) = 1$ .

На Рис. 1.17 показано, как влияет температура и кислотность флюида на растворимость *высоцкита*  $\text{PdS}_{(к)}$  в хлоридно-сульфидных растворах и флюидах. При докритических температурах основными формами нахождения Pd являются гидросульфидные комплексы. Концентрация металла в растворе очень низка и составляет 1 ppt при  $350^\circ\text{C}$  и условиях расчёта:  $m(\text{S}_{\text{общ.}}) = 0.05$  и  $m(\text{NaCl}) = 1$ . По мере роста температуры увеличивается концентрация хлоридных комплексов Pd, что приводит к существенному росту растворимости. При  $600^\circ\text{C}/1000$  бар гидротермальный флюид в равновесии с *высоцкитом* при невысокой концентрации хлоридов (6 мас. % NaCl) может содержать Pd на уровне ppt. Таким образом, даже в присутствии растворённого сероводорода высокотемпературные хлоридные флюиды могут переносить значимые концентрации Pd.

## Глава 2. Состояние Au в сульфидных гидротермальных флюидах

Результаты исследований комплексообразования Au, выполненные к настоящему времени, показали, что в природных гидротермальных флюидах Au переносится в виде (гидро)сульфидных и хлоридных комплексов (Williams-Jones et al., 2009; Seward et al., 2014; Barnes, 2015). Установлено, что в зависимости от активности лигандов  $\text{HS}^-$  и  $\text{Cl}^-$  комплексы  $\text{AuCl}_2^-$ ,  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  и  $\text{AuHS}^\circ$  являются основными формами переноса Au (напр., Seward, 1973; Shenberger and Barnes, 1989; Зотов и др., 1990; Benning and Seward, 1996; Gibert et al., 1998; Fleet and Knipe, 2000; Stefánsson and Seward, 2003a, 2004; Dadze and Kashirtseva, 2004; Tagirov et al., 2005, 2006; Liu et al., 2011; Liu et al., 2014). В малоплотных флюидах с высокой активностью  $\text{H}_2\text{S}$  Au может переноситься в виде  $\text{AuS}(\text{H}_2\text{S})_n^\circ$  или  $\text{AuS}(\text{H}_2\text{O})_m^\circ$  (Zezin et al., 2007, 2011). В перечисленных экспериментальных исследованиях состав и устойчивость комплексов Au определялись путём измерения растворимости Au в зависимости от pH, летучести водорода  $f(\text{H}_2)$  и активности серы в области восстановительных значений окислительно-восстановительного потенциала системы. В этих условиях преобладает степень окисления  $\text{S}^{2-}$ , а частицы  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  являются основными формами нахождения серы. Вместе с тем, в природных рудообразующих флюидах металлы могут переноситься в широком диапазоне значений окислительно-восстановительного потенциала. Например, гидротермальные флюиды на колчеданных месторождениях и их современных аналогах – субмаринных гидротермальных системах в основном отвечают восстановительным условиям (Large et al., 1977; Kawasumi and Chiba, 2017). В этих рудообразующих системах отложение сульфидов, которые часто обогащены Au (напр., Бортников и др., 2003; Викентьев, 2015), происходит в результате снижения температуры, pH,  $f(\text{O}_2)$  и  $m(\text{S}_{\text{tot}})$ . В отличие от колчеданных месторождений, основная часть Cu-(Mo)-(Au) порфириковых месторождений ассоциирована с окисленными магмами ( $\lg f(\text{O}_2) > \text{FMQ} + 2$ , где FMQ - буфер фаялит-магнетит-кварц, напр. Sun et al., 2015). В этих магмах  $\text{SO}_4^{2-}$  преобладает над сульфидной серой. Гидротермальные флюиды наследуют повышенные значения окислительно-восстановительного потенциала, и в них основными формами серы являются  $\text{SO}_2$  и  $\text{SO}_3$ , выделившиеся при дегазации магмы. В таких флюидах, в дополнение к гидросульфидным

комплексам, возможно образование устойчивых комплексов Au с окисленными формами серы, что может привести к росту концентрации Au. Кроме того, сульфидные флюиды часто содержат высокие концентрации хлоридов, что также может сказаться на концентрации растворённого Au благодаря образованию смешанных Au-HS-Cl комплексов (Zajacz et al., 2011). В отличие от комплексов  $\text{AuCl}^{\circ}_{(p-p)}$  и  $\text{AuCl}_2^-$ , которые доминируют в кислых флюидах, смешанные гидросульфидно-хлоридные комплексы могут образовываться в значимых количествах в области слабокислых и близнеутральных значений pH, где в сероводородных флюидах в отсутствие хлоридов преобладает комплекс  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . Таким образом, для определения форм переноса Au в окисленных сульфидно-хлоридных флюидах необходимы дополнительные экспериментальные данные.

В соответствии с имеющимися на настоящее время термодинамическими данными (напр., база данных SUPCRT92, Johnson et al., 1992), в кислых высокотемпературных ( $>300^\circ\text{C}$ ) окисленных сульфидных растворах основными формами нахождения серы являются  $\text{H}_2\text{S}$  (степень окисления  $\text{S}^{2-}$ ),  $\text{SO}_2$  (степень окисления  $\text{S}^{4+}$ ), при незначительном вкладе  $\text{HSO}_4^{2-}$  (степень окисления  $\text{S}^{6+}$ ). В области околонеутральных и щелочных pH вклад  $\text{S}^{4+}$  снижается и основными формами серы становятся  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$  и  $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}$  при подчинённом количестве частиц  $\text{SO}_3^{2-}/\text{HSO}_3^-$ , которые также образуют устойчивые комплексы с Au, например,  $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$  (Пещевский и др., 1976). Кроме того, в растворах, окислительный потенциал которых отвечает буферу сульфид-сульфат (окисленные сульфидные флюиды), образуются радикалы серы ( $\text{S}_2^-$ ,  $\text{S}_3^-$ ), Giggenbach, 1974; Pokrovski and Dubessy, 2015; Schmidt and Seward, 2017). Образование устойчивого комплекса Au с частицей  $\text{S}_3^-$  было предложено в работе (Mei et al., 2013) на основании результатов расчётов, выполненных методом *ab initio* молекулярной динамики. Авторы работы (Pokrovski et al., 2015) полагают комплекс  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$  основной формой гидротермального переноса Au. Такой вывод авторами этой работы был сделан на основании опытов по растворимости Au и при изучении форм переноса Au методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS.

В настоящей главе изложены результаты экспериментов, задачей которых является охарактеризовать формы переноса Au в сульфидных флюидах в широкой

области составов и окислительно-восстановительных условий. Работа выполнена методами растворимости и рентгеновской спектроскопии поглощения. Были получены рентгеновские спектры поглощения для систем трёх типов: i) восстановленной сульфидной, где основными формами серы являются частицы  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ , ii) окисленной сульфидной с основными формами серы  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$ , и iii) окисленной сульфидно-хлоридной, где  $\text{NaCl}$  был добавлен к окисленной сульфидной системе. Интерпретация спектров поглощения, вместе с экспериментальными данными по растворимости  $\text{Au}$  в окисленных сульфидных флюидах, позволила установить набор комплексов, которые являются основными формами переноса  $\text{Au}$  в широком диапазоне окислительно-восстановительных условий и составов флюида.

## ***2.1. Изучение растворимости Au в окисленных сульфидных флюидах***

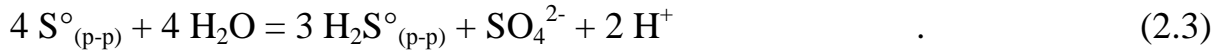
### *Методическая часть*

Опыты по растворимости  $\text{Au}$  выполнены с использованием  $\text{Ti}$  автоклавов (сплав ВТ-8) объёмом  $\sim 25 \text{ см}^3$  при  $450^\circ\text{C}/1000 \text{ бар}$ . Кусочек  $\text{Au}$  фольги 99.99 % подвешивался в верхней части автоклава на  $\text{Ti}$  перегородку. В автоклавы загружалось необходимое количество  $\text{S}_{(\text{к})}$ , дистиллированная вода, дегазированная кипячением и охлаждённая в токе  $\text{Ar}$  или раствор  $\text{NaOH}$ . Основной раствор  $\sim 2 \text{ м}$   $\text{NaOH}$  готовился из  $\text{NaOH}$  40% квалификации «ос.ч», стандартизовался методом кислотно-основного титрования как описано в разделе 1.5. Давление в автоклавах задавалось по  $PVT$  данным для воды или системы  $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$  (Driesner and Heinrich, 2007). Экспериментальная методика и метод подготовки проб к анализу аналогичны использованным в экспериментах по изучению растворимости  $\text{Pd}$  (раздел 1.5). Определение содержаний  $\text{Au}$  выполнено методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) после разбавления 2М  $\text{HCl}$  для того, чтобы содержание  $\text{Au}$  составляло не более 100 ppb.

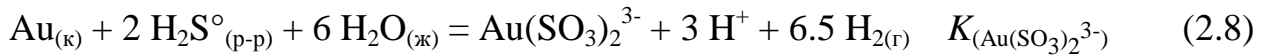
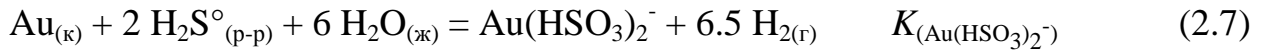
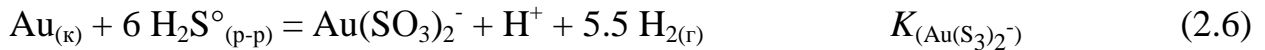
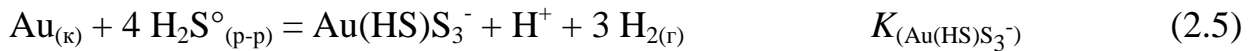
### *Результаты опытов и их обсуждение*

Результаты опытов представлены в Табл. 2.1. Согласно термодинамическим расчётам, загруженная

в автоклав сера при нагревании растворяется, подвергается гидролизу и диспропорционирует согласно реакциям



Полагая, что основными формами нахождения серы являются  $H_2S/HS^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HSO_3^-/SO_3^{3-}$ ,  $H_2S_2O_3^{2-}$  и  $S_3^-$ , и учитывая низкую устойчивость сульфатных комплексов Au (Пещевицкий и др., 1976), растворение Au в экспериментальной системе можно описать реакциями



Тиосульфатные комплексы мы не рассматриваем поскольку, как будет показано в следующем разделе, анализ XANES спектров свидетельствует о незначимой концентрации этих комплексов в экспериментальных растворах. Экспериментальные данные по растворимости Au были использованы для расчёта энергии Гиббса комплексов Au разного состава с целью определить набор частиц, который наилучшим образом описывает результаты опытов. Результаты расчёта представлены в Табл. 2.2. На Рис. 2.1 показано качество теоретического описания растворимости Au для разного набора частиц. Как показали результаты расчётов, модель  $Au(HS)_2^-/AuHS^{\circ}$  наилучшим образом отвечает экспериментальным данным. Таким образом, в кислой области pH в окисленных сульфидных флюидах Au растворяется с образованием  $AuHS^{\circ}$ , а при pH от слабокислых до щелочных

основной формой нахождения является  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . Образование других комплексов Au можно пренебречь.

**Табл. 2.1.** Состав растворов и результаты опытов по растворимости  $\text{Au}_{(к)}$  при  $450^\circ\text{C}/1000$  бар (моль  $(\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$ ). Данные, напечатанные курсивом, заимствованы из нашей работы по синтезу золотосодержащего пирита (Trigub et al., 2017a).

Загружено в автоклав		Определено	Рассчитано с использованием базы данных SUPCRT92					
<i>m(S)</i>	<i>m(NaOH)</i>	<i>lg m(Au)</i>	$\text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)}$	$\text{HSO}_3^-$	$\text{HSO}_4^-$	$\text{S}_2^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	$\text{HS}_2\text{O}_3^-$
1	0.76	-1.69	0.46	2.0E-04	3.2E-03	1.0E-03	4.1E-04	2.1E-07
2	1.48	-1.12	0.90	3.2E-04	4.9E-03	3.8E-03	1.5E-03	6.3E-07
1	0.32	-2.89	0.74	1.4E-03	1.5E-01	1.8E-06	2.5E-04	1.6E-05
1	0.14	-3.56	0.72	6.7E-04	1.4E-01	1.2E-08	1.1E-05	1.4E-05
1	0.00	-4.97	0.68	7.0E-06	1.9E-03	7.0E-14	1.5E-10	1.9E-07
2	1.48	-1.14	0.90	3.2E-04	4.9E-03	3.8E-03	1.5E-03	6.3E-07
1	0.75	-1.14	0.46	2.1E-04	3.4E-03	9.5E-04	4.2E-04	2.2E-07
2	1.50	-0.83	0.88	3.0E-04	4.5E-03	4.1E-03	1.4E-03	5.7E-07
2	1.50	-1.12	0.88	3.0E-04	4.5E-03	4.1E-03	1.4E-03	5.7E-07
1	0.75	-1.16	0.46	2.1E-04	3.4E-03	9.5E-04	4.2E-04	2.2E-07
1	0.14	-3.64	0.71	8.7E-04	4.7E-02	3.4E-05	5.6E-04	4.8E-06
1	0.050	-3.99	0.69	2.0E-04	5.0E-02	2.1E-10	3.5E-07	4.9E-06
0.3	0	-6.17	0.20	3.6E-06	1.0E-03	1.7E-14	3.8E-11	2.9E-08
0.5	0	-5.84	0.34	4.8E-06	1.3E-03	3.1E-14	6.8E-11	6.3E-08
0.75	0	-5.59	0.51	6.0E-06	1.6E-03	5.0E-14	1.1E-10	1.2E-07
1	0	-5.44	0.68	7.0E-06	1.9E-03	7.0E-14	1.5E-10	1.9E-07
1.5	0	-5.23	1.02	8.7E-06	2.4E-03	1.2E-13	2.5E-10	3.5E-07
0.5	0	-5.85	0.34	4.8E-06	1.3E-03	3.1E-14	6.8E-11	6.3E-08
1	0	-5.59	0.68	7.0E-06	1.9E-03	7.0E-14	1.5E-10	1.9E-07
1.5	0	-5.38	1.02	8.7E-06	2.4E-03	1.2E-13	2.5E-10	3.5E-07
1.5	0	-5.19	1.02	8.7E-06	2.4E-03	1.2E-13	2.5E-10	3.5E-07

**Табл. 2.1** - продолжение

Рассчитано								
$\text{S}_3^{--}$	$\text{SO}_{2(aq)}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{HS}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{NaOH}^\circ_{(p-p)}$	pH	<i>lg f(H<sub>2</sub>)</i>
4.7E-05	4.4E-05	1.1E-06	2.4E-01	2.3E-01	0.76	6.55E-04	7.6	-0.66
3.5E-04	8.3E-05	2.0E-06	4.8E-01	4.0E-01	1.49	7.91E-04	7.5	-0.65
9.5E-07	2.4E-02	5.7E-08	8.0E-02	4.7E-03	0.32	5.39E-06	5.8	-1.51
1.1E-08	1.5E-01	1.3E-09	3.1E-03	3.6E-04	0.15	3.25E-07	4.8	-1.78
8.5E-14	3.3E-01	1.5E-14	4.0E-08	1.6E-06	0.00	0.00E+00	2.8	-1.90
3.5E-04	8.3E-05	2.0E-06	4.8E-01	4.0E-01	1.49	7.91E-04	7.5	-0.65
4.7E-05	4.8E-05	1.0E-06	2.4E-01	2.3E-01	0.75	6.15E-04	7.6	-0.67
3.5E-04	7.3E-05	2.0E-06	4.8E-01	4.2E-01	1.51	8.61E-04	7.5	-0.64
3.5E-04	7.3E-05	2.0E-06	4.8E-01	4.2E-01	1.51	8.61E-04	7.5	-0.64
4.7E-05	4.8E-05	1.0E-06	2.4E-01	2.3E-01	0.75	6.15E-04	7.6	-0.67
8.5E-06	2.7E-03	2.7E-07	2.0E-01	2.6E-02	0.49	3.56E-05	6.5	-1.20
2.4E-10	2.7E-01	3.8E-11	9.8E-05	5.6E-05	0.05	3.02E-08	4.1	-1.87
6.3E-15	9.9E-02	1.3E-14	3.3E-08	8.1E-07	0	0	3.0	-1.90
1.9E-14	1.7E-01	1.4E-14	3.6E-08	1.1E-06	0	0	2.9	-1.90
4.5E-14	2.5E-01	1.5E-14	3.8E-08	1.3E-06	0	0	2.9	-1.90
8.5E-14	3.3E-01	1.5E-14	4.0E-08	1.6E-06	0	0	2.8	-1.90
2.1E-13	5.1E-01	1.7E-14	4.3E-08	2.0E-06	0	0	2.7	-1.90
1.9E-14	1.7E-01	1.4E-14	3.6E-08	1.1E-06	0	0	2.9	-1.90
8.5E-14	3.3E-01	1.5E-14	4.0E-08	1.6E-06	0	0	2.8	-1.90
2.1E-13	5.1E-01	1.7E-14	4.3E-08	2.0E-06	0	0	2.7	-1.90
2.1E-13	5.1E-01	1.7E-14	4.3E-08	2.0E-06	0	0	2.7	-1.90

**Табл. 2.2.** Константы растворения Au при 450°C (результаты настоящей работы и литературные данные) и результаты оценки качества моделей для разных наборов комплексов Au.

Реакция	$\lg K^{\circ a}$	Источник
<b>AuHS<sup>o</sup> + Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> модель, качество модели 0.21<sup>б</sup></b>		
$\text{Au}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(р-р)}^{\circ} + \text{HS}^- = \text{Au}(\text{HS})_2^- + 0.5 \text{H}_{2(г)}$	-0.9±0.1	наши данные, P = 1000 бар
	-0.80	Fleet and Knipe, 2000, P = 1500 бар
	-1.62±0.23	Stefánsson and Seward, 2004, 500 бар
	-1.87±0.40	Tagirov et al., 2005, P = 1000 бар
	-0.97	Sverjensky, 1997, P = 1000 бар
	-2.05	Акинфиев, Зотов, 2010, P = 1000 бар
	-1.2	Shenberger and Barnes, 1989, экстраполяция из диапазона 150-350°C, выполненная Gibert et al., 1998, P = 500 бар
	<b>-1.3±0.5</b>	<b><math>\lg K_{\text{Au}(\text{HS})_2^-}</math>, среднее значение</b>
$\text{Au}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(р-р)}^{\circ} = \text{AuHS}_{(р-р)}^{\circ} + 0.5 \text{H}_{2(г)}$	-6.5±0.1	наши данные, 1000 бар
	-6.08±0.15	Stefánsson and Seward, 2004, P = 500 бар
	-5.78	Акинфиев, Зотов, 2010, P = 1000 бар
<b>AuHS<sup>o</sup> + Au(SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>3-</sup> модель, качество модели 0.46<sup>б</sup></b>		
$\text{Au}_{(к)} + 3 \text{HS}^- + 6 \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{H}_2\text{S}_{(р-р)}^{\circ} + 6.5 \text{H}_{2(г)}$	-8.1±0.1	наши данные, P = 1000 бар
$\text{Au}_{(к)} + 2 \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-} + 0.5 \text{H}_{2(г)}$	17.1±0.1	
$\text{Au}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(р-р)}^{\circ} = \text{AuHS}_{(р-р)}^{\circ} + 0.5 \text{H}_{2(г)}$	-6.2±0.1	
<b>Au(HS)S<sub>3</sub><sup>-</sup> модель, качество модели 1.2<sup>б</sup></b>		
$\text{Au}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(р-р)}^{\circ} + \text{S}_3^- = \text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^- + 0.5 \text{H}_{2(г)}$	0.1±0.1	наши данные, P = 1000 бар
<b>Au(S<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> модель, качество модели 2.5<sup>б</sup></b>		
<b>Au(HSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> модель, качество модели 3<sup>б</sup></b>		
<sup>a</sup> значения $\lg K^{\circ}$ рассчитаны с использованием программы OptimA принимая погрешность аналитического определения концентрации Au ±10%; <sup>б</sup> сумма квадратов отклонений экспериментальных значений $\lg m(\text{Au})$ от рассчитанных величин.		

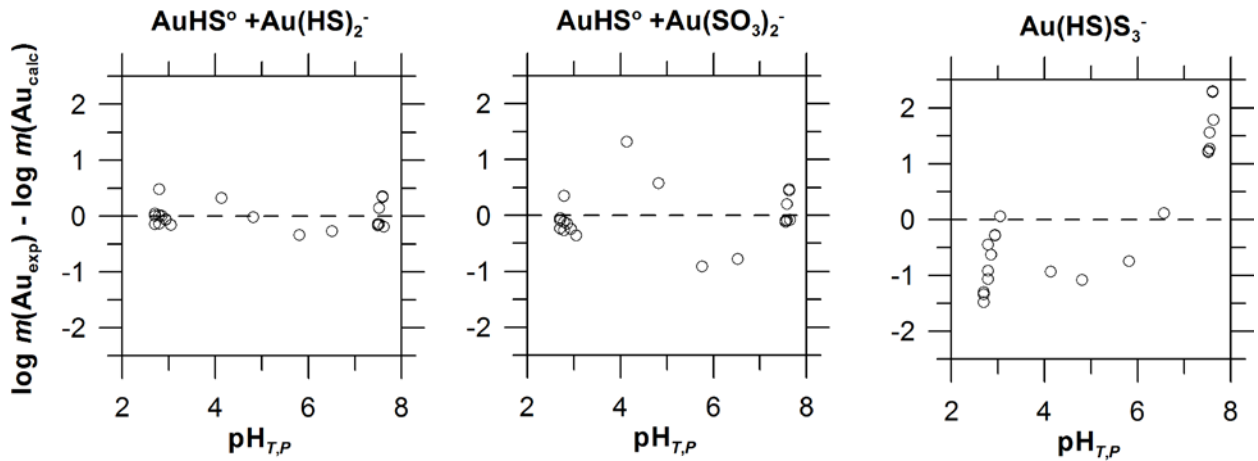


Рис. 2.1. Отклонение экспериментальных значений растворимости Au от рассчитанных для разного состава комплексов (указан в верхней части каждого рисунка) в зависимости от pH флюида. Температура 450°C, давление 1000 бар.

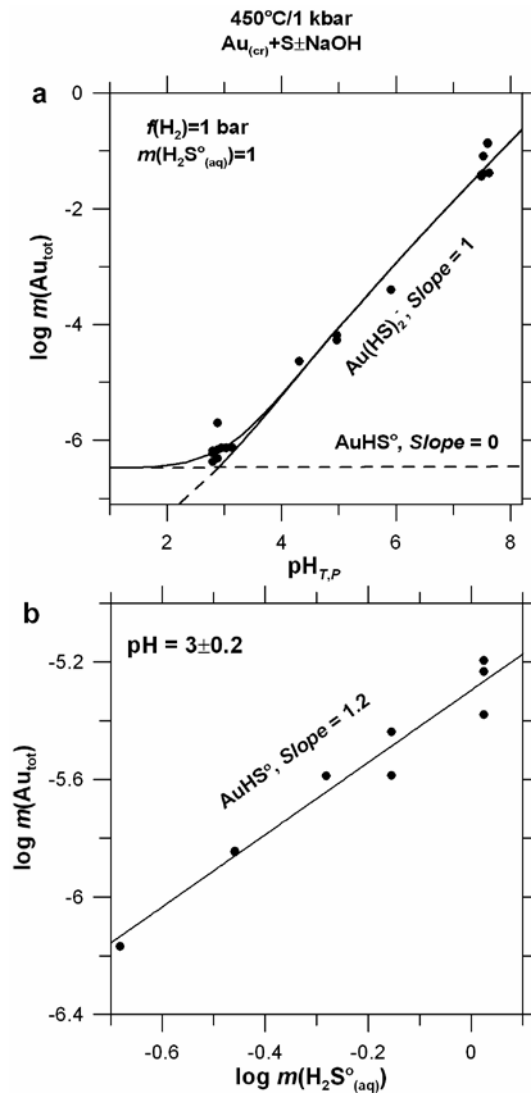


Рис. 2.2. Растворимость Au в сульфидных растворах (окисленная сульфидная система). а) зависимость от pH; б) зависимость от концентрации  $H_2S$  в кислой области при pH ~ 3.

Эта модель подтверждается анализом зависимости растворимости Au от pH и концентрации серы. В близонейтральных и слабокислых растворах растворимость Au (в логарифмической шкале) линейно зависит от pH (Рис. 2.2a). Наклон линии, проведённой через экспериментальные точки близок к +1, что отвечает преобладанию комплекса  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . В кислых растворах при  $\text{pH} \sim 3$  растворимость Au растёт пропорционально содержанию  $\text{H}_2\text{S}$ . В координатах Рис. 2.2b тангенс угла наклона кривой растворимости близок к +1.2, что говорит о преобладающей роли комплекса  $\text{AuHS}^\circ_{(\text{p-p})}$  (уравнение 2.9) при небольшом вкладе  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . Образование комплекса  $\text{HAu}(\text{HS})_2^\circ$  можно исключить, поскольку в случае, если этот комплекс преобладает, растворимость Au не зависит от pH и растёт пропорционально квадрату концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  (уравнение 2.10, наклон в координатах  $\lg m(\text{Au}) - \lg m(\text{H}_2\text{S})$  равен +2).

Константы растворения Au с образованием комплексов  $\text{Au}(\text{HS})_2^-/\text{AuHS}^\circ_{(\text{p-p})}$ , рассчитанные по экспериментальным данным, сравниваются с литературными данными в Табл. 2.2. Наши результаты для константы образования комплекса  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  прекрасно согласуются с данными (Fleet and Knippe, 2000). Авторы этой работы измерили растворимость Au при 100 - 400°C/1500 бар во флюиде, содержащем 20.6m  $\text{H}_2\text{S}$ . При этой чрезвычайно высокой концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  окислительно-восстановительный потенциал системы контролируется парой  $\text{H}_2\text{S}/\text{S}^\circ$ . Значения  $K^\circ_{(\text{Au}(\text{HS})_2^-)}$ , оцененные в работе (Sverjensky et al., 1997) с помощью корреляций модели НКФ, основаны на экспериментальных данных по растворимости Au из работы (Shenberger and Barnes, 1989) для 250°C и давления насыщенного пара. Значение (Sverjensky et al., 1997) также находится в прекрасном согласии с нашими данными. (Baranova and Zotov, 1998) и (Дадзе, Каширцева, 2004) измерили растворимость Au в восстановленных сульфидных флюидах при температурах до 350°C (эти данные получены при докритической температуре и не приводятся в Табл. 2.2). В этих экспериментах  $\text{H}_2\text{S}$  получали гидролизом тиоацетамида. Определённая в этих работах растворимость Au существенно превышает данные других исследователей. Например, при 300°C и 300-500 бар  $\lg K^\circ_{\text{Au}(\text{HS})_2^-}$  находится в диапазоне -0.3 ÷ -0.6. Экстраполяция этих данных на 450°C приводит к положительным значениям  $\lg K^\circ_{\text{Au}(\text{HS})_2^-}$ , которые по

меньшей мере на порядок выше, чем значение  $\lg K_{\text{Au}(\text{HS})_2}^{\circ} = -0.9$ , определенное в настоящем исследовании. (Stefánsson and Seward, 2004) измерили растворимость Au в разбавленных растворах  $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH}/\text{HCl}$  с контролем концентрации растворенного водорода. Были определены константы образования  $\text{AuHS}_{(\text{p-p})}^{\circ}$  и  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  для температур 100 - 500°C. Разница между данными (Stefánsson and Seward, 2004) и результатами настоящего исследования для  $K_{\text{Au}(\text{HS})_2}^{\circ}$  составляет 0.75 л.е. Эта разница может быть связана с неопределенностью в расчете концентрации форм серы в окисленной сульфидной системе. Данные (Tagirov et al., 2005) были получены в системе с силикатными и сульфидными буферами летучести водорода, активности серы и pH. Рассчитанные константы образования  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  хорошо согласуются с данными Stefánsson and Seward (2004). Результаты опытов (Gibert et al., 1998) по растворимости Au в слабокислых влюидах в системе с минеральными буферами удовлетворительно согласуются с данными работы (Stefánsson and Seward, 2004, (см. рисунок 12 в этой работе) и нашими данными.

Подводя итог дискуссии о растворимости Au, отметим, что все рассмотренные выше исследования, включая полученные нами данные, свидетельствуют о преобладающей роли гидросульфидных комплексов  $\text{Au}(\text{HS})_2^-/\text{AuHS}_{(\text{p-p})}^{\circ}$  как в восстановленных, так и в окисленных сульфидных системах. Все опубликованные значения и определённая нами величина  $\lg K_{\text{Au}(\text{HS})_2}^{\circ} = -0.9$  попадают в интервал, ограниченный 1 л.е. ( $-0.9 \div -1.9$ , пренебрегая влиянием давления при  $t = 450^\circ\text{C}$ ), независимо от окислительно-восстановительных условий в экспериментальной системе. Наблюдаемые расхождения в значении  $K_{\text{Au}(\text{HS})_2}^{\circ}$  могут быть результатом недостаточно точного химического и термодинамического описания сложной системы, где сера присутствует в нескольких степенях окисления. В частности, для окисленной сульфидной системы рассчитанные значения pH и  $f(\text{O}_2)$  являются весьма неопределенными, поскольку термодинамические свойства и константы диссоциации для ряда серосодержащих кислот и их солей (например,  $\text{NaHS}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{NaHSO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaS}_3$  и т.д.) определены недостаточно точно (см. Schmidt and Seward, 2017). Мы полагаем, что наиболее надёжные значения  $K_{\text{Au}(\text{HS})_2}^{\circ}$  были получены из экспериментов, выполненных в простой системе, где

сера находится в степени окисления  $S^{2-}$  (Stefánsson and Seward, 2004) В то же время при низких температурах, когда в окисленной системе образуются значимые количества полисульфид-ионов ( $S_nS^{2-}$ ,  $t < 150^\circ\text{C}$ ) и радикалов серы ( $S_2^-$ ,  $S_3^-$ ,  $150^\circ\text{C} < t < 300^\circ\text{C}$ ) (Giggenbach, 1974), образование комплексов Au с этими лигандами может увеличить растворимость Au (напр. Berndt et al., 1994). В кислой области pH Au растворяется с образованием комплекса  $AuHS^{\circ}_{(p-p)}$ . Полученное нами значение  $K^{\circ}_{(AuHS)}$  (уравнение 2.9) хорошо согласуется с литературными данными (Табл. 2.2).

## ***2.2. Изучение форм нахождения Au в сульфидных флюидах методом рентгеновской спектроскопии поглощения***

### *Методическая часть*

Изучение комплексообразования Au методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS проводилось на Европейском источнике синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция, станция ID26, Gauthier et al., 1999). Измерение рентгеновских спектров в околокраевой и дальней области (X-ray absorption near edge structure/extended X-ray absorption fine structure, XANES/EXAFS) для Au  $L_3$  края поглощения выполнено в режиме высокого разрешения (High Energy Resolution Fluorescence Detection, HERFD, Glatzel and Bergman, 2005). По сравнению с классическим методом измерения по выходу флюоресценции (Total/Partial Fluorescence Yield, TFY-XAS/PFY-XAS), метод HERFD-XAS позволяет i) изучать разбавленные системы, включая разбавленные растворы при концентрациях от нескольких ppm, и ii) существенно усиливать слабые рефлексы спектров, что принципиально важно в случае комплексов  $Au^{1+}$  с преобладанием ковалентной составляющей химической связи.

Измерения спектров  $L_3$  края Au (11919 эВ для металла) выполнялись с использованием рентгеновского эмиссионного спектрометра, установленного на станции ID26 (Glatzel and Bergmann, 2005; Kvashnina and Scheinost, 2016), путём регистрации интенсивности эмиссионной линии Au  $L\alpha_1$  (9713 eV) в зависимости от энергии возбуждающего излучения. Калибровка положения монохроматора проводилась по максимуму производной  $L_3$  края поглощения Au фольги.

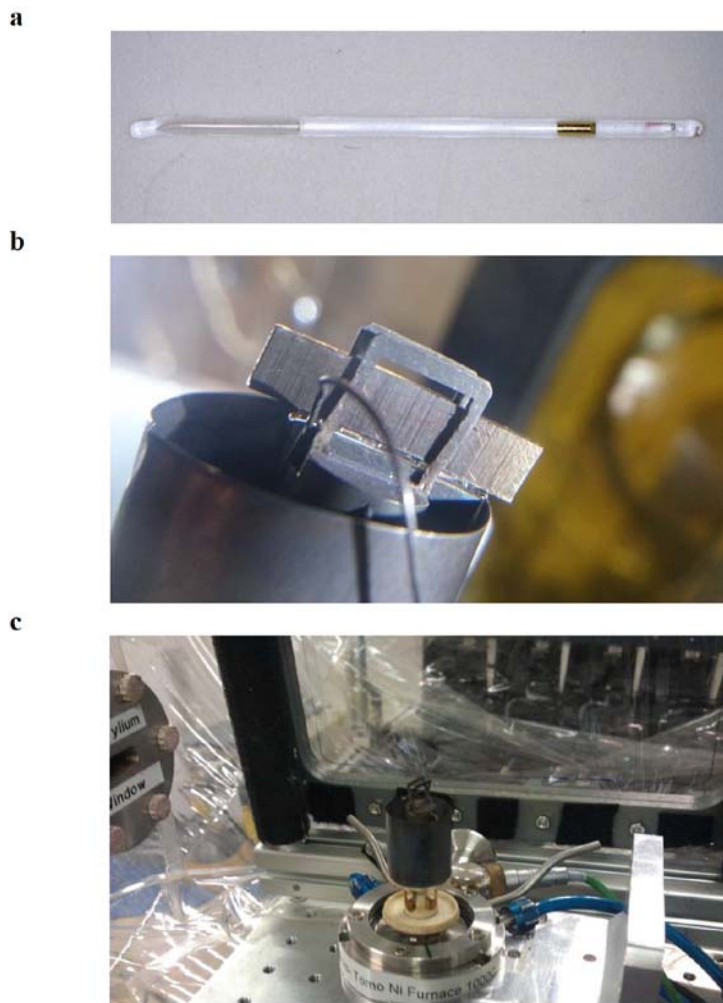
Экспериментальная работа была построена таким образом, чтобы сравнить состояние Au во флюидах, контрастных по химическому составу (сульфидные и хлоридно-сульфидные) и окислительно-восстановительным условиям (окисленные и восстановленные сульфидные). Для экспериментов использовалась оригинальная капиллярная методика, разработанная для исследования растворов и твёрдых фаз методом спектроскопии комбинационного рассеяния (Chou et al., 2008; Chou, 2012). На источниках синхротронного излучения эта методика применяется только нашей исследовательской группой. Схема экспериментальной установки представлена на Рис. 2.3. Экспериментальный раствор вместе с твёрдыми фазами помещается в капилляр из кварцевого стекла, который затем герметично запаивается. Для задач настоящего исследования в качестве твёрдых фаз использовались кусочек золотой проволоки, сера и сульфид алюминия  $Al_2S_3$ . Количества источников серы дозировались путём взвешивания в капилляре на ультрамикровесах. Давление в капилляре рассчитывалось по коэффициенту заполнения с использованием данных для чистой воды или системы NaCl- $H_2O$ . На станции капилляр помещался в печь для микротомографии (Bellet et al., 2003) и нагревался до необходимой температуры. По достижении равновесной растворимости Au снималась серия спектров, которые затем усреднялись и обрабатывались.

Обработку спектров поглощения выполняли с помощью пакета программ Ifeffit 1.2.11 (Ravel and Newville, 2005). После выполнения стандартных процедур выделения фона, нормировки и выделения атомного поглощения  $\mu_0$  проводилось Фурье-преобразование EXAFS – функции  $\chi$  при значении весовой функции  $k^2$ . Далее с использованием программы ARTEMIS путём аппроксимации экспериментального спектра уравнением

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_{i=1}^n \frac{N_i F_i(k)}{R_i^2 k} e^{\frac{-2R_i}{\lambda(k)}} e^{-2\sigma_i^2 k^2} \sin(2kR_i + \varphi_i(k)) \quad (2.11)$$

определялись значения межатомных расстояний ( $R_i$ ), координационных чисел возбуждённого атома ( $N_i$ ), и параметры Дебая-Валлера ( $\sigma_i^2$ ), которые характеризуют тепловые колебания химической связи. Параметры, необходимые для расчёта теоретических спектров -  $\lambda(k)$ , длина свободного пробега

фотоэлектрона;  $F_i(k)$ , функция эффективной амплитуды рассеянной волны;  $\phi_i(k)$ , сдвиг фазы, возникающий из-за кулоновского взаимодействия между поглощающим атомом  $i$  и рассеивающими атомами, были рассчитаны *ab initio* с помощью программы FEFF6 (Zabinsky et al., 1995). Точность такого метода составляет 0.01–0.02 Å для межатомных расстояний в первой координационной сфере возбуждённого атома.



**Рис. 2.3.** Схема эксперимента, использованная при *in situ* регистрации рентгеновских спектров поглощения на станции ID26 в ESRF. а) капилляр из кварцевого стекла (диаметр 400х600 мкм, длина 15 мм) с кусочком золотой проволоки и экспериментальным раствором; б) капилляр в печи для микротомографии, помещённый между двумя стальными пластинками для выравнивания температуры. Термопара рядом с капилляром использовалась только для грубой оценки температуры, точно значения температуры рассчитывались на основании калибровки, полученной для термопары, помещённой вместо капилляра; в) печь с капилляром на станции ID26 (без защитного Al экрана). Угол между капилляром и

пучком составляет 45°. На заднем плане видны кристалл-анализаторы. После нагрева капилляра до температуры опыта и достижения стационарной концентрации растворённого Au (определяется по стабилизации сигнала, которая происходит в течение 30-40 мин) регистрируется серия из 5-10 спектров, которые затем усредняются и обрабатываются.

## Результаты опытов и их обсуждение

Состав экспериментальных растворов, для которых записывались рентгеновские спектры поглощения, приведён в Табл. 2.3.

### *Анализ XANES спектров*

Спектры HERFD-XANES Au  $L_3$  края поглощения показаны на Рис. 2.4, а положение основных параметров спектров приведены в Табл. 2.4. Как следует из данных Рис. 2.4, спектры всех экспериментальных растворов идентичны. Положение и интенсивность двух основных спектральных особенностей – края поглощения и первого интенсивного пика спектра – белой линии (WL или БЛ) для восстановленных ( $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH}$ ) и окисленных ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{NaCl}$ ) сульфидных систем близки друг к другу. Разница между положениями первых двух пиков ( $\Delta E_{\text{WL}}$  в Табл. 2.4) одинакова для всех спектров. Это ясно видно на врезке Рис. 2.4, где сравниваются спектры окисленных и восстановленных систем для области белой линии. Единственная разница между спектрами заключается в сдвиге положения белой линии на 0.5 эВ в спектрах раствора 3.6*m*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (эксперимент cap21, Табл. 2.4). Наблюдаемый сдвиг может быть вызван высокой концентрацией заряженных частиц в экспериментальном растворе (исходный состав 3.6*m*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) и исчезает в менее концентрированном растворе 1.1*m*  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  при более высокой температуре (эксперимент cap1). Эти данные являются убедительным доказательством того, что локальное атомное окружение и электронная структура Au в растворах сероводорода не зависят от состава системы, окислительно-восстановительного состояния и экспериментальных *T-P* параметров. Этот вывод подтверждается расчётами, выполненными методом *ab initio* молекулярной динамики (Trigub et al., 2017b).

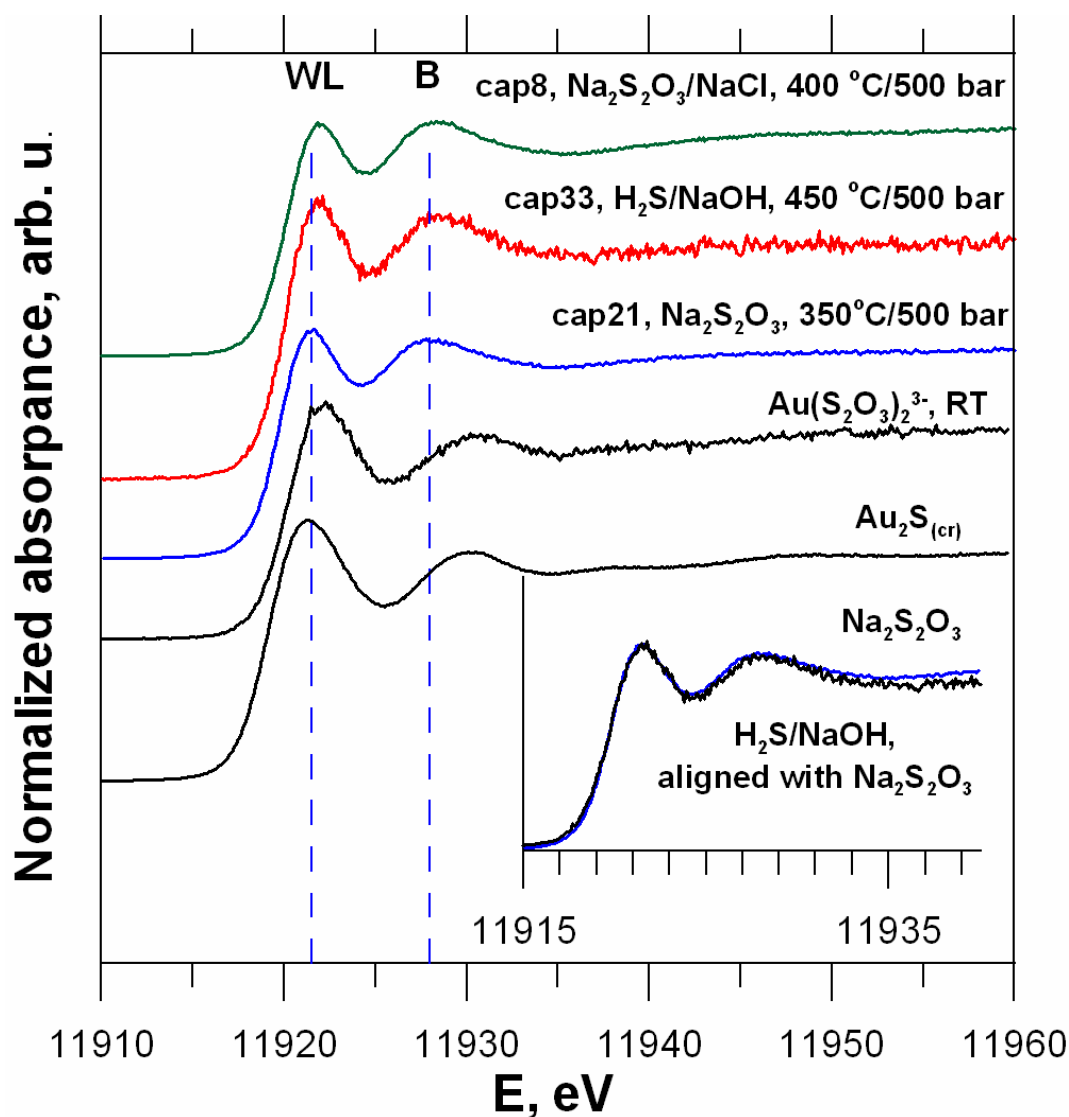
Данные, представленные на Рис. 2.4, обнаруживают два важных различия между спектрами экспериментальных растворов и стандартов –  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{к})}$  и раствора тиосульфата Au ( $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ ). Во-первых, интенсивность белой линии спектров экспериментальных растворов ниже, чем в спектрах стандартов. Во-вторых, значения  $\Delta E_{\text{WL}}$  для спектров экспериментальных растворов отличаются от стандартов (6.5 эВ - эксперимент, 8.2 эВ -  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ , 8.9 эВ -  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{к})}$ ). Вероятная причина этих расхождений – влияние атомов дальних координационных сфер Au. Вторая координационная сфера Au в  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{к})}$  и  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  упорядочена, в то время как в комплексе  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  дальние координационные сферы носят разупорядоченный характер.

**Табл. 2.3.** Параметры опытов по регистрации рентгеновских спектров поглощения XANES/EXAFS и состав экспериментальных растворов.

Капилляр №	$t$ , °C	$P$ , бар	$d$ , г·см <sup>-3</sup>	Загружено в капилляр, моль·(кг H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>
cap 8	400	500	0.81	1.1m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /2.2m NaCl
cap 21	350	500	0.84	3.58m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
cap 1	450	500	0.60	1.1m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
cap 33	450	500	0.44	3.91m H <sub>2</sub> S/0.43m NaOH

Табл. 2.3.-продолжение.

Капилляр №	Равновесный состав системы, моль·(кг H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>											lg $f$ (H <sub>2</sub> ), бар	
	H <sub>2</sub> S	HS <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>2</sub>	HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	NaCl	HCl	pH		H <sub>2</sub>
cap 8	1.1	5.2E-02	1.1	5.6E-02	1.3E-03	6.8E-04	2.7	0.47	1.77	9.8E-6	3.8	2.9E-04	-1.58
cap 21	2.4	0.26	3.3	0.12	3.7E-04	9.7E-04	7.5	-	-	-	6.2	7.5E-05	-1.84
cap 1	1.1	1.5E-02	1.1	9.7E-03	5.5E-03	2.3E-04	2.2	-	-	-	6.9	2.2E-03	-1.26
cap 33	3.4	0.4	2.6E-03	1.4E-05	-	-	0.43	-	-	-	8.2	2.5E-02	-0.2



**Рис. 2.4.** HERFD-XANES спектры, записанные для  $L_3$  края поглощения Au. Составы растворов приведены рядом с каждым спектром: эксперименты **cap21** и **cap8** – окисленная сульфидная система ( $[\text{HS}^-] \sim [\text{HSO}_4^-]$ ), эксперимент **cap33** – восстановленная сульфидная система ( $\text{HS}^-$  - преобладающая форма серы). Спектры сульфида Au и раствора тиосульфата Au приведены для сравнения. Вертикальные линии показывают положение основных пиков спектра (WL – белая линия, B – второй пик спектра). Во врезке в увеличенном масштабе совмещены спектры Au в растворах восстановленной и окисленной систем:  $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH}$  (**cap33**, 450 °C/500 бар) и  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (**cap21**, 350 °C/500 бар).

**Табл. 2.4.** Положение края поглощения (e.j.), белой линии (WL), и следующего за белой линией пика (B) в HERFD-XANES спектрах Au  $L_3$  края. Погрешность в позиции края поглощения и белой линии составляет  $\pm 0.2$  эВ.

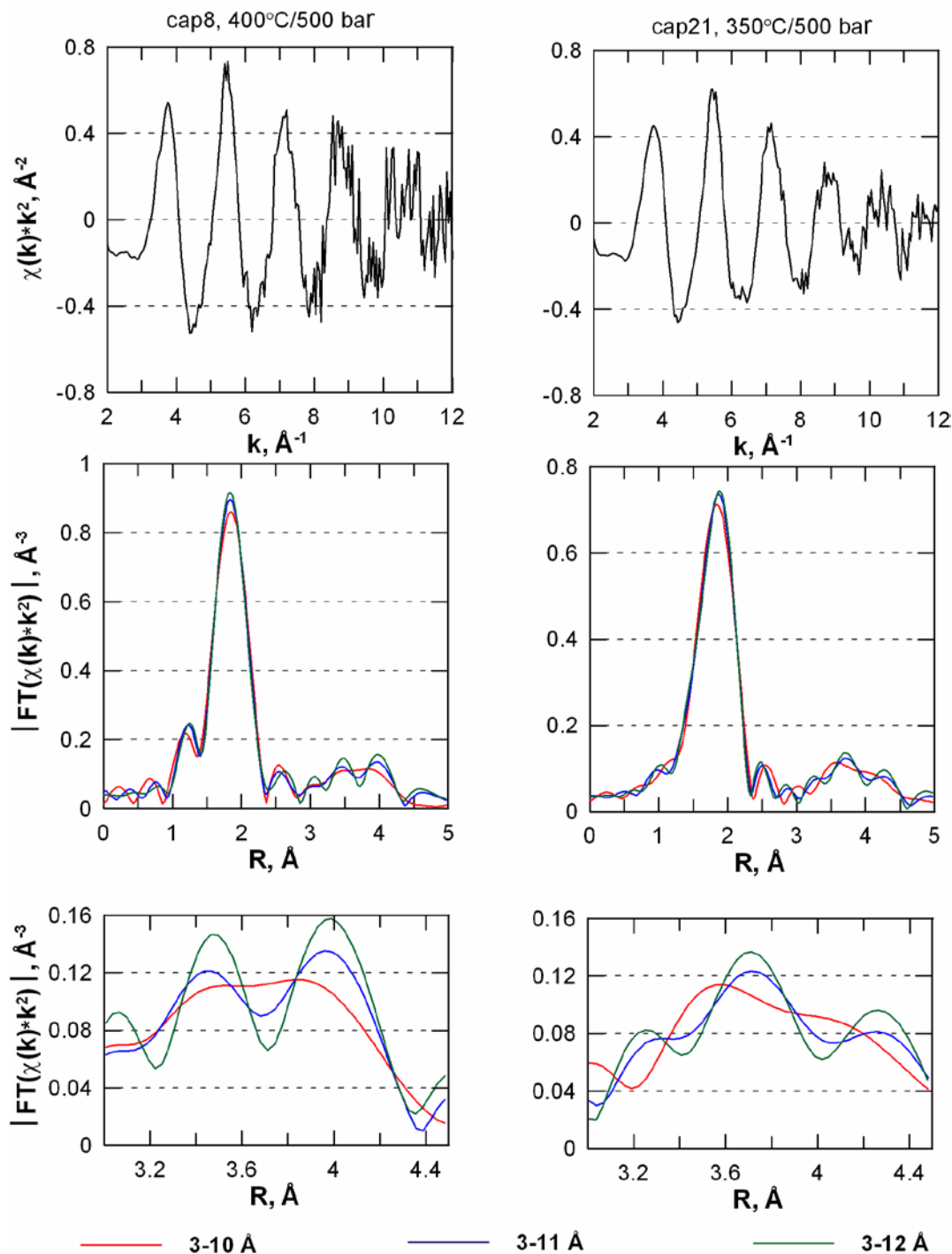
Раствор	Особенность	Положение, эВ
<b>cap 8</b> 1.1m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 2.2 m NaCl 400 °C/500 бар	e.j.	11920.0
	WL	11922.0
	B	11928.5±0.5
	$\Delta_{B-WL}^a$	6.5
<b>cap 21</b> 3.6m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 350 °C/500 бар	e.j.	11920.0
	WL	11921.5
	B	11928.0
	$\Delta_{B-WL}^a$	6.5
<b>cap 1</b> 1.1m Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 450 °C/500 бар	e.j.	11920.3
	WL	11922.0
	B	11928.5±0.5
	$\Delta_{B-WL}^a$	6.5
<b>cap 33</b> 3.91m H <sub>2</sub> S/ 0.43m NaOH 450 °C/500 бар	e.j.	11920.0
	WL	11922.0
	B	11928.5
	$\Delta_{B-WL}^a$	6.5
Au(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	e.j.	11920.5
	WL	11922.3
	B	11930.5
	$\Delta_{B-WL}^a$	8.2
Au <sub>2</sub> S <sub>(к)</sub>	e.j.	11919.0
	WL	11921.3
	B	11930.2
	$\Delta_{B-WL}^a$	8.9

<sup>a</sup> разница в положении максимума пиков B и WL.

### Результаты аппроксимации спектров EXAFS

В предыдущих исследованиях (Pokrovski et al., 2009a; Mei et al., 2013, Liu et al., 2014) было показано, что расстояние между Au и ближайшим атомом S, рассчитанное с использованием методов квантовой химии и *ab initio* молекулярной динамики, не зависит состава комплекса (включая состав дальних координационных сфер) и находится в пределах  $2.30 \pm 0.01 \text{ \AA}$  для  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ ,  $\text{AuHS}(\text{SO})_2^\circ$ ,  $\text{Au}(\text{HSO}_3)_2^-$ ,  $\text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ ,  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$  и  $\text{Au}(\text{S}_3)_2^-$ . Поэтому, чтобы определить области параметров  $k$  (волновое число фотоэлектрона) и  $R$  (межатомные расстояния), для которых EXAFS спектр чувствителен к составу дальних координационных сфер, нами была изучена зависимость формы фурье-трансформанты (FT) EXAFS-функции от диапазона волнового числа фотоэлектрона  $k$ , в котором производится подгонка спектра (Рис. 2.5). Рассчитанные кривые FT показывают, что при межатомных расстояниях  $R > 3 \text{ \AA}$  (без учёта фазового сдвига) в области удаленных координационных сфер тонкая структура FT становится отчетливо видимой только для  $k \geq 11 \text{ \AA}^{-1}$ . В этой области структура FT-EXAFS, полученная для окисленных сульфидных систем (эксперименты cap8 и cap21, нижняя часть Рис. 2.5), содержит три пика, расположенных при  $3 < R < 4.5 \text{ \AA}$ . Несмотря на то, что обе системы являются окисленными сульфидными, структуры FT-EXAFS различаются. Спектр EXAFS наилучшего качества был зарегистрирован для эксперимента cap21. Поэтому этот спектр использован для определения возможности образования комплексов с анионом ( $\text{S}_3^-$ ) и без него во второй координационной сфере. В Табл. 2.5 и на Рис. 2.6 приведены результаты аппроксимации EXAFS спектров. Для эксперимента cap21 выполнено два расчёта с использованием комплексов  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  и  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ , поскольку комплекс  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$  был предложен в работе (Pokrovski et al., 2015) в качестве доминирующего в окисленных высокотемпературных сульфидных растворах. Результаты подгонки (Табл. 2.5) показали присутствие 2 атомов S, расположенных в первой координационной сфере Au на расстоянии  $R_{\text{Au-S}} = 2.29 \pm 0.02 \text{ \AA}$  как для  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ , так и для  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ . Наши данные показывают, что обе модели идентичны с точки зрения формы FT-EXAFS при  $R > 3 \text{ \AA}$  (Рис. 2.6), что можно объяснить высоким значением фактора Дебая-Валлера  $\sigma^2 = 0.025 \text{ \AA}^2$  для

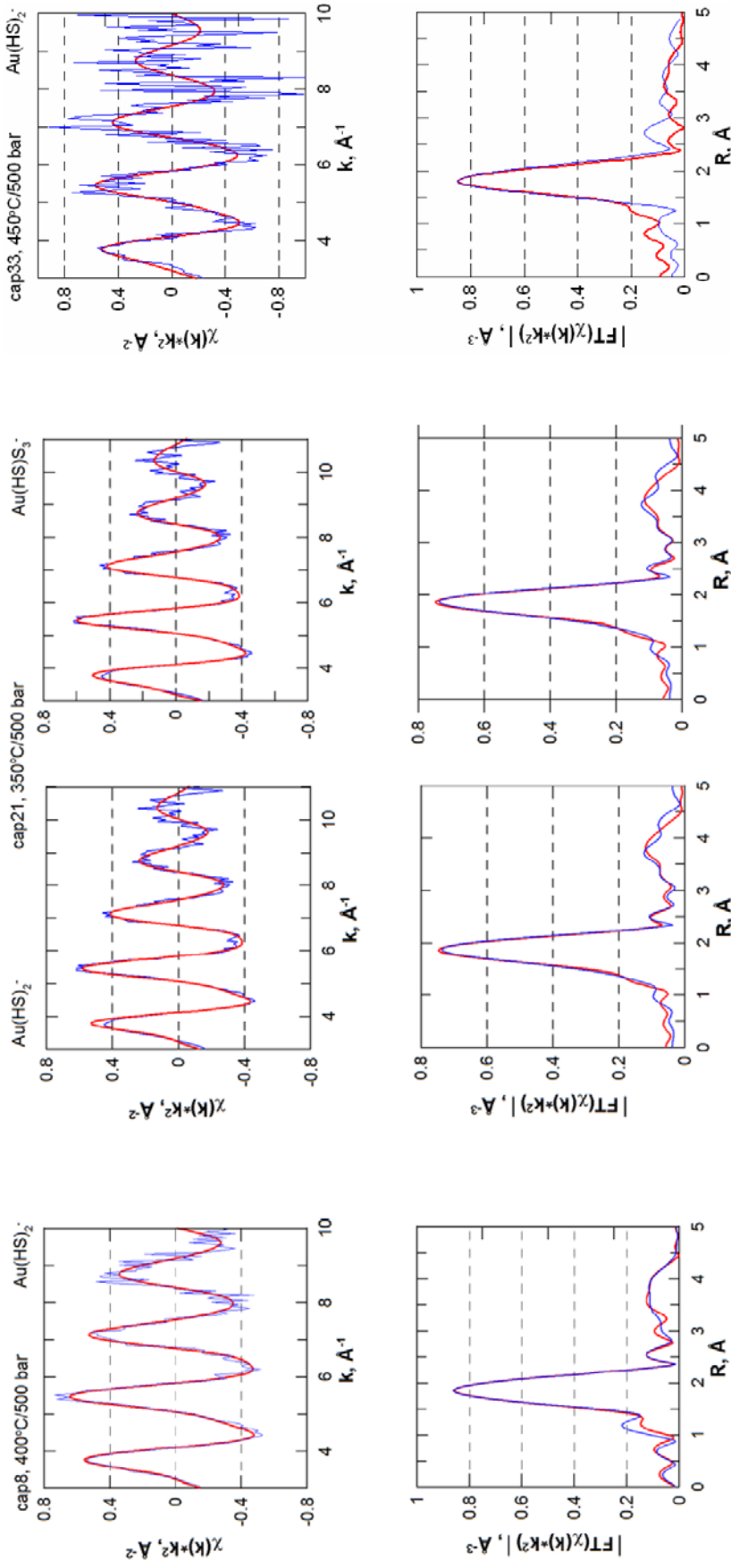
атома S2 в модели  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$  (S2 обозначает атом серы во второй координационной сфере Au). Таким образом, анализ EXAFS спектров не позволяет выявить присутствие лёгкого атома S во второй координационной сфере Au, для этого метода спектры  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  и  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$  идентичны.



**Рис. 2.5.** EXAFS спектры для Au  $L_3$  края ( $k^2$  взвешивание) для опытов **cap8** и **cap21** (окисленные сульфидные системы) и их Фурье-образы, рассчитанные для разных диапазонов по волновому числу фотоэлектрона  $k$  (без поправки на фазовый сдвиг). Тонкая структура FT-EXAFS, которая характеризует состав дальней координационной сферы Au, проявляется только при  $k \geq 11 \text{ \AA}^{-1}$ .

**Табл 2.5.** Результаты аппроксимации EXAFS спектров с помощью программы ARTEMIS ( $S_0^2 = 0.9$ , подгонка в  $k$ -пространстве кроме спектра **cap33**,  $k^2$  взвешивание). Числа без погрешности были закреплены при подгонке. Результаты расчёта сравниваются с экспериментальными спектрами на Рис. 2.6.

Scattering atoms	EXAFS				
	$N$	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$E^\circ, \text{eV}$	Качество подгонки, R-фактор
<b>cap8</b> , 400 °C/500 бар, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ модель ( $k = 3 - 10$ )					
$S_L^{(1)}$	2.15(0.47)	2.29(0.02)	0.004(0.002)	4.8(2.4)	0.07
MS	2	4.54(0.10)	0.009(0.009)		
<b>cap21</b> , 350 °C/500 бар $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ модель ( $k = 3 - 11$ )					
$S_L^{(1)}$	2.24(0.30)	2.29(0.01)	0.007(0.002)	5.8(1.4)	0.05
MS	2	4.58(0.04)	0.012(0.005)		
<b>cap21</b> , $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ модель ( $k = 3 - 11$ )					
$S_L, S1^{(1)}$	2.28(0.36)	2.29(0.01)	0.007(0.002)	5.1(1.6)	0.05
$S2 (S_3^-)^{(1)}$	1	3.47(0.18)	0.025(0.030)		
MS	2	4.58(0.06)	0.010(0.006)		
<b>cap33</b> , 450 °C/500 бар, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ модель ( $k = 2 - 10$ ), подгонка в $R$ пространстве					
$S_L^{(1)}$	2.42(0.42)	2.29(0.02)	0.006(0.002)	5.0(1.9)	0.06
MS	2	4.56(0.09)	0.021(0.016)		
<sup>1</sup> $S_L$ ( $\text{HS}^-$ ), $S1$ ( $\text{S}_3^-$ ) – ближайшие к Au атомы, $S2$ – атом серы во второй координационной сфере Au; MS – многократное рассеяние фотоэлектрона.					



**Рис. 2.6.** Результаты обработки EXAFS спектров  $L_3$  края поглощения Au для экспериментов **cap8** (400 °C/500 бар, окисленная система, 1.1m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/2.2m$  NaCl), **cap21** (350 °C/500 бар, окисленная система, 3.58m  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ), и **cap33** (450 °C/500 бар, восстановленная система, 3.91m  $\text{H}_2\text{S}/0.43m$  NaOH). **Верх:** осциллирующая часть спектра поглощения в зависимости от модуля волнового вектора фотоэлектрона; **низ:** модуль Фурье-трансформанты EXAFS функции, без поправки на фазовый сдвиг. Тонкие синие линии – эксперимент, жирные красные линии – результат моделирования. Комплексы, для которых выполнена подгонка спектров, указаны над каждым рисунком. Подгонка спектров **cap8** и **cap21** выполнена в  $k$ -пространстве, спектра **cap33** – в  $R$ -пространстве. Полученные данные свидетельствуют о том, что аппроксимация EXAFS спектров нечувствительна к присутствию легких атомов, подобных S, в дальних координационных сферах Au, и не позволяет различить комплексы с разным составом второй координационной сферы –  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  и  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ . Во всех растворах первая координационная сфера Au состоит из 2 атомов S на расстоянии  $R_{\text{Au-S}} = 2.29 \pm 0.02$  Å.

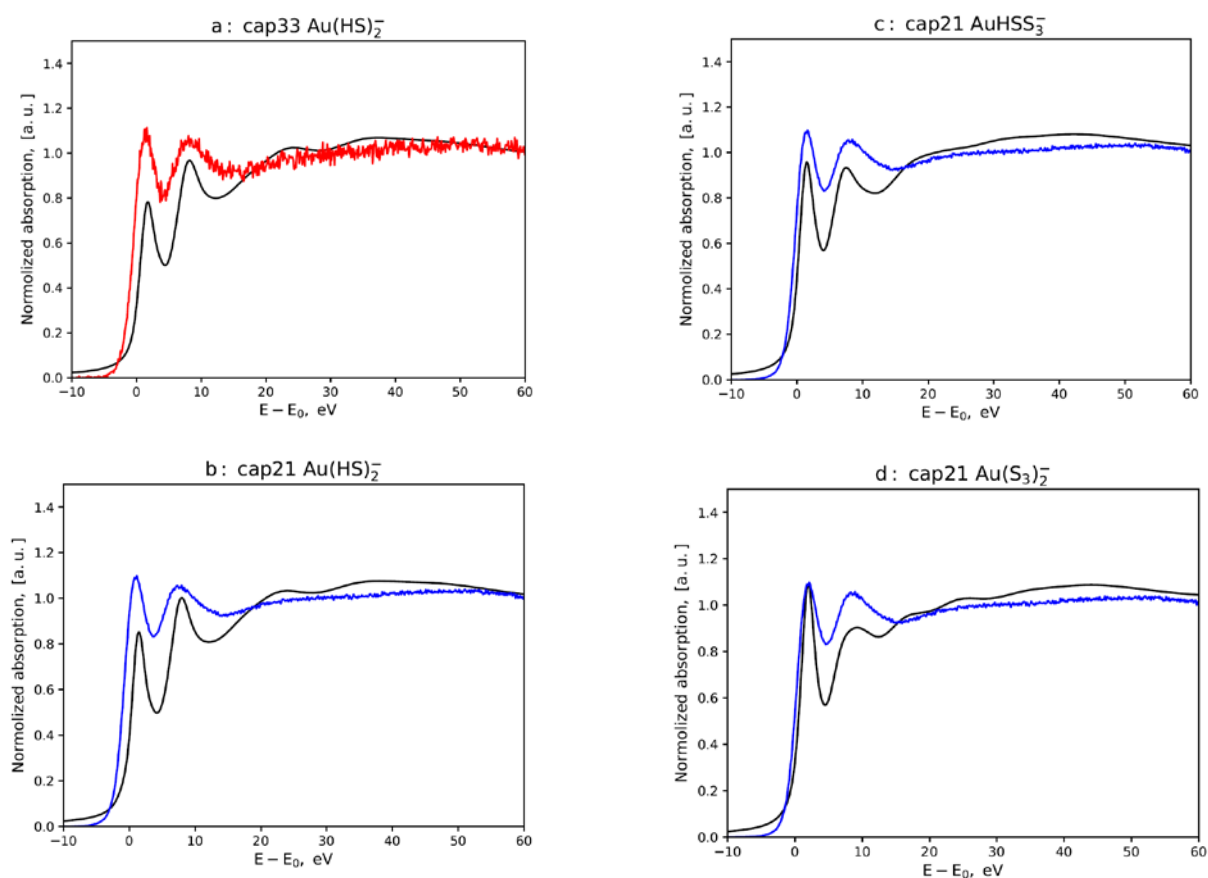
### *Сравнение теоретических и экспериментальных спектров XANES*

В настоящем разделе спектры HERFD-XANES, зарегистрированные для флюидов контрастного окислительно-восстановительного состояния, сравниваются с результатами теоретического расчёта. Теоретические спектры рассчитаны с использованием атомных конфигураций, полученных методом AIMD для систем, содержащих комплексы  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ ,  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$  и  $\text{Au}(\text{S}_3)_2^-$ . При этом окислительное состояние системы при расчёте отвечало эксперименту. Детали расчёта приводятся в работе (Trigub et al. 2017b). Спектры рассчитывались с использованием программы FDMNES (Joly, 2001), причём параметры деконволюции спектров HERFD-XANES были оптимизированы для наилучшего воспроизведения спектров  $\text{Au}_2\text{S}$  (Tagirov et al., 2016). Отметим ещё раз, что спектры HERFD-XANES позволяют наблюдать и интерпретировать важные спектральные особенности, не проявляющиеся в спектрах, измеряемых по выходу флюоресценции TFY/XANES, PFY/XANES (Tagirov et al., 2016; Trigub et al., 2017a). Теоретические и экспериментальные спектры HERFD-XANES сравниваются на Рис. 2.7. На рисунке видно, что рассчитанные спектры для  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  идентичны в восстановленной и окисленной сульфидных системах (черные линии на Рис. 2.7a (cap33) и b (cap21) соответственно). Следовательно, окислительно-восстановительное состояние системы не влияет на спектры Au в составе комплекса  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . Для эксперимента cap33 (восстановленная сульфидная система, Рис. 2.7a), образованием комплексов Au, отличных от  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  можно пренебречь. Интенсивность белой линии теоретического спектра  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  для восстановленной сульфидной системы на Рис. 2.7a ниже экспериментальной. Известно, что соотношение интенсивности пиков не всегда воспроизводится при теоретических расчётах. Однако важную информацию о составе комплексов Au можно получить из анализа систематических изменений формы теоретических спектров, вызванных изменением состава комплексов. Моделирование AIMD-XANES, выполненное для эксперимента cap21 (окисленная сульфидная система,  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^-$  - основные формы нахождения серы) при разном составе комплексов Au, привело к трем различным спектрам. Рисунки 2.7b, c, d показывают, что форма рассчитанных спектров зависит от состава комплекса. Для модели  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  интенсивность белой линии ниже, чем

интенсивность второго пика, для  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$  - интенсивность первого и второго пиков практически одинакова, тогда как для  $\text{Au}(\text{S}_3)_2^-$  интенсивность белой линии максимальна. Расчеты парциальных атомных зарядов (Trigub et al., 2017b) показали, что наблюдаемые различия обусловлены перераспределением атомных зарядов при изменении состава комплекса. Замена лиганда  $\text{HS}^-$  на  $\text{S}_3^-$  приводит к увеличению плотности незанятых электронных состояний  $5d$  уровня Au (и, следовательно, положительного заряда на Au), что приводит к увеличению интенсивности белой линии, предсказанному для комплексов Au с радикалом  $\text{S}_3^-$ . Поскольку экспериментальные спектры восстановленных и окисленных сульфидных систем (сар33 и сар21 соответственно) идентичны, в то время как форма спектра, как предсказывает теоретический расчёт, очень чувствительна к составу комплекса Au, мы полагаем, что тот один и тот же комплекс  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  является основной формой нахождения Au вне зависимости от окислительного состояния системы.

Этот вывод согласуется с изменениями интенсивности белой линии, наблюдаемыми в спектрах экспериментальных растворов и стандартов. Интенсивность белой линии эталонов -  $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$  и  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{K})}$ , которые характеризуются упорядоченным характером дальних координационных сфер, содержащих атомы S, O и Au, выше интенсивности белой линии спектров экспериментальных растворов (Рис. 2.4). Следовательно, комплекс, преобладающий в экспериментальных растворах, не содержит упорядоченной дальней координационной сферы комплексообразователя.

Еще одно важное наблюдение можно сделать из анализа теоретических спектров. На Рис. 2.7 видно, что третий пик, максимум которого находится при энергии  $\sim 18$  эВ, отчётливо проявлен в спектре  $\text{Au}(\text{S}_3)_2^-$ , менее выражен в спектре  $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$  и отсутствует у  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ . В экспериментальных спектрах этот пик отсутствует. Это наблюдение является еще одним аргументом в пользу  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  как основной формы нахождения Au как в восстановленных, так и в окисленных сульфидных системах. Образование комплексов с окисленными формами серы нельзя исключить, но концентрации этих комплексов недостаточно высоки, чтобы их можно было определить с помощью HERFD-XANES спектроскопии.



**Рис. 2.7.** Сравнение теоретических спектров HERFD-XANES (чёрные линии) Au  $L_3$  края с экспериментом (цветные линии). Расчёты спектров выполнены с использованием атомных конфигураций, полученных методом *ab initio* молекулярной динамики. Детали расчёта даны в работе (Trigub et al., 2017b). (a) **cap33**, восстановленный  $\text{H}_2\text{S}/\text{NaOH}$  флюид,  $450^\circ\text{C}/500$  бар; (b), (c), (d) **cap21**, окисленный  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  флюид,  $350^\circ\text{C}/500$  бар. Состав комплекса, для которого выполнен теоретический расчёт, указан в верхней части каждого рисунка. Шкала энергии дана относительно уровня Ферми. Как следует из расчётных данных – чёрные кривые на рис. b, c, d, состав комплекса сильно сказывается на соотношении интенсивности первого и второго пиков. Поскольку экспериментальные спектры для окисленной и восстановленной системы идентичны, а в восстановленной системе (**cap33**) преобладает  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ , этот же комплекс является доминирующим и в окисленной сульфидной системе (**cap21**).

## Выводы

В настоящей главе изложены результаты исследования комплексообразования Au в сульфидных и сульфидно-хлоридных флюидах при контрарстных окислительно-восстановительных условиях. Работа выполнена путём комбинации данных по растворимости Au, измерений HERFD-XANES и EXAFS спектров Au  $L_3$  края поглощения и результатов *ab initio* молекулярной динамики. Растворимость Au в окисленных сульфидных флюидах (равновесия сульфид/сульфат и сульфид/сульфит контролируют окислительно-восстановительное состояние системы) линейно уменьшается с уменьшением pH от щелочного до слабокислого при сверхкритических параметрах (450°C/1000 бар). Экспериментальные данные по растворимости Au наилучшим образом описываются набором частиц  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  и  $\text{AuHS}^\circ_{(p-p)}$ . Константы устойчивости этих комплексов хорошо согласуются с литературными данными. Расхождения в константах устойчивости этих комплексов, полученных в разных системах, обусловлены погрешностью термодинамических свойств серосодержащих частиц, что сказывается на точности оценки значений pH, Eh и активности форм серы. Интерпретация EXAFS-спектров Au  $L_3$  края показывает, что независимо от окислительно-восстановительного состояния (сульфидные или сульфидно-сульфатные системы) и  $T$ - $P$  условий (350 - 450°C, 500 бар) два атома S образуют первую координационную сферу Au при  $R_{\text{Au-S}} = 2.29 \pm 0.02 \text{ \AA}$ . Такое же локальное атомное окружение Au установлено во флюидах состава  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}/\text{NaCl}$ , что исключает образование смешанных комплексов Au-HS-Cl. Показано, что данных EXAFS спектроскопии недостаточно для того, чтобы сделать вывод о наличии лёгкого атома (S) во второй координационной сфере Au и установить возможность образования комплексов Au с  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSO}_3^-$  или радикалами серы  $\text{S}_3^-$ ,  $\text{S}_2^-$ . Чтобы сравнить комплексообразование Au в восстановленных и окисленных сульфидных системах, мы записали спектры HERFD-XANES для восстановленного сульфидного флюида, содержащего  $\text{HS}^-$  в качестве основной формы серы, и сравнили их со спектрами Au для окисленного сульфидного флюида, где равновесие  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_4^{2-}$  контролировало окислительно-восстановительное состояние системы. Записанные спектры идентичны, что свидетельствует о сходном составе комплексов Au. Результаты *ab initio*

молекулярной динамики подтверждают этот вывод: образование комплексов с атомами S в дальних координационных сферах (Au-HS-S<sub>3</sub><sup>-</sup> или Au-S<sub>3</sub><sup>-</sup>) привело бы к значительным изменениям HERFD-XANES. Это означает, что гидросульфидные комплексы (Au(HS)<sub>2</sub><sup>-</sup> и AuHS<sup>o</sup><sub>(p-p)</sub>) преобладают в сверхкритических флюидах с высоким содержанием сульфидной серы независимо от их окислительно-восстановительного состояния, а снижение pH и температуры вызывает осаждение Au с образованием золотосодержащих руд.

Тем не менее, возможно образование устойчивых комплексов Au с серой в степени окисления S<sup>4+</sup> (сульфит и гидросульфит-ионами), S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> (тиосульфатом), S<sub>3</sub><sup>-</sup>, S<sub>2</sub><sup>-</sup> (радикалами серы), S<sub>n</sub>S<sup>2-</sup> (полисульфидами) и HS<sub>n</sub>S<sup>-</sup> (гидрополисульфидами) (Пещевицкий и др., 1976; Mei et al., 2013, Pokrovski et al., 2015), которые могут влиять на растворимость Au в окисленных серосодержащих системах при низких температурах (<300°C), где эти лиганды доступны в достаточных концентрациях (напр., Giggenbach, 1974; Truche et al. , 2014; Barré et al., 2017). В этих «окисленных» растворах (или, точнее, в растворах с промежуточной степенью окисления) вышеупомянутые комплексы Au могут компенсировать эффект снижения pH и температуры и стабилизировать Au в растворе. Образование комплексов с радикалами серы при высоких *T-P* параметрах, возможно, способно повысить подвижность Au в окисленных сульфидных флюидах при высоком давлении из-за увеличения устойчивости и концентрации радикалов серы (Pokrovski and Dubessy, 2015). Устойчивость этих частиц при *T-P* условиях зон субдукции нуждается в экспериментальном и теоретическом исследовании.

## Глава 3. Состояние Au и Pt в хлоридных растворах и расплавах по данным рентгеновской спектроскопии поглощения

### 3.1. Золото в хлоридных флюидах и расплавах

Как показали экспериментальные и теоретические исследования комплексообразования Au, включая данные предыдущих разделов диссертации, хлоридные и гидросульфидные комплексы являются основными формами гидротермального переноса этого металла. При этом хлоридные комплексы преобладают при температурах выше 350°C (напр., Williams-Jones et al. 2009). Состояние Au в хлоридных системах было экспериментально изучено с помощью измерений растворимости Au при 300-600°C и давлении до 1800 бар (напр., Zotov and Baranova, 1989; Зотов и др., 1989, 1990; 1995; Archibald et al. 2001; Stefánsson and Seward, 2003a; Hurtig and Williams-Jones, 2014; см. также обзоры Barnes, 2015; Brugger et al., 2016). Кроме того, недавно (Guo et al., 2018) измерили растворимость Au в хлоридных флюидах при 800°C/2300 бар. В результате вышеупомянутых работ установлено, что Au эффективно переносится гидротермальными флюидами в форме  $\text{AuCl}_2^-$ , хотя устойчивость этого комплекса всё ещё определена недостаточно точно. Доминирующая роль  $\text{AuCl}_2^-$  была подтверждена с помощью рентгеновской спектроскопии поглощения XAS (Pokrovski et al., 2009b). Однако существует принципиальное различие между моделями комплексообразования Au в концентрированных хлоридных флюидах при высоких  $T$ - $P$  параметрах, отвечающих переходу от магматических систем к гидротермальным (hydrothermal-magmatic transition) (напр., Frank et al., 2002; Zajacz et al., 2010), и исследованиями, которые проводились при более низких температурах для относительно разбавленных флюидов (до 500-600°C,  $<3m$  NaCl или KCl, Zotov et al., 1995; Stefánsson and Seward, 2003a). Первая модель основана на нейтральных ионных ассоциатах, таких как  $\text{NaAuCl}_2^\circ$  или  $\text{HAuCl}_2^\circ$ , тогда как вторая описывает растворимость Au в терминах  $\text{AuCl}_2^-$ . (Mei et al., 2014) исследовали хлоридное комплексообразование Au в концентрированных флюидах NaCl с помощью метода *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) для диапазона температур и давлений от стандартных до 1000°C/1500 бар. Установлено, что в концентрированных растворах NaCl ион  $\text{Na}^+$  слабо связан с  $\text{AuCl}_2^-$  во внешней

координационной сфере Au. Авторы рассчитали значения термодинамических свойств комплекса  $\text{NaAuCl}_2^\circ_{(p-p)}$  и установили, что его устойчивость быстро возрастает с уменьшением плотности гидротермального флюида. Эти данные позволили (Mei et al., 2014) сделать вывод о том, что нейтральные ионные ассоциаты преобладают при относительно низких плотностях флюида ( $d < 0.7 \text{ г/см}^3$ ), тогда как заряженные комплексы являются основными формами нахождения Au при более высокой плотности флюида. Разногласие между моделями комплексообразования Au ставит вопрос относительно природы высокотемпературных водных флюидов в целом. Считается, что повышение температуры и снижение давления жидкости приводит к усилению ассоциации противоположно заряженных ионов: высокотемпературный флюид становится «ассоциированным» (Brimhall et al., 1987). Означает ли это, что нейтральные ионные ассоциаты типа  $\text{NaAuCl}_2^\circ$  преобладают при высоких температурах, или наоборот, химия высокотемпературных флюидов упрощается с ростом температуры и преобладающими формами нахождения элементов являются простые комплексы и ионные пары? Задача этого раздела диссертации – ответить на этот вопрос и охарактеризовать состояние Au в высокотемпературных хлоридных гидротермальных флюидах в широком диапазоне концентраций растворённых солей – от разбавленных растворов до безводных расплавов хлоридов щелочных металлов. Эта работа выполнена методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS.

### *Методическая часть*

Эксперименты по регистрации рентгеновских спектров проводились в ESRF. Спектры Au  $L_3$ -края поглощения по выходу флюоресценции TFY-XAS (XANES/EXAFS) были записаны на станции Rossendorf Beamline BM20 (ROBL). Энергия фотонов сканировалась от 11620 до 12670 эВ с использованием монохроматора Si(111). Калибровку по энергии проводили с использованием энергии возбуждения  $L_3$  края поглощения Au фольги (11919 эВ). Спектры TFY XAS регистрировали с использованием 13-элементного высокочувствительного Ge детектора. Спектры HERFD-XANES Au  $L_3$ -края поглощения были получены

на линии ID26, методика XAS эксперимента и обработки результатов аналогична описанной в Главе 2.

Спектры Au в гидротермальных флюидах регистрировались *in situ*, параметры экспериментов: температура 350 - 575°C, давление 500 - 4500 бар. Эксперименты выполнены с использованием капиллярной методики. Применение капилляров из кварцевого стекла разных диаметров показало, что оптимальным является соотношение внешнего и внутреннего диаметра, близкое к трём, при внешнем диаметре капилляра около 600 мкм. Поэтому для экспериментов в хлоридной системе были выбраны капилляры с размерами 650/250 мкм (внешний/внутренний диаметры) и длиной около 12 мм. Эти размеры определены параметрами пучка излучения и размерами печи. В случае, когда градиент температуры вдоль капилляра минимизирован, эта методика позволяет расширить диапазон давлений до нескольких килобар (4500 бар в настоящем исследовании), и частично перекрыть область применения гидротермальных алмазных наковален (HDAC). По сравнению с гидротермальными автоклавами (ячейками) и HDAC капиллярная техника намного проще и дешевле, система химически инертна с точки зрения окислительно-восстановительного потенциала и материала стенок, а качество экспериментальных спектров выше по сравнению с HDAC из-за гораздо большего объема вещества. Состав изученных флюидов варьировал от растворов HCl до концентрированных рассолов KCl/HCl и CsCl/HCl (концентрация растворённых солей составляла 0.02 - 7*m*). Хлорид тяжёлого щелочного металла Cs использовался для того, чтобы установить возможное присутствие катиона в дальних координационных сферах металла-комплексообразователя. Рентгеновские спектры поглощения сухого расплава CsCl/NaCl/KCl регистрировали при 650°C. Окислительный потенциал задавали либо буферной парой сульфит/сульфат ( $\text{SO}_3^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ ), либо персульфатом калия  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , который при нагревании разлагается с выделением кислорода. При интерпретации спектров использованы результаты AIMD моделирования.

## Результаты опытов и их обсуждение

Состав экспериментальных растворов, для которых записывались рентгеновские спектры поглощения, приведён в Табл. 3.1.

### *Анализ XANES спектров*

Спектры HERFD-XANES Au  $L_3$  края поглощения показаны на Рис. 3.1, а спектры TFY-XANES представлены на Рис. 3.2а, б. Результат разложения спектров HERFD-XANES на составляющие приведён в Табл. 3.2, а положение основных спектральных особенностей спектров приведено в Табл. 3.3. Во всех рассмотренных системах степень окисления Au равна +1 несмотря на высокую летучесть кислорода, особенно в эксперименте с хлоридным расплавом. Как видно на Рис. 3.1 и показано в Табл. 3.2, HERFD-XANES спектры различаются по высоте и площади белой линии (WL, первая, наиболее интенсивная спектральная особенность). Наиболее интенсивная белая линия наблюдалась в эксперименте Cap28 для флюида, в котором преобладает HCl ( $3m$  HCl/ $0.02m$  NaCl). Интенсивность белой линии флюида с концентрацией  $3m$  NaCl (эксперимент Cap30) и сухого хлоридного расплава (эксперимент Cap5407) значительно меньше. Как отмечалось в Главе 2, наблюдаемые особенности спектров Au  $L_3$  края поглощения формируются переходами  $2p-5d$ :  $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}/5d_{3/2}$ . При этом интенсивность белой линии отражает плотность незанятых электронных состояний (дырок) на  $5d_{5/2}$  и  $5d_{3/2}$  орбиталях выше уровня Ферми. Низкая интенсивность (площадь) белой линии флюида с концентрацией NaCl  $3m$  и хлоридного расплава указывает на меньшую плотность незанятых состояний (DOS)  $5d$  орбиталей Au. То есть число электронов, локализованных на валентных  $5d$  орбиталях Au в растворе NaCl и хлоридном расплаве (Cap30 и Cap5407) выше по сравнению с флюидом, в котором преобладает HCl (Cap28). Этот факт можно объяснить взаимодействием катионов щелочного металла с отрицательно заряженным комплексом  $AuCl_2^-$  в растворе NaCl и расплаве. Наличие катионов вблизи комплекса  $AuCl_2^-$  частично компенсирует положительный заряд, локализованный на Au, что приводит к уменьшению числа дырок на  $5d$ -орбиталях Au и вызывает снижение интенсивности белой линии. Уменьшение положительного заряда Au в солевых системах подтверждается расчетом

парциальных атомных зарядов Бейдера (Bader, 1990, 1991) на основе атомных конфигураций, полученных с помощью AIMD (Рис. 3.3). Детали расчёта приводятся в работе (Tagirov et al., 2019). Как следует из данных Рис. 3.3, приближение катиона щелочного металла к комплексообразователю приводит к снижению его положительного заряда. Этот эффект аналогичен росту концентрации соли, который приводит к снижению плотности незанятых электронных состояний и интенсивности белой линии.

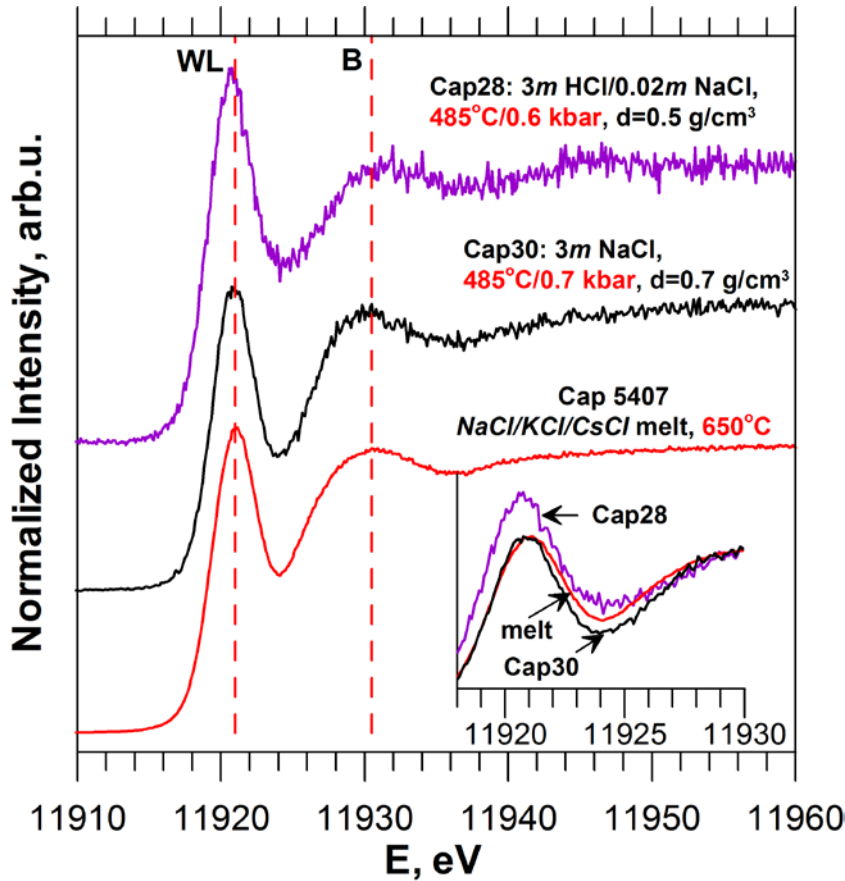
На Рис. 3.2b сравниваются спектры XANES хлоридного расплава (Cap2156), записанные при температуре 650°C и при комнатной температуре после охлаждения. Дальний атомный порядок в раскристаллизованном расплаве обуславливает появление спектральных особенностей, которые отсутствуют в высокотемпературном спектре. Край поглощения и положение белой линии этих спектров также смещены относительно друг друга (Табл. 3.3). Эти данные отвечают фазовой диаграмме системы NaCl-KCl-CsCl (Fullam, 1971) и свидетельствует о том, что при 650°C был снят спектр расплава.

Концентрации растворенного Au, рассчитанные по амплитуде скачка поглощения спектров пропускания, приводятся в нижней части Табл. 3.1. Эти концентрации представляют собой результаты прямых *in situ* определений растворимости Au. Измеренные концентрации Au хорошо согласуются с растворимостью Au, рассчитанной с использованием наших данных по константе растворения Au с образованием комплекса  $\text{AuCl}_2^-$  (Zotov et al., 2018, Глава 4 диссертации). Наилучшее согласие измеренной и расчётной растворимости Au наблюдается для экспериментов в системах с забуферным окислительно-восстановительным потенциалом ( $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  буфер, эксперименты Cap117 и Cap118). Хорошее согласие между рассчитанной и измеренной концентрациями Au в экспериментах, выполненных при разных *T-P* параметрах в системах, которые имеют различный химический состав, означает, что химическое равновесие в наших опытах было достигнуто. Следует отметить, что равновесие между формами серы в разных степенях окисления при температурах наших экспериментов устанавливается достаточно быстро и достигалось за время опытов (Ohmoto и Lasaga, 1982).

Табл. 3.1. Состав экспериментальных растворов, растворимость Au и рассчитанный равновесный состав растворов.

Эксперимент №	сар28	сар30	сар110	сар110	сар117	сар118	сар122	сар122	сар122	сар122	
Концентрации, моль-(кг H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>	3.8mHCl/ 0.02 mNaCl/ 0.5mH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.5m H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	3.4mNaCl/ 0.7mH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.6m H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	3.8mHCl/ 0.57mKCl/ 0.03mK <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3.8mHCl/ 0.57mKCl/ 0.03mK <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	7.3mHCl/ 4.2mCsCl/ 0.56mH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.12mNa <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	7.3mHCl/ 4.2mCsCl/ 0.56mH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / 0.12mNa <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	3.8mHCl/ 7.2mKCl/ 0.4mK <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3.8mHCl/ 7.2mKCl/ 0.4mK <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3.8mHCl/ 7.2mKCl/ 0.4mK <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3.8mHCl/ 7.2mKCl/ 0.4mK <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	3.8mHCl/ 7.2mKCl/ 0.4mK <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
<i>d</i> , г·см <sup>-3</sup>	0.53	0.67	0.71	0.71	1.04	0.68	0.96	0.96	0.96	0.96	
<i>t</i> , °C/	485 °C/	485 °C/	400 °C/	450 °C/	450 °C/	575 °C/	350 °C/	400 °C/	450 °C/	525 °C/	
<i>P</i> , бар	600 бар	700 бар	850 бар	1350 бар	4500 бар	2100 бар	150 бар	500 бар	1100 бар	1900 бар	
Рассчитанные концентрации, моль-(кг H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>											
H <sup>+</sup>	1.96E-02	5.44E-03	4.50E-01	2.78E-01	2.31E+00	5.30E-02	2.55E-01	1.92E-01	1.21E-01	5.02E-02	
OH <sup>-</sup>	8.63E-11	1.71E-08	2.74E-10	8.18E-10	2.45E-09	1.86E-08	1.98E-10	6.01E-10	2.91E-09	1.96E-08	
H <sub>2</sub> O	2.99E-10	4.33E-08	7.52E-16	5.72E-14	1.52E-09	3.75E-10	2.18E-23	7.09E-21	7.51E-19	2.46E-15	
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3.05E-08	1.14E-05	2.75E-09	1.15E-08	1.12E-06	1.41E-06	2.72E-10	2.03E-09	1.18E-08	1.93E-07	
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.44E-03	5.63E-01	2.61E-02	2.01E-02	3.46E-01	1.14E-01	6.11E-01	5.47E-01	5.40E-01	5.42E-01	
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.84E-18	2.59E-12	3.92E-18	1.28E-17	6.25E-15	4.58E-15	2.35E-18	3.28E-17	1.20E-16	2.11E-15	
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.92E-09	1.06E-03	4.20E-07	1.90E-07	4.32E-06	2.16E-06	1.02E-04	1.09E-04	5.14E-05	3.80E-05	
HS <sup>-</sup>	1.62E-18	8.13E-14	1.45E-22	1.09E-20	4.25E-16	1.51E-16	9.23E-30	4.08E-27	5.65E-25	2.63E-21	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>0</sup>	4.86E-01	1.24E-01	3.31E-02	3.54E-02	1.23E-01	1.50E-01	1.89E-01	2.53E-01	2.59E-01	2.37E-01	
SO <sub>2</sub> <sup>0</sup>	4.98E-01	5.98E-01	8.71E-04	4.49E-03	2.07E-01	4.08E-01	3.36E-05	2.93E-04	1.43E-03	1.95E-02	
Cl <sup>-</sup>	1.47E-02	6.03E-01	5.92E-01	4.28E-01	2.99E+00	6.62E-01	1.63E+00	1.42E+00	1.24E+00	1.06E+00	
HCl <sup>0</sup>	3.75E+00	5.50E-01	3.25E+00	3.41E+00	4.89E+00	6.45E+00	2.56E+00	2.55E+00	2.62E+00	2.65E+00	
Na <sup>+</sup>	6.97E-03	1.17E+00	1.17E+00	2.29E-01	1.15E-01	9.11E-02	2.78E+00	2.58E+00	2.46E+00	2.40E+00	
NaOH <sup>0</sup>	3.51E-11	2.01E-08	6.82E-11	1.54E-10	8.87E-12	1.91E-10	1.08E-09	1.71E-09	3.46E-09	1.07E-08	
NaCl <sup>0</sup>	1.28E-02	2.19E+00	4.01E-01	3.91E-01	1.23E-01	1.46E-01	5.22E+00	5.42E+00	5.54E+00	5.60E+00	
K <sup>+</sup>											
KOH <sup>0</sup>											
KCl <sup>0</sup>											
Cs <sup>+</sup>											
CsOH <sup>0</sup>											
CsCl <sup>0</sup>											
H <sub>2</sub> <sup>0</sup>	2.35E-07	8.95E-07	1.32E-09	9.02E-09	2.70E-08	3.77E-07	6.82E-12	1.60E-14	3.99E-10	8.31E-09	
O <sub>2</sub> <sup>0</sup>	1.37E-15	3.63E-17	8.34E-18	1.54E-16	5.87E-19	1.65E-13	7.93E-16	2.93E-04	1.69E-13	1.65E-12	
AuOH <sup>0</sup>	9.20E-06	4.10E-06	1.54E-05	1.37E-05	3.76E-06	1.23E-05	1.10E-04	9.35E-05	7.79E-05	4.50E-05	
AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> (Z18) <sup>(a)</sup>	4.48E-03	9.60E-03	6.17E-02	6.90E-02	1.76E-01	5.79E-01	8.00E-01	8.00E-01	8.03E-01	8.38E-01	
Au <sub>жст.</sub> <sup>(b)</sup>	n/d	n/d	1.6E-02	3.2E-02	1.5E-01	5.0E-01	1.4E-01	1.2E-01	1.2E-01	1.2E-01	
<i>I</i> <sup>(c)</sup>	0.03	1.18	0.68	0.52	3.51	1.35	3.04	2.77	2.59	2.45	
pH	2.23	3.35	0.87	1.05	0.15	1.99	1.45	1.58	1.67	2.02	
Eh	0.044	-0.18	0.33	0.26	0.30	0.02	0.39	0.34	0.28	0.14	

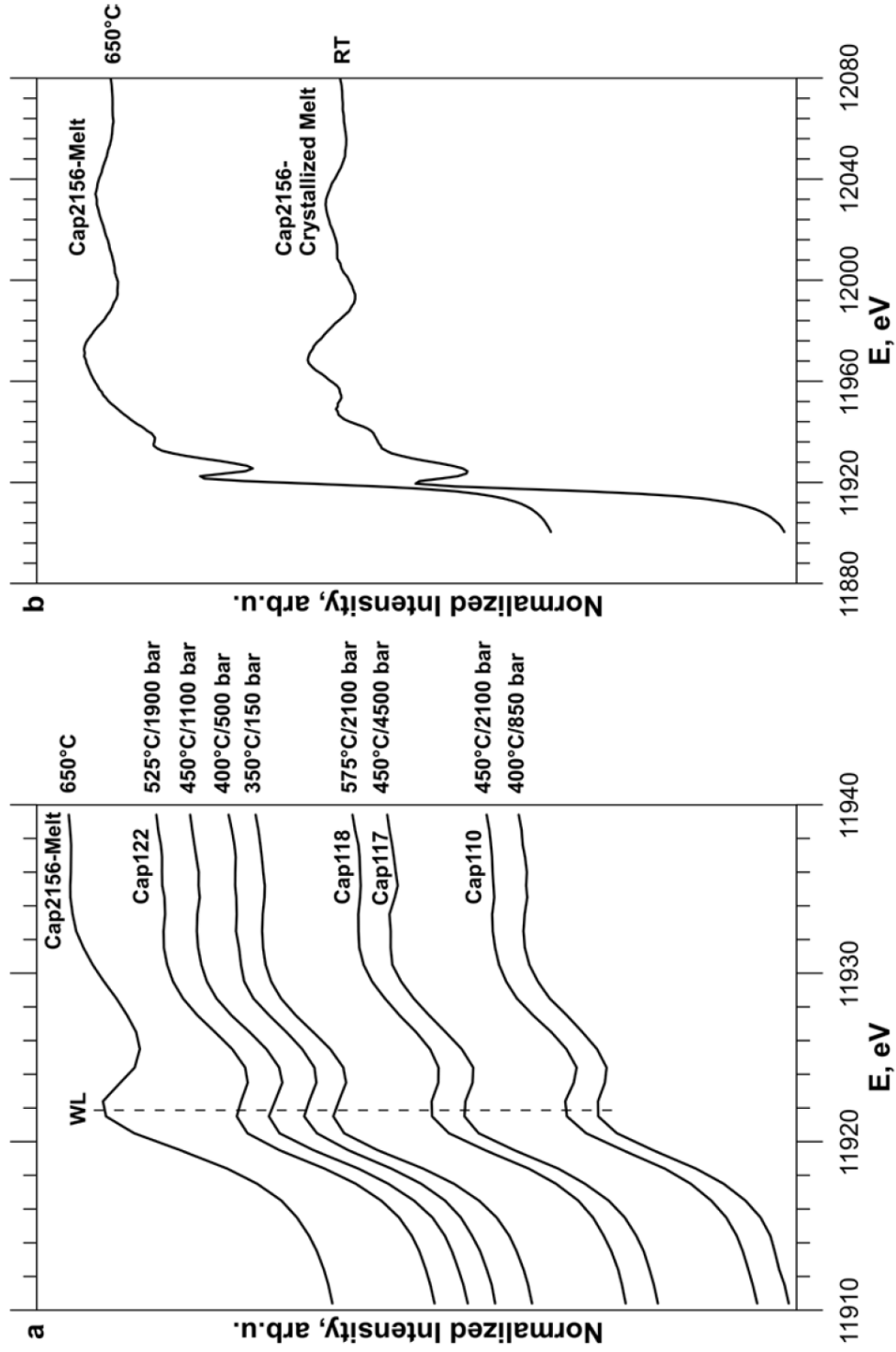
<sup>a</sup> Zotov et al., 2018; <sup>b</sup> концентрация Au определённая по амплитуде скачка поглощения на Au L<sub>3</sub> крае:  $\rho(Au_{(exp)}) = \frac{I_1 \cdot \rho_{Au} \cdot \Delta\mu}{d}$ , где *d* - длина оптического пути в растворе (350 мкм,  $\Delta\mu$  - скачок поглощения на Au L<sub>3</sub>-крае; *I*<sub>1</sub> - единичная толщина Au фольги на Au L<sub>3</sub>-крае поглощения (unit edge step length, 4.8 мкм);  $\rho_{Au}$  - плотность Au (19.37 г·см<sup>-3</sup>), погрешность концентрации оценена как ±0.3 л.е. для экспериментов сар117 и 118, и ±0.6 л.е. для остальных экспериментов; <sup>c</sup> ионная сила.



**Рис. 3.1.** HERFD-XANES спектры Au  $L_3$  края поглощения хлоридных флюидов (Cap28, 30) и сухого хлоридного расплава (Cap5407). Вертикальные пунктирные линии обозначают положение первых двух пиков спектра. Во врезке показана область спектра, отвечающая белой линии, без смещения по вертикали.

**Табл 3.2.** Результаты разложения HERFD-XANES спектров Au  $L_3$  края поглощения с помощью программы ATHENA на функцию арктангенса и гауссиану. Область энергии от -5 до 3 eV относительно края поглощения (эта область полностью покрывает белую линию), параметры функции арктангенса фиксировались в соответствии со средним значением для всех спектров.

Эксперимент		Положение (эВ)	Ширина (эВ)	Площадь	Red. $\chi^2$ (R-фактор)
Cap28, HCl преобладает	arctg	11920.0	0.4	0.8	0.001 (0.0008)
	gauss	11920.6	1.6	4.5	
Cap30, NaCl преобладает	arctg	11920.0	0.4	0.8	0.0003 (0.0001)
	gauss	11920.7	1.5	3.0	
Cap5407, расплав	arctg	11920.0	0.4	0.8	0.0004 (0.0002)
	gauss	11920.8	1.6	3.2	

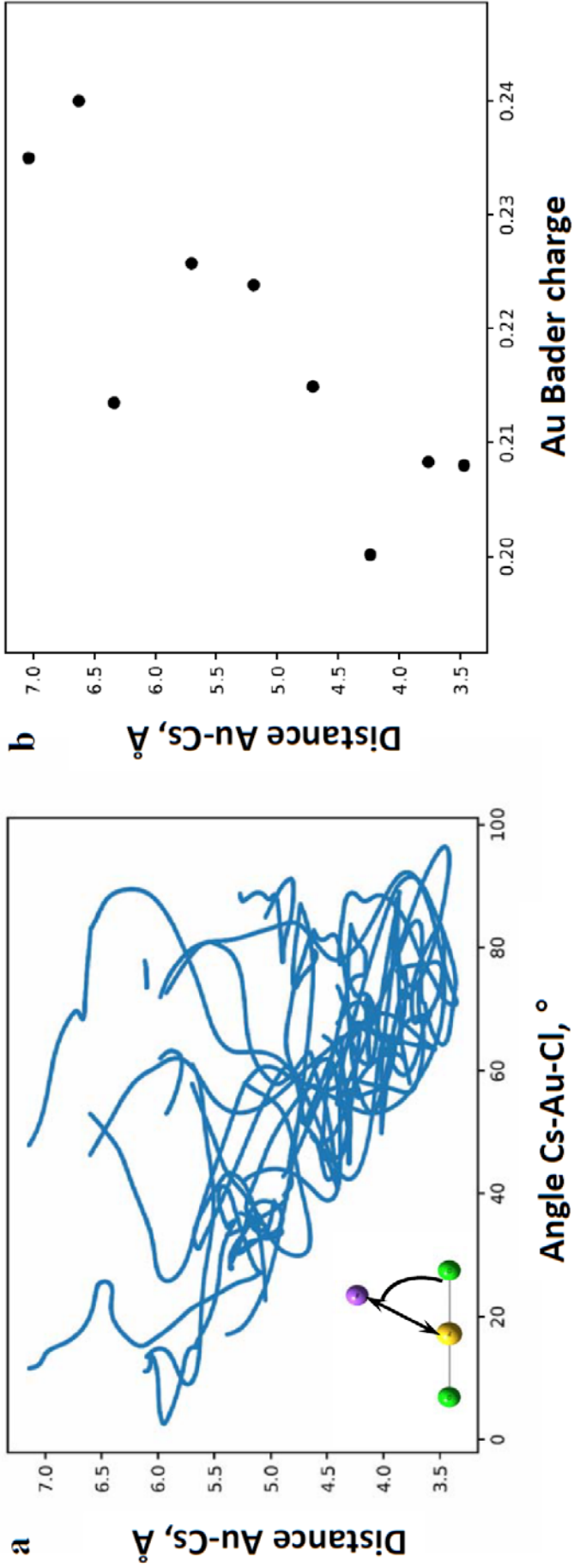


**Рис. 3.2.** Спектры TFXANES Au  $L_3$  края поглощения: (а) флюиды (сар110, 117, 118, 122) и сухой хлоридный расплав (сар2156), и (b) расплав (сар2156) при 650 °C и после кристаллизации при комнатной температуре. WL – белая линия. Состав флюидов приведён в Табл. 3.1.

**Табл 3.3.** Положение края поглощения (e.j.), белой линии (WL) и следующего пика (B) HERFD- и TFY-XANES спектров Au  $L_3$ -края поглощения (определено с помощью программы ATHENA). Погрешность значений энергии  $\pm 0.5$  eV.

Эксперимент	Параметр	Положение, эВ
HERFD-XANES ( $\pm 0.2$ eV)		
<b>Сap5407</b> Melt CsCl/NaCl/KCl $t = 650$ °C 45.5at.%/30 at%/24.5 at%	e.j.	11919.5
	WL	11921.0
	B	11930.8
	$\Delta B-WL^a$	9.8
<b>Сap28</b> $t = 485$ °C, $P = 600$ бар $d = 0.53$ г·см <sup>-3</sup> 3.8m HCl/0.02 m NaCl 0.5m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.5m H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	e.j.	11919.3
	WL	11920.7
	B	11931
	$\Delta B-WL^a$	10.3
<b>Сap30</b> $t = 485$ °C, $P = 700$ бар $d = 0.67$ г·см <sup>-3</sup> 3.4 m NaCl 0.7m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.6m H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	e.j.	11919.6
	WL	11920.8
	B	11930.5
	$\Delta B-WL^a$	9.8
TFY-XANES ( $\pm 0.5$ eV)		
<b>Сap2156</b> Расплав CsCl/NaCl/KCl 45.5at.%/30 at%/24.5 at% $t = 650$ °C	e.j.	11919
	WL	11922
	B	11935
<b>Сap 2156</b> Раскрист. расплав Комнатная температура	e.j.	11917
	WL	11920
	B	11934
<b>Сap110</b> $t = 400$ °C, $P = 850$ бар $d = 0.71$ г·см <sup>-3</sup> 3.8m HCl/0.57m KCl/ 0.03 m K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	e.j.	11919
	WL	11922
	B	11931/11933
<b>Сap110</b> $t = 450$ °C, $P = 1350$ бар	e.j.	11919
	WL	11922
	B	11931/11933
<b>Сap117</b> $t = 450$ °C, $P = 4500$ бар $d = 1.04$ г·см <sup>-3</sup> 7.3m HCl/4.2m CsCl 0.56m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.12m Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	e.j.	11919
	WL	11922
	B	11931/11933
<b>Сap118</b> $t = 575$ °C, $P = 2100$ бар $d = 0.68$ г·см <sup>-3</sup> 7.3m HCl/4.2m CsCl 0.56m H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.12m Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	e.j.	11919
	WL	11922
	B	11932
<b>Сap122</b> $t = 350$ °C, $P = 150$ бар $d = 0.96$ г·см <sup>-3</sup> , 3.8m HCl/7.2m KCl/ 0.4m K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	e.j.	11918.5
	WL	11921.5
	B	11931/11933
<b>Сap122</b> $t = 400$ °C, $P = 500$ бар	e.j.	11918.5
	WL	11921.5
	B	11930/11933
<b>Сap122</b> $t = 450$ °C, $P = 1100$ бар	e.j.	11918.5
	WL	11921.5
	B	11930/11933
<b>Сap122</b> $t = 525$ °C, $P = 1900$ бар	e.j.	11918.5
	WL	11921.5
	B	11931

<sup>a</sup> разница между положениями максимумов пиков B и WL.



**Рис. 3.3.** а) Положение атома Cs относительно Au, рассчитанное методом AIMD для раствора 4m CsCl,  $T = 722$  K,  $d = 0.83$  г·см<sup>-3</sup>; б) положительный Бейдеровский заряд на атоме Au. Каждая точка рассчитана для атомных конфигураций в интервале  $\pm 0.12$  Å относительно указанного расстояния Au-Cl.

## Аппроксимация EXAFS спектров

### *Первая координационная сфера Au*

В целом можно сказать, что давление и состав экспериментальной системы мало влияют на форму EXAFS-спектров Au  $L_3$  края поглощения и их Фурье-трансформанты (по крайней мере, при  $k < 10 \text{ \AA}^{-1}$  и  $R < 3 \text{ \AA}$ , Рис. 3.4а и б). Результаты подгонки спектров EXAFS, выполненные с помощью программы ARTEMIS, показаны на Рис. 3.5 и представлены в Табл. 3.4. В целом эти данные согласуются с литературными данными, полученными методами рентгеновской спектроскопии поглощения, квантово-химических расчётов и AIMD моделирования (Pokrovski et al., 2009; Mei et al., 2014). Согласно результатам наших опытов, в хлоридных флюидах два атома Cl являются ближайшими соседями Au,  $R_{\text{Au-Cl}} = 2.25 - 2.28 \text{ \AA}$ . Вместе с тем, наши данные выявили ряд важных особенностей химии Au в гидротермальных флюидах, которые ранее не были установлены. Из данных Табл. 3.4 следует, что расстояние Au-Cl в первой координационной сфере имеет тенденцию к уменьшению с увеличением давления флюида. Несмотря на малую величину, эти изменения носят систематический характер (Рис. 3.6). Наиболее выраженное изменение  $R_{\text{Au-Cl}}$  в  $0.02 \text{ \AA}$  наблюдается между экспериментами Cap118 и Cap117 (давление увеличилось с 2100 до 4500 бар для флюида идентичного состава). Наибольшее значение  $R_{\text{Au-Cl}} = 2.28 \text{ \AA}$  установлено для сухого хлоридного расплава с максимальной концентрацией хлоридов, и в наиболее концентрированном растворе  $4m \text{ HCl}/7m \text{ KCl}$  при самом низком давлении  $\sim 150$  бар (Cap110). Эти наблюдения позволяют сделать вывод о том, что снижение давления жидкости и увеличение концентрации соли являются факторами, которые вызывают слабое расширение первой координационной сферы Au.

### *Вторая координационная сфера Au*

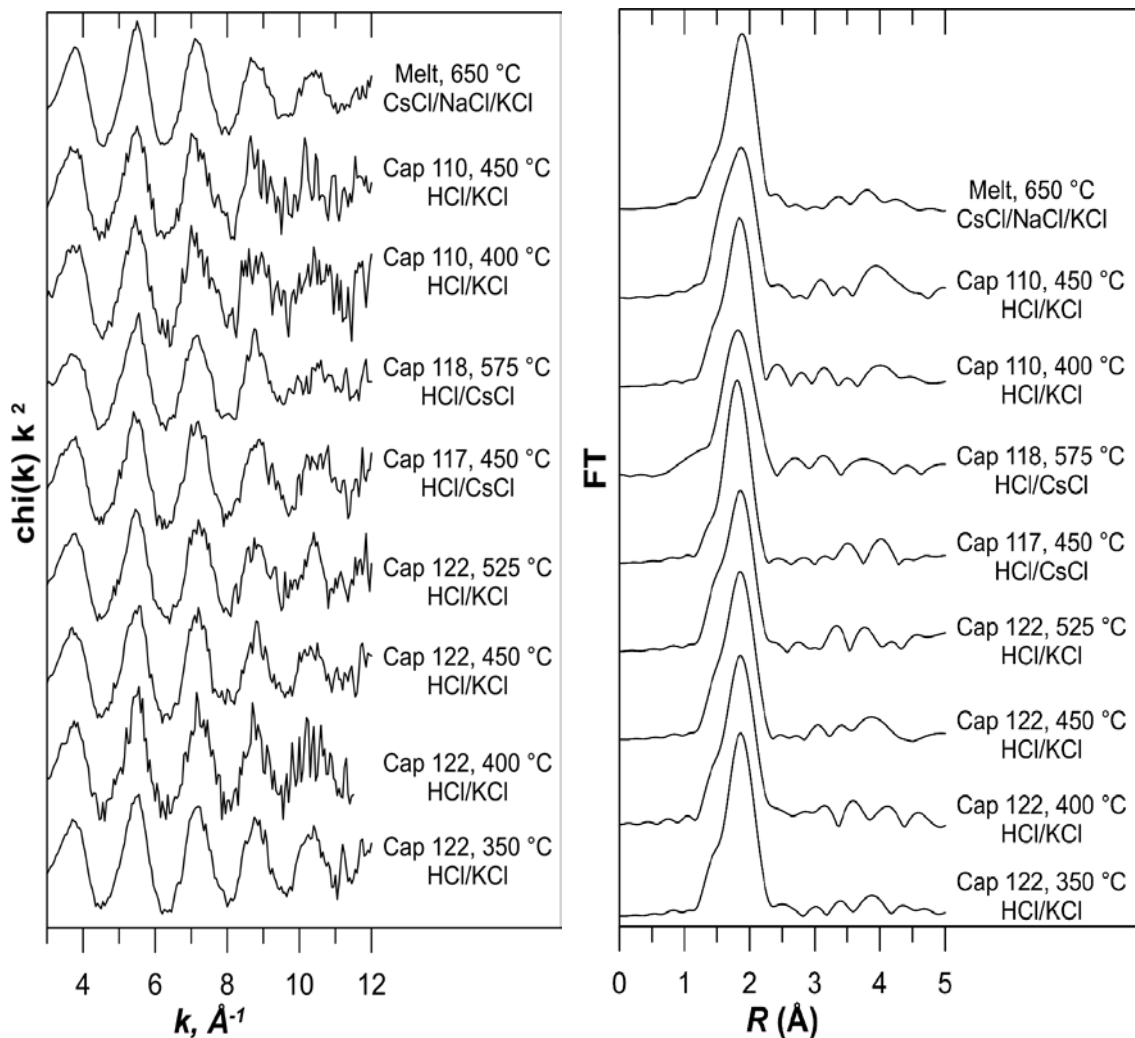
Основной вопрос относительно состава дальних координационных сфер Au в хлоридных флюидах относится к катиону щелочного металла. Мы провели две аппроксимации спектров EXAFS: с катионом щелочного металла во второй сфере Au и без него. В целом качество подгонки, выраженное как критерий Пирсона

(red.  $\chi^2$ ), практически не зависит от включения пути рассеяния между Au и катионом. Однако, несмотря на то, что координационные числа и параметры Дебая-Валлера для атома щелочного металла были оценены с высокой погрешностью, включение пути Au-Me-Au в подгонку спектров EXAFS значительно улучшило результаты подгонки в диапазоне 3-4 Å (без поправки на фазовый сдвиг) по сравнению с моделью без катиона в дальней координационной сфере. Тот факт, что общее качество подгонки с катионом и без него оставалось неизменным, объясняется небольшим количеством точек в этой области по сравнению со спектром в целом, где вклад первой координационной сферы является наиболее значимым. Другой фактор, маскирующий вклад катиона второй координационной сферы, связан с сильной компонентой многократного рассеяния (MS), которая перекрывает положение, в котором ожидается вклад катиона. Поэтому необходим независимый дополнительный аргумент, который позволит однозначно определить, следует ли рассматривать катионы щелочных металлов во второй координационной сфере Au

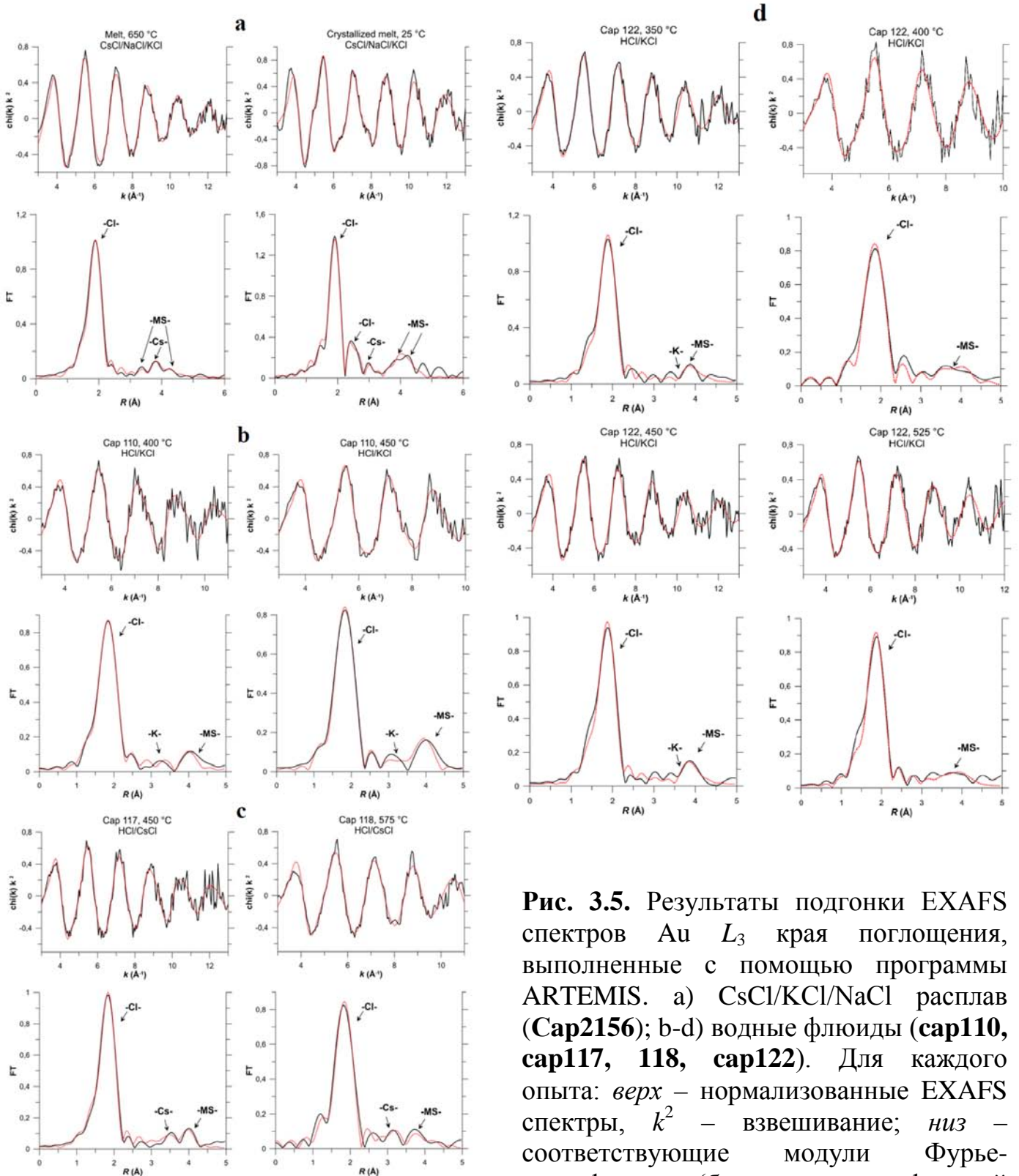
Таким решающим аргументом стал анализ вейвлет-преобразования (WT) двух спектров концентрированных флюидов CsCl, зарегистрированных при контрастных давлениях, и сравнение этих данных с WT спектров EXAFS, рассчитанных с использованием атомных конфигураций, полученных с помощью AIMD моделирования (детали AIMD расчётов даны в работе Tagirov et al., 2019). Результаты анализа приведены в следующем разделе. Этот анализ однозначно продемонстрировал наличие пути рассеяния Au-Cs-Au в спектрах флюида наименьшей плотности (эксперимент Cap118, 575°C/2100 бар). Вклад Cs существенно снижается с увеличением давления (плотности) флюида (эксперимент Cap117, 450°C/4500 бар), тем самым демонстрируя подвижную природу катиона во второй координационной сфере. Этот результат соответствует аппроксимации спектров EXAFS, выполненной с учётом катиона тяжёлого щелочного металла во второй сфере Au (Табл. 3.4). Наличие пути рассеяния Au-Me-Au не может быть объяснено никакими вкладами многократного рассеяния фотоэлектрона.

Отметим еще раз, что, в отличие от наблюдаемого сжатия первой координационной сферы Au при увеличении давления флюида, во второй

координационной сфере наблюдался противоположный эффект. Как следует из данных Табл. 3.4, влияние давления наиболее сильно сказывается в опытах с CsCl: Cap118 ( $R_{\text{Au-Me}} = 3.31 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ,  $P = 2100 \text{ бар}$ ,  $d = 0.68 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ) и Cap117 ( $R_{\text{Au-Me}} = 4.14 \pm 0.03 \text{ \AA}$ ,  $P = 4500 \text{ бар}$ ,  $d = 1.04 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ ). Наблюдаемые изменения  $R_{\text{Au-Me}}$  можно объяснить влиянием диэлектрической проницаемости на слабо связанный катион в дальней координационной сфере Au. Уменьшение плотности приводит к снижению диэлектрической проницаемости флюида, что способствует усилению электростатического взаимодействия отрицательно заряженного комплекса  $\text{AuCl}_2^-$  и положительно заряженного иона  $\text{Me}^+$ . В результате  $R_{\text{Au-Me}}$  уменьшается с уменьшением давления (плотности, диэлектрической проницаемости).



**Рис. 3.4.** Экспериментальные EXAFS спектры Au  $L_3$  края поглощения (a) и модули их Фурье-трансформант (b).



**Рис. 3.5.** Результаты подгонки EXAFS спектров Au  $L_3$  края поглощения, выполненные с помощью программы ARTEMIS. а) CsCl/KCl/NaCl расплав (Cap2156); б-д) водные флюиды (cap110, cap117, 118, cap122). Для каждого опыта: *верх* – нормализованные EXAFS спектры,  $k^2$  – взвешивание; *низ* – соответствующие модули Фурье-трансформант (без поправки на фазовый сдвиг).

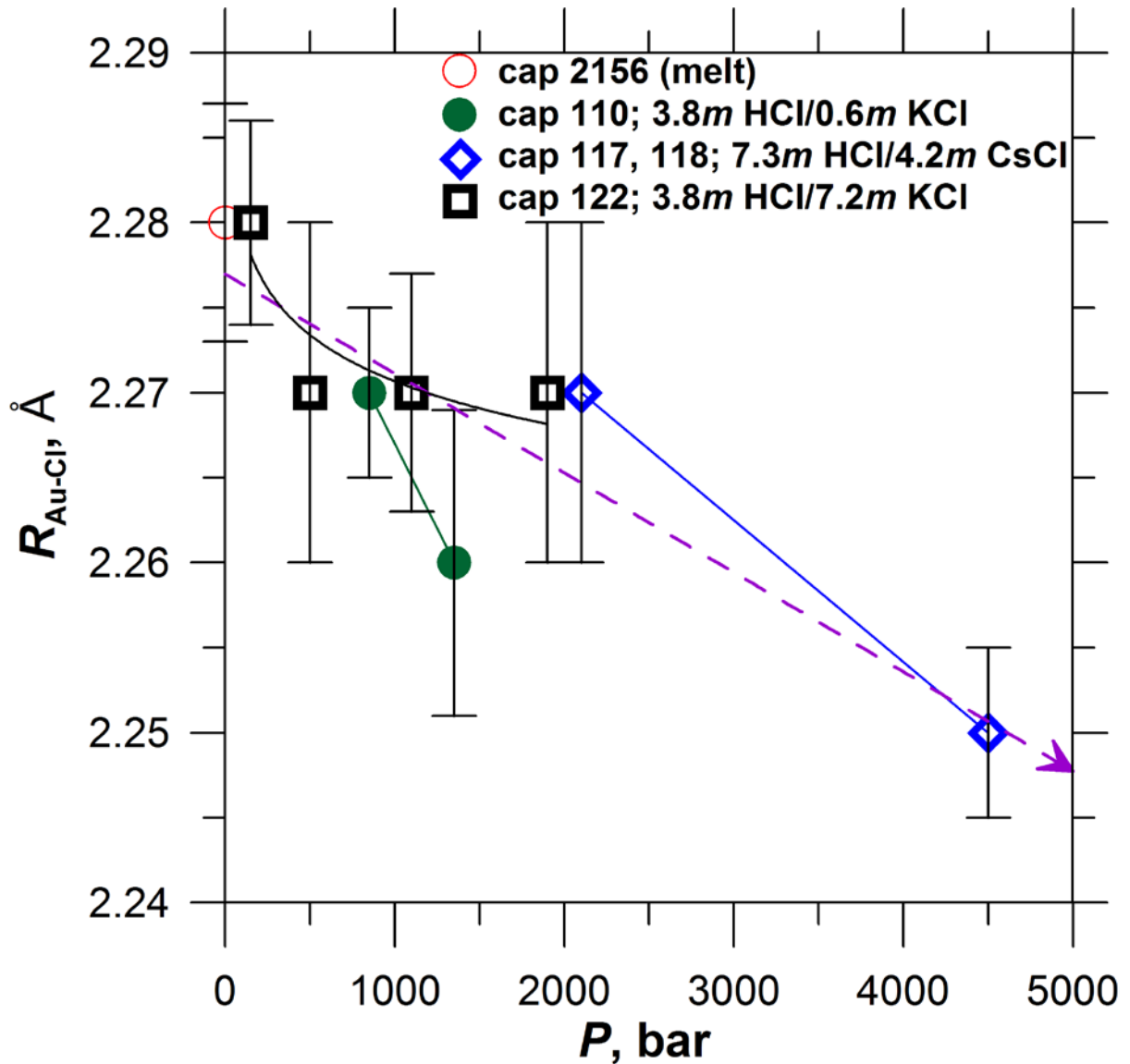
Чёрная линия – эксперимент, красная пунктирная линия – результат подгонки. Номер эксперимента и экспериментальные  $T$ - $P$  параметры приведены в верхней части спектров.

**Табл. 3.4.** Результаты аппроксимации EXAFS спектров (программа ARTEMIS,  $S_0^2 = 0.84$ , AuCs<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> принят в качестве исходной модели, Matsushita et al, 1998).

Атом	EXAFS				
	$N$	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$E^\circ, \text{эВ}$	Red. $\chi^2$ (R-фактор)
<b>Сар 2156, расплав CsCl/NaCl/KCl (<math>k</math>- диапазон: 3 – 13), <math>t = 650 \text{ }^\circ\text{C}</math></b>					
Cl	2	2.28±0.007	0.004±0.001	8.8±1.0	11186 (0.035)
Cs	0.19±0.21	4.03±0.05	0.002±0.001		
MS <sup>1</sup>	2	4.60±0.05	0.021±0.009		
<b>Сар 2156, раскристаллизованный расплав CsCl/NaCl/KCl (<math>k</math>- диапазон: 3 – 13), комнатная температура</b>					
Cl	1.88±0.32	2.29±0.009	0.001±0.001	8.0±1.7	20288 (0.060)
Cl	0.96±0.79	2.94±0.03	0.003±0.006		
Cs	1	3.26±0.08	0.012±0.011		
MS <sup>1</sup>	1.88	4.58±0.05	0.004±0.007		
MS <sup>1</sup>	0.96	5.08±0.05	0.003±0.022		
<b>Сар110 (подгонка в <math>R</math>- пространстве, <math>R</math>- диапазон: 1.3-4.4; <math>k</math>-диапазон: 3 – 11), <math>t = 400 \text{ }^\circ\text{C}</math>, <math>P = 850 \text{ бар}</math> <math>d = 0.71 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}</math>, 3.8m HCl/0.57m KCl/0.03 m K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></b>					
Cl	2.27±0.13	2.27±0.005	0.006±0.001	7.3±0.7	0.5 (0.008)
K	1	4.15±0.02	0.003±0.002		
MS <sup>1</sup>	2.27	4.53±0.02	0.016±0.004		
<b>Сар110 (подгонка в <math>R</math>- пространстве, <math>R</math>- диапазон: 1.3-4.4; <math>k</math>- диапазон: 3 – 10), <math>t = 450 \text{ }^\circ\text{C}</math>, <math>P = 1350 \text{ бар}</math></b>					
Cl	2.08±0.23	2.26±0.009	0.004±0.001	7.2±1.2	3.1 (0.013)
K	1	4.12±0.07	0.004±0.006		
MS <sup>1</sup>	2.08	4.50±0.04	0.006±0.005		
<b>Сар117 (подгонка в <math>R</math>- пространстве, <math>R</math>- диапазон: 1.3-4.4; <math>k</math>- диапазон: 3 – 13), <math>t = 450 \text{ }^\circ\text{C}</math>, <math>P = 4500 \text{ бар}</math> <math>d = 1.04 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}</math>, 7.3m HCl/4.2m CsCl (+0.56m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.12m Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)</b>					
Cl	2.02±0.13	2.25±0.005	0.004±0.001	4.6±0.8	1.3 (0.013)
Cs	0.59±0.86	4.11±0.03	0.005±0.007		
MS <sup>1</sup>	2.02	4.48±0.03	0.020±0.008		
<b>Сар118 (подгонка в <math>R</math>- пространстве, <math>R</math>- диапазон: 1.3-4.4; <math>k</math>- диапазон: 3 – 11), <math>t = 575 \text{ }^\circ\text{C}</math>, <math>P = 2100 \text{ бар}</math> <math>d = 0.68 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}</math>, 7.3m HCl/4.2m CsCl (+0.56m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.12m Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)</b>					
Cl	1.76±0.26	2.27±0.01	0.003±0.001	6.6±1.6	13.7 (0.030)
Cs	0.30±0.63	3.31±0.05	0.003±0.013		
MS <sup>1</sup>	1.76	4.52±0.08	0.019±0.012		

Табл. 3.4 - продолжение

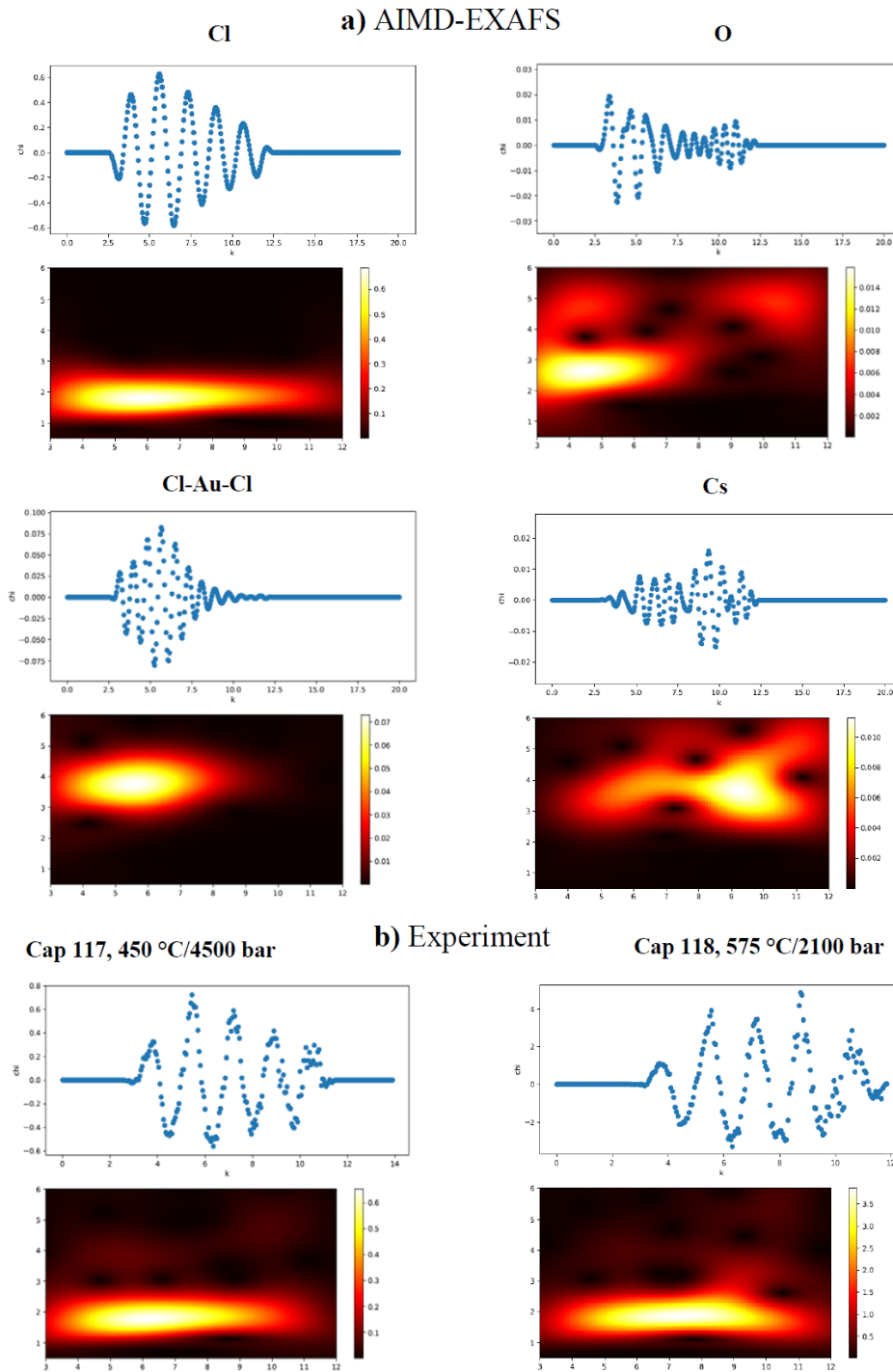
<b>Cap122</b> (подгонка в $R$ - пространстве, $R$ - диапазон: 1.3-4.4; $k$ - диапазон: 3 – 13), $t = 350$ °C, $P = 150$ бар (возможно присутствие пузырька пара) $d = 0.96$ г·см <sup>-3</sup> , 3.8m HCl/7.2m KCl/0.4m K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>					
Cl	2.04±0.18	2.28±0.006	0.003±0.001	8.8±1.1	7.1 (0.022)
K	0.54±1.49	4.08±0.06	0.003±0.016		
MS <sup>1</sup>	2.04	4.54±0.08	0.018±0.009		
<b>Cap122</b> (подгонка в $R$ - пространстве, $R$ - диапазон: 1.3-4.4; $k$ - диапазон: 3 – 10), $t = 400$ °C, $P = 500$ бар					
Cl	1.85±0.24	2.27±0.01	0.003±0.001	8.0±1.4	1.4 (0.026)
MS <sup>1</sup>	1.85	4.54±0.04	0.010±0.006		
<b>Cap122</b> ( $k$ - диапазон: 3 – 13), $t = 450$ °C, $P = 1100$ бар					
Cl	2.11±0.19	2.27±0.007	0.004±0.001	8.1±1.1	3.6 (0.024)
K	1	4.06±0.04	0.005±0.004		
MS <sup>1</sup>	2.11	4.49±0.04	0.016±0.008		
<b>Cap122</b> ( $k$ - диапазон: 3 – 12), $t = 525$ °C, $P = 1900$ бар					
Cl	1.94±0.19	2.27±0.01	0.004±0.001	7.4±1.1	3.8 (0.028)
MS <sup>1</sup>	1.94	4.55±0.07	0.016±0.007		
<sup>1</sup> MS – многократное рассеяние, Au-Cl1-Au-Cl2.					



**Рис. 3.6.** Расстояние Au-Cl в первой координационной сфере Au, определённое из анализа EXAFS спектров, в зависимости от давления и состава флюида. Построено по данным Табл. 3.4. Сплошные линии показывают тренды для серий растворов одного состава. Стрелка (пунктир) – общий тренд, рассчитанный для всех систем.

*Вторая координационная сфера Au по данным Вейвлет-преобразования EXAFS спектров*

На Рис. 3.7а путём Вейвлет-преобразования (WT, Penfold et al., 2013) EXAFS сигнала показаны вклады рассеивающих атомов (Cl, O, Cs) и вклад многократного рассеяния Cl-Au-Cl в теоретические спектры. Эти спектры получены с использованием атомных конфигураций, рассчитанных методом *ab initio* молекулярной динамики (AIMD-EXAFS, детали расчёта даны в работе (Tagirov et al., 2019). Максимум вклада Cl в первую координационную сферу Au находится при волновом числе фотоэлектрона  $k \sim 6 \text{ \AA}^{-1}$ , вклад многократного рассеяния фотоэлектрона находится при  $k \sim 5.5 \text{ \AA}^{-1}$ , а максимум вклада O – при  $k \sim 4.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Вклад атомов Cs во второй координационной сфере в AIMD-EXAFS находится между 9 и  $10 \text{ \AA}^{-1}$ . Вклад Cs отчетливо виден на Рис. 3.7b, на котором показано Вейвлет-преобразование EXAFS-сигнала эксперимента Cap118 - флюида относительно низкой плотности ( $575^\circ\text{C}/2100 \text{ бар}$ ,  $d = 0.68 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ). Здесь максимум вклада Cs во второй координационной сфере находится при  $k \sim 9.5 \text{ \AA}^{-1}/R \sim 3 \text{ \AA}$  (без поправки на фазовый сдвиг). WT EXAFS флюида того же состава при более высоком давлении (плотности) (эксперимент Cap117,  $450^\circ\text{C}/4500 \text{ бар}$ ,  $d = 1.04 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) не содержит заметного вклада тяжелых атомов, за исключением, вероятно, небольшого увеличения интенсивности сигнала при  $k \sim 9.7 \text{ \AA}^{-1}/R \sim 4.5 \text{ \AA}$ . Наблюдаемое уменьшение вклада тяжелого атома в сигнал EXAFS, которое происходит с увеличением плотности флюида, соответствует экспериментальной аппроксимации спектров EXAFS, выполненной с использованием программы ARTEMIS (предыдущий раздел, Табл. 3.4).



**Рис. 3.7.** Сигнал EXAFS и его Вейвлет-преобразование ( $R$  – межатомное расстояние ( $\text{\AA}$ ) как функция модуля волнового вектора фотоэлектрона  $k$  ( $\text{\AA}^{-1}$ )). а) вклады рассеивающих атомов в EXAFS спектр, рассчитано по данным AIMD моделирования для флюида  $4m$  CsCl,  $T = 772$  К,  $d = 0.83$  г·см $^{-3}$ ; б) – эксперименты **Cap117** и **Cap118** (без поправки на фазовый сдвиг). Интенсивность шкалы WT дана справа от каждого рисунка. На Рис. б) для эксперимента **cap118** (нижняя панель на рисунке) отчетливо виден вклад тяжелого атома с максимумом при  $k \sim 9.5$   $\text{\AA}^{-1}$  во второй сфере Au. Рост плотности (давления) приводит к существенному снижению этого вклада за счёт удаления Cs от комплексообразователя (**Cap117**).

### *Перенос Au хлоридными флюидами*

Соленость природных гидротермальных флюидов, которые переносят рудные металлы, варьирует в широких пределах от разбавленных водных растворов до высокоминерализованных рассолов и почти сухих расплавов (например, Veksler et al., 2012; Seward et al., 2014; Dolejš и Zajacz, 2018; Введение настоящей работы, где приводится обзор составов гидротермальных флюидов). В частности, типичная дацитовая магма, связанная с порфировой системой, содержит 5 мас. %  $H_2O$  и 0.15 мас. % хлоридов и при кристаллизации выделяет флюид умеренной минерализации  $0.8m$  (5 мас. %) NaCl. При  $800^\circ C/1300$  бар флюид разделяется на две фазы - пар с низкой соленостью и концентрированный рассол (Blundy et al., 2015). Высокотемпературные магматические рассолы были идентифицированы в экспериментальной работе (Aranovich et al., 2013). Авторы показали, что температура плавления гаплогранита (кварц-альбит-ортоклаз) сильно возрастает с увеличением солености сосуществующей водной фазы. Авторы определили, что мольная доля  $H_2O$  ( $X(H_2O)$ ) в водном флюиде в равновесии с дегазирующим гранитным расплавом составляет 0.62 при  $800^\circ C/10$  кбар и 0.33 при  $900^\circ C/10$  кбар. Такие концентрации  $H_2O$  соответствуют 35 - 85 мас. % растворённых хлоридов. Концентрированные хлоридные флюиды и рассолы с соленостью от 7 до 70 мас.% NaCl экв. и от 28 до  $>82$  мас.% NaCl экв. были идентифицированы соответственно в комплексах Бушвельд (Ballhaus et al., 1986; Житова и др., 2016) и Стиллуотер (Hanley, 2008). Сухие (безводные) расплавы и концентрированные хлоридные рассолы могут образовывать линзы под спящими или действующими вулканами (Shmulovich and Churakov, 1998; Шмулович и др., 2016, 2018; Afanasyev et al., 2018). Наши данные показывают, что все эти хлоридные флюиды и расплавы обладают исключительной способностью концентрировать рудные металлы (включая Au) в магматических, гидротермальных и вулканических системах. Результаты нашего исследования показывают, что независимо от химического состава флюидов (тип катиона и концентрация хлорида) и  $T$ - $P$  параметров хлоридное комплексообразование Au в этих системах следует описывать в терминах образования  $AuCl^{2-}$ .

Основная проблема, которую решает настоящий раздел диссертации, касается топологии («гибкости» химических связей в терминах межатомных расстояний и углов) хлоридного комплекса Au в зависимости от параметров системы и её состава. Результаты нашего исследования показывают, что расстояния между Au и атомами, локализованными в первой и второй координационных сферах, демонстрируют контрастное поведение по отношению к давлению флюида. Увеличение давления приводит к небольшому сжатию первой координационной сферы Au, в то время как вторая координационная сфера, состоящая из катионов щелочных металлов, расширяется. Несмотря на в основном ковалентный характер сильных химических связей между Au и ближайшими атомами Cl, межатомные расстояния и углы могут меняться. На межатомные расстояния в первой координационной сфере влияют катионы щелочных металлов, которые присутствуют во второй координационной сфере Au на расстоянии  $R_{\text{Au-Cl}} > 3.3 \text{ \AA}$  и электростатически взаимодействуют с отрицательно заряженным комплексом  $\text{AuCl}_2^-$ . Снижение давления флюида (или диэлектрической проницаемости) способствует усилению кулоновского взаимодействия и вызывает уменьшение расстояния между Au и катионами дальней координационной сферы. Сжатие второй координационной сферы Au вместе с увеличением плотности катионов в окрестности Au в сухом хлоридном расплаве и рассоле по сравнению с разбавленными флюидами приводит к частичной компенсации положительного заряда, локализованного на Au. Уменьшение заряда Au ослабляет взаимодействие между  $\text{Au}^+$  и ближайшими  $\text{Cl}^-$  лигандами. В результате расстояние Au-Cl немного увеличивается.

В результате настоящего исследования установлен ряд фактов, которые в совокупности однозначно доказывают наличие слабосвязанных подвижных катионов щелочных металлов во второй координационной сфере комплекса  $\text{AuCl}_2^-$ :

i) Вейвлет-преобразование (WT) спектра EXAFS Au  $L_3$  края поглощения для концентрированного флюида  $\text{H}_2\text{O-CsCl}$  с наименьшей плотностью ( $0.68 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  при  $575^\circ\text{C}$ ) продемонстрировало присутствие атомов Cs во второй координационной сфере Au. Наличие атома Cs было установлено путем сравнения WT экспериментального спектра с WT теоретических спектров, рассчитанных с

использованием атомных конфигураций, полученных с помощью моделирования AIMD. Этот вклад в спектры EXAFS нельзя объяснить никакими путями многократного рассеяния;

ii) Повышение давления приводит к значительному уменьшению вклада атома щелочного металла (Cs) в EXAFS спектр, что подтверждает подвижную природу катиона и свидетельствует об отсутствии нейтральных комплексов типа  $\text{MeAuCl}_2^\circ$ ;

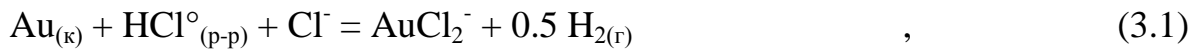
iii) Систематическое увеличение расстояния Au-Cl в первой координационной сфере при уменьшении давления связано с уменьшением положительного заряда Au, вызванным сближением катионов щелочных металлов с комплексом  $\text{AuCl}_2^-$  и увеличением концентрации соли. Наибольшее расстояние Au-Cl наблюдается для сухого хлоридного расплава, где концентрация катионов щелочных металлов в окрестности Au максимальная;

iv) Уменьшение интенсивности белой линии (WL) и её площади в HERFD-XANES спектрах флюида  $\text{H}_2\text{O-NaCl}$  и сухого хлоридного расплава по сравнению с флюидом, в котором основным растворённым компонентом является HCl. Причиной наблюдаемой зависимости интенсивности (площади) WL от концентрации растворенной соли является уменьшение положительного заряда, локализованного на Au в водно-солевых системах и расплаве, вызванное присутствием катиона щелочного металла в дальней координационной сфере Au. Влияние хлоридов щелочных металлов на интенсивность WL подтверждено расчётом зарядового состояния Au с использованием атомных конфигураций AIMD;

v) Хорошее согласие между растворимостью Au, определенной нами путём анализа амплитуды скачка поглощения рентгеновских спектров и растворимостью, рассчитанной с использованием термодинамической модели (Zotov et al., 2018, Глава 4 диссертации). Модель полагает  $\text{AuCl}_2^-$  в качестве доминирующего комплекса Au, устойчивость которого определяли на основе экспериментов по растворимости, выполненных в широком диапазоне концентрации хлоридов (от  $0.1m$  HCl/ $0.1m$  NaCl до  $4m$  HCl/ $4m$  NaCl), а коэффициенты активности всех частиц водного раствора рассчитывали с

использованием уравнения Дебая-Хюккеля во  $2^m$  приближении, которое основано на учёте электростатического взаимодействия ионов в растворе.

Наши данные показывают, что эта простая модель комплексообразования Au справедлива для любого набора  $T$ - $P$  параметров, которые реализуются в условиях земной коры и верхней мантии (для флюидов средней и высокой плотности,  $d > 0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ). При этих условиях растворимость Au описывается реакциями



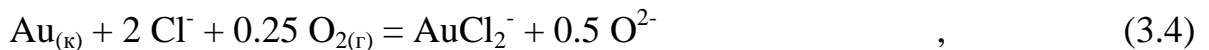
или, используя протон в левой части реакции



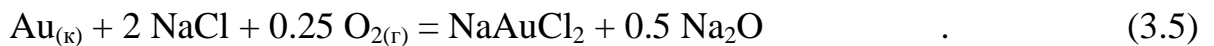
или с использованием кислорода в качестве окислителя



Подобные реакции можно записать для растворения Au в сухом хлоридном расплаве



или в терминах нейтральных частиц



Реакции (3.1-3.5) показывают, что растворимость (концентрация) Au в хлоридных флюидах, рассолах и расплавах определяется (i) летучестью кислорода, (ii) кислотностью флюида и (iii) концентрацией хлорида. Концентрация растворенного Au в равновесии с самородным золотом увеличивается пропорционально первой степени концентрации кислоты, второй степени активности хлорид-иона (или, грубо говоря, общей концентрации хлорида) и уменьшается пропорционально квадратному корню из летучести водорода (или увеличивается пропорционально  $f(\text{O}_2)^{0.25}$ ). Отметим, что эти факторы определяют растворимость Au в широком интервале солёности - от разбавленных хлоридных флюидов до концентрированных рассолов. Концентрация растворенного Au в хлоридном расплаве в основном контролируется летучестью кислорода и увеличивается как линейная функция  $f(\text{O}_2)^{0.25}$  (уравнения 3.4, 3.5). В богатых сероводородом растворах при умеренных и низких температурах ( $< 350^\circ \text{C}$ ) в диапазоне pH от кислого до щелочного растворимость Au контролируется гидросульфидными комплексами  $\text{AuHS}^\circ$  и  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  даже в присутствии хлоридов (например, Renders and Seward, 1989;

Shenberger and Barnes, 1989; Benning and Seward, 1996; Stefánsson and Seward, 2003a; Barnes, 2015; Trigub et al., 2017b, Глава 2 диссертации), или гидроксокомплексом  $\text{Au}(\text{OH})^\circ$  при более высоких температурах (Зотов и др., 1985; Stefánsson and Seward, 2003b).

Результаты настоящего исследования демонстрируют, что химия рудообразующих флюидов имеет тенденцию к упрощению с повышением температуры. В случае Au широкое поле преобладания  $\text{AuCl}_2^-$  существует благодаря гибкости химических связей (в терминах межатомных расстояний и углов) в первой и второй координационных сферах Au. В результате комплекс  $\text{AuCl}_2^-$  является основной формой нахождения Au в хлоридных флюидах средней и высокой плотности в широком диапазоне концентраций солей - от разбавленных растворов до концентрированных рассолов и расплавов. При низких концентрациях хлоридов ( $\sim 0.1m$ )  $\text{AuOH}^\circ$  становится основной формой нахождения Au, тогда как  $\text{AuCl}^\circ$  преобладает в малоплотных флюидах. Эта простая схема комплексообразования Au позволяет разработать надежную термодинамическую модель для описания растворимости Au в широком диапазоне температур, давлений и химического состава гидротермальных систем. Такое поведение справедливо не только для Au, но и для других рудных металлов. Например, в случае серебра  $\text{AgCl}_2^-$  и  $\text{AgCl}^\circ$  (в малоплотных флюидах) являются основными формами нахождения этого элемента (Zotov et al., 1995; Archibald et al., 2001; Pokrovski et al., 2013; Akinfiyev and Zotov, 2016). (Pokrovski et al., 2013) наблюдали тенденцию к слабому увеличению расстояния Ag-Cl при увеличении концентрации NaCl (от 2.38 до 2.42 Å при 400°C/600 бар при росте концентрации хлорида от 0.7 до 5.9 m), что аналогично увеличению расстояния Au-Cl, установленному в настоящей работе. Таким образом, мы приходим к выводу, что геометрия хлоридных комплексов Au и Ag аналогичным образом отвечает на изменения состава флюида. В случае Sb комплексы Sb-S, Sb-OH-S и  $\text{Sb}(\text{OH})_3^\circ_{(p-p)}$  преобладают при низких температурах, тогда как  $\text{Sb}(\text{OH})_3^\circ_{(p-p)}$  является основной формой нахождения Sb при  $t > 300^\circ\text{C}$  (Zotov et al., 2003; Olsen et al., 2018). В термодинамических расчетах влияние растворенных солей на растворимость Au и других рудных металлов может быть учтено с помощью коэффициентов активности, рассчитанных для этих простых комплексов с

помощью уравнения Дебая-Хюккеля во 2<sup>м</sup> приближении даже в случае концентрированных рассолов.

### 3.2. Платина в хлоридных флюидах и расплавах

Высокая растворимость элементов платиновой группы (ЭПГ) в высокотемпературных хлоридных растворах и флюидах является фактором, приводящим к образованию гидротермальных месторождений этих металлов и к дополнительному концентрированию ЭПГ на постмагматических этапах формирования магматогенных месторождений (см., напр., Служеникин и др., 1994; Mei et al., 2015). Решение вопроса о формах гидротермального переноса ЭПГ определяет 1) условия, при которых возможен перенос этих металлов в рудогенерирующих системах, и 2) условия, которые приводят к образованию руд (то есть определяют состав руд и профили концентраций ЭПГ на рудном объекте). Кроме того, изучение поведения ЭПГ при повышенных температурах имеет непосредственное отношение к проблеме переработки радиоактивных отходов, поскольку в зависимости от нейтронного спектра среди осколков деления урана может находиться до нескольких процентов палладия и рутения.

Основными формами переноса ЭПГ гидротермальными растворами в геологических рудообразующих системах являются хлоридные комплексы  $MeCl_n^{2-n}$  (Tagirov et al., 2013; Тагиров и др., 2015; Глава 1 диссертации). В литературе основное внимание уделяется изучению комплексообразования Pd, для которого были получены данные о составе и устойчивости комплексов и ионов в гидротермальных растворах с использованием метода растворимости (см. Tagirov et al., 2013, Главу 1 диссертации и цитированную литературу), EXAFS спектроскопии и *ab initio* молекулярной динамики (Bazarkina et al., 2014; Mei et al., 2015). Для Pt данные, полученные при повышенных температурах, ограничены методом растворимости (анализ литературных данных по хлоридному комплексообразованию Pt приводится в работе Тагиров и др., 2015). Данные по растворимости металлической Pt, полученные в работах (Gammons et al. 1992) при 300°C и (Тагиров и др. 2015) при 400-475°C, были интерпретированы с использованием комплекса  $PtCl_3^-$  как основной формы переноса Pt в хлоридных

гидротермальных растворах и флюидах. В то же время для Pd основными комплексами являются  $\text{PdCl}_3^-$  и  $\text{PdCl}_4^{2-}$  при преобладающем вкладе последнего. Такая разница в формах нахождения химически схожих металлов нуждается в проверке независимым методом.

Цель настоящей работы – определить состав и параметры локального атомного окружения комплексов Pt, доминирующих в хлоридных гидротермальных растворах в широкой области температур, давлений и составов. Для решения этой задачи использован метод рентгеновской спектроскопии поглощения XAS. Эксперименты заключались в регистрации спектров рентгеновского поглощения XANES/EXAFS для Pt  $L_3$  края поглощения. Работа выполнена с использованием капиллярной методики на двух источниках синхротронного излучения. Спектры растворов при докритических температурах снимались на станции СТМ (структурное материаловедение) Курчатовского источника синхротронного излучения (КИСИ), спектры флюидов при сверхкритических температурах и спектр хлоридного расплава снимались на станции BM20 ESRF.

## **Эксперименты на Курчатовском источнике синхротронного излучения (КИСИ)**

### *Методическая часть*

Экспериментальные растворы готовились путём растворения кристаллического  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  в 0.2М HCl при нагревании на водяной бане. Полученные насыщенные по содержанию  $\text{Pt}^{2+}$  растворы коньячного цвета охлаждали и фильтровали через фильтр Sartorius из нитрата целлюлозы с пористостью 0.45 мкм. Фильтр высушивался, взвешивался и масса вещества, оставшегося на фильтре, учитывалась при расчёте концентрации Pt в растворе. Кроме того, концентрация Pt определялась методами ИСП-МС и ААС. Результаты расчёта и аналитического определения Pt совпадали в пределах  $\pm 5\%$ . Основной раствор содержал 1 мас. % Pt в 0.2М HCl, рабочие растворы готовились добавлением навески NaCl «ос.ч» или концентрированной HCl «ос.ч» известной концентрации.

Для выполнения измерений спектров XAS водных растворов при высоких температурах нами была изготовлена установка, позволяющая нагревать растворы

в капиллярах из кварцевого стекла с *in situ* регистрацией спектров. Установка состоит из печи сопротивления (рабочая температура до 500°C), изготовленной на основе SiC нагревательного элемента (длина 5 см, диаметр рабочей части 8 мм, сопротивление ~2 Ом), смонтированной вместе с регулирующей термопарой и термоизолирующей оболочкой на алюминиевой площадке размером 10x10 см, и управляющего блока с понижающим трансформатором. Температурная калибровка печи выполнена путём сравнения температур двух термопар: регулирующей и контрольной, помещённой в рабочую зону вместо капилляра. Точность поддержания температуры в рабочей зоне печи составляет  $\pm 5$  °C. Экспериментальные растворы помещались в капилляры из кварцевого стекла (TSP200350, производство Polymicro Technologies) диаметром 200x320 мкм и длиной 15 мм. Коэффициент заполнения капилляров был близок к 0.5 чтобы система находилась в условиях равновесия жидкость-пар при экспериментальной температуре. Кроме того, в капилляр дополнительно помещалось небольшое количество кристаллического  $K_2PtCl_4$ , который при нагревании, как будет показано при анализе спектров XANES, полностью растворялся и повышал концентрацию Pt до ~2 мас. %. Загруженные капилляры герметично запаивались. При комнатной температуре регистрировались спектры растворов без добавления твёрдого  $K_2PtCl_4$ .

Спектры  $L_3$  края Pt (11564 эВ для металла) измеряли на станции «Структурное материаловедение» Курчатовского источника синхротронного излучения (Chernyshov et al., 2009). Энергия электронного пучка накопительного кольца составляла 2.3 ГэВ при токе 80-100 мА. Калибровка положения монохроматора проводилась по максимуму производной  $L_3$  края поглощения фольги Pt. В качестве стандартов также использовались  $K_2PtCl_4$  и  $K_2PtCl_6$  в виде порошков. При комнатной температуре регистрация рентгеновских спектров поглощения проводилась в режиме «пропускания», т.е. интенсивность падающего и прошедшего рентгеновских пучков измерялась при помощи газозаполняемых ионизационных камер. Ионизационные камеры заполнялись смесью Ar/N<sub>2</sub> для достижения оптимального соотношения сигнал/шум. Размер пучка подбирался таким образом, чтобы обеспечить однородность образца по толщине на пути рентгеновского пучка.

При высоких температурах регистрация рентгеновского спектра поглощения проводилась по выходу флуоресцентного излучения, которое регистрировалось лавинным фотодиодом производства FMB OXFORD. Капилляр с образцом располагался в плоскости орбиты электронного пучка, а размер рентгеновского пучка по вертикали составлял примерно 100 мкм, чтобы избежать детектирования паразитного упругого рассеяния фотонов на стенках капилляра.

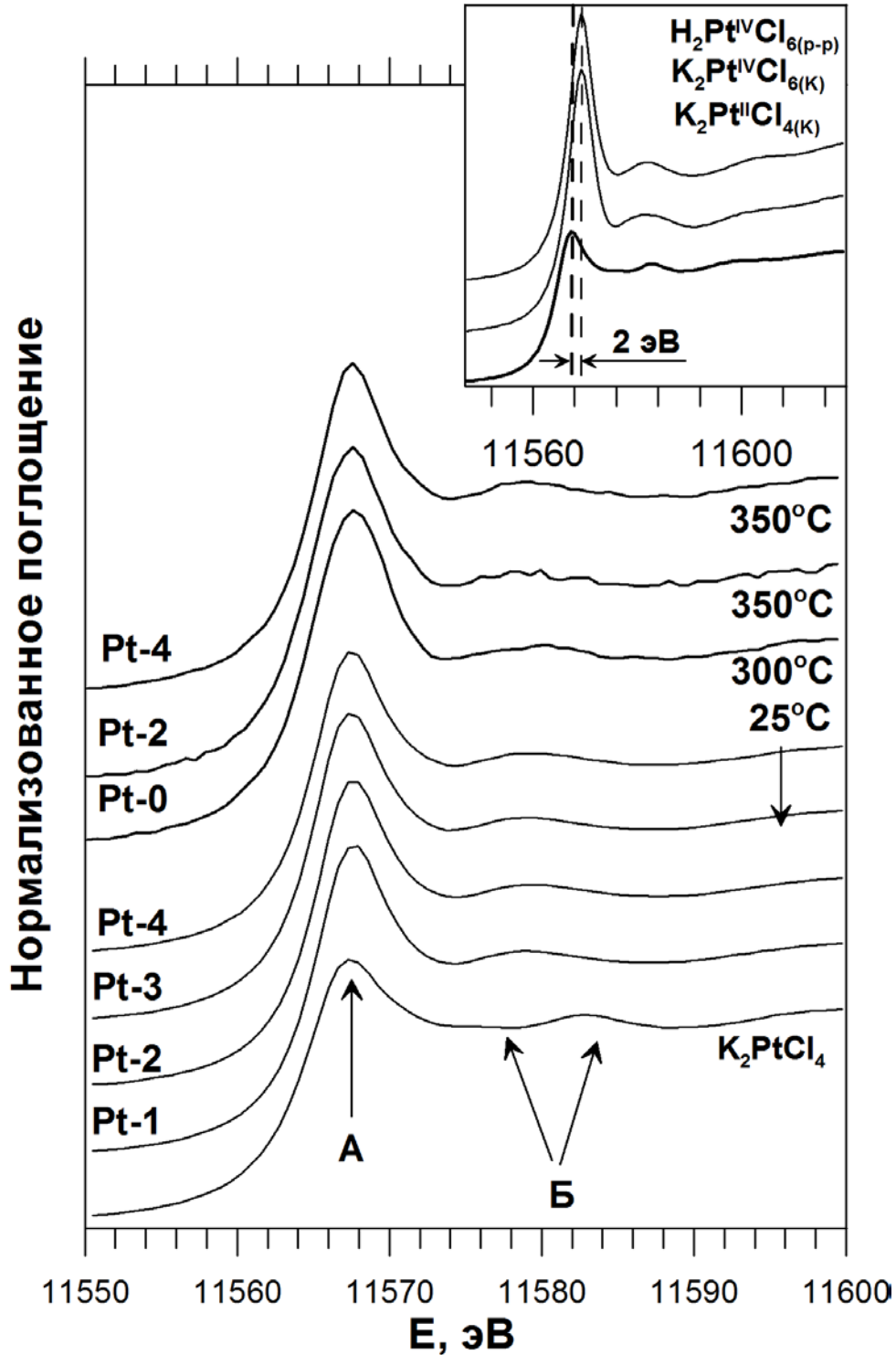
Обработку спектров поглощения выполняли с помощью пакета программ Ifeffit 1.2.11 (Ravel and Newville, 2005). Методика расчёта описана в предыдущих разделах диссертации, посвящённых Au. Вкратце, после выполнения стандартных процедур выделения фона, нормировки и выделения атомного поглощения  $\mu_0$  проводилось Фурье-преобразование EXAFS – функции  $\chi$  в интервале значений модуля волнового вектора фотоэлектрона  $2.5-3 \div 10-11 \text{ \AA}^{-1}$  при значении весовой функции  $k^2$ . В качестве исходной модели использовалась первая координационная сфера Pt в соединении  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (Ohba et al., 1983). При моделировании комплексов  $\text{PtCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{4-n}$  с  $n(\text{Cl}) < 4$  атомы хлора в модельной структуре замещались на кислород. Амплитудный множитель  $S_0^2$  был принят равным 0.8 во всех расчётах (это значение получено нами при обработке спектра  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ).

В качестве исходной информации при планировании эксперимента и при интерпретации полученных данных использовались результаты квантово-химических расчётов. Расчёты выполнялись с использованием программы Gaussian03 (Frisch et al., 2004). Метод расчёта и базисный набор выбирались с учётом литературных данных для Pd-Cl комплексов. В работе (Boily and Seward, 2005) было показано, что наилучшее согласие квантово-химического расчёта с экспериментом даёт использование метода Хартри-Фока с учётом корреляционных поправок Меллера-Плессе (MP2). Для лёгких атомов (Boily and Seward, 2005) использовали базисный набор 6-311++G(d,p), а для Pd использовались эффективные потенциалы CEP-121G, LANL2DZ или SDD:D95, которые давали близкие результаты. В настоящей работе мы использовали эффективный потенциал LANL2DZ с включённым в этот набор базисом для валентных электронов Pt, и базис 6-311++G(d,p) для лёгких атомов. Все оптимизированные структуры соответствовали минимуму потенциальной энергии, что подтверждалось расчётом частот колебательного спектра.

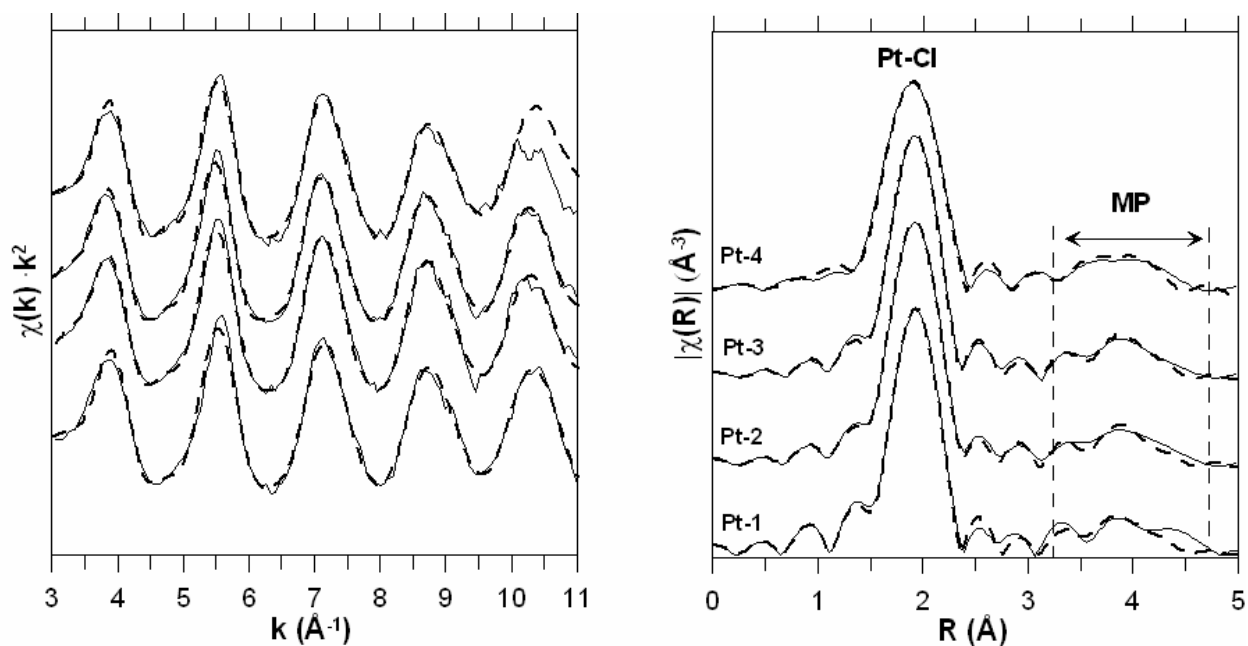
### Результаты и их обсуждение

На Рис. 3.8 показаны спектры XANES (прикраевая область), снятые для стандартных соединений и растворов при 25, 300 и 350°C. Спектр хлорида Pt<sup>II</sup> существенно отличается от спектров Pt<sup>IV</sup> (вставка Рис. 3.8): белая линия (спектральная особенность А) для соединений Pt<sup>IV</sup> смещена в сторону больших энергий на 2 эВ, что связано с большим зарядом комплекса, и её интенсивность существенно выше, чем для Pt<sup>II</sup>, из-за более высокой плотности незанятых электронных *5d* состояний. Вместе с тем, энергетическое положение и форма белой линии для Pt-Cl растворов сходны со стандартом K<sub>2</sub>Pt<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub>. Таким образом, в хлоридных растворах как при комнатной, так и при повышенных температурах Pt находится в степени окисления +2. Положение спектральной особенности Б для кристаллического K<sub>2</sub>Pt<sup>II</sup>Cl<sub>4</sub> отличается от её положения для растворов. Следовательно, твёрдая фаза, загруженная в капилляры для опытов при повышенных температурах, при нагревании растворилась, и зарегистрированные спектры отвечают растворённым формам Pt. Основной особенностью спектров XANES водных растворов Pt является их сходство для всех составов и температур. Это свидетельствует в пользу того, что в изученных растворах при параметрах опытов доминирует один и тот же комплекс Pt. Состав этого комплекса может быть получен при интерпретации спектров EXAFS области.

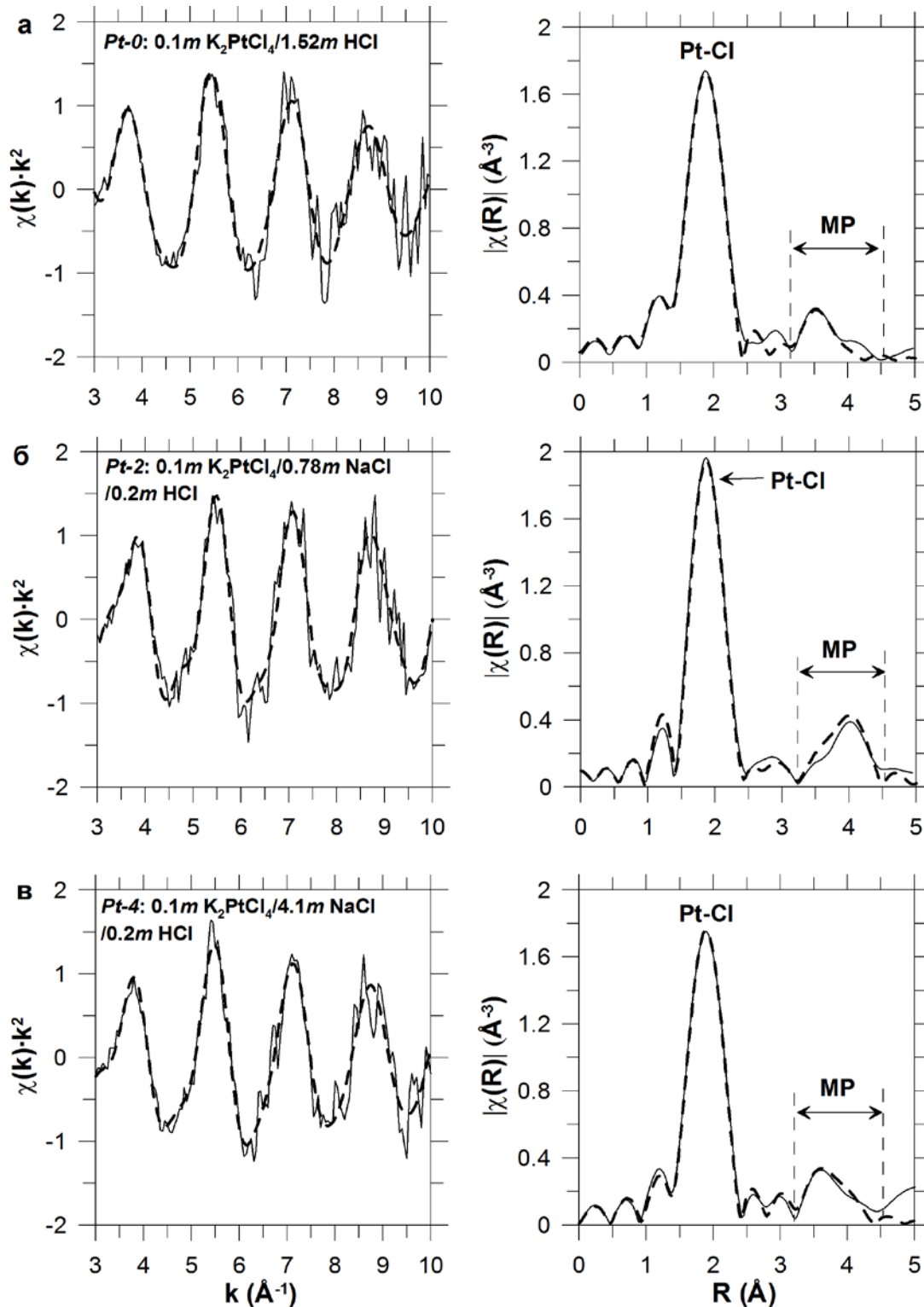
Осциллирующие части EXAFS спектров для хлоридных растворов Pt и соответствующие им Фурье-трансформанты представлены на Рис. 3.9 (для комнатной температуры) и Рис. 3.10 (для повышенных температур). Основной пик на кривых модуля Фурье-трансформант находится при  $R = 1.93 \text{ \AA}$  (комнатная температура) и  $R = 1.84\text{-}1.85 \text{ \AA}$  (300-350°C). Этот пик соответствует лигандам в первой координационной сфере Pt, которая имеет плоско-квадратную геометрию. Небольшое смещение максимума в сторону меньших  $R$  при повышенных температурах, вероятно, связано с методом регистрации спектров («на пропускание» при комнатной температуре и в режиме флюоресценции – при повышенных).



**Рис. 3.8.** XANES спектры  $L_3$  края Pt для серии хлоридных растворов при комнатной (тонкие линии) и повышенных (жирные линии) температурах. Нижний спектр – кристаллический  $K_2PtCl_4$ . Состав растворов приводится в Табл. 3.5. Буквами обозначены основные пики. На вставке – спектры модельных соединений  $Pt^{II}$  и  $Pt^{IV}$ . Пунктиром обозначено положение белой линии, которая смещена на  $\sim 2$  эВ в сторону больших энергий для соединений  $Pt^{IV}$ .



**Рис. 3.9.** Результаты обработки EXAFS спектров при повышенных температурах. Слева: осциллирующая часть спектра поглощения в зависимости от волнового числа фотоэлектрона для Pt-Cl растворов при 300 (а) и 350°C (б, в); справа: модуль Фурье-образа EXAFS функции (средние к.ч.(Cl)  $N_{\text{Cl}}=3.8 \pm 0.3$ , расстояние Pt-Cl  $R_{\text{Pt-Cl}} = 2.31 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ).



**Рис. 3.10.** Результаты обработки EXAFS спектров при повышенных температурах. Слева: осциллирующая часть спектра поглощения в зависимости от волнового числа фотоэлектрона для Pt-Cl растворов при 300(а) и 350°C (б, в); справа: модуль Фурье-образа EXAFS функции (средние к.ч.(Cl)  $N_{\text{Cl}}=3.8 \pm 0.3$ , расстояние Pt-Cl  $R_{\text{Pt-Cl}} = 2.31 \pm 0.01 \text{ \AA}$ ). MP – многократное рассеяние фотоэлектрона.

Удовлетворительного описания спектров удалось достичь только для комплекса состава  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . Параметры наилучших моделей приводятся в Табл. 3.5. Замена одного атома хлора на кислород при подгонке модельного спектра под экспериментальный приводит к уменьшению количества атомов кислорода до величины, близкой к 0, и увеличению количества атомов хлора. При этом качество описания экспериментального спектра снижается по сравнению с моделью  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . При фиксированном  $N_{\text{O}}=1$  расстояние Pt-O становится больше расстояния Pt-Cl, что нехарактерно для хлоридных комплексов Pt и Pd (Табл. 3.6). Кроме того, эта модель приводит к отрицательным значениям параметра Дебая-Валлера. К такому же результату приводит модель, в которой задана разница в межатомных расстояниях  $R_{\text{Pt-O}} = R_{\text{Pt-Cl}} - 0.2 \text{ \AA}$ . Таким образом, наилучшее согласие модельного расчёта с экспериментом при физически обоснованных параметрах модели (координационное число, межатомные расстояния и параметр Дебая-Валлера) достигается для комплекса  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . Как следует из данных Табл. 3.6, расстояние  $R_{\text{Pt-Cl}}$  в пределах погрешности не зависит от температуры и составляет  $2.31 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Это значение совпадает с расстоянием  $R_{\text{Pd-Cl}}$  для комплекса  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , определённым в интервале температур 25-450°C и 30-130°C (Bazarkina et al., 2014 и Mei et al., 2015 соответственно) и с длиной связи Pt-Cl в структуре  $\text{K}_2\text{PtCl}_4$  (2.308 Å, Ohba et al., 1983).

**Табл. 3.5.** Результаты моделирования спектров EXAFS соединений Pt. Погрешность приведённых величин рассчитана программой ARTEMIS (Ravel and Newville, 2005).

Раствор <sup>(1)</sup> , температура	$N_{\text{Cl}}^{(2)}$	$R_{\text{Cl}}, \text{ \AA}^{(3)}$	$\sigma^2 \times 10^3, \text{ \AA}^2^{(4)}$	$E_0^{(5)}$	$\chi^2^{(6)}$	R-фактор <sup>(7)</sup>	Параметры фурье-фильтрации	
							$k, \text{ \AA}^{-1}$	$R, \text{ \AA}$
Pt-1, 20°C	$3.95 \pm 0.27$	$2.31 \pm 0.01$	$1.7 \pm 0.7$	$12.1 \pm 0.8$	23.9	0.00095	3–11	1.2–4.4
Pt-2, 20°C	$3.92 \pm 0.32$	$2.31 \pm 0.01$	$1.1 \pm 0.8$	$10.7 \pm 0.9$	28.3	0.00084	3–11	1.2–4.4
Pt-3, 20°C	$3.74 \pm 0.22$	$2.31 \pm 0.01$	$0.8 \pm 0.5$	$10.2 \pm 0.7$	26.2	0.00045	3–11	1.2–4.4
Pt-4, 20°C	$4.02 \pm 0.36$	$2.30 \pm 0.01$	$2.0 \pm 1.0$	$10.8 \pm 1.0$	27.7	0.0011	3–10	1.2–4.4
Pt-0, 300°C	$4.48 \pm 0.84$	$2.31 \pm 0.02$	$3.6 \pm 2.1$	$9.0 \pm 2.2$	3.55	0.0050	3–10	1.2–4.2
Pt-2, 350°C	$3.85 \pm 0.61$	$2.31 \pm 0.01$	$1.5 \pm 1.8$	$8.5 \pm 1.7$	3.12	0.0021	2.5–10	1.4–4.2
Pt-4, 350°C	$3.70 \pm 0.26$	$2.30 \pm 0.01$	$1.7 \pm 0.7$	$8.0 \pm 0.7$	1.04	0.00084	3–10	1.0–4.2

<sup>(1)</sup> Pt-0: 0.1m  $\text{K}_2\text{PtCl}_4/1.52m \text{ HCl}$ ; Pt-1: 0.055m  $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0.20m \text{ HCl}$ ; Pt-2: 0.1 m  $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0.20m \text{ HCl}/0.78m \text{ NaCl}$ ; Pt-3: 0.055m  $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0.20m \text{ HCl}/2.4m \text{ NaCl}$ ; Pt-4: 0.1 m  $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0.2m \text{ HCl}/4.1m \text{ NaCl}$ . <sup>(2)</sup> координационное число; <sup>(3)</sup> межатомное расстояние; <sup>(4)</sup> фактор Дебая–Валлера; <sup>(5)</sup> сдвиг энергии; <sup>(6)</sup> критерий Пирсона (reduced  $\chi^2$ ); <sup>(7)</sup> фактор сходимости.

Табл. 3.6. Межатомные расстояния для хлоридных комплексов Pt и Pd.

Частица	Pt, EXAFS	Pt, квантовохимический расчёт, наши данные <sup>(1)</sup>		Pd, (Boily and Seward 2005), EXAFS		Pd, (Boily and Seward 2005), расчёт <sup>(2)</sup>	
	Pt-Cl	Pt-Cl	Pt-O	Pd-Cl	Pd-O	Pd-Cl	Pd-O
$\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_4^{+2}$			2.058		2.01-2.04	-	2.035, 2.044
$\text{MeCl}(\text{H}_2\text{O})_3^+$		2.277	2.067, 2.147, 2.061	2.28		2.300	2.053
<i>cis</i> - $\text{MeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$		2.296	2.141	2.28	2.04	2.301	2.045
<i>trans</i> - $\text{MeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2^0$		2.347	2.060	2.28	2.04	2.300	2.053
$\text{MeCl}_3(\text{H}_2\text{O})^-$		2.372, 2.305, 2.362	2.145	2.29	2.04	2.383, 2.308, 2.383	2.132
$\text{MeCl}_4^{2-}$	2.31±0.01	2.391, 2.393	-	2.302–2.315		2.363	-

<sup>1</sup> газовая фаза, MP2/Lanl2DZ(Pt)/6-311++(d,p)(Cl,O,H), использована опция 6d 10f;  
<sup>2</sup> газовая фаза, MP2/CEP-121G(Pd)/6-311++(d,p)(Cl,O,H).

В Табл. 3.6 сведены результаты квантовохимической оптимизации геометрии Pt-Cl комплексов. Для сравнения здесь же приводятся литературные данные - результаты спектроскопии EXAFS и квантовохимических расчётов для хлоридных комплексов Pd. Как для Pt, так и для Pd квантовохимический расчёт даёт несколько завышенные значения межатомных расстояний по сравнению с экспериментом. К подобному завышению  $\text{\AA}$  (относительно экспериментальных значений межатомных расстояний) приводит и использование метода *ab initio* молекулярной динамики (Mei et al., 2015). Для обоих металлов по мере замещения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на атомы Cl расстояние Me-Cl незначительно (в пределах 0.1  $\text{\AA}$ ) увеличивается. Расстояние  $R_{\text{Me-Cl}}$  для комплексов обоих металлов существенно больше расстояния  $R_{\text{Me-O}}$ . Разница находится в пределах 0.15 – 0.3  $\text{\AA}$ .

Состав комплекса  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , определённый в настоящей работе, согласуется с литературными данными для температуры 25°C (Тагиров и др., 2015). Термодинамические расчёты с использованием литературных данных показывают, что при этих условиях вклад комплекса  $\text{PtCl}_3^-$  заметен только для минимальной концентрации хлора (раствор Pt-1, 0.2m HCl) и составляет ~7% от общего содержания Pt. Для остальных растворов он не превышает 1%. Отметим, что результаты настоящей работы свидетельствуют в пользу того, что химия хлоридных растворов Pt и Pd весьма близка: для этих металлов основной формой нахождения в гидротермальных флюидах является комплекс  $\text{MeCl}_4^{2-}$ , устойчивость которого несколько выше для Pt.

## Эксперименты в ESRF

### *Методическая часть*

Методика экспериментов аналогична описанной в разделе 3.1 для Au. Опыты выполнялись с использованием капиллярной методики. После нагревания капилляра и стабилизации сигнала (достижения равновесной растворимости Pt) снимался спектр  $L_3$  края поглощения Pt. При этом энергия фотонов сканировалась в диапазоне от 11310 до 12320 eV. Калибровка по энергии выполнялась с использованием Pt фольги (11564 эВ). Выполнены измерения для флюидов двух составов: 7.25m HCl/4.23m CsCl и 3.76m HCl/6.46m KCl в диапазоне температур 450-575°C при давлениях от 500 до 5000 бар. Спектр Pt в сухом расплаве CsCl/NaCl/KCl снят при 650°C. Окислительный потенциал системы задавался парой сульфит/сульфат, либо навеской персульфата калия. Состав экспериментальных растворов и параметры опытов приводятся в Табл. 3.7.

### *Результаты и их обсуждение*

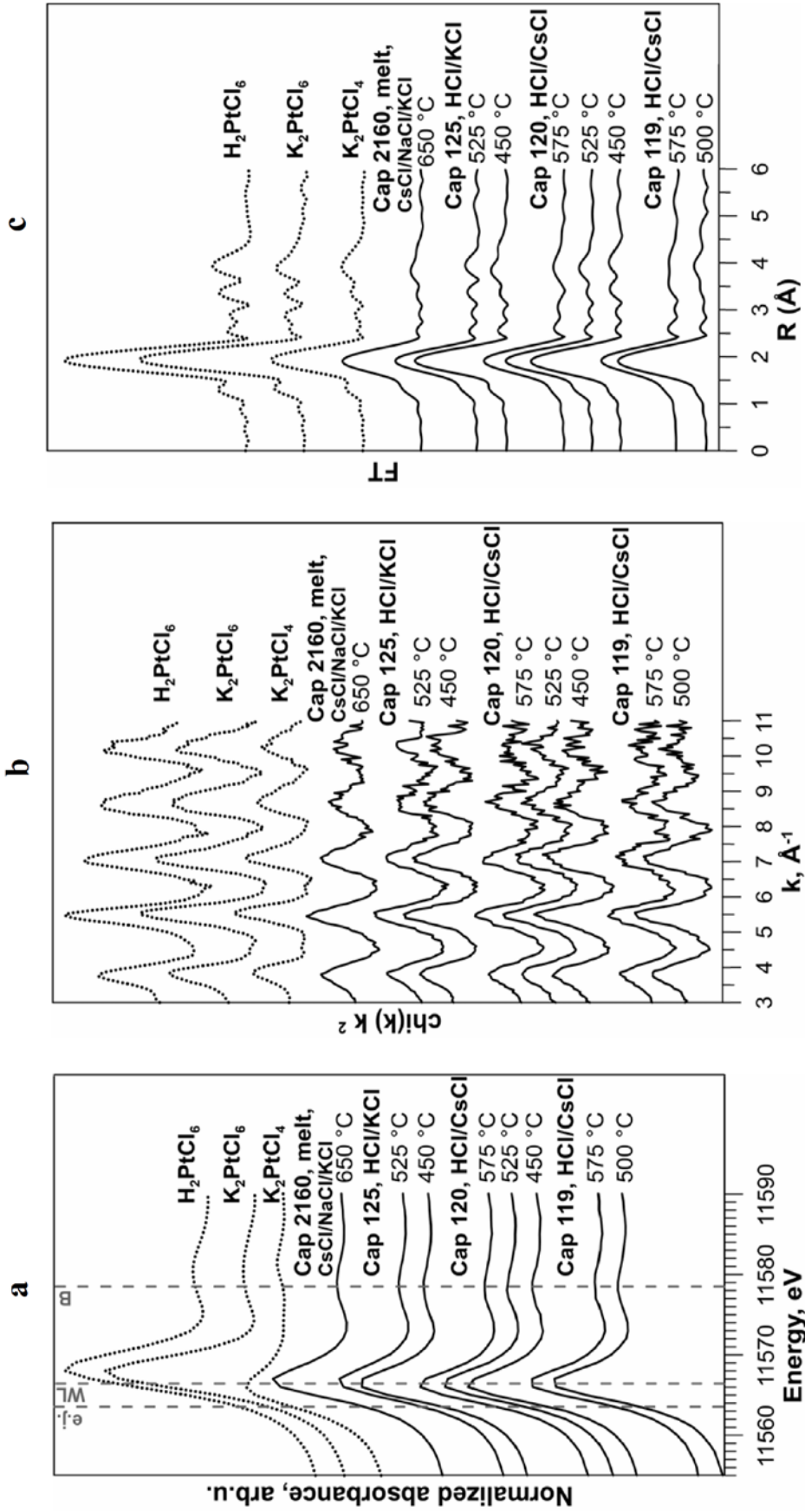
#### **Качественный анализ спектров XANES**

Спектры XANES Pt  $L_3$ -края поглощения представлены на Рис. 3.11a. Положения основных спектральных особенностей приведены в Табл. 3.8. Как и в опытах при докритических температурах, описанных в предыдущем разделе, спектры Pt в экспериментальных растворах и расплавах отличаются от спектров эталонных образцов Pt(IV) -  $H_2PtCl_6$  и  $K_2PtCl_6$ . В то же время положение края поглощения (e.j.) и белой линии (WL) в экспериментальных системах идентичны эталону Pt(II)  $K_2PtCl_4$ . Следовательно, «формальная» степень окисления Pt составляет +2 во всех экспериментальных растворах и в расплаве хлоридов щелочных металлов несмотря на высокую летучесть кислорода.

**Табл. 3.7.** Состав экспериментальных растворов и равновесные концентрации частиц водного раствора.

Опыт №	cap119		cap120			cap125	
Загружено	7.25 <i>m</i> HCl/4.23 <i>m</i> CsCl/ 0.56 <i>m</i> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /0.12 <i>m</i> Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>					3.76 <i>m</i> HCl/6.46 <i>m</i> KCl/ 0.35 <i>m</i> K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	
<i>d</i> , г·см <sup>-3</sup>	0.86		1.01			0.96	
<i>t</i> , °C/ <i>P</i> , бар	500 °C/ 1300 бар	575 °C/ 2100 бар	450 °C/ 3300 бар	525 °C/ 4500 бар	575 °C/ 5300 бар	450 °C/ 500 бар	525 °C/ 1300 бар
Рассчитанные концентрации, моль·(кг H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>							
H <sup>+</sup>	1.60E-01	6.46E-02	1.36E+00	8.05E-01	5.39E-01	2.91E-02	2.59E-02
OH <sup>-</sup>	1.36E-09	5.55E-09	1.09E-09	3.58E-09	7.76E-09	7.38E-09	8.71E-09
H <sub>2</sub> S <sup>o</sup>	2.39E-08	1.79E-07	6.04E-08	1.44E-07	3.96E-07	2.34E-07	6.04E-10
HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.44E-06	2.22E-06	2.15E-06	2.24E-06	2.22E-06	4.99E-06	3.45E-06
HSO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	7.57E-02	2.67E-02	2.22E-01	7.11E-02	2.97E-02	2.07E-01	3.62E-01
HSO <sub>5</sub> <sup>-</sup>	5.83E-16	1.06E-14	1.77E-17	8.08E-16	4.78E-15	3.44E-17	4.49E-14
S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	6.04E-27	2.44E-25	1.89E-26	6.13E-26	2.99E-25	1.99E-22	3.22E-28
S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	2.44E-16	3.71E-16	1.43E-15	4.96E-16	3.68E-16	1.46E-12	1.67E-16
HS <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1.79E-13	3.14E-13	3.94E-12	1.92E-12	1.62E-12	3.96E-12	1.70E-14
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>o</sup>	1.69E-11	1.16E-11	3.22E-10	1.12E-10	6.95E-11	3.80E-10	3.46E-13
S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.15E-20	7.20E-20	4.39E-20	5.95E-20	7.82E-20	1.54E-17	6.53E-20
HS <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>-</sup>	3.48E-17	1.16E-16	1.74E-16	2.88E-16	4.00E-16	1.38E-16	1.50E-17
H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>o</sup>	3.02E-15	3.93E-15	1.24E-14	1.51E-14	1.57E-14	1.67E-14	2.91E-16
S <sub>2</sub> O <sub>5</sub> <sup>2-</sup>	1.31E-17	1.64E-17	2.85E-17	2.09E-17	1.57E-17	5.02E-15	9.72E-17
S <sub>2</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	1.72E-15	1.04E-15	3.06E-15	1.59E-15	8.02E-16	2.90E-13	3.45E-14
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup>	6.89E-22	2.10E-21	2.08E-23	1.77E-22	2.98E-22	2.53E-21	3.49E-19
S <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	4.01E-32	2.05E-30	9.39E-31	1.56E-30	6.81E-30	6.72E-27	9.34E-35
S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	1.19E-22	9.57E-23	2.05E-21	5.99E-22	2.84E-22	1.16E-19	1.04E-22
S <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2.16E-37	1.41E-35	3.69E-35	3.20E-35	1.26E-34	1.95E-31	2.22E-41
S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	1.85E-19	9.64E-20	2.17E-17	1.52E-18	4.22E-19	2.09E-15	6.17E-21
SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	5.29E-15	8.80E-15	8.77E-15	9.14E-15	9.63E-15	7.06E-12	8.61E-14
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	4.06E-06	1.07E-06	4.83E-06	9.49E-07	3.17E-07	8.19E-03	1.46E-04
HS <sup>-</sup>	6.18E-15	7.20E-14	1.74E-14	4.21E-14	1.22E-13	2.52E-13	7.03E-16
Cl <sup>-</sup>	6.45E-01	5.90E-01	1.89E+00	1.44E+00	1.27E+00	1.54E+00	8.20E-01
HCl <sup>o</sup>	5.84E+00	5.78E+00	5.12E+00	5.18E+00	5.32E+00	1.57E+00	2.01E+00
Na <sup>+</sup>	1.13E-01	1.08E-01	1.25E-01	1.26E-01	1.26E-01	-	-
NaOH <sup>o</sup>	6.98E-11	1.86E-10	1.24E-11	2.70E-11	4.33E-11	-	-
NaCl <sup>o</sup>	1.22E-01	1.27E-01	1.12E-01	1.09E-01	1.09E-01	-	-
K <sup>+</sup>						3.37E+00	2.51E+00
KOH <sup>o</sup>						2.06E-08	1.99E-08
KCl <sup>o</sup>						3.67E+00	4.57E+00
Cs <sup>+</sup>	1.39E+00	1.49E+00	1.28E+00	1.53E+00	1.67E+00		
CsOH <sup>o</sup>	4.20E-10	1.31E-09	7.29E-11	2.10E-10	3.92E-10		
CsCl <sup>o</sup>	2.75E+00	2.65E+00	2.89E+00	2.61E+00	2.47E+00		
H <sub>2</sub> <sup>o</sup>	4.87E-07	2.53E-06	9.26E-08	4.70E-07	1.46E-06	1.19E-06	2.98E-07
O <sub>2</sub> <sup>o</sup>	7.26E-17	3.62E-15	1.25E-19	3.60E-17	6.20E-16	7.17E-19	4.58E-15
SO <sub>2</sub> <sup>o</sup>	5.91E-01	6.39E-01	4.48E-01	5.96E-01	6.36E-01	4.73E-01	3.30E-01
PtCl <sub>4</sub> <sup>2-(a)</sup>	4.74E-01	5.22E-01	3.30E-01	4.78E-01	5.19E-01	8.17E-01	6.76E-01
<i>I</i> <sup>(6)</sup>	2.1	2.2	3.1	2.9	2.9	4.2	3.2
pH	1.6	1.9	0.4	0.6	0.8	3.0	2.5
Eh	0.1	0.0	0.2	0.2	0.1	-0.1	0.0
<i>f</i> (O <sub>2</sub> ), бар	-13.9	-12.0	-15.7	-13.2	-11.9	-16.5	-12.1

<sup>a</sup> рассчитано с использованием константы растворения Pt, наст. работа, Глава 5;<sup>6</sup> ионная сила.



**Рис 3.11.** Спектры Pt  $L_3$  края поглощения, снятые для экспериментальных флюидов и стандартов -  $\text{H}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{6(\text{p-p})}$ ,  $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{IV}}\text{Cl}_{6(\text{к})}$  и  $\text{K}_2\text{Pt}^{\text{II}}\text{Cl}_{4(\text{к})}$ . (а) XANES спектры (e.j. – край поглощения, WL – белая линия); (б) EXAFS спектры; (с) Фурье-трансформанты (FT) EXAFS спектров, нижний предел  $k$  отвечает  $2.5 \text{ \AA}^{-1}$ , верхний предел -  $11 \text{ \AA}^{-1}$  для всех спектров.

### ***Аппроксимация EXAFS спектров***

Спектры EXAFS Pt  $L_3$ -края поглощения и результаты преобразования Фурье показаны на Рис. 3.11 b и c соответственно. Результаты аппроксимации спектров EXAFS представлены в Табл. 3.8, примеры соответствия экспериментального и теоретического спектров показаны на Рис. 3.12. Во всех исследованных системах наилучшее описание экспериментальных спектров было достигнуто для модели с четырьмя атомами Cl в первой координационной сфере Pt. Межатомные расстояния не зависят от  $T$ - $P$  параметров и состава системы. Попытки заменить атом Cl на O всегда приводили к бескислородной первой координационной сфере. Следовательно, только Cl присутствует в первой координационной сфере Pt, а  $\text{PtCl}_4^{2-}$  является доминирующим комплексом Pt.

Чтобы установить возможность присутствия атома щелочного металла (Me) во второй координационной сфере Pt, мы выполнили две подгонки для каждого спектра. Первая модель включала атом щелочного металла (левая часть Табл. 3.8 и Рис. 3.12), тогда как вторая подгонка проводилась без учёта пути рассеяния Pt-Me (правая часть Табл. 3.8 и Рис. 3.12). В целом, включение атома второй координационной сферы оказало незначительное влияние на качество подгонки. Однако в некоторых случаях тонкая структура спектров EXAFS в области между 3 и 4 Å (без поправки на фазовый сдвиг) описывается лучше при учёте пути Pt-Me (например, для эксперимента Cap 120). Эти данные указывают на то, что, даже когда катион щелочного металла присутствует во второй координационной сфере Pt, он не образует устойчивого комплекса со стого определённой геометрией (поскольку в этом случае его вклад был бы четко различим), а имеет подвижный характер подобно системе Au-Cl. Поскольку катион не влияет на результаты подгонки для первой координационной сферы, любая модель, представленная в Табл. 3.8, адекватно описывает ближайшее локальное атомное окружение Pt.

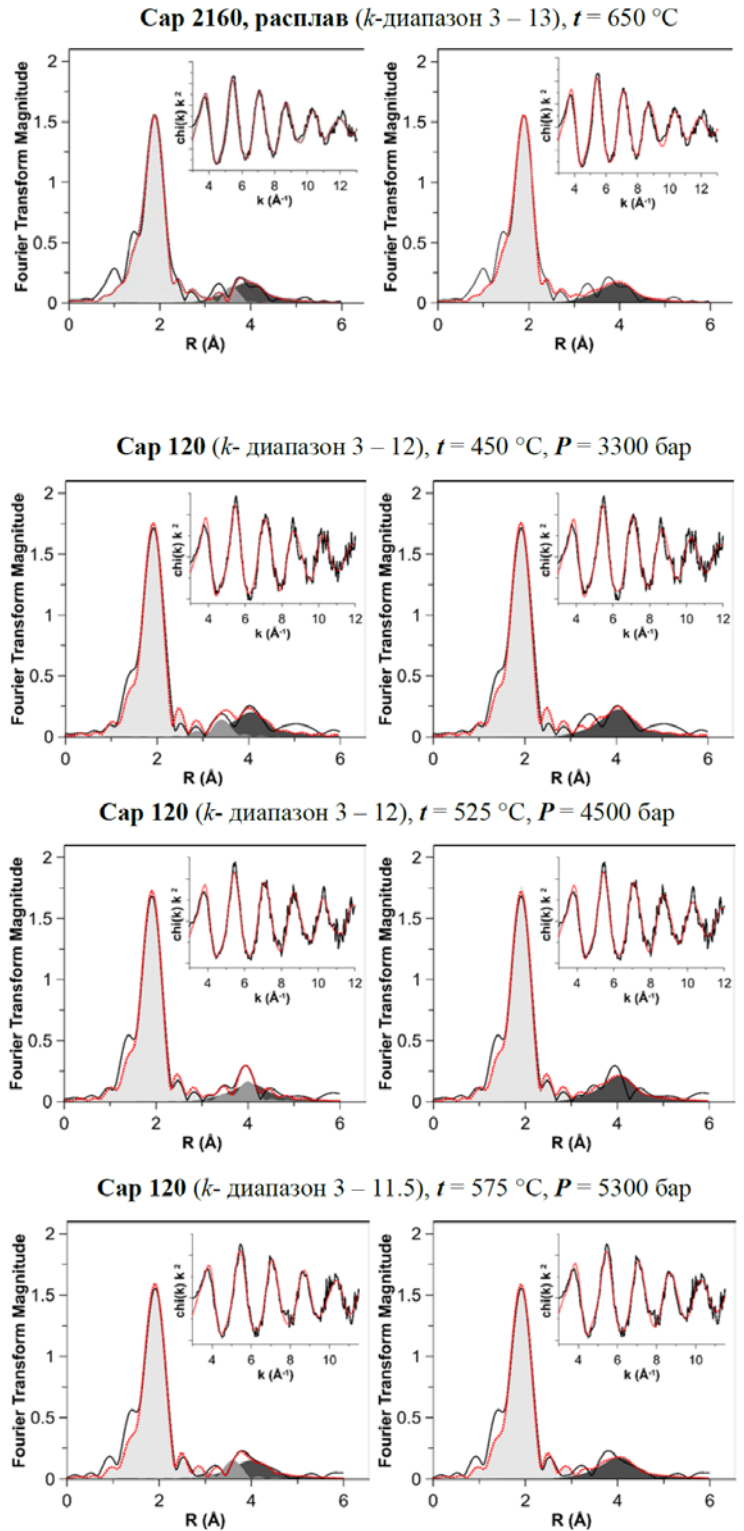
Координационные числа и расстояния в первой координационной сфере ( $N_{\text{Cl}} = 4.0 \pm 0.7$ ,  $R_{\text{Pt-Cl}} = 2.31 \pm 0.01$  Å) аналогичны тем, что были описаны в предыдущем разделе для докритических температур. Следовательно,  $\text{PtCl}_4^{2-}$  преобладает в широком диапазоне параметров системы, от стандартных условий до  $T$ - $P$  параметров остывающего магматического очага, в диапазоне концентраций хлоридов от разбавленных растворов до безводных расплавов.

**Табл. 3.8.** Результаты аппроксимации EXAFS спектров (программа ARTEMIS,  $S_0^2$  0.80). Подгонка спектров выполнена в  $k$  – пространстве.

Модель с катионом во второй координационной сфере Pt						Модель без катиона во второй координационной сфере Pt					
АТОМ	EXAFS					АТОМ	EXAFS				
	$N$	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$E^0, \text{эВ}$	$\text{Red } \chi^2$ (R-фактор)		$N$	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$E^0, \text{эВ}$	$\text{Red } \chi^2$ (R-фактор)
<b>CsCl/NaCl/KCl расплав</b>											
<b>Сap 2160</b> ( $k$ -диапазон 3 – 13), $t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$ .											
Cl	3.89±0.50	2.30±0.01	0.005±0.001			Cl	3.85±0.47	2.30±0.01	0.005±0.001		
Cs	1	3.72±0.06	0.006±0.006	6.3±1.5	20914.4	MS	3.85	4.61±0.06	0.018±0.009	19097.3	
MS	3.89	4.59±0.06	0.017±0.009		(0.054)					(0.057)	
<b>HCl/CsCl флюид (7.25m HCl/4.23m CsCl/0.56m H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.12m Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)</b>											
<b>Сap 119</b> ( $k$ - диапазон 3 – 11), $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 1300 \text{ bar}$ .											
Cl	4.01±0.62	2.32±0.01	0.004±0.002			Cl	4.01±0.58	2.32±0.01	0.004±0.002		
Cs	1	3.68±0.11	0.009±0.014	9.5±1.7	8735.7	MS	4.01	4.65±0.05	0.014±0.008	7806.7	
MS	4.01	4.65±0.07	0.016±0.011		(0.060)					(0.063)	
<b>Сap 119</b> ( $k$ - диапазон 3 – 12), $t = 575 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 2100 \text{ bar}$ .											
Cl	3.95±0.76	2.32±0.02	0.005±0.002			Cl	3.93±0.71	2.31±0.01	0.005±0.002		
Cs	1	3.65±0.14	0.010±0.017	8.8±2.1	7201.6	MS	3.93	4.62±0.07	0.016±0.011	6393.2	
MS	3.95	4.61±0.09	0.019±0.015		(0.091)					(0.095)	
<b>Сap 120</b> 7.25m HCl/4.23m CsCl + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> ( $k$ - диапазон 3 – 12), $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 3300 \text{ bar}$ .											
Cl	3.90±0.68	2.31±0.01	0.004±0.002			Cl	3.94±0.64	2.31±0.01	0.004±0.002		
Cs	1	3.51±0.08	0.007±0.009	8.8±1.9	7031.6	MS	3.94	4.63±0.06	0.013±0.010	6084.5	
MS	3.90	4.64±0.08	0.015±0.012		(0.080)					(0.083)	
<b>Сap 120</b> ( $k$ - диапазон 3 – 12), $t = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 4500 \text{ bar}$ .											
Cl	3.74±0.57	2.31±0.01	0.003±0.001			Cl	3.73±0.55	2.30±0.01	0.003±0.001		
Cs	1	4.12±0.05	0.002±0.004	8.3±1.7	4604.5	MS	3.73	4.63±0.06	0.014±0.009	4268.5	
MS	3.74	4.67±0.09	0.020±0.015		(0.063)					(0.069)	
<b>Сap 120</b> ( $k$ - диапазон 3 – 11.5), $t = 575 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 5300 \text{ bar}$ .											
Cl	3.74±0.65	2.31±0.01	0.004±0.002			Cl	3.68±0.62	2.31±0.01	0.004±0.002		
Cs	1	3.70±0.06	0.005±0.006	8.4±1.9	8051.9	MS	3.68	4.63±0.07	0.016±0.012	7644.7	
MS	3.74	4.61±0.08	0.019±0.015		(0.070)					(0.079)	
<b>HCl/KCl флюид (3.76m HCl/6.46m KCl/0.35m K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>)</b>											
<b>Сap 125</b> ( $k$ - диапазон 3 – 11), $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 500 \text{ bar}$ .											
Cl	3.64±0.46	2.31±0.01	0.003±0.001			Cl	3.64±0.44	2.31±0.01	0.003±0.001		
K	1	3.44±0.13	0.016±0.021	8.7±1.3	5157.5	MS	3.64	4.63±0.04	0.006±0.005	4650.2	
MS	3.64	4.62±0.04	0.006±0.006		(0.033)					(0.036)	
<b>Сap 125</b> ( $k$ - диапазон 3 – 11.5), $t = 525 \text{ }^\circ\text{C}$ , $P = 1300 \text{ bar}$ .											
Cl	3.83±0.67	2.30±0.01	0.005±0.002			Cl	3.85±0.60	2.30±0.01	0.005±0.002		
K	1	3.85±0.07	0.003±0.009	7.4±1.8	16124.9	MS	3.85	4.62±0.06	0.013±0.008	12965.5	
MS	3.83	4.63±0.06	0.012±0.009		(0.071)					(0.069)	

Многократное рассеяние фотоэлектрона MS = Pt-Cl1-Pt-Cl2.

**Рис. 3.12.** Результаты аппроксимации спектров EXAFS Pt  $L_3$  края для сухого расплава хлоридов (**Сар 2160**) и водного флюида HCl/CsCl (**Сар 120**). Номер и параметры эксперимента указаны в верхней части каждого рисунка. Левая панель показывает результаты подгонки для модели с катионом во второй координационной сфере, правая панель - для модели без катиона во второй координационной сфере. На каждом рисунке показаны  $k^2$ -взвешенные спектры (вставка) и их Фурье трансформанты (FT). Черные сплошные линии - эксперимент, красная пунктирная линия - результаты подгонки. Вклады отдельных атомов и вклады многократного рассеяния (MS) обозначены заштрихованными участками: светло-серый - вклад ближайших атомов Cl, серый - вклад катиона второй сферы, темно-серый - вклад MS. Без учёта фазового сдвига. Обработка спектров EXAFS показывает присутствие 4 атомов Cl в первой координационной сфере Pt (первый пик FT) при  $2.31 \pm 0.01 \text{ \AA}$  во всех исследованных системах (флюиды и расплав). Результаты подгонки приведены в Табл. 3.8.



*Формы переноса Pt в гидротермальных флюидах и хлоридных расплавах*

Наши данные показывают, что преобладающим комплексом Pt в хлоридных флюидах в широком диапазоне  $T$ - $P$  параметров и составов является комплекс  $PtCl_4^{2-}$ . Этот комплекс преобладает при условиях земной коры и верхней мантии, от докритических температур до параметров высокотемпературных постмагматических процессов. В этих условиях растворимость Pt описывается уравнениями



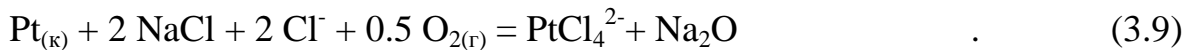
или, записывая реакцию с использованием кислорода



Схожие реакции контролируют растворимость Pt в сухом расплаве:



или в терминах частиц, содержащих Na,



Эти реакции показывают, что растворимость (концентрация) Pt в хлоридсодержащих флюидах, рассолах и расплавах увеличивается пропорционально квадрату кислотности жидкости, 4-й степени активности хлорид-иона (или, грубо, общего содержания хлорида) и уменьшается пропорционально летучести водорода (или увеличивается пропорционально  $f(O_2)^{0.5}$ ). Литературные данные по растворимости Pt в сульфидсодержащих системах указывают на то, что другими важными комплексами, которые контролируют перенос Pt при докритических температурах и низкой концентрации хлоридов, являются гидросульфидные комплексы  $(Pt(HS)_2)^{\circ}$  и  $Pt(HS)_3^-$ , Gammons and Bloom, 1993; Kokh et al., 2017). Роль этих комплексов в переносе Pt будет обсуждаться в Главе 5.

В работах (Shmulovich and Churakov, 1998; Шмулович и др., 2016) линзы сухих хлоридных расплавов, образующихся в верхних частях магматической камеры под вулканами, предложены в качестве резервуара, накапливающего металлы с последующим их выносом на поверхность газовой фазой фумарол. Результат этого процесса можно наблюдать на фумарольных полях вулканов. Например, селенид Pd-Pt и самородная платина были обнаружены в продуктах современной

рудной минерализации вулкана Кудрявый (Курильские острова) (Коржинский и др., 1996; Yudovskaya et al., 2006). На этом вулкане высокие концентрации платиноидов были установлены в современных рудных образованиях и газовых конденсатах фумарольных систем (от нескольких десятков ppb до 0.5 ppm Pt, до 8 ppm Pd и 1 ppm Os, Дистлер и др., 2002). Формирование линз рассола высокой солености предложено (Afanasyev et al., 2018), чтобы объяснить области высокой электропроводности под активными и бездействующими вулканами. Результаты нашего исследования показывают, что эти расплавы и рассолы могут накапливать высокие концентрации Pt в форме  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , с последующим выносом Pt на поверхность высокотемпературными фумарольными газами низкой плотности в форме  $\text{PtCl}_2^\circ$ .

#### Глава 4. Устойчивость комплекса $\text{AuCl}_2^-$ в гидротермальных флюидах

Опубликованные данные по устойчивости хлоридных комплексов Au получены методами потенциометрии и растворимости. (Николаева и др., 1972) определили потенциал Au-электрода в 1М растворе  $\text{NaCl} + \text{Au(I)}$  при 25-80°C. Авторы описали измеренные потенциалы реакцией между Au-электродом и  $\text{AuCl}_2^-$ . Растворимость Au в хлоридных растворах изучалась в работах (Gammons and Williams-Jones, 1995) при 300°C, (Zotov et al., 1995) при 350-500°C и (Stefánsson and Seward, 2003a) при 300-600°C. В этих работах определены константы образования  $\text{AuCl}_2^-$  - доминирующего комплекса Au в растворах с высоким содержанием хлоридов, и рассчитаны термодинамические свойства этого комплекса. Константы растворения Au, определенные (Zotov et al., 1995) на ~ 1.5 л.е. выше, чем данные (Stefánsson and Seward, 2003a) для аналогичных *T-P* параметров. Комплексообразование Au-Cl при более высоких температурах (750–1000°C) было изучено в работах (Рябчиков, Орлова, 1984; Zajacz et al., 2010; Guo et al., 2018). Результаты этих работ нуждаются в согласовании с данными для 25 – 600°C. Кроме того, растворимость Au в малоплотном флюиде изучена (Archibald et al., 2001; Hurtig and Williams-Jones, 2014).

Целью настоящей работы является получение новых экспериментальных данных по растворимости Au, определение устойчивости доминирующего хлоридного комплекса Au при промежуточной температуре 450°C, и устранение разногласий между ключевыми исследованиями хлоридного комплексообразования Au (Zotov et al., 1995; Stefánsson and Seward, 2003a).

Неопределенность значений окислительно-восстановительного потенциала является важным источником ошибок в константе растворения Au. Чтобы устранить эту ошибку, мы провели эксперименты по растворимости при контрастных окислительно-восстановительных условиях: в восстановленных флюидах (с добавлением водорода в экспериментальную систему) и в окисленной системе (окислительно-восстановительный потенциал задан с помощью окислительно-восстановительного буфера  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2$ ). По окончании всех экспериментов в восстановительных условиях в экспериментальной системе измеряли давление водорода. Объединяя два набора данных, полученных в восстановленной и окисленной системах, мы получили надежные значения

константы устойчивости доминирующего комплекса -  $\text{AuCl}_2^-$ , в которых элиминирована погрешность, связанная с неопределенностью значения окислительно-восстановительного потенциала. Эти новые данные были объединены с литературными и аппроксимированы простым уравнением плотностной модели. Полученное уравнение позволяет точно рассчитывать растворимость Au в хлоридных флюидах в широком диапазоне содержаний хлоридов во всем диапазоне  $T$ - $P$  параметров, характерных для гидротермальных систем, вплоть до температуры  $1000^\circ\text{C}$  и давления 5000 бар. На основе этой модели в настоящей главе обсуждается комплексообразование и концентрация Au в природных хлоридных флюидах.

## Методическая часть

### *Экспериментальная техника и материалы*

При исследовании растворимости золота использованы два метода, различающиеся способом контроля окислительно-восстановительных условий в ходе эксперимента. Первый из них состоял во введении в систему водорода с последующим измерением его давления (система  $\text{Au-NaCl-HCl-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ), второй – в использовании редокс буфера  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2$  (система  $\text{Au-NaCl-HCl-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ).

### **Система $\text{Au-NaCl-HCl-H}_2\text{-H}_2\text{O}$**

Опыты с использованием водорода проведены в специальных автоклавах из титанового сплава ВТ-8 с внутренним вентилем, позволяющим после опыта перепускать газ в систему для измерения давления. Опыты производились при температуре  $450^\circ\text{C}$  и давлении 500 и 1000 бар. Требуемое давление задавали степенью заполнения автоклава раствором, учитывая плотность растворов NaCl при соответствующей температуре (программа SoWat, Driesner and Heinrich, 2007; Driesner, 2007). Объем автоклавов - около  $20\text{ см}^3$ . Предварительно внутреннюю поверхность автоклавов пассивировали раствором  $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$  (1:3) при  $400^\circ\text{C}$  и 500 бар. Растворы для опытов готовили на основе дистиллированной воды из NaCl квалификации «ос.ч» и фиксаналов 0.1М HCl. В верхней части автоклава в

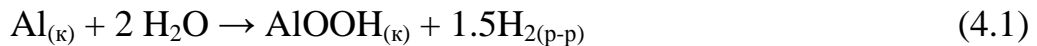
подвешенной титановой чашечке помещали полоски золотой фольги (99.99% Au) площадью 1.5-3 см<sup>2</sup>. Автоклавы заполняли при свободном доступе воздуха. Для производства водорода на дно автоклава помещали 20-50 мг Al (99.9%) в виде стружки.

Заполненные автоклавы выдерживали в безградиентной зоне вертикальной печи в течение 5-12 суток, что по предыдущему опыту (Зотов и др., 1990; Тагиров и др., 2015) достаточно для достижения равновесия. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Вынутые из печи автоклавы охлаждали в холодной воде, после чего измеряли давление водорода. Конструкция устройства для определения содержания водорода описана в (Кудрин и др., 1989). С помощью внутреннего вентиля газовая фаза перепускалась в камеру объемом 6.7 см<sup>3</sup> с вмонтированным пьезометрическим датчиком ВР 06. Датчик калибровали по двум точкам: атмосферному давлению и вакууму (0.5 бар) и проверяли по внешнему манометру при 2-5 кгс/см<sup>2</sup>. Из рассчитанного давления газа в автоклаве при комнатной температуре вычитали поправку (0.8 бар) на находящийся изначально в автоклаве азот воздуха. Погрешность измерения концентрации водорода во флюиде в конце опыта, по нашей оценке, не превышает 10%.

После измерения давления водорода автоклав вскрывали и отбирали две пробы для анализа Au. Первой из них был конденсат флюида, к которому добавляли царскую водку в соотношении примерно 1:1. Вторая представляла собой смыв с внутренней поверхности автоклава. Для этого после удаления из автоклава Au фольги его заливали горячей свежей царской водкой и выдерживали около 30 мин при температуре 70-80°C. Полученный раствор затем разбавляли примерно в два раза; необходимое для анализа дальнейшее разбавление проб производили, используя 6M HCl непосредственно перед определением. В обеих пробах (в конденсате и смыве) определяли Au на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой (ICP MS, модель X Series 2 Thermo Scientific). Выяснилось, что значительная часть Au, содержащегося во флюиде в условиях эксперимента (20-50%), смывалась со стенок автоклава.

Измерения концентрации водорода показали, что в ходе опыта происходит его потеря. В экспериментах при давлении 500 бар количество определенного в конце

опыта водорода составляет 10-80% от его начального содержания, рассчитанного согласно реакции, которая протекает при температуре  $>300^{\circ}\text{C}$



В опытах при 1000 бар потери водорода были выше – к концу опытов сохраняется от 1% до 60% водорода. Поскольку подход к равновесию осуществляется снизу, потеря водорода приводит к увеличению равновесной концентрации Au во флюиде. Мы предполагаем, что водород теряется медленнее, чем растворяется золото, и на этом основании относим аналитически определенную концентрацию золота к конечному содержанию водорода. Это предположение подтверждено хорошим согласием результатов опытов с данными для окисленной системы.

#### **Система Au-NaCl-HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O**

Опыты с редокс буфером H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub> проведены при температуре 450°C и давлении 1000 и 1500 бар в обычных автоклавах объемом около 20 см<sup>3</sup>, изготовленных из титанового сплава ВТ-8. Давление, как и в первом случае, определялось по степени заполнения автоклава раствором NaCl. Исходные растворы готовили из концентрированных растворов SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl квалификации «ос.ч» и NaCl «ос.ч». Концентрацию SO<sub>2</sub> определяли йодометрическим титрованием; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> денсиметрически, HCl - путем объемного титрования растворов, приготовленных из навесок Trizma® с метиловым красным в качестве индикатора. Процедуры загрузки в автоклав, закалки и приготовления раствора были такими же, как описано для восстановленной системы. Продолжительность экспериментов варьировала от 12 до 20 суток. Способы отбора и анализа проб – те же, что и в первом случае.

#### *Термодинамические расчёты*

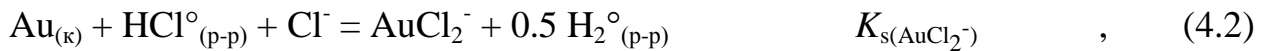
Методика термодинамических расчётов описана в Разделе 1.1. В настоящей главе термодинамические свойства частиц водного раствора Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, K<sup>+</sup>, KCl<sup>o</sup><sub>(р-р)</sub> были взяты из базы данных SUPCRT92 (Johnson et al., 1992). Термодинамические свойства H<sub>2</sub>O, HCl, NaCl и OH<sup>-</sup> были заимствованы из (Wagner and Pruss, 2002, Tagirov et al., 1997, Ho et al., 1994, and Bandura and Lvov, 2006) соответственно. Термодинамические свойства H<sub>2</sub><sup>o</sup><sub>(р-р)</sub>,

$O_2^{\circ}_{(p-p)}$ , and  $SO_2^{\circ}_{(p-p)}$  принимались по (Akinfiyev and Diamond, 2003). Значения констант Генри газов и констант диссоциации электролитов, которые отличаются от базы данных SUPCRT92, приведены в Приложении 2, значения энергии Гиббса частиц водного раствора – в Приложении 3. Термодинамические свойства  $Au_{(к)}$ , гематита  $Fe_2O_{3(к)}$ , магнетита  $Fe_3O_{4(к)}$ ,  $Ni_{(к)}$  и бунзенита  $NiO_{(к)}$  рассчитывались с использованием SUPCRT92, манганозита  $MnO_{(к)}$  и гаусманнита  $Mn_3O_{4(к)}$  принимались по (Robie and Hemingway, 1995). Термодинамические данные для кварца, мусковита, К-полевого шпата и андалузита были взяты из (Berman, 1988) с поправками (Sverjensky et al., 1991).

## Результаты опытов и их обсуждение

### *Эксперименты по растворимости Au*

Исходный состав растворов и результаты опытов по растворимости Au приведены в Табл. 4.1. Из данных, представленных на Рис. 4.1a, b и Рис. 4.2a–c видно, что наклоны кривых растворимости в координатах  $\lg m(Au) - \lg m(H_{2(p-p)})$  и  $\lg m(Au) - \lg m(Cl^-)$  во всём диапазоне давлений и составов растворов отвечают образованию комплекса  $AuCl_2^-$  согласно реакции



$$\lg K_{s(AuCl_2^-)} = \lg m(AuCl_2^-) + 0.5 \lg m(H_2^{\circ}_{(p-p)}) - \lg m(Cl^-) - \lg m(HCl^{\circ}_{(p-p)}) \quad (4.3)$$

Из уравнений (4.2) и (4.3) следует, что концентрация растворенного Au уменьшается пропорционально квадратному корню из летучести водорода (при постоянной кислотности и содержании хлоридов). Зависимость логарифма концентрации растворенного Au от логарифма концентрации водорода описывается линией с наклоном -0.5 (Рис. 4.1a, 4.2a, b). Отметим, что растворимость Au, определенная в системах с контрастными значениями окислительно-восстановительного потенциала, отлично согласуется со стехиометрией реакции (4.2) (Рис. 4.2b). Как следует из уравнений (4.2) и (4.3) и показано на рисунках 4.1b и 4.2c, концентрация Au увеличивается пропорционально концентрации хлорид-иона (при постоянных концентрациях водорода и соляной кислоты).

Отклонение аппроксимированных значений растворимости Au от экспериментальных не превышает 0.2 л.е. и не зависит от концентрации NaCl в широком диапазоне – от 0.1 до 3 моль·(кг H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup> (Рис. 4.3) Это подтверждает правильность принятого способ расчета коэффициентов активности по уравнению Дебая-Хюккеля во 2<sup>М</sup> приближении с использованием параметра  $\overset{\circ}{a} = 4.5 \overset{\circ}{\text{Å}}$  активности H<sub>2</sub><sup>о</sup><sub>(р-р)</sub> без учета эффекта «высаливания» даже в концентрированных растворах NaCl при данных параметрах (450°C, 500-1500 бар, плотность 0.4-0.7 г см<sup>-3</sup>).

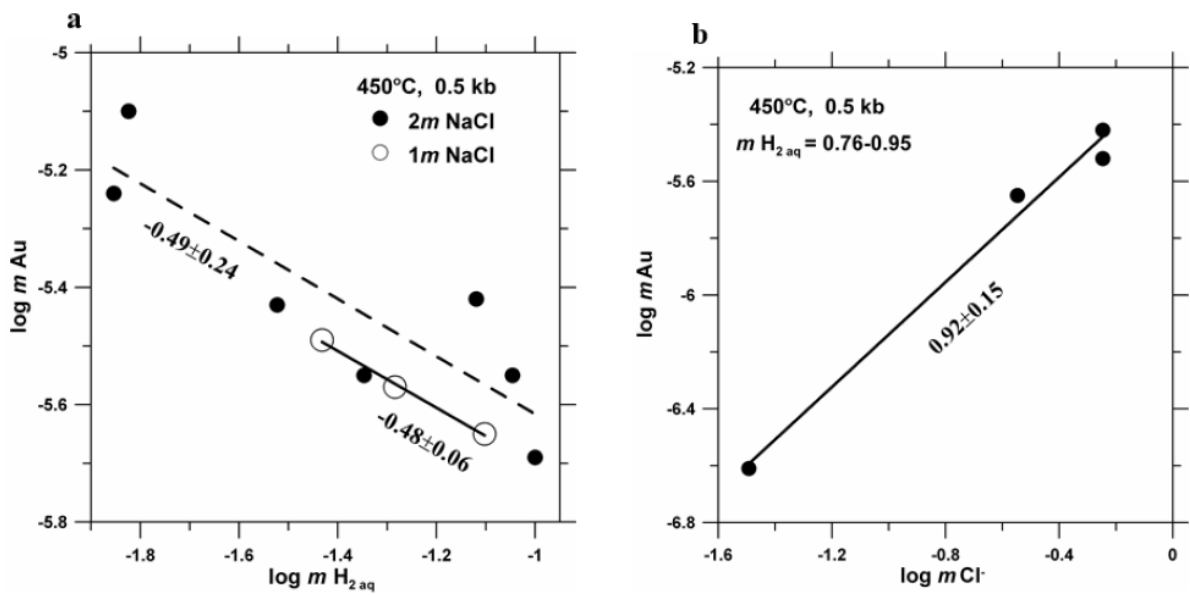
**Табл. 4.1.** Состав экспериментальных растворов и результаты опытов по растворимости Au (концентрации даны в моляльной шкале, моль (кг H<sub>2</sub>O)<sup>-1</sup>),  $t = 450^\circ\text{C}$ ,  $P$  от 500 до 1500 бар).

$m$ NaCl	$m$ HCl	$m$ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$m$ SO <sub>2</sub>	$m$ H <sub>2</sub> (р-р)	$\lg m$ Au	$\Delta \lg m$ Au**
<b>500 бар</b>						
2	0.1			0.014	-5.24	0.14
2	0.1			0.03	-5.43	0.17
2	0.1			0.076	-5.42	-0.05
2	0.1			0.09	-5.55	0.05
2	0.1			0.015	-5.1	-0.01
2	0.1			0.1	-5.69	0.16
2	0.1			0.045	-5.55	0.20
1	0.1			0.037	-5.49	-0.11
1	0.1			0.079	-5.65	-0.12
1	0.1			0.052	-5.57	-0.11
0.1	0.1			0.147	-6.79	-0.02
0.1	0.1			0.095	-6.64	-0.07
0.1	0.1			0.167	-6.95	0.11
<b>1000 бар</b>						
2	0.1			0.0026	-5.16	0.20
2	0.1			0.057	-5.7	0.08
0.5	0.1			0.078	-5.86	-0.30
0.5	0.1			0.118	-6.34	0.09
0.5	0.1			0.0085	-5.61	-0.07
0.5	0.1			0.0082	-5.6	-0.07
0.1	0.1			0.0003	-5.28	-0.21
0.206	0.119	0.0478	0.0987	5.86E-07*	-3.69	-0.13
0.508	0.119	0.0478	0.0987	1.26E-06*	-3.62	0.01
1.018	0.119	0.0478	0.0987	2.22E-06*	-3.60	0.12
2.035	0.119	0.0478	0.0987	3.78E-06*	-3.44	0.09
3.043	0.119	0.0478	0.0987	5.07E-06*	-3.21	-0.07

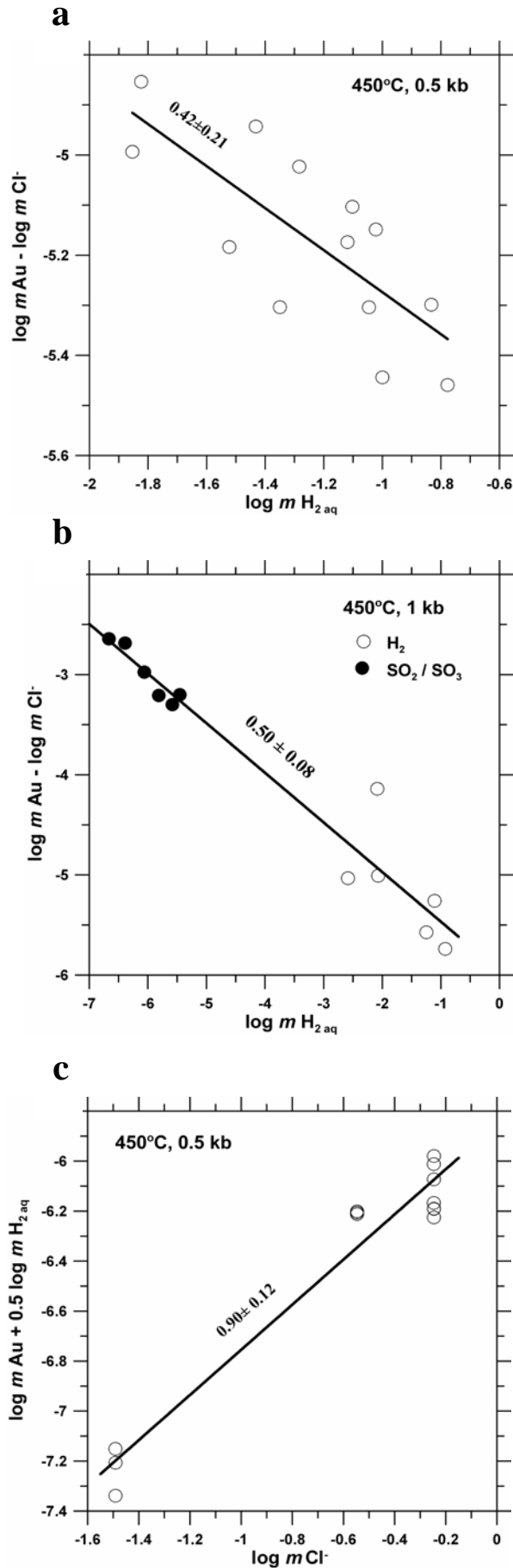
Табл. 4.1 - продолжение

1500 бар						
0.218	0.119	0.0478	0.0987	8.05E-07*	-4.10	-0.001
0.497	0.119	0.0478	0.0987	1.62E-06*	-3.93	0.04
1.012	0.119	0.0478	0.0987	2.94E-06*	-3.68	-0.05
2.038	0.119	0.0478	0.0987	5.04E-06*	-3.42	-0.15
3.007	0.119	0.0478	0.0987	6.55E-06*	-3.64	0.15

\* рассчитанные значения; \*\*  $\Delta \lg m \text{ Au} = \lg m \text{ Au}(\text{расчёт}) - \lg m \text{ Au}(\text{эксперимент})$ .



**Рис. 4.1.** Концентрация Au (a) - в зависимости от концентрации  $\text{H}_2^{\circ}(\text{p-p})$  при постоянной концентрации хлоридов; (b) - в зависимости от концентрации  $\text{Cl}^-$  при постоянной концентрации водорода. Наклоны кривых растворимости указаны на каждом рисунке. Эксперименты выполнены в восстановленной системе с добавками водорода.



**Рис. 4.2.** а) Концентрация Au (приведённая к единичной концентрации  $\text{Cl}^-$  в соответствии с уравнением реакции 4.2) в зависимости от концентрации  $\text{H}_2^{\circ}(\text{p-p})$  в восстановленной системе; б) концентрация Au (приведённая к единичной концентрации  $\text{Cl}^-$  в соответствии с уравнением 4.2) в зависимости от концентрации  $\text{H}_2^{\circ}(\text{p-p})$  в окисленной и восстановленной системах; в) концентрация Au (приведённая к единичной концентрации  $\text{H}_2^{\circ}(\text{p-p})$ ) в зависимости от концентрации  $\text{Cl}^-$  в восстановленной системе.

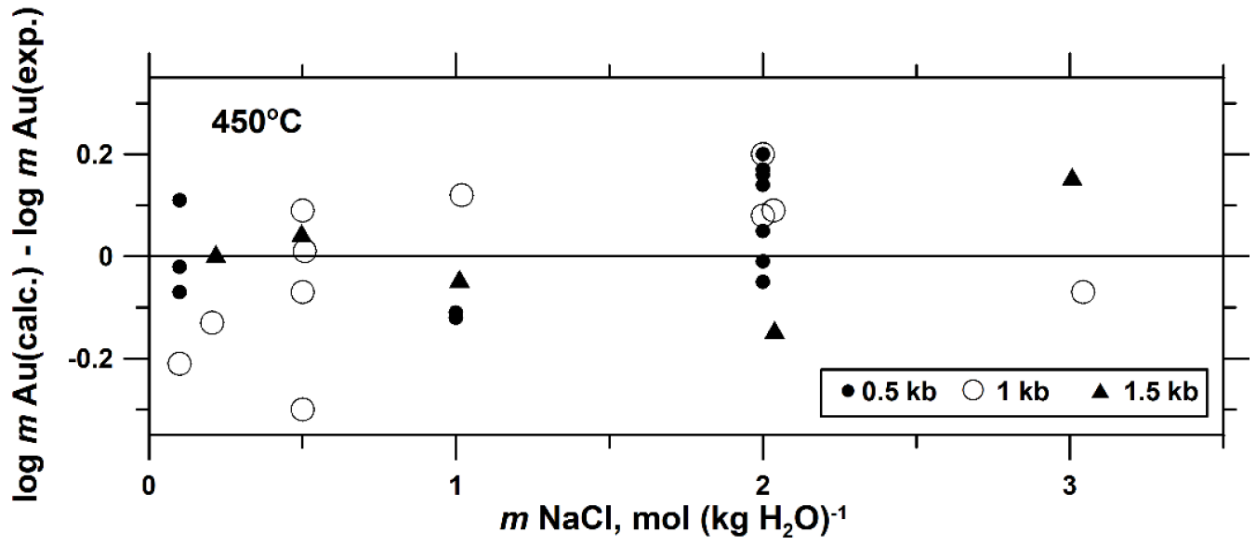


Рис. 4.3. Качество описания экспериментальных данных рассчитанными значениями константы реакции (4.2) для экспериментов, выполненных при 450°C и давлении 500, 1000 и 1500 бар.

Табл. 4.2. Сравнение значений константы растворения Au ( $K_s^\circ(\text{AuCl}_2^-)$ ), рассчитанных по экспериментальным данным, и значений, рассчитанных с использованием уравнения (4.4):  $\lg K_s^\circ(\text{AuCl}_2^-) = 4.302 - 7.304 \cdot T(\text{K})^{-1} - 4.77 \cdot \lg d(w) + 11.08 \cdot (\lg d(w)) \cdot T(\text{K})^{-1} - 6.94 \cdot (\lg d(w)) \cdot T(\text{K})^{-2}$ , где  $d(w)$  – плотность чистой воды.

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{бар}$	$\lg K_s^\circ(\text{эксп.})$	$\lg K_s^\circ(\text{расч.})$	$\Delta \lg K_s^\circ(\text{расч.-эксп.})$	Источник
450	500	$-4.77 \pm 0.07^*$	-4.72	0.05	Наст. работа
450	1000	$-5.10 \pm 0.09^*$	-5.22	-0.12	Наст. работа
450	1000	$-5.12 \pm 0.06^{**}$	-5.22	-0.10	Наст. работа
450	1500	$-5.43 \pm 0.09^{**}$	-5.36	0.07	Наст. работа
25	1	$-20.12 \pm 0.08$	-20.14	-0.02	Николаева и др., 1972
50	1	$-18.09 \pm 0.08$	-18.11	-0.02	Николаева и др., 1972
70	1	$-16.74 \pm 0.07$	-16.68	0.06	Николаева и др., 1972
80	1	$-16.12 \pm 0.07$	-16.02	0.10	Николаева и др., 1972
300	$P_{\text{нас.}}$	$-7.46 \pm 0.40$	-7.47	-0.01	Gammons and Williams-Jones, 1995
750	1500	$-2.91 \pm 0.30$	-2.59	0.32	Рябчиков и Орлова, 1984
800	2000	$-2.54 \pm 0.20$	-2.33	0.21	Guo et al., 2018
1000	1500	$-0.99 \pm 0.20$	-1.23	-0.24	Zajacz et al., 2010

\* система Au-NaCl-HCl-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; \*\* система Au-NaCl-HCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-SO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O.

*Константа растворения Au при 25-1000°C и давлении до 5000 бар*

Рассчитанные значения логарифма константы растворения Au (реакция 4.2.),  $\lg K_s^\circ (\text{AuCl}_2^-)$ , совместно с литературными данными, представлены в Табл. 4.2, а значения энергии Гиббса комплекса – в Табл. ПЗ-5 Приложения 3. Полученные нами результаты сопоставлены с литературными данными на Рис. 4.4. Для этого все первичные экспериментальные данные из литературных источников были пересчитаны на реакцию (4.2). При пересчете были использованы одни и те же значения термодинамических свойств частиц водного раствора (Приложение 2). Данные (Николаева и др., 1972) для ЭДС реакции



при ионной силе 1 были пересчитаны на нулевую ионную силу. При обработке высокотемпературных данных (Guo et al., 2018) были использованы только результаты опытов с твердофазными буферами, надежно определяющими редокс условия (5 опытов с тремя разными буферами: Ni-NiO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>). При совместной обработке этих данных с помощью программы OptimA статистический вес опытов с Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MnO-Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> буферами был принят в два раза меньшим, чем в опытах с буфером Ni-NiO. Использованное при пересчете значение константы ассоциации NaCl (Приложение 2) было получены путем экстраполяции данных (Ho et al., 1994) по уравнению:

$$\lg K^\circ = 0.997 - 650.07 \cdot T(\text{K})^{-1} - (10.420 - 2600.5 \cdot T(\text{K})^{-1}) \cdot \lg d(w) \quad , \quad (4.5)$$

где  $d(w)$  – плотность чистой воды. Тем же способом были пересчитаны единичные измерения растворимости золота (Рябчиков и Орлова, 1984) при 750°C (1500 бар) в условиях равновесия Ni-NiO, и серия экспериментов (Zajacz et al., 2010) при 1000°C (1500 бар) и фиксированной летучести водорода. Из работы (Zajacz et al., 2010) были использованы только эксперименты в системе NaCl-HCl-H<sub>2</sub> (без участия серы).

Константы равновесия реакции (4.2), определенные нами при 450°C и давлении 500-1500 бар (Табл. 4.2), и пересчитанные по данным предшествующих исследователей для 25-80°C и 1 бар (Николаева и др., 1972); 300°C и  $P_{\text{нас}}$  (Gammons and Williams-Jones, 1995); 800°C и 2000 бар (Guo et al., 2018); 1000°C и

1500 бар (Zajacz et al., 2010); 750°C и 1500 бар (Рябчиков и Орлова, 1984) были аппроксимированы с использованием плотностной модели (Anderson et al., 1991)

$$\lg K_s^{\circ}(\text{AuCl}_2^-) = 4.302 - 7.304 T(\text{K})^{-1} - 4.77 \cdot \lg d(w) + 11.08 \cdot (\lg d(w)) T(\text{K})^{-1} - 6.94 (\lg d(w)) T(\text{K})^{-2} \quad (4.6)$$

Результаты аппроксимации даны в Табл. 4.3 и Приложении 3 (для значений константы реакции и энергии Гиббса комплекса соответственно). Среднеквадратичное отклонение аппроксимированных значений  $\lg K_s^{\circ}(\text{AuCl}_2^-)$  от экспериментальных данных равно 0.12. При аппроксимации статистический вес был принят в 2 раза выше для точки при 25° и в два раза ниже для высокотемпературных точек (750-1000°C) по сравнению с остальными. Снижение статистического веса обусловлено большей погрешностью термодинамических свойств базисных частиц при столь высоких  $T$ - $P$  параметрах.

На Рис. 4.4 результаты аппроксимации сравниваются с данными (Zotov et al., 1995; Stéfansson and Seward, 2003b) при давлении 1000 бар. По сравнению с предлагаемыми новыми данным растворимость Au, определённая в (Зотов и др., 1990; Zotov et al., 1995) завышена на половину порядка при 450-500°C и на порядок при 350°C. Причиной этого может быть частичная потеря водорода в ходе экспериментов. С другой стороны, результаты (Stéfansson and Seward, 2003b) на порядок занижены. Никакой версии о возможной причине этого у нас нет. Отметим очень хорошее согласие рекомендуемого нами термодинамического описания растворимости Au с экспериментальными данными, полученными в широком диапазоне температур (25-800°C), давлений (1-3000 бар) и концентраций (от разбавленных растворов до 20 мас. % хлоридов).

В Приложении 4 значения константы реакции (4.2), рассчитанные по уравнению (4.6), сравниваются с литературными данными, полученными путём согласования экспериментальных данных (Акинфиев, Зотов, 2010), или предсказанными с использованием корреляций, разработанных в рамках модели НКФ (Sverjensky et al., 1997). Несмотря на относительно небольшую, в пределах 1 л.е. разницу для температур до 500°C, при экстраполяции данных из литературных источников в область более высоких температур расхождение с результатами настоящей работы увеличивается.

**Табл 4.3.** Константа растворения Au (реакция 4.2)  $\text{Au}_{(к)} + \text{HCl}_{(p-p)}^\circ + \text{Cl}^- = \text{AuCl}_2^- + 0.5\text{H}_2_{(p-p)}^\circ$  в зависимости от температуры и давления. Расчёт выполнен по уравнению (4.6).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-20.14	-20.56	-20.93	-21.27	-21.57	-22.96
100	-14.83	-15.06	-15.27	-15.46	-15.63	-16.41
200	-10.33	-10.55	-10.71	-10.84	-10.95	-11.42
250	-8.79	-8.99	-9.15	-9.27	-9.37	-9.76
300	-7.47	-7.72	-7.89	-8.00	-8.09	-8.43
350	-6.25	-6.65	-6.85	-6.97	-7.05	-7.34
400		-5.69	-5.97	-6.10	-6.18	-6.44
450		-4.72	-5.22	-5.36	-5.45	-5.68
500		-3.94	-4.58	-4.73	-4.82	-5.02
550			-4.02	-4.19	-4.27	-4.45
600			-3.56	-3.71	-3.79	-3.95
650			-3.16	-3.30	-3.37	-3.51
700			-2.81	-2.93	-2.99	-3.11
750				-2.59	-2.64	-2.76
800				-2.28	-2.33	-2.43
850				-2.00	-2.04	-2.13
900				-1.73	-1.77	-1.85
950				-1.47	-1.51	-1.60
1000				-1.23	-1.27	-1.36



### *Влияние температуры, pH и концентрации хлоридов на растворимость Au*

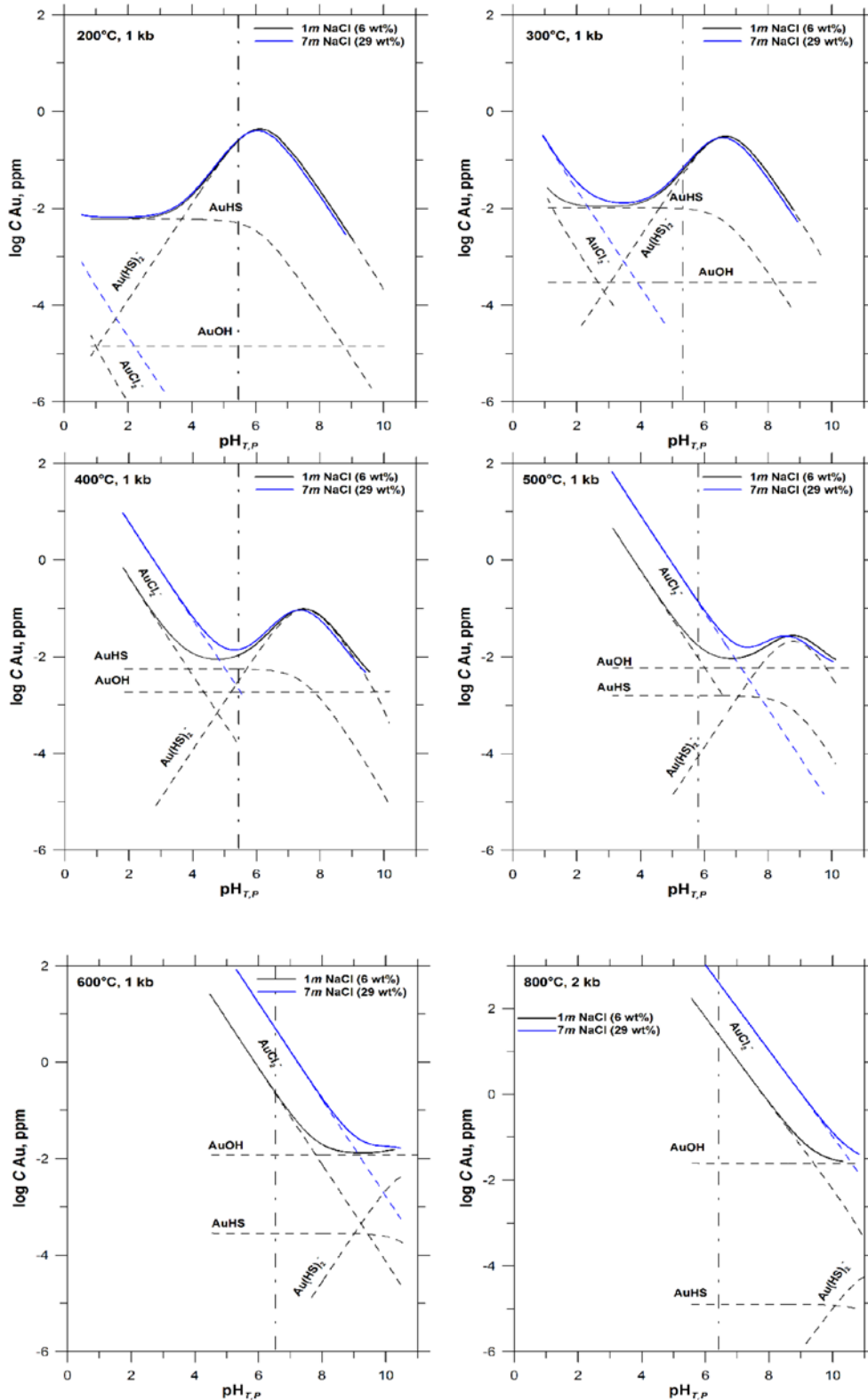
Концентрация хлоридов в экспериментах, результаты которых использованы для получения параметров уравнения (4.6), находится в диапазоне от чистой HCl до 4.4*m* NaCl (20 мас.% NaCl). В Главе 3 и в работе (Tagirov et al., 2019), с использованием методов рентгеновской спектроскопии поглощения и *ab initio* молекулярной динамики было показано, что при высоких температурах микросостояние системы (включая локальное атомное окружение Au) одинаково во всем диапазоне концентраций хлоридов, от разбавленных флюидов до сухих хлоридных расплавов. Это означает, что  $\text{AuCl}_2^-$  является основным хлоридным комплексом независимо от концентрации хлоридов в природных флюидах при плотности  $d > 0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  (эта плотность соответствует экспериментальным параметрам работы Zajacz et al., 2010). Данные, представленные в Главе 3 и в настоящем разделе, однозначно показывают, что нет необходимости привлекать ионные ассоциаты сложного состава, такие как  $\text{NaAuCl}_2^\circ$  и  $\text{HAuCl}_2^\circ$  для описания растворимости Au. Растворимость Au в высокотемпературных флюидах и рассолах может быть точно рассчитана с использованием константы равновесия реакции (4.2) и уравнения Дебая-Хюккеля во 2<sup>м</sup> приближении (уравнение 1.1) для коэффициентов активности частиц водного раствора. При более низких плотностях ( $d < 0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) простой нейтральный комплекс  $\text{AuCl}^\circ_{(p-p)}$  является основной формой переноса Au (Archibald et al., 2001; Hurtig and Williams-Jones, 2014).

Превосходное согласие между растворимостью Au, рассчитанной по уравнению (4.6), и экспериментальными данными в широком диапазоне *T-P* параметров (от 25 до 1000 °C и от  $P_{\text{нас.}}$  2000 бар) позволяет точно прогнозировать перенос Au хлоридными флюидами. Влияние температуры, pH и концентрации хлоридов на растворимость Au показано на Рис. 4.5. Расчёты выполнены для окислительно-восстановительных условий, заданных буфером Ni-NiO. Концентрация хлорида меняется от (i) 1*m* NaCl – концентрации, характерной для относительно низкотемпературных (300–400°C) субмаринных гидротермальных систем (Бортников и др., 2004; Hannington et al., 2005) и высокотемпературных магматических флюидов (800°C) порфириновых систем (Blundy et al., 2015) до (ii)

7m NaCl – концентрации, характерной для включений магматогенного рассола и продуктов расслоения гетерогенного флюида магматического происхождения (Seward et al., 2014; Aranovich et al., 2013). При низкой температуре (200°C) гидросульфидные комплексы преобладают при любых значениях pH и концентрации хлоридов (Seward et al., 2014; Trigub et al., 2017b, Глава 2 диссертации). В этом случае максимальная растворимость Au наблюдается в близонейтральных растворах в области преобладания  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  с  $\text{pH} \sim \text{p}K_{\text{H}_2\text{S}}$ . С ростом температуры концентрация Au в кислой области pH увеличивается, поскольку растворимость Au в этой области контролируется комплексом  $\text{AuCl}_2^-$ . Концентрация Au в 7m NaCl при нейтральном pH может достигать нескольких сотен ppb при 500°C/1000 бар и увеличивается на три порядка при 800°C и 2000 бар. Отметим, что концентрация Au на минимумах кривых растворимости слабо зависит от температуры, давления и состава флюида и составляет около 10 ppb в равновесии с буфером Ni-NiO и концентрации  $\text{H}_2\text{S}$  0.01m. В этой области pH  $\text{AuHS}^\circ_{(\text{p-p})}$  доминирует при  $t \leq 400^\circ\text{C}$ , а при более высоких температурах  $\text{Au}(\text{OH})^\circ_{(\text{p-p})}$  становится основным комплексом Au.

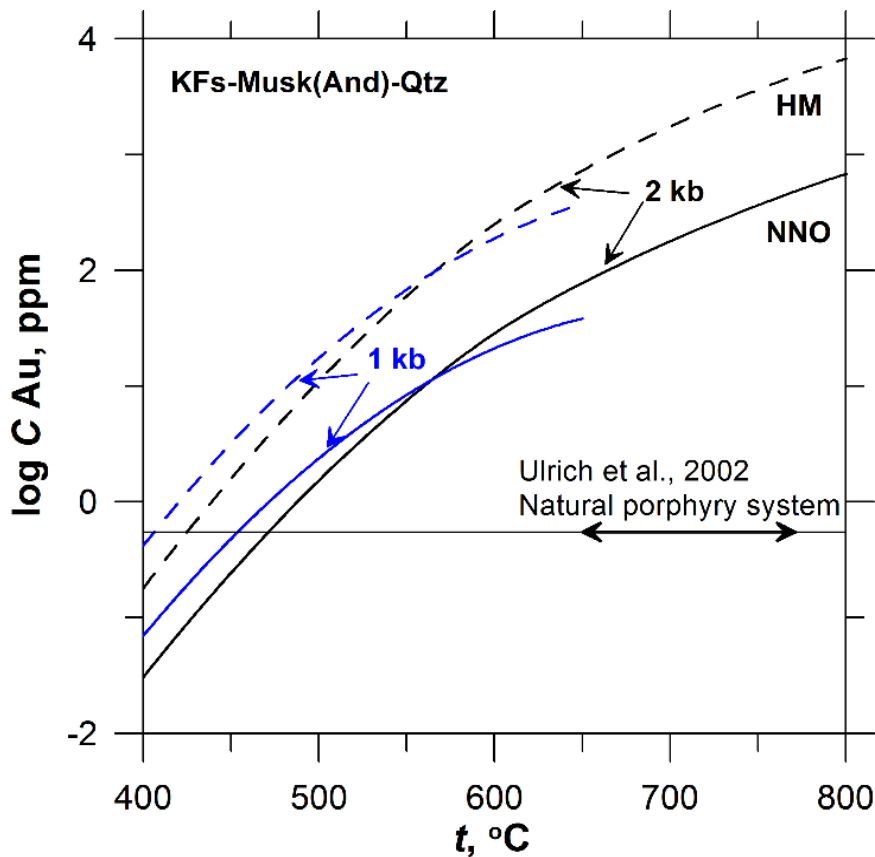
#### *Концентрация Au в природных флюидах*

На Рис. 4.6 сравниваются концентрации Au, рассчитанные с использованием уравнения (4.6), с данными (Ulrich et al., 2002) для высокотемпературных флюидных включений Cu-Au порфиривого месторождения Vajo de la Alumbrega (Аргентина). Высокотемпературные включения первичного рассола с этого месторождения (650-770°C, 50-60 мас. % экв. NaCl) содержат 0.55 ppm Au. Гидротермальные флюиды порфириновых систем обычно окисленные, их окислительно-восстановительное состояние можно считать близким к гематит-магнетитовому буферу. При  $t > 700^\circ\text{C}$  рассчитанная растворимость Au в хлоридном рассоле месторождения Vajo de la Alumbrega в  $\sim 10^3$  раз превышает измеренную концентрацию Au (0.55 ppm). Это означает, что высокотемпературные рудообразующие флюиды сильно ненасыщены по отношению к самородному золоту.



**Рис. 4.5.** Растворимость Au в зависимости от  $pH_{T,P}$ . Общая концентрация растворённых форм серы  $0.01m$ , окислительный потенциал задан парой Ni/NiO. Линии – расчёт по нашим данным: сплошные линии – общая концентрация Au, пунктир – концентрации комплексов. Вертикальные штрих-пунктирные линии отвечают нейтральному pH. Термодинамические данные для Au-OH и Au-HS комплексов приняты по (Акинфиев, Зотов, 2010).

Следовательно, при высоких температурах на ранних стадиях образования порфировой руды Au может соосаждаться с основными рудообразующими сульфидами только в «невидимом» (упорном) состоянии: либо в форме наноразмерных частиц, либо в качестве компонента твердых растворов (напр., Tagirov et al., 2016; Trigub et al., 2017b). Снижение температуры приводит к резкому снижению растворимости Au. Предел насыщения Au 0.55 ppm достигается при температуре чуть выше 400°C при давлении 1000 бар в равновесии с гематит-магнетитовым буфером. В этих условиях становится возможным осаждение самородного золота, что согласуется с оценками параметров рудообразования на месторождении Bajo de la Alumbrera.



**Рис. 4.6.** Растворимость Au в зависимости от температуры при 1000 и 2000 бар (синие и черные линии соответственно). Значение pH контролируется буфером К-полевой шпат-мусковит-кварц при  $t < 550^\circ\text{C}/1000$  бар и  $t < 600^\circ\text{C}/2000$  бар, и К-полевой шпат-андалузит-кварцевым буфером при более высоких температурах. Окислительно-восстановительное состояние системы соответствует буферам  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$  (HM) и  $\text{Ni}/\text{NiO}$  (NNO). Горизонтальная линия показывает концентрацию Au (0.55 ppm), определенную в высокотемпературных флюидных включениях из месторождения Bajo de la Alumbrera.

## Глава 5. Устойчивость комплекса $\text{PtCl}_4^{2-}$ в гидротермальных флюидах

### 5.1. Экспериментальное моделирование совместного переноса Au и Pt хлоридными гидротермальными флюидами

Как показано в предыдущих главах, основными формами гидротермального переноса Au и Pt при высоких  $T$ - $P$  параметрах являются хлоридные комплексы при преобладающей роли  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . При этом существуют месторождения, на которых оба этих металла являются полезными компонентами руд (см. Введение). Полученные нами данные для  $\text{AuCl}_2^-$  позволяют моделировать растворимость Au во всей области существования гидротермальных систем (малоплотные флюиды мы не рассматриваем). Вместе с тем, для  $\text{PtCl}_4^{2-}$  надёжные значения констант устойчивости для гидротермальных  $T$ - $P$  параметров отсутствуют. При определении значений констант реакций растворения Au и Pt необходимо контролировать окислительно-восстановительный потенциал системы, кислотность раствора и активность хлорид-иона. На настоящее время не существует измерений растворимости Au и Pt, выполненных с контролем величин  $f(\text{H}_2)$  и pH в ходе опыта, поскольку введение в реактор мембраны, проницаемой для  $\text{H}_2$ , и электрода, и селективного к протону, существенно усложняет экспериментальную систему. Поэтому нами сделана попытка экспериментально оценить возможность совместной миграции Au и Pt в гидротермальных флюидах и получить данные, которые дадут возможность определить значения константы устойчивости  $\text{PtCl}_4^{2-}$  без контроля важнейших параметров системы -  $f(\text{H}_2)$ , pH и активности хлоридов. Методика заключается в изучении растворимости ассоциации Au и Pt. В этом случае растворение металлов можно описать обменной реакцией, константа которой не зависит от окислительного состояния системы и её состава,



$$\lg K_{(\text{Au-Pt})}^\circ = 2 \lg a(\text{AuCl}_2^-) - \lg a(\text{PtCl}_4^{2-}) + \lg a(\text{Pt}_{(к)}) - 2 \lg a(\text{Au}_{(к)}) \quad (5.2)$$

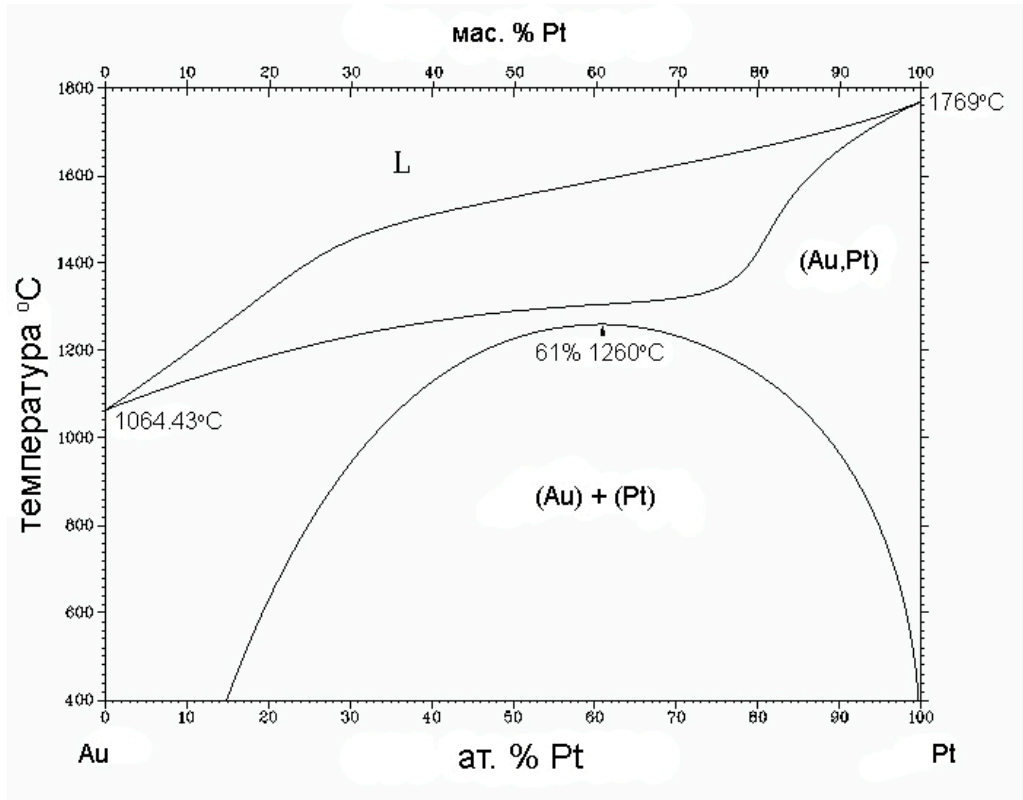
где  $a$  - активность компонентов системы - комплексов водного раствора и металлов в образующихся сплавах. Результаты экспериментов позволили определить параметры, влияющие на отношение Au/Pt в гидротермальных флюидах и образующихся при их участии рудах.

### *Методическая часть*

Методика опытов и пробоподготовки аналогична описанной в Главе 4 для Au. Опыты по совместной растворимости Au и Pt в кислых хлоридных флюидах проведены с использованием автоклавов из титанового сплава ВТ-8 объемом около 20 см<sup>3</sup>. Температура опытов составляла 350 - 450°C при давлении 500 - 1000 бар. Растворы для опытов готовили на основе дистиллированной воды из NaCl квалификации «ос.ч» и фиксажес 0.1М HCl. В верхней части автоклава помещали полоски золотой фольги (99.99% Au) и платиновой мелкой сетки (99.99% Pt) площадью 2-3 см<sup>2</sup>. Заполненные автоклавы помещали в безградиентную зону вертикальной печи. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 2^\circ\text{C}$ . Длительность экспериментов составляла 9-16 суток. Вынутые из печи автоклавы охлаждали в холодной воде, после чего из каждого автоклава отбирали пробы для анализа. В обеих пробах (в конденсате и смыве) определяли Au и Pt методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС) на спектрофотометре “ULTIMA 2” фирмы HORIBA JOBIN YVON, а также методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламенном варианте. Оказалось, что основная часть Au и Pt, содержащихся во флюиде в условиях эксперимента, смывалась со стенок автоклава. В конденсатах их содержание составляло всего 1-3, редко до 10 % общего количества.

### *Результаты эксперимента*

Во всех экспериментах исходная Au фольга покрывалась слоем «белого» золота. Исследование методом сканирующей электронной микроскопии показало, что этот слой представляет собой Au-Pt твердый раствор с содержанием платины около 15 мас. %. Никаких изменений Pt сетки не обнаружено. Поэтому принимаем, что в условиях эксперимента (350 - 450°C) исследуемые растворы находятся в равновесии с металлической Pt и твердым раствором Au<sub>85</sub>Pt<sub>15</sub>. Такие соотношения согласуются с фазовой диаграммой системы Au-Pt (Рис. 5.1, Okamoto and Massalski, 1985). Пренебрегая неидеальностью твердого раствора, принимаем активность золота в сплаве равной его мольной доле  $a(\text{Au}_{(к)}) = X(\text{Au}) = 0.85$ .

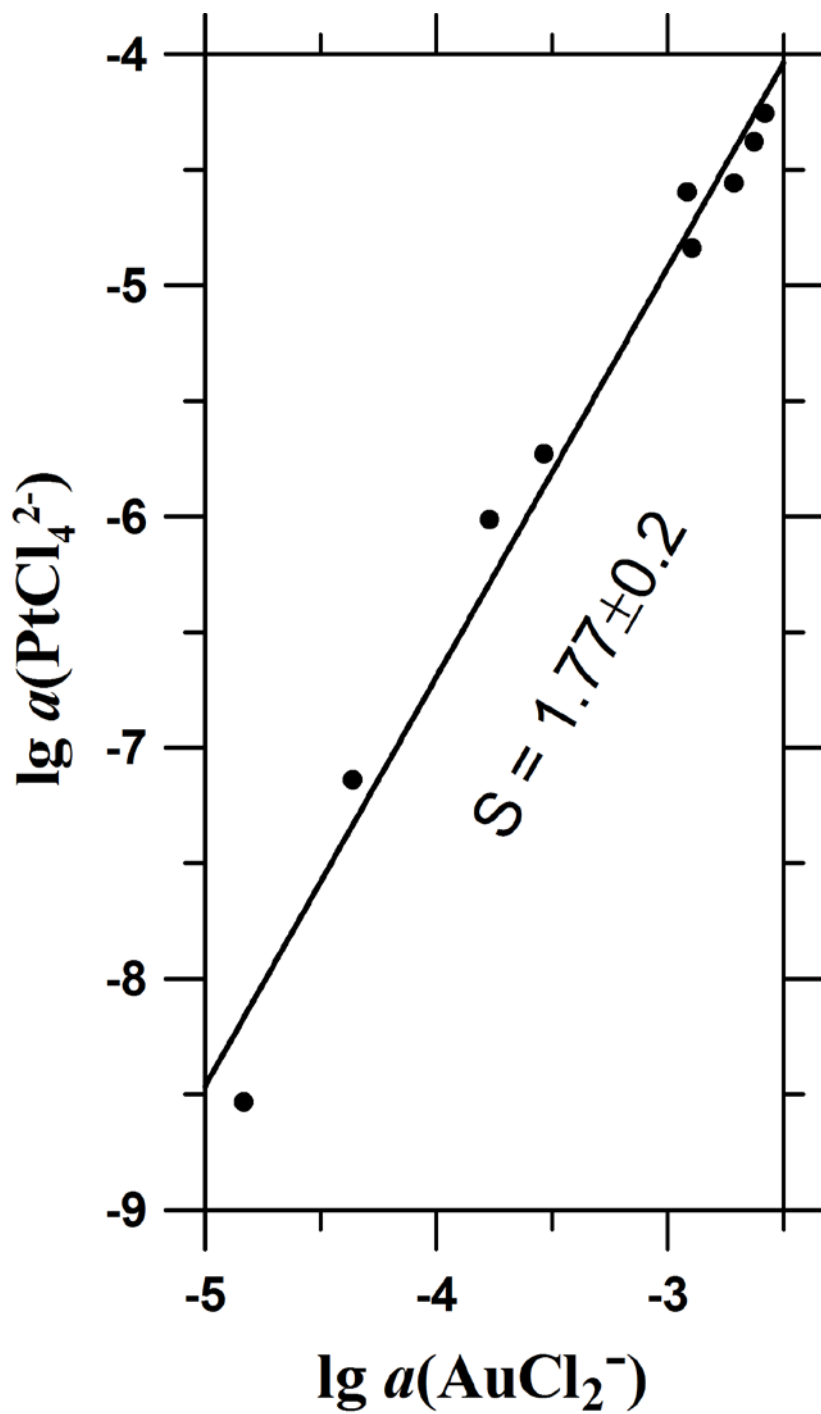


**Рис. 5.1.** Фазовая диаграмма системы Au-Pt (Okamoto and Massalski, 1985).

Полученные результаты по совместной растворимости Au и Pt приведены в Табл. 5.1 (столбцы 1-4). Сравнить абсолютные значения растворимости при разных температурах и концентрациях NaCl нет смысла, так как опыты проведены при различных начальных концентрациях кислорода без его буферирования. Однако отношение концентраций  $m^2(\text{Au})/m(\text{Pt})$  во флюиде не зависит от окислительно-восстановительных условий. Рассчитанные значения активности  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$  также приведены в Табл. 5.1 (столбцы 5-6). Правильность выбора реакции для описания результатов эксперимента подтверждается зависимостью  $\lg a(\text{PtCl}_4^{2-})$  от  $\lg a(\text{AuCl}_2^-)$  при 450°C и давлении 1000 бар. На Рис. 5.2 она выражается прямой линией с наклоном  $1.77 \pm 0.2$ , который близок к стехиометрическому коэффициенту при  $\text{AuCl}_2^-$  в реакции (5.1), а значение константы равновесия  $K^\circ_{(\text{Au-Pt})}$  в кислых флюидах (0.1m HCl) в пределах погрешности не зависит от концентрации NaCl в интервале 0.2-1m (Табл. 5.1). Константа реакции  $K^\circ_{(\text{Au-Pt})}$  возрастает с ростом температуры и при снижении давления от 1000 до 500 бар.

**Табл. 5.1.** Растворимость (Au) и Pt в растворах 0.1*m* HCl/(0.2-1)*m* NaCl, рассчитанные значения активности комплексов водного раствора (AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> и PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>) и константы реакции (5.1) ( $K^{\circ}_{(Au-Pt)}$ ) при 350-450°C и давлении 500-1000 бар. Доверительный интервал соответствует доверительной вероятности 0.95.

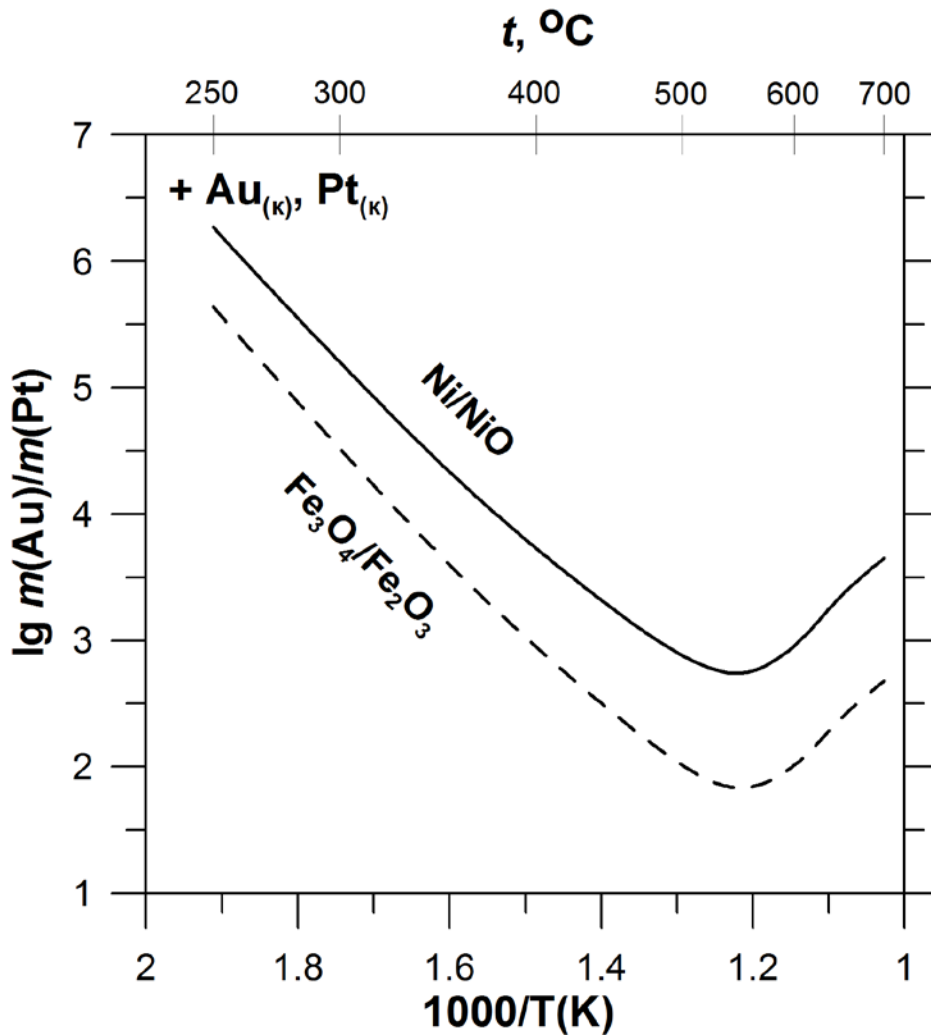
$m$ (NaCl)	$m$ (O <sub>2</sub> ), исходн.	$-\lg m$ (Au)	$-\lg m$ (Pt)	$-\lg a$ (AuCl <sub>2</sub> <sup>-</sup> )	$-\lg a$ (PtCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )	$\lg K^{\circ}_{(Au-Pt)}$
1	2	3	4	5	6	7
<b>450°C, 1000 бар</b>						
1	0.0013	3.28	4.09	3.77	6.01	-1.39
1	0.0013	3.05	3.80	3.54	5.73	-1.21
1	0.0013	2.43	2.67	2.92	4.60	-1.10
1	0.0013	2.41	2.91	2.90	4.84	-0.82
0.5	0.0029	4.41	6.85	4.83	8.53	-0.99
0.5	0.0029	3.94	5.46	4.36	7.14	-1.44
0.5	0.0029	2.15	2.57	2.58	4.25	-0.77
0.2	0.0053	2.37	3.18	2.71	4.56	-0.72
0.2	0.0053	2.28	3.00	2.63	4.38	-0.74
Среднее $\lg K^{\circ}_{(Au-Pt)} = -1.02 \pm 0.25$						
<b>450°C, 500 бар</b>						
1	0.0086	2.11	3.23	2.49	4.72	-0.12
1	0.0086	2.14	3.33	2.52	4.82	-0.08
1	0.0086	1.79	3.02	2.17	4.51	0.31
0.5	0.010	1.91	3.22	2.25	4.55	0.19
0.5	0.010	1.86	3.19	2.20	4.52	0.26
0.5	0.010	1.83	3.08	2.16	4.41	0.23
0.2	0.012	1.87	3.13	2.15	4.26	0.10
0.2	0.012	2.01	3.33	2.30	4.46	-0.00
0.2	0.012	1.99	3.22	2.27	4.35	-0.05
Среднее $\lg K^{\circ}_{(Au-Pt)} = 0.09 \pm 0.15$						
<b>350°C, 1000 бар</b>						
1	0.0019	3.13	4.21	3.51	5.70	-1.18
1	0.0019	3.20	3.99	3.58	5.49	-1.53
0.5	0.0023	3.03	4.15	3.37	5.48	-1.12
0.5	0.0023	3.02	4.13	3.36	5.46	-1.12
0.5	0.0023	2.96	3.92	3.29	5.25	-1.19
0.2	0.0025	3.04	4.13	3.33	5.26	-1.26
0.2	0.0025	3.41	4.61	3.70	5.73	-1.53
0.2	0.0025	3.30	4.36	3.59	5.49	-1.55
Среднее $\lg K^{\circ}_{(Au-Pt)} = -1.31 \pm 0.2$						



**Рис. 5.2.** Линейная аппроксимация зависимости  $\lg a(\text{PtCl}_4^{2-})$  от  $\lg a(\text{AuCl}_2^-)$  при 450°C и 1000 бар. Символы – эксперимент (Табл. 5.1).

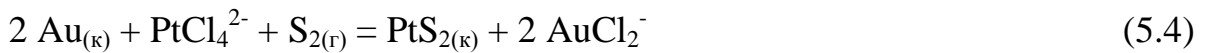
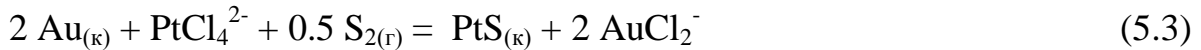
*Обсуждение результатов и геологическое приложение*

Полученные значения константы равновесия  $K_{(Au-Pt)}^{\circ}$  позволяют выявить интересные зависимости Au/Pt отношения от параметров рудообразующих систем. Мы проиллюстрируем их на примере системы Au-Pt-S (+Fe, Ni) полагая, что рост концентрации Au и Pt во флюиде будет приводить к увеличению содержания этих металлов в образующейся при участии флюида руде. На Рис. 5.3 показана диаграмма отношения концентраций Au/Pt для систем с низкой летучестью серы  $f(S_2)$ , в которых образуются самородные золото и платина, а окислительный потенциал контролируется буферными парами Ni/NiO и  $Fe_3O_4/Fe_2O_3$ . Для восстановительных условий характерны высокие Au/Pt отношения. В интервале температур 250 - 700°C ( $P=1000$  бар) разница в величинах Au/Pt отношения для рассматриваемых буферных пар составляет 4 - 10 раз и увеличивается по мере роста температуры. Кривые Au/Pt отношения в зависимости от обратной температуры имеют U-образную форму с минимумом в интервале 500 - 600°C: рост температуры от 250 до ~550°C приводит к существенному обогащению системы Pt (Au/Pt отношение снижается в ~1000 раз), дальнейшее увеличение температуры до 700°C, напротив, приводит к обогащению флюида Au. Отметим, что эта форма кривой Au/Pt отношения, как и область температуры, в которой расположен минимум, оценены путём довольно грубой экстраполяции. Вместе с тем, экспериментально установлено, что падение давления (плотности) приводит к росту  $K_{(Au-Pt)}$  и, следовательно, обогащению флюида Au (Табл. 5.1). По аналогии можно полагать, что смена температурной зависимости Au/Pt отношения связана со снижением плотности флюида. При 550°C, 1000 бар плотность составляет  $0.44 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$  и является пограничной, отделяя область флюидов малой плотности, существующих при более высоких температурах и заданном  $P = 1000$  бар. Поэтому в интервале температур 500-700°C будут образовываться руды, наиболее богатые Pt по отношению к Au, хотя для точного расчёта Au/Pt отношения во флюидах и образующихся при их участии минералах и рудах необходимы дополнительные исследования.



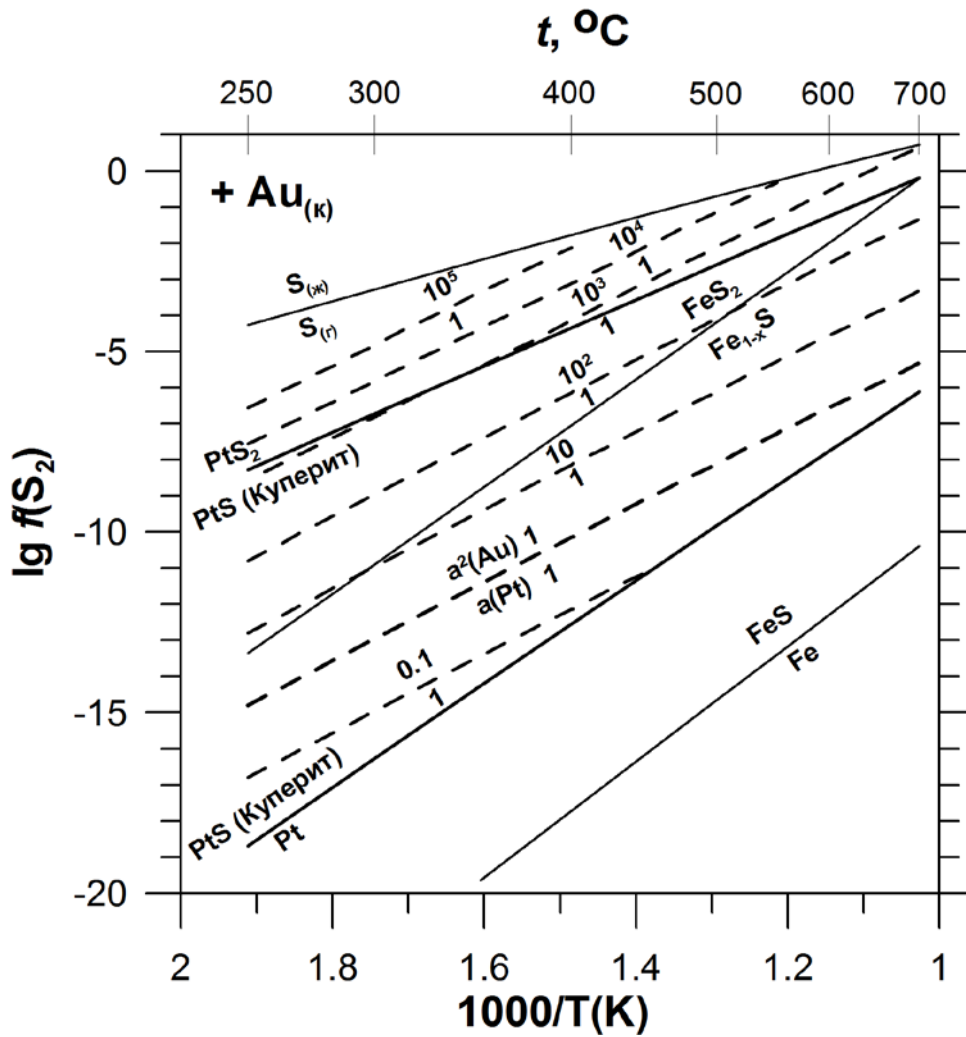
**Рис. 5.3.** Отношение концентраций Au/Pt (шкала концентраций  $[\text{моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}] \sim [\text{мас.}\%]$ ) в гидротермальном флюиде, равновесном с буферами летучести кислорода никель/бунзенит и магнетит/гематит. Расчёт выполнен для  $P = 1000$  бар для системы, содержащей чистые Au и Pt. Экстраполяция значений  $K_{(\text{Au-Pt})}$  за область экспериментальных  $P$ - $T$  параметров выполнена в виде линейной зависимости  $\lg K - 1/T(\text{K})$ .

Сказанное выше относится к области низких значений  $f(S_2)$  ниже линии равновесия PtS-Pt. Зависимость Au/Pt отношения от  $f(S_2)$  представлена на Рис. 5.4. *Куперит* PtS<sub>(к)</sub> на диаграмме  $f(S_2)$  – температура занимает широкую область, расположенную в полях устойчивости пирита и пирротина; дальнейший рост  $f(S_2)$  приводит к замещению *куперита* фазой PtS<sub>2</sub>. В области устойчивости сульфидов Pt рост летучести серы приводит к увеличению Au/Pt отношения согласно реакциям



В поле устойчивости *куперита* наклон линий  $a^2(\text{Au})/a(\text{Pt})$  положе наклона линии равновесия PtS-Pt. Поэтому рост отношения Au/Pt будет приводить к росту температуры, при которой самородная платина будет образовываться за счёт сульфида. Иначе говоря, обогащение флюида золотом связано с расширением поля устойчивости сульфида платины (минерал *куперит*) по отношению к самородной платине. Например, при  $a^2(\text{Au})/a(\text{Pt}) = 0.1$  *куперит* будет устойчив по отношению к самородной платине при  $t < 460^\circ\text{C}$ . При  $a^2(\text{Au})/a(\text{Pt}) = 1$  равновесие Pt-PtS сместится в область температур  $t > 700^\circ\text{C}$ . Подобный анализ можно выполнить и для других, более сложных систем, включающих халькогены и полуметаллы.

Таким образом, основными факторами, влияющими на отношение Au/Pt в гидротермальных флюидах и отлагаемых ими рудах, являются (i) температура, рост которой приводит к увеличению Au/Pt (до  $\sim 550^\circ\text{C}$  при  $P = 1000$  бар); (ii) снижение давления, которое приводит к обогащению флюида Au; (iii) окислительный потенциал системы, снижение которого (или соответствующий рост  $f(\text{H}_2)$ ) приводит к росту Au/Pt отношения; (iv) рост летучести серы в области устойчивости сульфидов Pt, увеличивающий Au/Pt. При этом равновесие PtS/Pt смещается в область низких температур при уменьшении Au/Pt отношения, что будет приводить к замещению самородной платины сульфидом в низкотемпературных богатых Pt системах. С другой стороны, при высоких температурах в равновесии с *куперитом* будут образовываться сплавы (например, самородное золото) с минимальным содержанием Pt.

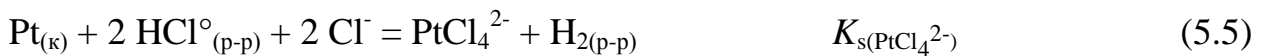


**Рис. 5.4.** Диаграмма летучесть серы – температура, на которой показаны равновесия в системах Fe-S и Pt-S (сплошные линии). Система насыщена по отношению к  $Au_{(к)}$ . Пунктирные линии рассчитаны по результатам настоящей работы и отвечают разным отношениям  $a^2(AuCl_2^-)/a(PtCl_4^{2-})$  в гидротермальном флюиде, равновесном с  $Au_{(к)}$  и фазами Pt:  $Pt_{(к)}$ , куперитом и  $PtS_{2(к)}$ .

## 5.2. Константа образования комплекса $PtCl_4^{2-}$

### Константа растворения Pt при 25-1000°C и давлении до 5000 бар

По данным Главы 3 (раздел 3.2) и настоящей главы (раздел 5.1) основным хлоридным комплексом Pt, который обеспечивает гидротермальный перенос этого металла, является  $PtCl_4^{2-}$ . Для расчёта константы образования комплекса  $PtCl_4^{2-}$  мы использовали три источника данных. Для низких температур и давлений,  $t \leq 150$  °C,  $P_{нас.}$ , была использована наша компиляция литературных данных для константы растворения Pt (Тагиров и др., 2015):



Эта компиляция основана на потенциометрических данных для константы образования  $PtCl_4^{2-}$  из работы (Ginstrup, 1972) для температур 25 и 60°C при  $P_{нас.}$  и данных (Николаева, Еренбург, 1977) для 25 - 150°C при  $P_{нас.}$  Парциальный мольный объём  $V^{\circ}(PtCl_4^{2-}) = 73.28 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ , определённый (Kawaizumi, 1992), включён в массив обрабатываемых данных. Для около- и сверхкритических  $T$ - $P$  параметров (350-450°C/500-1000 бар) использованы данные по константе обменной реакции  $K^{\circ}_{(Au-Pt)}$  (раздел 5.1.) и данные по константе устойчивости комплекса  $AuCl_2^-$  (Глава 4). Эти данные, пересчитанные на константу растворения Pt, приведены в Табл. 5.2.

**Табл. 5.2.** Значения константы растворения Pt,  $K_{s(PtCl_4^{2-})}^{\circ}$ , для реакции (5.5), использованные для расчёта параметров уравнения плотностной модели.

$t$ , C	$P$ , бар	$\lg K_{s(PtCl_4^{2-})}^{\circ}$	Источник
25	1	-26.50±0.24	Тагиров и др. (2015) <sup>а</sup>
25	1000	-26.71	
50	1	-24.29±0.12	Тагиров и др. (2015) <sup>а</sup>
100	$P_{нас.}$	-20.86±0.05	Тагиров и др. (2015) <sup>а</sup>
150	$P_{нас.}$	-18.41±0.07	Тагиров и др. (2015) <sup>а</sup>
350	1000	-12.39±0.3	<sup>в</sup>
450	500	-9.53±0.16	<sup>в</sup>
450	1000	-9.42±0.27	<sup>в</sup>

<sup>а</sup> рассчитано по потенциометрическим данным (Николаева, Еренбург, 1977) и (Ginstrup, 1972);  
<sup>б</sup> рассчитано с использованием  $V^{\circ}(PtCl_4^{2-})$  из (Kawaizumi, 1992) и значения  $\lg K_{s(PtCl_4^{2-})}^{\circ}$  для 25°C/1 бар из этой таблицы;  
<sup>в</sup> рассчитано с использованием данных главы 4 для  $AuCl_2^-$  и раздела 5.1 для  $K^{\circ}_{(Au-Pt)}$ .

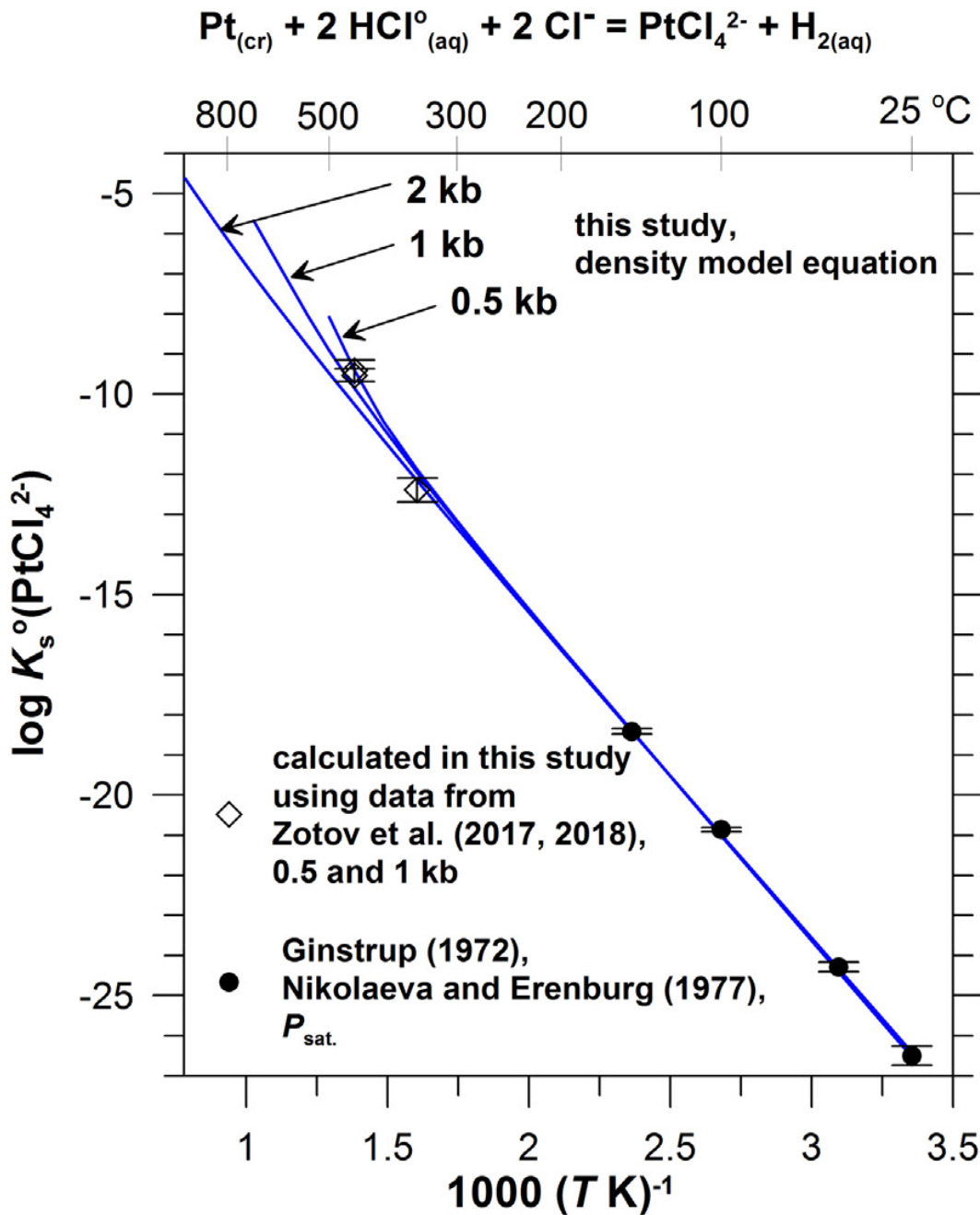
Аппроксимация данных Табл. 5.2 с использованием уравнения плотностной модели (Anerson et al., 1991) приводит к следующему уравнению:

$$\lg K_s^{\circ}(\text{PtCl}_4^{2-}) = 0.973 - 8202 \cdot T(\text{K})^{-1} - 5.505 \cdot \log d(w) + 2223 \cdot (\log d(w)) \cdot T(\text{K})^{-1} \quad (5.6)$$

Значения константы реакции  $K_s^{\circ}(\text{PtCl}_4^{2-})$ , рассчитанные по уравнению (5.6) для температуры до 1000°C и давления до 5000 бар, приведены в Табл. 5.3, а значения энергии Гиббса комплекса  $\text{PtCl}_4^{2-}$  - в Приложении 3, Табл. ПЗ-6. Как и для константы растворения Au,  $K_s^{\circ}(\text{AuCl}_2^-)$  (реакция 4.2), зависимость логарифма константы растворения Pt от обратной температуры близка к линейной (Рис. 5.5), что свидетельствует о надёжности экстраполяции значений константы в область высоких температур.

**Табл. 5.3.** Значения термодинамической константы растворения Pt,  $\text{Pt}_{(к)} + 2 \text{HCl}_{(р-р)} + 2 \text{Cl}^- = \text{PtCl}_4^{2-} + \text{H}_2_{(р-р)}$ , реакция (5.5), рассчитанные по уравнению (5.6) Совместимы с константами диссоциации и константами Генри частиц водного раствора, приведённых в Приложении 1.

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-26.54	-26.52	-26.51	-26.49	-26.48	-26.42
100	-21.02	-21.01	-21.01	-21.01	-21.00	-20.99
200	-16.31	-16.33	-16.34	-16.34	-16.35	-16.38
250	-14.58	-14.61	-14.63	-14.65	-14.67	-14.72
300	-13.10	-13.16	-13.20	-13.23	-13.25	-13.34
350	-11.72	-11.88	-11.96	-12.01	-12.04	-12.16
400		-10.69	-10.86	-10.94	-10.99	-11.15
450		-9.41	-9.86	-9.98	-10.06	-10.26
500		-8.09	-8.91	-9.11	-9.22	-9.48
550			-8.00	-8.30	-8.45	-8.78
600			-7.16	-7.55	-7.74	-8.15
650			-6.38	-6.85	-7.09	-7.58
700			-5.69	-6.21	-6.48	-7.05
750				-5.61	-5.92	-6.57
800				-5.06	-5.40	-6.13
850				-4.56	-4.92	-5.72
900				-4.09	-4.47	-5.33
950				-3.66	-4.05	-4.97
1000				-3.26	-3.67	-4.64



**Рис. 5.5.** Константа растворения Pt (реакция 5.5) в зависимости от обратной температуры. Точки – экспериментальные данные, линии – расчёт по плотностной модели (уравнение 5.6).

Неизменность схемы комплексообразования Pt подразумевает, что растворимость Pt может быть рассчитана с использованием константы реакции (5.5),  $K_s^{\circ}(\text{PtCl}_4^{2-})$ , при любом наборе  $T$ - $P$  параметров и состава природных рудообразующих флюидов, от разбавленных низкотемпературных растворов до концентрированных постагматических флюидов. Как и в случае Au, влияние растворенных хлоридов на растворимость Pt может быть учтено с помощью

коэффициентов активности, рассчитанных с помощью уравнения Дебая-Хюккеля во 2<sup>М</sup> приближении даже в случае концентрированных рассолов. В малоплотных флюидах ( $d < 0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ ) ожидается, что  $\text{PtCl}_2^\circ$  будет доминирующим комплексом Pt (см. следующий раздел).

### **Сравнение рассчитанной растворимости Pt в высокотемпературных гидротермальных флюидах с литературными данными**

Для описания растворимости Pt в высокотемпературных концентрированных хлоридных флюидах был использован подход, предложенный (Akinfiyev and Diamond, 2009) для описания растворимости кварца в рассолах. Суть его сводится к тому, что во флюидах с высокой солевой нагрузкой при заданных давлении и температуре из-за контракции растворителя вместо мольного объёма чистой воды  $V_{\text{H}_2\text{O}}^\circ$  вводится величина его *эффективного* мольного объёма  $V_{\text{H}_2\text{O}}^*$  (и соответственно *эффективного* давления  $P_{\text{eff}}$ ). Величина  $V_{\text{H}_2\text{O}}^*$  рассчитывается согласно соотношению

$$V_{\text{mix}} = X_{\text{H}_2\text{O}} V_{\text{H}_2\text{O}}^* + X_{\text{NaCl}} V_{\text{NaCl}} \quad , \quad (5.7)$$

где  $V_{\text{mix}}$  мольный объём  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  флюида (в  $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ ), а  $X_{\text{NaCl}}$  и  $V_{\text{NaCl}}$  соответствуют мольной доле и собственному объёму растворённой соли NaCl соответственно. Значения  $V_{\text{mix}}$  рассчитываются по уравнению состояния  $\text{H}_2\text{O} - \text{NaCl}$  (Driesner and Heinrich, 2007), а значение  $V_{\text{NaCl}}$  принято постоянным и равным собственному объёму расплава NaCl ( $30.8 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}$ ) (Akinfiyev and Diamond, 2009). Предложенный подход, совместно с уравнением Дебая-Хюккеля во 2<sup>М</sup> приближении для расчёта коэффициентов активности ионов, позволяет добиться адекватного эксперименту описания комплексообразования рудных элементов в широком диапазоне концентраций растворённой соли (вплоть до 50 вес. % NaCl). Чтобы показать возможности предложенного подхода для описания растворимости металлов в концентрированных рассолах, было выполнено термодинамическое моделирование экспериментальных данных из работы (Simon and Pettke, 2009). Авторы этой работы изучили растворимость Pt в системе риолитовый расплав - хлоридный рассол - пар при 800°C. Летучесть водорода

контролировалась с помощью буфера Ni-NiO. Были проведены две серии экспериментов: при давлении 1400 бар активность HCl контролировалась буфером Ag/AgCl, тогда как при давлении 1000 бар активность HCl не была забуферена. Сравнение экспериментальной растворимости Pt с нашим расчётом представлено в Табл. 5.4.

В системе с активностью HCl, забуференной парой Ag/AgCl ( $P = 1400$  бар, расчеты А и В в Табл. 5.4), экспериментальные значения растворимости Pt согласуются в пределах 0.3 л.е. с рассчитанной концентрацией  $\text{PtCl}_4^{2-}$  как в плотном рассоле, так и в паровой фазе. Хорошее согласие между экспериментом и расчётом свидетельствует о высокой точности нашей модели, а также надёжности термодинамических свойств хлоридного комплекса серебра  $\text{AgCl}_2^-$ , который является основной формой нахождения Cl из-за высокой растворимости расплава AgCl при параметрах опыта. Высокая концентрация NaCl в плотном рассоле приводит к более высокому содержанию Pt по сравнению с малоплотным паром, где содержание NaCl существенно ниже (разница составляет около 30 раз при 1400 бар, расчеты А и В в Табл. 5.4). В системе без буферирования активности HCl ( $P = 1000$  бар, расчет С) концентрация HCl  $2.8m$ , оцененная в (Simon and Pettke, 2009), дает растворимость Pt в 160 раз выше измеренного значения. Чтобы получить правильное значение растворимости Pt следует использовать концентрацию HCl, равную  $0.22m$  (расчет Е). Расчет F показывает, что измеренная концентрация Pt в паровой фазе низкой плотности намного выше, чем рассчитанная концентрация  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . Это означает, что в малоплотном паре основная форма нахождения Pt меняется относительно рассола, что приводит к увеличению растворимости Pt. Поскольку концентрация NaCl в паровой фазе намного ниже, чем в рассоле, и нейтральные частицы преобладают в малоплотных флюидах, можно ожидать, что нейтральный комплекс  $\text{PtCl}_2^{\circ}_{(p-p)}$  преобладает в паровой фазе. Однако точное определение константы устойчивости  $\text{PtCl}_2^{\circ}_{(p-p)}$  требует дальнейшего экспериментального исследования.

**Табл. 5.4.** Экспериментальные данные по растворимости Pt в сосуществующей системе пар-рассол-риолитовый расплав при 800°C, 1000 и 1400 бар (Simon and Pettko, 2009), и результаты термодинамического моделирования эксперимента.

Расчёт №	Тип включения	$P_{\text{эф.}}^a$ , бар	$d^*_{\text{H}_2\text{O}}^b$ , г·см <sup>-3</sup>	Концентрация NaCl, мас. %		Концентрация HCl, моль·(кг H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>		Концентрация Pt, моль·(кг H <sub>2</sub> O) <sup>-1</sup>	
				Эксперимент <sup>c</sup>	Расчёт <sup>d</sup>	Экспер.	Расчёт PtCl <sub>4</sub> <sup>2-е</sup>	Расчёт PtCl <sub>2</sub> <sup>о</sup> (р-р)	
<b>P = 1400 бар, Ag-AgCl буфер активности HCl</b>									
<b>A</b>	Рассол	3279	0.575	~43	50.1	2.37 <sup>f</sup>	1.7·10 <sup>-4</sup>	2.9·10 <sup>-4</sup>	4.8·10 <sup>-5</sup>
<b>B</b>	Пар	1632	0.365	~9	8.5	3.13 <sup>f</sup>	5.1·10 <sup>-6</sup>	1.1·10 <sup>-5</sup>	3.3·10 <sup>-5</sup>
<b>P = 1000 бар, без буфера активности HCl</b>									
<i>Концентрация HCl в рассоле и паре принята по Simon and Pettko (2009)</i>									
<b>C</b>	Рассол	3189	0.567	~63	66.4	2.8 <sup>g</sup>	5.0·10 <sup>-5</sup>	8.1·10 <sup>-3</sup>	-
<b>D</b>	Пар	1034	0.239	~2	2.0	0.5 <sup>g</sup>	1.9·10 <sup>-6</sup>	4.6·10 <sup>-10</sup>	-
<i>Концентрация HCl в рассоле рассчитана в настоящей работе по растворимости Pt из Simon and Pettko (2009) и lg K<sub>s</sub><sup>o</sup>(PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>) из Главы 5, уравнение (5.6)</i>									
<b>E</b>	Рассол	3189	0.567	~63	66.4	0.22 <sup>h</sup>	5.0·10 <sup>-5</sup>	5.0·10 <sup>-5</sup>	3.8·10 <sup>-7</sup>
<b>F</b>	Пар	1034	0.239	~2	2.0	0.83 <sup>i</sup>	1.9·10 <sup>-6</sup>	1.3·10 <sup>-9</sup>	1.9·10 <sup>-6j</sup>

<sup>a</sup> эффективное давление; <sup>b</sup> плотность чистой воды, которое соответствует  $P_{\text{эф.}}$ , это значение использовано для расчёта растворимости Pt по уравнению (5.6); <sup>c</sup> мас. % NaCl экв.; <sup>d</sup> рассчитано по (Driesner and Heingrich, 2007) для системы H<sub>2</sub>O-NaCl; <sup>e</sup> рассчитано с использованием термодинамических свойств PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, настоящая работа, Глава 5; <sup>f</sup> рассчитано для равновесия с буфером Ag-AgCl принимаемая  $\alpha(\text{Ag}) = X(\text{Ag}) = 0.7$  в сплаве Pt-Ag; <sup>g</sup> – оценка (Simon and Pettko, 2009); <sup>h</sup> оценено с использованием экспериментального значения растворимости Pt в рассоле, следующая колонка таблицы; <sup>i</sup> рассчитано используя нашу оценку концентрации HCl в рассоле (см. <sup>5</sup>) и термодинамические свойства HCl<sup>о</sup>(<sub>aq</sub>); <sup>j</sup> рассчитано с использованием  $g^{\circ}(\text{PtCl}_2^{\circ}(\text{р-р})) = -298.7$  кДж·моль<sup>-1</sup> при этих же параметрах  $T$ - $P_{\text{эф.}}$  (800 °C, 1034 бар).

### 5.3 Pt и Au в гидротермальных флюидах и магматических расплавах

#### Растворимость Pt в хлоридных флюидах

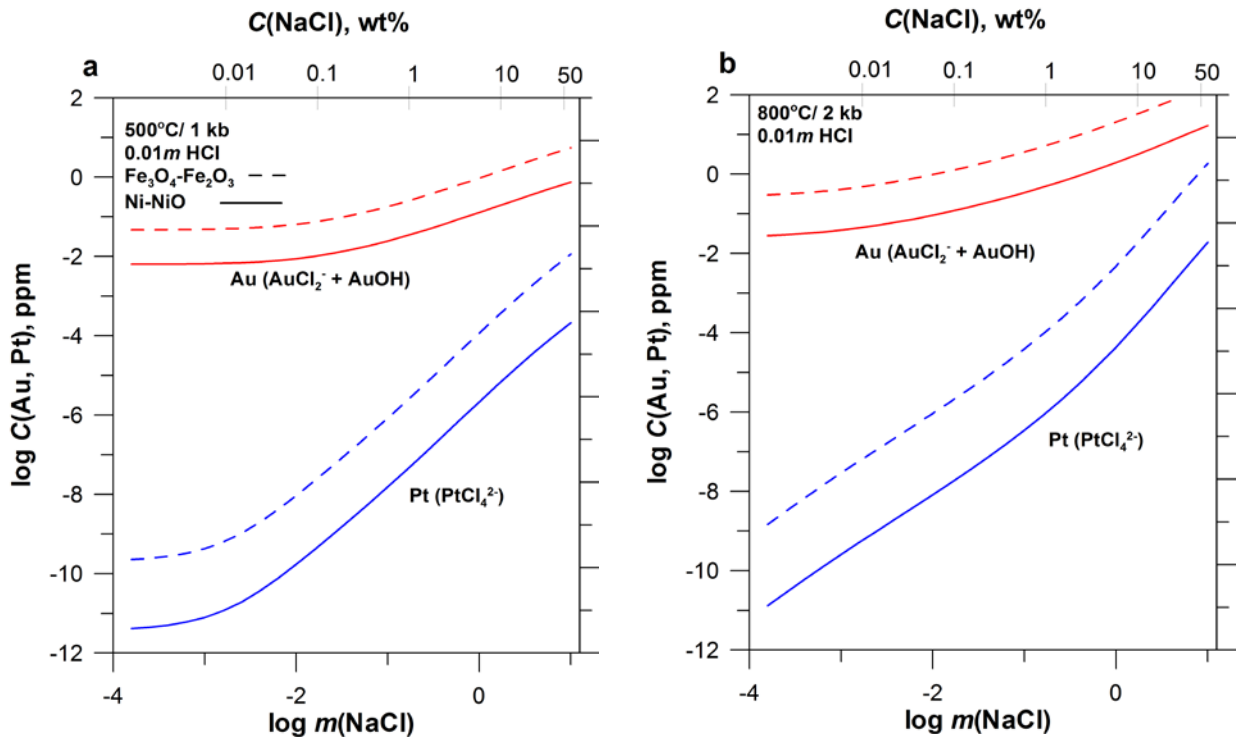
Растворимость Pt показана на Рис. 5.6а в терминах концентраций отдельных комплексов в зависимости от кислотности флюида и температуры. Как следует из стехиометрии реакции (5.5), концентрация  $\text{PtCl}_4^{2-}$  увеличивается пропорционально квадрату активности протона (при постоянной концентрации хлорида). Поэтому наклон линий в координатах Рис. 5.6а в области преобладания  $\text{PtCl}_4^{2-}$  близок к -2. Концентрация хлоридного комплекса Pt резко возрастает с ростом температуры. Например, при  $\text{pH} = 2$  концентрация  $\text{PtCl}_4^{2-}$  увеличивается на 11 порядков при увеличении температуры от 200 до 400°C и достигает 0.01 ppb в 1*m* NaCl (6 мас. %) при окислительном потенциале системы, отвечающем буферу Ni-NiO. Концентрация гидросульфидных комплексов Pt, напротив, слабо зависит от температуры. Имеющиеся экспериментальные данные по растворимости  $\text{PtS}_{(к)}$  (*куперит*) в гидротермальных флюидах отвечают образованию двух Pt-HS комплексов:  $\text{Pt}(\text{HS})_2^{\circ}$  и  $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ . Концентрация первого, область преобладания которого – кислые флюиды, где основной формой нахождения серы является  $\text{H}_2\text{S}^{\circ}_{(p-p)}$ , не зависит от pH, тогда как концентрация второго имеет максимум при околонеutralном  $\text{pH} = \text{p}K_1(\text{H}_2\text{S})$ . Устойчивость  $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$  уменьшается с ростом температуры. Следовательно, максимум на кривой растворимости четко различим только при 200°C и исчезает при 300°C. При концентрации восстановленной серы 0.01*m* (320 ppm) и температуре от 200 до 450°C концентрация Pt-HS комплексов составляет от 10 ppt до 0.5 ppb. Поскольку рост температуры гораздо сильнее сказывается на устойчивости комплекса  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , при  $t > 400^\circ\text{C}$  роль гидросульфидных комплексов Pt в кислых флюидах становятся незначимой. Как следует из Рис. 5.6а, концентрация Pt в высокотемпературных постмагматических флюидах ( $t > 600^\circ\text{C}$ ) может быть очень высокой даже при невысоких содержаниях хлоридов и в восстановительных условиях, контролируемых буфером Ni-NiO. Например, при 800°C при близконеutralном pH концентрация  $\text{PtCl}_4^{2-}$  составляет 1 ppm, а снижение pH на единицу приводит к увеличению растворимости Pt в 100 раз. Таким образом, снижение температуры, окислительно-восстановительного потенциала и

концентрации кислоты приводит к осаждению Pt. Кроме того, осаждение Pt может быть результатом повышения активности восстановленных форм S и других халькогенов (Se, Te) и пниктогенов (As, Sb, Bi), которые образуют устойчивые твердые фазы с Pt.

Зависимость растворимости Pt от кислотности флюида, концентрации NaCl и окислительно-восстановительного потенциала в высокотемпературных флюидах (800°C, 2000 бар) показана на Рис. 5.6b. Концентрация Pt при содержании NaCl 50 мас. % и HCl 1 мас. % увеличивается от 150 ppm до 2.5 мас. % при смене окислительно-восстановительных условий с восстановительных (буфер Ni-NiO) на окислительные (буфер Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Рисунок 5.7a, b иллюстрирует влияние содержания хлоридов, окислительно-восстановительного потенциала и температуры на растворимость Au и Pt. Наклон кривых растворимости в зависимости от концентрации NaCl определяется составом преобладающих комплексов: AuOH<sup>0</sup>/AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> и PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Протяженная горизонтальная часть кривой растворимости Au объясняется областью преобладания AuOH<sup>0</sup>. Поскольку данные по устойчивости гидроксокомплексов Pt отсутствуют, эти комплексы не учтены при расчёте растворимости Pt и растворимость Pt начинает расти при более низкой концентрации NaCl по сравнению с кривой растворимости Au. Рост растворимости Pt при увеличении содержания NaCl выражен гораздо сильнее, так как количество лигандов в комплексе PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> в два раза больше, чем в AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup>. Увеличение окислительно-восстановительного потенциала от равновесного с буфером Ni-NiO до буфера Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к увеличению растворимости в ~100 раз для Pt и в ~10 раз для Au. Разница между концентрациями Au и Pt уменьшается с повышением температуры, особенно в концентрированных солевых флюидах. При 800°C/2000 бар и C(NaCl) = 50 мас. % растворимость Pt на 2.5 л.е. ниже, чем концентрация Au, тогда как при C(NaCl) = 0.1 мас. % разница составляет 7 л.е.





**Рис. 5.7.** Растворимость Au и Pt в зависимости от концентрации NaCl. Окислительный потенциал контролируется буферами  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (пунктир), Ni-NiO – сплошная линия. Температура  $500^\circ\text{C}$ , давление 1000 бар (a) и  $800^\circ\text{C}$ , 2000 бар (b).

### Формы нахождения Au и Pt в хлоридсодержащих магмах

Другое важное следствие настоящего исследования касается состояния Pt в силикатных расплавах. Эксперименты по растворимости Pt в силикатных расплавах различного состава, не содержащих Cl (Borisov and Palme, 1997) показали, что концентрация растворенного Pt увеличивается пропорционально  $f(\text{O}_2)^{0.5}$ ,



Это означает, что «формальная» степень окисления Pt в силикатных расплавах составляет +2. В то же время, силикатные расплавы содержат галогены и серу, которые являются важными комплексообразующими лигандами для Pt и других ЭПГ. Положительная степень окисления Pt в расплавах предполагает возможность образования комплексов  $\text{Pt}^{2+}\text{-Cl}^-$ . Концентрация Cl в магмах варьирует от нескольких частей на миллион до 1-2 мас. % в зависимости от состава и генезиса расплава (Webster et al., 2018). Спектроскопические исследования состояния Cl в алюмосиликатных стеклах показывают, что в ближайшем окружении Cl в основном находятся катионы типа Na, Ca, Mg, Ba и т. д. без явного вклада Al и Si (Webster et al., 2018). Результаты XANES исследования состояния Cl в силикатных стеклах, опубликованные (Evans et al., 2008), показали, что «существует сходство между спектрами закалённых расплавов, содержащих Ca, и спектрами гидратированного  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что позволяет предположить, что частицы  $\text{Ca-Cl}_x$  могут существовать в расплаве, а Ca - иметь локальное атомное окружение, схожее с солью, и образовывать и близкую к ионной химическую связь». Исследование продуктов закалки карбонатно-силикатных расплавов, содержащих KCl, с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния и XANES-спектроскопии показали, что Cl преимущественно существует в виде  $(\text{K}_x\text{Na}_{1-x})\text{Cl}$  комплексов и свободного Cl (Сафонов и др., 2017). Эти данные свидетельствуют о том, что состояние Cl в алюмосиликатных расплавах, по крайней мере, в некоторой степени, схоже с состоянием Cl в безводных хлоридных расплавах и водных рассолах. Поэтому мы полагаем, что полученные нами экспериментальные данные по

комплексообразованию Pt могут быть использованы для интерпретации состояния Pt в алюмосиликатных расплавах, содержащих Cl.

Экспериментальное определение растворимости Au в Cl- и S-содержащих водных расплавах риолит-дацитового и андезитового состава продемонстрировало прямую корреляцию между концентрацией растворенного Au и концентрациями Cl и S (Botcharnikov et al., 2010). Увеличение концентрации растворенного Cl до 1 мас. % приводит к увеличению растворимости Au в пять раз по сравнению с системой без Cl. В то же время никакого влияния содержания H<sub>2</sub>O на растворимость Au не наблюдалось. Эти результаты приводят авторов работы (Botcharnikov et al., 2010) к выводу, что Au может образовывать комплексы с Cl и S в силикатных расплавах. Результаты нашего исследования подтверждают этот вывод и распространяют его на Pt и, возможно, другие ЭПГ. Как Au, так и Pt в сухих расплавах хлоридов щелочных металлов существуют в виде хлоридных комплексов AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> и PtCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Сравнение наших данных с экспериментальными данными (Botcharnikov et al., 2010) для растворимости Au в Cl-содержащих силикатных расплавах, и (Evans et al., 2008) и (Сафонов и др. 2017) по формам нахождения Cl в продуктах закалки силикатных расплавов позволяет предположить, что хлоридные комплексы Au и Pt могут концентрировать эти металлы не только в хлоридных растворах и сухих хлоридных расплавах, но также и в хлоридсодержащих силикатных расплавах. В этом случае растворимость металлов будет контролироваться активностью (концентрацией) Cl и окислительно-восстановительным потенциалом (летучестью кислорода) в соответствии с реакциями (3.4-3.5) для Au и (3.8-3.9) для Pt. Поскольку концентрация Cl в силикатных расплавах низкая, возможно образование комплексов Pt-Cl с меньшим количеством лигандов (например, PtCl<sub>3</sub><sup>-</sup> и PtCl<sub>2</sub><sup>o</sup>).

Помимо хлоридных комплексов, в силикатных расплавах возможно образование комплексов с серосодержащими лигандами. Так, (Botcharnikov et al., 2011) обнаружили, что Au может эффективно растворяться серосодержащими силикатными расплавами в окислительно-восстановительных условиях сульфид-сульфатного буфера (когда концентрации S<sup>2-</sup> и S<sup>6+</sup> близки друг к другу). В таком случае растворимость Au будет контролироваться комплексообразованием с

ионом  $S^{2-}$  или комплексами с S в промежуточных степенях окисления, например, радикалом  $S^{3-}$ , который является важным компонентом гидротермальных флюидов (Pokrovski and Dubessy, 2015; Barré et al., 2017) и может присутствовать в силикатных расплавах. Подобные комплексы может образовывать и Pt.

При дегазации магмы коэффициент распределения хлора  $D_{Cl}^{\text{флюид/расплав}} > 1$  (Botcharnikov et al., 2015), то есть Cl обогащает водную фазу. Наши данные предполагают, что Pt, вслед за Cl, обогащает гидротермальный флюид, где существует в основном в виде комплексов  $PtCl_4^{2-}$  или, при плотности флюида  $d < 0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ , в виде  $PtCl_2^0$ . С понижением температуры гидросульфидные комплексы Pt становятся основной формой переноса этого металла (Рис. 5.6а). Однако имеющиеся термодинамические данные для этих частиц недостаточны для количественной оценки их влияния на гидротермальный перенос Pt: определение их устойчивости требует дополнительного исследования.

## Заключение

1. На основании экспериментальных данных, полученных методами растворимости и потенциометрии, установлен состав и определены константы устойчивости гидроксо-, гидросульфидных и хлоридных комплексов Pd. Основными формами гидротермального переноса Pd являются хлоридные комплексы  $PdCl_3^-$ ,  $PdCl_4^{2-}$  (при преобладающей роли последнего), и, при докритических температурах, гидросульфидные комплексы  $Pd(HS)_2^0_{(p-p)}$  и  $Pd(HS)_3^-$ . Путём обработки полученных экспериментальных данных и согласования их с данными из литературных источников определены значения стандартных термодинамических свойств и параметров модели НКФ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс) комплексов Pd и иона  $Pd^{2+}$ . Построена термодинамическая модель переноса Pd в гидротермальных системах.

2. Экспериментально, методами растворимости и рентгеновской спектроскопии поглощения установлено, что гидросульфидные комплексы  $AuHS^0_{(p-p)}$  и  $AuHS_2^-$  являются основными серосодержащими комплексами Au в гидротермальных флюидах независимо от окислительно-восстановительного состояния системы: от восстановленных флюидов, в которых преобладает  $S^{2-}$ , до окисленных с

существенным вкладом сульфатной серы (сера присутствует в степенях окисления  $S^{2-}$  и  $S^{4+}/S^{6+}$ ). При этом в области температур  $\geq 300^\circ\text{C}$  доля комплексов Au с серой в промежуточных степенях окисления (например,  $S_3^-$ ) незначима.

3. Методами рентгеновской спектроскопии поглощения установлено, что основными формами высокотемпературного гидротермального переноса Au и Pt являются комплексы  $\text{AuCl}_2^-$  и  $\text{PtCl}_4^{2-}$ . Эти комплексы преобладают в широком диапазоне концентраций хлоридов – от разбавленных растворов до безводных расплавов хлоридов щелочных металлов. Комплекс  $\text{AuCl}_2^-$  является важнейшей формой переноса Au в высокотемпературных гидротермальных флюидах ( $t > 400^\circ\text{C}$ ) в широкой области физико-химических параметров, типичных для порфировых и орогенных минералообразующих систем. Комплекс  $\text{PtCl}_4^{2-}$  является основной формой переноса Pt на постмагматических и гидротермальных стадиях образования месторождений платиноидов.

4. Экспериментально, путём изучения растворимости золота в системах с контрастными значениями окислительно-восстановительного потенциала, определены надёжные значения константы устойчивости комплекса  $\text{AuCl}_2^-$  при ключевых значениях  $T$ - $P$  параметров ( $450^\circ$ , 500 – 1500 бар). На основании обработки полученных данных и согласования их с надёжными данными из литературных источников предложено термодинамическое описание константы устойчивости этого комплекса. Полученные данные позволяют предсказывать поведение Au в рудообразующих гидротермальных системах в широком интервале температур, давлений и составов – до  $1000^\circ\text{C}$ , 5000 бар, 30 мас. % NaCl.

5. Экспериментально, путём изучения совместной растворимости Au и Pt определены значения константы реакции, связывающей основные формы переноса Au и Pt в хлоридных гидротермальных растворах. Путём согласования полученных данных с литературными предложено термодинамическое описание константы устойчивости комплекса  $\text{PtCl}_4^{2-}$ , пригодное для описания гидротермального переноса Pt в широком диапазоне физико-химических параметров и составов системы – до  $1000^\circ\text{C}$ , 5000 бар, 50 мас. % NaCl.

6. Растворённые хлориды щелочных металлов, которые являются основными компонентами гидротермальных растворов и флюидов, влияют на геометрию простых комплексов благородных металлов (напр.,  $\text{MeCl}_2^-$ , где Me = Au, Ag, Cu

и.т.д.). Рост концентрации соли приводит к увеличению плотности катионов щелочных металлов вблизи отрицательно заряженного комплекса. При этом частично компенсируется положительный заряд комплексообразователя, что приводит к увеличению расстояния металл – лиганд за счёт ослабления сил электростатического взаимодействия. Давление оказывает противоположное действие на межатомные расстояния в первой (Me-Cl) и второй (Me-катион щелочного металла) координационных сферах комплексообразователя. При увеличении давления (плотности, диэлектрической проницаемости) происходит отдаление катионов во второй координационной сфере от отрицательно заряженного комплекса, что приводит к росту положительного заряда на комплексообразователе и вызывает сжатие первой координационной сферы.

7. Благодаря подвижному характеру первой и дальних координационных сфер комплексов металлов (в терминах углов и межатомных расстояний) рост температуры гидротермальных флюидов приводит к расширению полей преобладания простых комплексов водного раствора ( $\text{AuCl}_2^-$ ,  $\text{AgCl}_2^-$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$  и.т.д.). Для расчёта растворимости минералов благородных металлов в высокотемпературных хлоридных флюидах достаточно учитывать образование простых комплексов наряду с расчётом коэффициентов активности всех частиц водного раствора по уравнению Дебая-Хюккеля во 2<sup>м</sup> приближении. Вероятно, такая схема работает и для других металлов. В целом это означает, что химия гидротермальных флюидов упрощается по мере роста температуры.

### Список литературы

Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание водных комплексов системы Cu-Ag-Cu-S-O-H в диапазоне температур 0-600°C и 1-3000 бар // Геохимия. 2010. №7. С. 761-767.

Белоусов О.В., Салтыков Ю.В., Дорохова Л.И., Соловьёв Л.А., Жарков С.М. Зависимость потенциала электрода  $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$  от дисперсности металлического палладия // Журн. Физ. Химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 749-753.

Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., Тагиров Б.Р., Мак Мэйхон Г., Богданов Ю.А., Ставрова О.О. Невидимое золото в сульфидах субмаринных колчеданных построек // Геология Рудных Месторождений. 2003. Т. 45. № 3. С. 228-240.

Бортников Н.С., Симонов В.А., Амплиева Е.Е., Боровиков А.А. Аномально высокие концентрации металлов во флюиде современной гидротермальной системы Семёнов (Срединно-Атлантический хребет, 13°31' с.ш.): Изучение флюидных включений в минералах с помощью LA-ICP-MS // Доклады Академии наук. 2014. Т. 456. № 5. С. 569–574.

Бортников Н.С., Симонов В.А., Амплиева Е.Е., Ставрова О.О., Фуке И. Физико-химические условия гидротермальных рудообразующих систем «черных курильщико́в», ассоциирующих с мантийными гипербазитами в Центральной Атлантике // Геология и геофизика. 2011. Т. 52. № 11. С. 1790-1801.

Бортников Н.С., Симонов В.А., Богданов Ю.А. Флюидные включения в минералах из современных сульфидных построек: физико-химические условия минералообразования и эволюция флюида // Геология руд. месторождений. 2004. Т. 46. №, 1. С. 74-87.

Викентьев И.В. Невидимое и микроскопическое золото в пирите: методы исследования и новые данные для колчеданных руд Урала // Геология Рудных Месторождений. 2015. Т. 57. № 4. С. 267-298.

Викентьев И.В., Беленькая Ю.А., Агеев Б.И. Александринское колчеданно-полиметаллическое месторождение на Урале // Геология руд. месторождений. 2000. №3. С. 248-274.

Викентьев И.В., Молошаг В.П., Юдовская М.А. Формы нахождения и условия концентрирования благородных металлов в колчеданных рудах Урала // Геология руд. месторождений. 2006. №2. С. 91-125.

Викентьев И.В., Молошаг В.П., Юдовская М.А., Еремин Н.И. Платиноиды в рудах колчеданных месторождений Урала // Доклады Академии наук. 2002. Т. 384. №6. С. 785-789.

Генкин А.Д., Дистлер В.В., Гладышев Г.Д., Филимонова А.А., Евстигнеева Т.Л., Коваленкер В.А., Лапутина И.П., Смирнов А.В., Гроховская Т.Л. Сульфидные медно-никелевые руды Норильских месторождений. М.: Наука, 1981.

Дадзе Т.П., Каширцева Г.А. Экспериментальное изучение растворимости золота в сульфидсодержащих гидротермальных растворах // Экспериментальная минералогия: некоторые итоги на рубеже столетий. Под ред. В.А. Жарикова, В.В. Федькина. М.: Наука, 2004, Т. 1, С. 315-325.

Дистлер В.В., Юдовская М.А., Знаменский В.С., Чаплыгин И.В. Элементы группы платины в современных фумаролах вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Курильская островная гряда) // Доклады Академии наук. 2002. Т. 387. № 2. С. 237-241.

Житова Л.М., Киннэйрд Дж.А., Гора М.П., Шевко Е.П. Магматогенные флюиды металлоносных рифов Бушвельдского комплекса, ЮАР: по данным изучения флюидных включений в кварце // Геология руд. месторождений. Т. 58. №. 1. С. 64-89.

Зотов А.В., Баранова Н.Н., Дарьина Т.Г., Банных Л.Н., Колотов В.П. Устойчивость гидроксокомплекса  $\text{AuOH}^0_{\text{p-p}}$  в воде при 300-500° С и давлении 500-1500 атм // Геохимия. 1985. № 1. С. 105-109.

Зотов А.В., Баранова Н.Н., Дарьина Т.Г., Банных Л.Н. Экспериментальное исследование комплексообразования золота (I) в системе  $\text{KCl-HCl-H}_2\text{O}$  при 450° С и 500 атм // Геохимия. 1989. №4. С. 541-551.

Зотов А.В., Баранова Н.Н., Дарьина Т.Г., Банных Л.Н. Растворимость золота в воднохлоридных флюидах при 350-500° С и давлении 500-1500 атм и термодинамические свойства  $\text{AuCl}_2^-_{\text{(p-p)}}$  до 750° С и 5000 атм // Геохимия. 1990. №7. С. 979-987.

Карпухина В.С., Наумов В.Б., Викентьев И.В. Генезис колчеданных месторождений Верхнеуральского рудного района (Южный Урал, Россия): свидетельства магматического вклада металлов и флюида // Геология руд. месторождений. 2013. Т. 55. № 2. С. 145-165.

Кигаи И.Н., Тагиров Б.Р. Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов // Петрология. 2010. Т. 18. № 3. С. 270-281

Коржинский М.А., Ткаченко С.И., Булгаков Р.Ф., Шмулович К.И. Составы конденсатов и самородные металлы в сублиматах высокотемпературных газовых струй вулкана Кудрявый (остров Итуруп, Курильские острова) // Геохимия. 1996. № 12. С. 1175-1182.

Королева Л.А., Шикина Н.Д., Колодина П.Г., Зотов А.В., Тагиров Б.Р., Шваров Ю.В., Волченкова В.А., Шаззо Ю.К. Экспериментальное изучение гидролиза палладия в водных растворах при 25–70°C // Геохимия. 2012. №10. С. 949-956.

Кудрин А.В. Поведение молибдена в водных растворах хлоридов натрия и калия при температурах 300 – 450°C // Геохимия. 1989. №1. С. 99-112.

Лапухов А.С., Иванов Н.Б. благороднометалльные геохимические ассоциации колчеданно-полиметаллических месторождений рудноалтайского типа // Геология и геофизика. 1993. Т. 34. № 4. С. 92-100.

Методы концентрирования и определения благородных металлов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1986. 87с.

Мурзин В.В., Варламов Д.А., Викентьев И.В. Медно-кобальтовое оруденение Пышминско-Ключевского месторождения на Ср. Урале: минеральный состав руд и метасоматитов, стадийность, Р-Т условия минералообразования // Литосфера. 2011. № 6. С. 103-122.

Набиванец Б.И., Калабина Л.В. Состояние палладия (II) в перхлоратных растворах // Ж. неорг. химии. 1970.Т. XV. Вып. 6. С. 1595-1600.

Николаева Н.М. Химические равновесия в водных растворах при повышенных температурах. Изд-во «Наука», Сиб. отд., Новосибирск, 1982. 231 с.

Николаева Н.М., Еренбург А.М., Антипина В.А. О температурной зависимости стандартных потенциалов галогенидных комплексов золота // Изв. Сиб. отд. АН СССР. 1972. №7. Сер. хим. наук. Вып. 4. С. 126-128.

Николаева Н.М., Цвелодуб Л.Д., Еренбург А.М. Влияние температуры на стандартные потенциалы галогенидных комплексов  $Pd^{(II)}$  // Изв. Сиб. отд. АН СССР. 1978. №7. Сер. хим. наук. Вып. 3. С. 44-47.

Николаева Н.М., Еренбург А.М. Влияние температуры на стандартные потенциалы галогенидных комплексов  $Pt^{II}$  // Изв. Сиб. отд. АН СССР. 1977. № 9. Сер. хим. наук. Вып. 4. С. 70-73.

Новгородова М.И. Платина, палладий и золото в медноколчеданных рудах Южного Урала // Доклады АН СССР. 1976. Т. 226. № 4. С. 942–944.

Пещевицкий Б.И., Белеванцев В.И., Земсков С.В. Новые данные по химии соединений золота в растворах // Изв. Сиб. Отд. АН СССР. 1976. Сер. хим. наук. №4. Вып. 2. С. 24-44.

Рыженко Б.Н. Термодинамика равновесий в гидротермальных растворах. М.: Наука, 1981. 191с.

Рыженко Б.Н., Брызгалин О.В. Прогнозирование температурной и барической зависимости констант диссоциации электролитов на основе элементарной электростатической модели // Геохимия. 1981. № 12. С. 1886-1890.

Рябчиков И.Д., Орлова Г.П. Золото в магматических флюидах // Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования. Новосибирск: Наука, 1984. С. 103-111.

Сафонов О.Г., Ширяев А.А., Тюрина А.В., Хутвелкер Т. Структурные особенности продуктов закалки расплавов в хлоридно-карбонатно-силикатных системах по данным колебательной и рентгеновской спектроскопии // Петрология. Т. 25. №. 1. С. 26-45.

Симонов В.А., Ковязин С.В., Тереня Е.О., Масленников В.В., Зайков В.В., Масленникова С.П. Физико-химические параметры магматических и гидротермальных процессов на колчеданном месторождении Яман-Касы, Южный Урал // Геология руд. месторождений. 2006. Т. 48. № 5. С. 423–438.

Служеникин С.Ф., Дистлер В.В. Петрология малосульфидных платиновых руд Норильского района // Новые горизонты в изучении процессов магмо- и рудообразования. Материалы научной конференции. М.: ИГЕМ РАН, 2010. С. 305-306.

Служеникин С.Ф., Дистлер В.В., Григорьева А.В. Брекчевидные руды Октябрьского месторождения как перспективный источник платиновых металлов (Норильский район) // Месторождения стратегических металлов: закономерности размещения, источники вещества, условия и механизмы образования. Всероссийская конференция, посвящённая 85-летию ИГЕМ РАН. М.: ИГЕМ РАН, 2015. С. 239-240.

Служеникин С.Ф., Дистлер В.В., Дюжиков О.А., Кравцов Б.Ф., Кунилов В.Е., Лапутина И.П., Туровцев Д.М. Малосульфидное платиновое оруденение в норильских дофференцированных интрузивах // Геология рудных месторождений. 1994. № 3. С. 195-217.

Смирнова Н.Н., Быкова Т.А., Полотнянко Н.А., Шикина Н.Д., Ходаковский И.Л. Низкотемпературная теплоёмкость и стандартная энтропия PdO(кр.) // Журнал Физической Химии. 2010. Т. 84. № 11. 2030-2035.

Спиридонов Э. М., Серова А.А., Куликова И. М., Коротаева Н. Н., Серeda Е. В., Тушенцова И. Н., Беляков С. Н., Жуков Н. Н. Генетическая минералогия Pd, Pt, Au, Ag, Rh, в норильских сульфидных рудах // Геология руд. месторождений. Т. 57. №. 5. С. 445-476.

Тагиров Б.Р., Баранова Н.Н., Бычкова Я.В. Термодинамические свойства хлоридных комплексов Pt в водных растворах: согласование литературных данных и эксперимента по растворимости Pt<sub>(кр)</sub> при 400–475 °С, 1 кбар // Геохимия. 2015. № 4. С. 344-356.

Фасман А.В., Кутюков Г.Г., Сокольский Д.В. Реакционная способность комплексных соединений Pd<sup>II</sup> в водных растворах // Журн. Неорг. Химии. 1965. Т. 10. № 6. С. 1338-1343.

Ходаковский И.Л., Смирнова Н.Н., Быкова Т.А., Полотнянко Н.А., Криставчук А.В., Шикина Н.Д., Каримова О.В., Мохов А.В., Волченкова В.А. Высокотемпературная теплоёмкость палладинита PdO(к) // Геохимия. 2011. № 5. С. 550-555.

Шваров Ю.В. NCh: Новые возможности термодинамического моделирования геохимических систем, предоставляемые Windows // Геохимия. 2008. № 8, 898-903.

(Интернет-сайт программы <http://www.geol.msu.ru/deps/geochems/soft/index.html>.)

Шмулович К.И., Бухтияров П.Г., Персиков Э.С. Вынос золота при магматической дегазации: модельные эксперименты // Геохимия. 2016. № 11. 1015-1024.

Шмулович К.И., Бухтияров П.Г., Персиков Э.С. Растворение золота в сухих солевых расплавах в присутствии  $\text{SiO}_2$  как функция  $P(\text{O}_2)$  // Геохимия. 2018. № 3. С. 251-257.

Afanasyev A., Blundy J., Melnik O., Sparks S. Formation of magmatic brine lenses via focussed fluid-flow beneath volcanoes // Earth Plan. Sci. Let. 2018 V. 486. P. 119–128.

Akinfiyev N. N., Zotov A. V. Solubility of chlorargyrite ( $\text{AgCl}(\text{cr./l.})$ ) in water: New experimental data and a predictive model valid for a wide range of temperatures (273–873K) and water densities ( $0.01\text{--}1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) // Geochim. Cosmochim. Acta. 2016. V. 178. P. 178-194.

Akinfiyev 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. P. 613-627.

Akinfiyev N.N., Diamond L.W. A simple predictive model of quartz solubility in water–salt– $\text{CO}_2$  systems at temperatures up to 1000 °C and pressures up to 1000 MPa // Geochim. Cosmochim. Acta. 2009. V. 73. P. 1597–1608.

Anderson G.M., Castet S., Schott J., Mesmer R.E. The density model for estimation of thermodynamic parameters of reactions at high temperatures and pressures // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 1769-1779.

Aranovich L. Y., Newton R. C., Manning C. E. Brine-assisted anatexis: experimental melting in the system haplogranite– $\text{H}_2\text{O}$ – $\text{NaCl}$ – $\text{KCl}$  at deep-crustal conditions // Earth Plan. Sci. Let. 2013. V. 374. P. 111-120.

Archibald S. M., Migdisov A. A., Williams-Jones A. E. The stability of Au-chloride complexes in water vapor at elevated temperatures and pressures // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. V. 65. P. 4413–4423.

Bader R. F. W. Atoms in molecules: a quantum theory. Oxford: Oxford University Press, 1990.

Bader R. F. W. A Quantum theory of molecular structure and its applications // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 893–928.

Baes C.S., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. John Wiley & Sons, Inc., NY, 1976. 490 p.

Ballhaus C.G., Stumpfl E.F. Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: evidence from hydrous silicates and fluid inclusions // *Contrib. Mineral. Petrol.* 1986. V. 94. P. 193-204.

Bandura A.V., Lvov S.N. The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 2006. V. 35. P. 15-30.

Baranova N.N., Zotov, A.V. Stability of gold sulphide species ( $\text{AuHS}^{\circ}_{(\text{aq})}$  and  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ ) at 300, 350°C and 500 bar // *Min. Magazine.* 1998. V. 62A. P. 116-117.

Barnes H.L. Hydrothermal processes // *Geochem. Persp.* 2015. V. 4. No. 1. P. 1-93.

Barré G., Truche L., Bazarkina E., Michels R., Dubessy J. First evidence of the trisulfur radical ion  $\text{S}_3^-$  and other sulfur polymers in natural fluid inclusions // *Chem. Geol.* 2017. V. 462. P. 1-14.

Bates R.G. Determination of pH. Theory and Practice. John Wiley & Sons, Inc, NY, 1973.

Bazarkina E.F., Pokrovski G.S., Hazemann J.-L. Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2014. V. 146. P. 107-131.

Bellet D., Gorges B., Dallery A., Bernard P., Pereiro E., Baruchel J. A 1300 K furnace for in situ X-ray microtomography // *J. Appl. Cryst.* 2003. V. 36. P. 366-367.

Benning L.G, Seward T.M. Hydrosulphide complexing of Au (I) in hydrothermal solutions from 150–400°C and 500–1500 bar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1996. V. 60. P. 1849-1871.

Berman R.G. Internally consistent thermodynamic data for minerals in the system  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$  // *J. Petrol.* 1988. V. 29. P. 445-522.

Berndt M.E., Buttram T., Earley III D., Seyfried Jr W.E. The stability of gold polysulfide complexes in aqueous sulfide solutions: 100 to 150°C and 100 bars // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1994. V. 58. P. 587-594.

Blundy J., Mavrogenes J., Tattitch B., Sparks S., Gilmer A. Generation of porphyry copper deposits by gas–brine reaction in volcanic arcs // *Nature Geosci.* 2015. V.8. P. 235-240.

Boily J.-F., Seward T.M. Palladium(II) chloride complexation: Spectrophotometric investigation in aqueous solutions from 5 to 125 °C and theoretical insight into Pd-Cl and Pd-OH<sub>2</sub> interactions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2005. V. 69. P. 3773–3789.

Borisov A., Palme H. Experimental determination of the solubility of platinum in silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997. V. 61. P. 4349-4357.

Botcharnikov R.E., Holtz F., Behrens H. Solubility and fluid–melt partitioning of H<sub>2</sub>O and Cl in andesitic magmas as a function of pressure between 50 and 500 MPa // *Chem. Geol.* 2015. V. 418. P. 117–131.

Botcharnikov R.E., Linnen R.L., Holtz F. Solubility of Au in Cl- and S-bearing hydrous silicate melts // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2010. V. 74. P. 2396–2411.

Botcharnikov R.E., Linnen R.L., Wilke M., Holtz F., Jugo P.J., Berndt J. High gold concentrations in sulphide-bearing magma under oxidizing conditions // *Nature Geoscience*. 2011. V. 4. P. 112-115.

Brimhall G. H., Crerar D. A. Ore Fluids: Magmatic to Supergene. In *Thermodynamic Modeling of Geologic Materials: Minerals, Fluids, and Melts* (Eds. I. S. E. Carmichael and H. P. Eugster), *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America. 1987. V. 17. P. 235-322.

Brugger J.; Liu W.; Etschmann B.; Mei Y.; Sherman D.M.; Testemale D. A review of the coordination chemistry of hydrothermal systems, or do coordination changes make ore deposits? // *Chem. Geol.* 2016. V. 447. P. 219–253.

Chernyshov A.A., Veligzhanin A.A., Zubavichus Y.V. Structural Materials Science end-station at the Kurchatov Synchrotron Radiation Source: Recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. 2009. V. 603. P. 95–98.

Chou I-M. Optical cells with fused silica windows for the study of geological fluids. In *Applications of Raman Spectroscopy to Earth Sciences and Cultural Heritage* (Eds. J. Dubessy, M.-C. Gaumont and F. Rull). *EMU Notes in Mineralogy*, London. 2012. V. 12. P. 227-248.

Chou I-M., Song Y., Burruss R.C. A new method for synthesizing fluid inclusions in fused silica capillaries containing organic and inorganic material // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2008. V. 72. P. 5217-5231.

Cox J.D., Wagman D.D., Medvedev V.A., eds. CODATA Key Values for Thermodynamics. Hemisphere, N.Y. 1989.

Dobrovolskaya M., Basalaeva I.V., Vikentyev I.V. Precious metals (Pt, Pd, Au, Ag) in copper-pyritic deposits of the South Urals // *Min.Mag.* 1994. V. 58A. P. 233-234.

Dolejš D, Zajacz Z. Halogens in Silicic Magmas and Their Hydrothermal Systems. In: The role of halogens in terrestrial and extraterrestrial geochemical processes. Surface, crust, and mantle (Eds. D. E. Harlov, L. Aranovich). Springer International Publishing AG, 2018. P. 431-543.

Douville E., Charlou J. L., Oelkers E. H., Bienvenu P., Jove Colon C.F., Donval J. P., Fouquet Y., Prieur D., and Appriou P. The Rainbow vent fluids (36°4', MAR): the influence of ultramafic rocks and phase separation on trace metal content in Mid-Atlantic Ridge hydrothermal fluids // *Chem. Geol.* 2002. V. 184. P. 37-48.

Driesner T. The system H<sub>2</sub>O-NaCl. II. Correlations for molar volume, enthalpy, and isobaric heat capacity from 0 to 1000 °C, 1 to 5000 bar, and 0 to 1 X<sub>NaCl</sub> // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 4902-4919.

Driesner T., Heinrich C. A. The system H<sub>2</sub>O-NaCl. I. Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000 °C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 X<sub>NaCl</sub> // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 4880-4901.

Economou-Eliopoulos M. Platinum-group element potential of porphyry deposits. Exploration for deposits of platinum-group elements. Mineral. Assoc. Canada. Short Course Ser, 2005. V. 35. P. 203-246.

Eliopoulos D.G., Economou-Eliopoulos M., Zelyaskova-Panayiotova M. Critical factors controlling Pd and Pt potential in porphyry Cu–Au deposits: evidence from the Balkan peninsula // *Geosciences.* 2014. V. 4. P. 31-49.

Evans K.A., Mavrogenes J.A., O'Neill H.S., Keller N.S., Jang L.-Y. A preliminary investigation of chlorine XANES in silicate glasses // *Geochem. Geophys. Geosys.* 2008. V. 9. No. 10, Q10003.

Fleet, M.E., Knipe, S.W. Solubility of native gold in H-O-S fluids at 100-400 °C and high H<sub>2</sub>S content // *J. Solut. Chem.* 2000. V. 29. P. 1143-1157.

Frank M. R., Candela P. A., Piccoli P. M., Glascock M. D. Gold solubility, speciation, and partitioning as a function of HCl in brine-silicate melt-metallic gold

system at 800°C and 100 MPa // *Geochim. Cosmochim. Acta* . 2002. V. 66. P. 3719-3732.

Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Petersson G.A., Nakatsuji H., Li X., Caricato M., Marenich A., Bloino J., Janesko B.G., Gomperts R., Mennucci B., Hratchian H.P., Ortiz J.V., Izmaylov A.F., Sonnenberg J.L., Williams-Young D., Ding F., Lipparini F., Egidi F., Goings J., Peng B., Petrone A., Henderson T., Ranasinghe D., Zakrzewski V.G., Gao J., Rega N., Zheng G., Liang W., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., Throssell K., Montgomery Jr. J.A., Peralta J.E., Ogliaro F., Bearpark M., Heyd J.J., Brothers E., Kudin K., Staroverov V.N., Keith T., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Millam J. M., Klene M., Adamo C., Cammi R., Ochterski J.W., Martin R.L., Morokuma K., Farkas O., Foresman J.B. and Fox D.J. Gaussian 09. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2016.

Fullam H.T. Physical property measurements on cesium chloride and cesium chloride – alkali metal chloride systems. Atlantic Richfield Hanford Company, 1971.

Gammons C.H., Bloom M.S., Yu Y. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: I. Solubility of platinum and palladium sulfide minerals in NaCl/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions at 300°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. 3881-3894.

Gammons C.H., Bloom M.S. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: II. The solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300°C // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1993. V. 57. P. 2451-2467.

Gammons C.H., Yu Y., Bloom M.S. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: III. The solubility of Ag-Pd alloy + AgCl in NaCl/HCl solutions at 300°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993 V. 57. P. 2469-2479.

Gammons C.H., Williams-Jones A.E. The solubility of Au-Ag alloy + AgCl in HCl/NaCl solutions at 300°C: New data on the stability of Au(I) chloride complexes in hydrothermal fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1995. V. 59. P. 3453-3468.

Gauthier C., Sole V.A., Signorato R., Goulon J., Moguiline E. The ESRF beamline ID26: X-ray absorption on ultra dilute sample // *J. Synchr. Radiation*. 1999. V. 6. 164-166.

Gibert F., Pascal M.-L., Pichavant M. Gold solubility and speciation in hydrothermal solutions: experimental study of the stability of hydrosulphide complex of gold ( $\text{AuHS}^\ominus$ ) at 350 to 450°C and 500 bars // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. P. 2931-2947.

Giggenbach W.F. Equilibria involving polysulfide ions in aqueous sulfide solutions up to 240 °C // *Inorg. Chem*. 1974. V. 13. P. 1724-1730.

Ginstrup O. The redox system Platinum (0)/Platinum (II)/Platinum (IV) with chloro and bromo ligands // *Acta Chem. Scand*. 1972. V. 26. P. 1527-1541.

Glatzel P., Bergman U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes - electronic and structural information // *Coord. Chem. Rev*. 2005. V. 249. P. 65-95.

Guo H. Audétat A., Dolejš D. Solubility of gold in oxidized, sulfur-bearing fluids at 500–850 °C and 200–230 MPa: A synthetic fluid inclusion study // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2018. V. 222. P. 655-670.

Hanley J. J., Mungall J. E., Pettke T., Spooner E. T. C., Bray C.J. Fluid and halide melt inclusions of magmatic origin in the ultramafic and lower banded series, Stillwater complex, Montana, USA // *J. Petrol*. 2008. V. 49. P. 1133-1160.

Hannington M. D., de Ronde C. E. J. and Petersen S. Sea-floor tectonics and submarine hydrothermal systems. In: *Economic Geology 100<sup>th</sup> Anniversary Volume* (Eds. J. W. Henderquist, J. F. H. Thompson, R. J Goldfarb and J. P. Richards). Society of Economic Geologists, 2005. P. 111-141.

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. J. Sci*. 1981. V. 281. P. 1249-1516.

Ho P.C., Palmer D.A., Mesmer R.E. Electrical conductivity measurements of aqueous sodium chloride solutions to 600°C and 300 MPa // *J. Sol. Chem*. 1994. V. 23. P. 997-1018.

Hovey J.K. Thermodynamics of aqueous solutions. Ph. D. thesis. Univ. Alberta, 1988.

Hurtig N.C., Williams-Jones, A.E. An experimental study of the transport of gold through hydration of AuCl in aqueous vapour and vapour-like fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 127. P. 305–325.

Izatt R.M., Eatough D., Christensen J.J. A study of Pd<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub> hydrolysis. Hydrolysis constants and the standard potential for the Pd, Pd<sup>2+</sup> couple // *J. Chem. Soc. A*. 1967. P. 1301-1304.

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 bar and 0 to 1000°C // *Comp. Geosci.* 1992. V. 18. P. 899-947. ([http://geopig.asu.edu/supcrt92\\_data/slop98.dat](http://geopig.asu.edu/supcrt92_data/slop98.dat))

Joly Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 63. P. 125120-125129.

Kawaizumi F. Partial molar volumes of halogeno complexes of platinum and palladium in aqueous solutions and differences in volume between tetra- and hexa-coordinated forms // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1992. V. 88. P. 2351-2353.

Kawasumi S., Chiba H. Redox state of seafloor hydrothermal fluids and its effect on sulfide mineralization // *Chem. Geol.* 2017. V. 451. P. 25-37.

Kitamura A., Yui M. Reevaluation of thermodynamic data for hydroxide and hydrolysis species of palladium (II) using the Bronsted\_Guggenheim\_Scatchard model // *J. Nuclear Science and Technol.* 2010. V. 47. № 8. P. 760-770.

Kokh M.A., Akinfiev N.N., Pokrovski G.S., Salvi S. and Guillaume D. The role of carbon dioxide in the transport and fractionation of metals by geological fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2017. V. 197. P. 433-466.

Kvashnina K.O., Scheinost A.C. A Johann-type X-ray emission spectrometer at the Rossendorf Beamline // *J. Synch. Radiation*. 2016. V. 23. P. 836–841.

Large R.R. Chemical evolution and zonation of massive sulfide deposits in volcanic terrains // *Econ. Geol.* 1977. V. 72. P. 549-572.

Liu W., Etschmann B., Testemale D., Hazemann J.-L., Rempel K., Müller H., Brugger J. Gold transport in hydrothermal fluids: competition among the Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, HS<sup>-</sup> and NH<sub>3(aq)</sub> ligands // *Chem. Geol.* 2014. V. 376. P. 11-19.

Liu X., Lu X., Wang R., Zhou H., Xu S. Speciation of gold in hydrosulphide-rich ore-forming fluids: Insights from first-principles molecular dynamics simulations // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2011. V. 75. P. 185-194.

Matsushita N, Ahsbahs H., Hafner S. S., Kojima N. Crystal structure of mixed valence gold compound,  $\text{Cs}_2\text{Au(I)Au(III)Cl}_6$  up to 18 GPa // *Rev. High Pressure Sci. Technol.* 1998. V. 7. P. 329-331.

Mei Y., Sherman D.M., Liu W., Brugger J. Complexation of gold in  $\text{S}_3^-$ -rich hydrothermal fluids: Evidence from ab-initio molecular dynamics simulations // *Chem. Geol.* 2013. V. 347. P. 34-42.

Mei Y., Liu W., Sherman D. M. and Brugger J. Metal complexing and ion hydration in low density hydrothermal fluids: ab initio molecular dynamics simulation of Cu(I) and Au(I) in chloride solutions (25-1000 °C, 1-5000 bar) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2014. V. 131. P. 196-212.

Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D.M., Barnes S.J., Fiorentini M.L., Seward T.M., Testemale D. and Brugger J. Palladium complexation in chloride- and bisulfide-rich fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2015. V. 161. P. 128-145.

van Middlesworth J.M., Wood S.A. The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: An experimental solubility study at 25–85°C and 1 bar // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1999. V. 63. P. 1751–1765.

Mills K.C. Thermodynamic data for inorganic sulfides, selenides and tellurides. Butterworths, London, 1974.

Ohba S., Sato S., Saito Y., Ohshima K.-I., Harada J. Electron-density distribution in crystals of potassium tetrachloroplatinate(II) and influence of X-ray diffuse scattering // *Acta Crystallographica B*. 1983. V. 39. P. 49-53.

Ohmoto H., Lasaga A. C. Kinetics of reactions between aqueous sulfates and sulfides in hydrothermal systems // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1982. V. 46. P. 1727–1745.

Okamoto H., Massalski T.B. The Au-Pt (Gold-Platinum) system // *Bull. Alloy Phase Diagrams*. 1985. V. 6. № 1. P. 46-56.

Olsen N.J., Mountain B.W., Seward T.M. Antimony(III) sulfide complexes in aqueous solutions at 30°C: A solubility and XAS study // *Chem. Geol.* 2018. V. 476. P. 233-247.

Pan P., Wood S.A. Solubility of Pt and Pd sulfides and Au metal in aqueous bisulfide solutions II. Results at 200 ~ to 350 ~ and saturated vapor pressure // *Mineral. Deposita* 1994. V. 29. P. 373-390.

Pankratz L.B. Thermodynamic properties of elements and oxides. U.S. Bur. Mines Bull. 1982. № 672. 509 p.

Pašava J., Vymazalová A., Petersen S., Herzig P. PGE distribution in massive sulfides from the PACMANUS hydrothermal field, eastern Manus basin, Papua New Guinea: implications for PGE enrichment in some ancient volcanogenic massive sulfide deposits // *Mineral. Deposita*. 2004. V. 39. P. 784-792.

Pašava J., Vymazalová A., Tornos F. PGE distribution in massive sulfide deposits of the Iberian Pyrite Belt // *Mineral. Deposita*. 2007. V. 42. P. 309-314.

Penfold T. J., Tavernelli I., Milne C. J., Reinhard M., El Nahhas A., Abela R., Rothlisberger U., Chergui M. A wavelet analysis for the X-ray absorption spectra of molecules // *J. Chem. Phys.* 2013. V. 138. 014104.

Pokrovski, G.S., Tagirov, B.R., Schott, J., Hazemann, J.-L., Proux, O. A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2009a. V. 73. P. 5406-5427.

Pokrovski G. S., Tagirov B. R., Schott J, Bazarkina E. F., Hazemann J.-L., Proux O. An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids // *Chem. Geol.* 2009b. V. 259. P. 17-29.

Pokrovski G.S., Roux J., Ferlat G., Jonchiere R., Seitsonen A.P., Vuilleumier R., Hazemann J.L. Silver in geological fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and first-principles molecular dynamics // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 106. P. 501–523.

Pokrovski G.S., Dubessy J. Stability and abundance of the trisulfur radical ion  $S_3^-$  in hydrothermal fluids // *Earth Plan. Sci. Let.* 2015. V. 411. P. 298-309.

Pokrovski G.S., Kokh M.A., Guillaume D., Borisova A.Y., Gisquet P., Hazemann J.-L., Lahera E., Del Net W., Proux O., Testemale D., Haigis V., Jonchière R., Ari P., Seitsonen A.P., Ferlat G., Vuilleumier R., Saitta A.M., Boiron M.-C., Dubessy J. Sulfur radical species form gold deposits on Earth // *PNAS*. 2015. V. 112. P. 13484-13489.

Ravel B., Newville M. ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchr. Radiation*. 2005. V. 12. P. 537-541.

Renders R.J., Seward T.M. The stability of hydrosulphido- and sulphido-complexes of Au(I) and Ag(I) at 25°C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 245-253.

Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar ( $10^5$  Pascals) pressure and at higher temperatures // *U.S. Geological Survey Bulletin* 2131. 1995. U.S. Government Printing Office, Washington.

Sassani D.C., Shock E.L. Estimation of standard partial molal entropies of aqueous ions at 25°C and 1 bar // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. P. 3895-3908.

Sassani D.C., Shock E.L. Errata to Sassani & Shock (1992) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1994. V. 58. P. 2756-2758.

Sassani D.C., Shock E.L. Solubility and transport of platinum-group elements in supercritical fluids: Summary and estimates of thermodynamic properties for ruthenium, rhodium, palladium, and platinum solids, aqueous ions, and complexes to 1000°C and 5 kbar // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998. V. 62. P. 2643–2671.

Schmidt K., Garbe-Schönberg D., Koschinky A., Strauss H., Jost C.L., Kleven V., Königer P. Fluid elemental and stable isotope composition of the Nibelungen hydrothermal field (8°18' S, Mid-Atlantic Ridge): Constraints on fluid–rock interaction in heterogeneous lithosphere // *Chem. Geol.* 2011. V. 280. P. 1–18.

Schmidt C., Seward T.M. Raman spectroscopic quantification of sulfur species in aqueous fluids: Ratios of relative molar scattering factors of Raman bands of H<sub>2</sub>S, HS<sup>-</sup>, SO<sub>2</sub>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>, S<sup>3-</sup> and H<sub>2</sub>O at ambient conditions and information on changes with pressure and temperature // *Chem. Geol.* 2017. V. 467. P. 64-75.

Seward T.M. Thio complexes of gold and the transport of gold in hydrothermal ore solutions // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1973. V. 37. P. 379–399.

Seward T.M., Williams-Jones A.E., Migdisov A.A. The chemistry of metal transport and deposition by ore-forming hydrothermal fluids. In: *Treatise on Geochemistry*. 2<sup>nd</sup> edition. (Eds. K. Turekian, H. Holland). V. 13. Elsevier, 2014. P. 29-57.

Shenberger D.M., Barnes H.L. Solubility of gold in aqueous sulfide solutions from 150 to 350 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1989. V. 53. P. 269-278.

Shmulovich K.I., Churakov S.V. Natural fluid phases at high temperatures and low pressures // *J. Geochem. Expl.* 1998. V. 62. P. 183-191.

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., Helgeson H.C., Sverjensky D.A. Calculation of the thermodynamic and transport 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., Sassani M.W., 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. 64. P. 907-950.

Shvarov Yu. 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 // *Appl. Geochem.* 2015. V. 55. P. 17-27.

Shvarov Yu.V., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide. Australian Geological Survey Organization, Record 1999/25, 1999.

Simon A.C. and Pettke T. Platinum solubility and partitioning in a felsic melt–vapor–brine assemblage // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2009. V. 73. P. 438–454.

Sluzhenikin S.F., Mokhov A.V. Gold and silver in PGE-Cu-Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia // *Miner. Deposita.* 2015. V. 50. P. 465-492.

Stefánsson A, Seward T. Stability of chloridogold (I) complexes in aqueous solutions from 300 to 600 °C and from 500 to 1800 bar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003a. V. 67. P. 4559-4576.

Stefánsson A, Seward T. The hydrolysis of gold(I) in aqueous solutions to 600°C and 1500 bar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003b. V. 67. P. 1677-1688.

Stefánsson A., Seward T.M. Gold(I) complexing in aqueous sulphide solutions to 500°C at 500 bar // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2004. V. 68. P. 4121-4143.

Sun W., Huang R.-F., Li H., Hu Y.-B., Zhang C.-C., Sun S.-J., Zhang L.-P., Ding X., Li C.-Y., Zartman R.E., Ling M.-X. Porphyry deposits and oxidized magmas // *Ore Geol. Rev.* 2015. V. 65. P. 97-131.

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., Hemley J.J., D'Angelo M.D. Thermodynamic assessment of hydrothermal alkali feldspar-mica-aluminosilicate equilibria // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1991. V. 55. P. 989-1004.

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

Tagirov B.R., Salvi S., Schott J., Baranova N.N. Experimental study of gold-hydrosulphide complexing in aqueous solutions at 350–500°C, 500 and 1000 bars using mineral buffers // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2005. V. 69. P. 2119-2132.

Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N., Experimental determination of the stabilities of  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{cr})}$  at 25 °C and  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  at 25–250 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta* 2006. V. 70. P. 3689-3701.

Tagirov B.R., Suleimenov O.M. Seward T.M. Zinc complexation in aqueous sulfide solutions: Determination of the stoichiometry and stability of complexes via  $\text{ZnS}_{(\text{cr})}$  solubility measurements at 100 C and 150bars // *Geochim. Cosmochim. Acta* 2007. V. 71. P. 4942-4953.

Tagirov B.R., Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiyev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Yu.V. and Bastrakov E.N. The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2013. V. 117. P. 348-373.

Tagirov B.R., Trigub A.L., Kvashnina K.O., Shiryaev A.A., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Abramova V.D., Kovalchuk E.V. Covellite CuS as a matrix for “invisible” gold: X-ray spectroscopic study of the chemical state of Cu and Au in synthetic minerals // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2016. V. 191. P. 58–69.

Tagirov B.R., Trigub A.L., Filimonova O.N., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S., Lafuerza S. and Chareev D.A. Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids:

insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and ab initio molecular dynamics // ACS Earth and Space Chemistry. 2019. V. 3. No. 2. P. 240–261.

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.

Tarkian M., Stribny B. Platinum-group elements in porphyry copper deposits: A reconnaissance study // Mineral. Petrol. 1999. V. 65. P. 161-183.

Taylor J.R. Phase relationships and thermodynamic properties of the Pd-S system. Metallurgical Transactions. 1985. V. 16B. P. 143-148.

Templeton D.H., Watt G.W., Garner C.S. The formal electrode potentials of palladium in aqueous hydrochloric and perchloric acid solutions. Stability of chloropalladate ion // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 1608-1612.

Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Nickolsky M.S., Shiryayev A.A., Baranova N.N., Kovalchuk E.V. and Mokhov A.V. () X-ray spectroscopy study of the chemical state of “invisible” Au in synthetic minerals in the Fe-As-S system // Am. Mineral. 2017a. V. 102. P. 1057-1065.

Trigub A.L., Tagirov B.R., Kvashnina K.O., Lafuerza S., Filimonova O.N., Nickolsky M.S. Experimental determination of gold speciation in sulfide-rich hydrothermal fluids under a wide range of redox conditions // Chem. Geol. 2017b. V. 471. P. 52-64.

Truche L., Bazarkina E., Barré G., Thomassot E., Berger G., Dubessy J., Robert P. The role of  $S_3^-$  ion in thermochemical sulphate reduction: Geological and geochemical implications // Earth Plan. Sci. Lett. 2014. V. 396. P. 190-200.

Ulrich T, Günther D, Heinrich C.A. The Evolution of a porphyry Cu-Au deposit, based on LA-ICP-MS analysis of fluid inclusions: Bajo de la Alumbrera, Argentina // Econ. Geol. 2002. V. 97. P. 1889-1920.

Veksler I. V., Dorfman A. M., Dulski P., Kamenetsky V. S., Danyushevsky L. V., Jeffries T., Dingwell D. B. Partitioning of elements between silicate melt and immiscible fluoride, chloride, carbonate, phosphate and sulfate melts, with implications to the origin of natrocarbonatite // Geochim.Cosmochim. Acta. 2012. V. 79. P. 20–40.

Vikentyev I.V., Abramova V.D., Moloshag V.P., Su S. PGE in minerals of volcanogenic massive sulfide deposits of the Urals: ore geochemistry and first LA-ICP-MS data // Proceedings, 12<sup>th</sup> International Platinum Symposium. Ekaterinburg, Russia. 2014. P. 326-327.

Vikentyev I.V., Yudovskaya M.A., Mokhov A.V., Kerzin A.L., Tsepin A.I. Gold and PGE in massive sulfide ore of the Yzelginsk deposit, Southern Urals, Russia // Can. Mineral. 2004. V.42. P. 651-665.

Wagner W., Pruss A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2002. V. 31. P. 387-535.

Webster J.D., Baker D.R., Aiuppa A. Halogens in Mafic and Intermediate-Silica Content Magmas. In: The Role of Halogens in Terrestrial and Extraterrestrial Geochemical Processes (Eds. D.E. Harlov and L.Y. Aranovich). Springer, 2018. P. 307-430.

Williams-Jones A.E., Bowel R. J., Migdisov A.A. Gold in solution // Elements. 2009. V. 5. P. 281-287.

Wood S.A. Experimental determination of the hydrolysis constants of Pt<sup>2+</sup> and Pd<sup>2+</sup> at 25°C from solubility of Pt and Pd<sup>2+</sup> from solubility of Pt and Pd in aqueous hydroxide solutions // Geochim. Cosmochim. Acta. 1991. V. 55. P. 1759-1767.

Wood S.A., Pan P., Zhang Y., Mucci A. The solubility of Pt and Pd sulfides and Au in bisulfide solutions I. Results at 25 -90°C and 1 bar pressure // Mineral. Deposita. 1994. V. 29. P. 309-317.

Xiong Y, Wood S.A. Experimental quantification of hydrothermal solubility of platinum-group elements with special reference to porphyry copper environments // Mineral. Petrol. 2000. V. 68. P. 1-28.

Yudovskaya M. A., Distler V. V., Chaplygin I. V., Trubkin N. V. and Gorbacheva S. A. Gaseous transport and deposition of gold in magmatic fluid: evidence from the active Kudryavy volcano, Kurile Islands // Miner. Deposita. 2006. V. 40. P. 828-848.

Zabinsky S.I., Rehr J.J., Ankudinov A., Albers R.C., Eller M.J. Multiple-scattering calculations of X-ray-absorption spectra // Phys. Rev. B. 1995. V. 52. P. 2995-3009.

Zajacz Z., Seo J. H., Candela P. A., Piccoli P. M., Heinrich C. A., Guillong M. Alkali metals control the release of gold from volatile-rich magmas // *Earth Plan. Sci. Lett.* 2010. V. 297. P. 50-56.

Zajacz Z., Seo J.H, Candela P.A., Piccoli P.M., Tossell J.A. The solubility of copper in high-temperature magmatic vapors: A quest for the significance of various chloride and sulfide complexes // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. P. 2811-2827.

Zein D.Yu., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E. The solubility of gold in hydrogen sulfide gas: An experimental study // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2007. V. 71. P. 3070-3081.

Zein D.Yu., Migdisov A.A., Williams-Jones A.E. The solubility of gold in H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>S vapour at elevated temperature and pressure // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2011. V. 75. P. 5140-5153.

Zotov A.V., Baranova N.N. Thermodynamic properties of the aurochloride solute complex AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> at temperatures of 350-500°C and pressures of 500-1500 bars // *Sciences Géologiques, Bull.* 1989. V. 42. No. 4. P. 335-342.

Zotov A.V., Kudrin A.V., Levin K.A., Shikina N.D., Var'yash L.N. Experimental studies of the solubility and complexing of selected ore elements (Au, Ag, Cu, Mo, As, Sb, Hg) in aqueous solutions. In: *Fluids in the crust. Equilibrium and transport properties* (eds. K. I. Shmulovich, B. W. D. Yardley and G. G. Gonchar). Chapman & Hall, 1995. P. 95-137.

Zotov A.V., Shikina N.D., Akinfiev N.N. Thermodynamic properties of the Sb(III) hydroxide complex Sb(OH)<sub>3(aq)</sub> at hydrothermal conditions // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 2003. V. 67. 1821-1836.

Zotov A.V., Kuzmin N.N., Reukov V.L., Tagirov B.R. Stability of AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> from 25 to 1000 °C at pressures to 5000 bar and consequences for hydrothermal gold mobilization // *Minerals.* 2018. V. 8. 286.

#### **Список публикаций по теме диссертации (статьи в рецензируемых изданиях)**

**Tagirov B.R.\***, Zotov A.V. and Akinfiev N.N. (1997) Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl<sub>(aq)</sub>. *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4267-4280.

Gurevich V.M., Gavrichev K.S., Gorbunov V.E., Baranova N.N., **Tagirov B.R.**, Golushina L.N., Polyakov V.B. (2002) The heat capacity of  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{cr})}$  at low temperatures and derived thermodynamic functions. *Thermochimica Acta* 23, No. 1-2, 85-90.

Бортников Н.С., Кабри Л., Викентьев И.В., **Тагиров Б.Р.**, Мак Мэйхон Г., Богданов Ю.А., Ставрова О.О. (2003) Невидимое золото в сульфидах субмаринных колчеданных построек. *Геология руд. месторождений*, т. 45, № 3, 228-240.

**Tagirov B.R.\***, Salvi S., Schott J., Baranova N.N. (2005) Experimental study of gold-hydrosulphide complexing in aqueous solutions at 350–500°C, 500 and 1000 bars using mineral buffers. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2119-2132.

**Tagirov B.R.\***, Baranova N.N., Zotov A.V., Schott J., Bannykh L.N. (2006) Experimental determination of the stabilities of  $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{cr})}$  at 25 °C and  $\text{Au}(\text{HS})_2^-$  at 25–250 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3689-3701.

Pokrovski G.S., **Tagirov B.R.**, Schott J., Hazemann J.-L., Proux O. (2009) A new view on gold speciation in sulfur-bearing hydrothermal fluids from in situ X-ray absorption spectroscopy and quantum-chemical modeling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 73, 5406-5427.

Pokrovski G.S., **Tagirov B.R.**, Schott J., Bazarkina E.F., Hazemann J.-L., Proux O. (2009) An in situ X-ray absorption spectroscopy study of gold-chloride complexing in hydrothermal fluids. *Chem. Geol.* 259, 17-29.

**Тагиров Б.Р.\***, Баранова Н.Н. (2009) Состояние палладия в сульфидных гидротермальных растворах: экспериментальное изучение методом растворимости. *Геохимия*, №12, 1319-1327.

Кига́й И.Н., **Тагиров Б.Р.** (2010) Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов. *Петрология*, т. 18, № 3, 270-281.

Королева Л.А., Шикина Н.Д., Колодина П.Г., Зотов А.В., **Тагиров Б.Р.\***, Шваров Ю.В., Волченкова В.А., Шаззо Ю.К. (2012) Экспериментальное изучение гидролиза палладия в водных растворах при 25–70°C. *Геохимия*, №10, 949-956.

**Tagirov B.R.\***, Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiev N.N., Polotnyanko N.A., Shikina N.D., Koroleva L.A., Shvarov Yu.V., Bastrakov E.N. (2013) The speciation

and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints. *Geochim. Cosmochim. Acta* 117, 348-373.

**Тагиров Б.Р.\***, Баранова Н.Н., Бычкова Я.В. (2015) Термодинамические свойства хлоридных комплексов Pt в водных растворах: согласование литературных данных и эксперимента по растворимости Pt(кр) при 400–475°C, 1 кбар. *Геохимия*, №4, 344-356.

**Тагиров Б.Р.\***, Тригуб А.Л., Селиванов П.В., Королёва Л. А. (2017) Состав и структура хлоридных комплексов Pt в гидротермальных растворах по данным метода рентгеновской спектроскопии поглощения. *Журнал Физической Химии*, т. 91, № 3, 500-506.

Trigub A.L., **Tagirov B.R.\***, Kvashnina K.O., Lafuerza S., Filimonova O.N. and Nickolsky M.S. (2017) Experimental determination of gold speciation in sulfide-rich hydrothermal fluids under a wide range of redox conditions. *Chem. Geol.* 471, 52-64.

15. Зотов А.В., **Тагиров Б.Р.**, Королева Л.А., Волченкова В.А. (2017) Экспериментальное моделирование совместного переноса Au и Pt хлоридными гидротермальными флюидами (350–450°C, 500–1000 бар). *Геология Рудных Месторождений*, т. 59, №5, 434-442.

Zotov A.V., Kuzmin N.N., Reukov V.L., **Tagirov B.R.\*** (2018) Stability of AuCl<sub>2</sub><sup>-</sup> from 25 to 1000 °C at pressures to 5000 bar and consequences for hydrothermal gold mobilization. *Minerals* 8(7), 286.

**Tagirov B.R.\***, Trigub A.L., Filimonova O.N., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S., Lafuerza S. and Chareev D.A. (2019) Gold transport in hydrothermal chloride-bearing fluids: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and ab initio molecular dynamics. *ACS Earth and Space Chemistry* 3(2), 240–261.

**Tagirov B.R.\***, Filimonova O.N., Trigub A.L., Akinfiev N.N., Nickolsky M.S., Kvashnina K.O., Chareev D.A., Zotov A.V. (2019) Platinum transport in chloride-bearing fluids and melts: insights from in situ X-ray absorption spectroscopy and thermodynamic modelling. *Geochim. Cosmochim. Acta* 254, 86-101.

\* ответственный автор

## Приложения

**Приложение 1.** Данные, использованные при расчёте значений термодинамических свойств и параметров модели НКФ комплексов Pd.

**Табл. П1-1.** Значения  $E^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(к)})$ , рассчитанные по потенциометрическим данным, и соответствующие им значения константы реакции. Наши данные - из раздела 1.4, литературные данные приведены к нулевой ионной силе и значению стандартного потенциала водородного электрода. Данные, выделенные курсивом, не использовались в расчётах из-за возможной систематической ошибки, сказавшейся на результате эксперимента.

$t, ^\circ\text{C}$	$E^\circ, \text{мВ}$	$\lg K^{\circ 1}$	Source
15	0.646	22.60	Templeton et al., 1943
25	0.641	21.69	Templeton et al., 1943
30	0.636	21.15	Templeton et al., 1943
50	0.626±0.003	19.53±0.10	Николаева и др., 1978
70	0.605±0.003	17.77±0.10	Николаева и др., 1978
90	0.593±0.003	16.46±0.10	Николаева и др., 1978
100	0.583±0.003	15.75±0.10	Николаева и др., 1978
125	0.561±0.003	14.20±0.10	Николаева и др., 1978
<i>150</i>	<i>0.538±0.003</i>	<i>12.81±0.10</i>	<i>Николаева и др., 1978</i>
50	0.629±0.005	19.62±0.15	Наст. работа
70	0.611±0.005	17.96±0.15	Наст. работа
60	0.622±0.005	18.83±0.15	Белоусов и др., 2008

<sup>1</sup>  $\text{PdCl}_4^{2-} + \text{H}_{2(\text{г})} = \text{Pd}_{(\text{к})} + 4 \text{Cl}^- + 2\text{H}^+$

**Табл. П1-2.** Константы гидролиза  $\text{Pd}^{2+}$  и константы растворения  $\text{PdO}_{(к)}$ . Обработка экспериментальных данных (Middlesworth and Wood, 1999) с расчётом констант гидролиза была выполнена в настоящей работе.

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K^\circ_{\text{PdOH}^+}$ <sup>а</sup>	$\lg K^\circ_{\text{Pd(OH)}_2}$ <sup>б</sup>	$\lg K^\circ_{\text{Pd(OH)}_3^-}$ <sup>в</sup>	$\lg K_S^\circ_{\text{Pd(OH)}_2}$ <sup>г</sup>	$\lg K_S^\circ_{\text{Pd(OH)}_3^-}$ <sup>д</sup>
Наст. работа, растворимость $\text{PdO}_{(к)}$					
25	$-1.66 \pm 0.50$	$-4.34 \pm 0.30$			
50	$-0.65 \pm 0.25$	$-3.80 \pm 0.30$			
400 $^\circ\text{C}$ 1 кбар				$< -7.2$	$-4.7 \pm 0.3$
(Королёва и др., 2012), спектрофотометрия					
25	$-1.9 \pm 0.6$				
50	$-1.0 \pm 0.4$				
70	$-0.5 \pm 0.3$				
(Middlesworth and Wood, 1999), растворимость $\text{Pd(OH)}_{2(ам)}$					
25	$-0.50 \pm 0.60$	$-3.31 \pm 0.60$	$-15.65 \pm 0.56$		
70	$-0.33 \pm 0.40$	$-3.14 \pm 0.40$	$-13.74 \pm 0.49$		
<sup>а</sup> $\text{Pd}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd(OH)}^+ + \text{H}^+$ ; <sup>б</sup> $\text{Pd}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Pd(OH)}_2^\circ + 2 \text{H}^+$ ; <sup>в</sup> $\text{Pd}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Pd(OH)}_3^- + 3 \text{H}^+$ ; <sup>г</sup> $\text{PdO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Pd(OH)}_{2(р-р)}^\circ$ ; <sup>д</sup> $\text{PdO}_{(к)} + \text{H}_2\text{O}_{(ж)} + \text{OH}^- = \text{Pd(OH)}_3^-$ .					

## Литература

Белоусов О.В., Салтыков Ю.В., Дорохова Л.И., Соловьёв Л.А., Жарков С.М. Зависимость потенциала электрода  $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$  от дисперсности металлического палладия // Журн. Физ. Химии. 2008. Т. 82. № 4. С. 749-753.

Королёва Л.А., Шикина Н.Д., Колодина П.Г., Зотов А.В., Тагиров Б.Р., Шваров Ю.В., Волченкова В.А., Шаззо Ю.К. Экспериментальное изучение гидролиза палладия в водных растворах при 25–70 $^\circ\text{C}$  // Геохимия. 2012. №10. С. 949-956.

Николаева Н.М., Цвелодуб Л.Д., Еренбург А.М. Влияние температуры на стандартные потенциалы галогенидных комплексов  $\text{Pd}^{(II)}$  // Изв. Сиб. отд. АН СССР. 1978. №7. Сер. хим. наук. Вып. 3. С. 44-47.

Middlesworth J.M., Wood S.A. The stability of palladium(II) hydroxide and hydroxy-chloride complexes: An experimental solubility study at 25–85 $^\circ\text{C}$  and 1 bar // Geochim. Cosmochim. Acta. 1999. V. 63. P. 1751–1765.

Templeton D.H., Watt G.W., Garner C.S. The formal electrode potentials of palladium in aqueous hydrochloric and perchloric acid solutions. Stability of chloropalladite ion // J. Amer. Chem. Soc. 1943. V. 65. P. 1608-1612.

**Приложение 2.** Значения констант ассоциации и констант Генри, использованных при расчёте константы образования  $\text{AuCl}_2^-$ .

**Табл. П2-1.** Значения  $\lg K^\circ$  для реакции  $\text{Na}^+ + \text{Cl}^- = \text{NaCl}^\circ_{(p-p)}$ , рассчитанные по уравнению  $\lg K^\circ_{\text{NaCl}} = 0.997 - 650.07 \cdot T(\text{K})^{-1} - (10.420 - 2600.5 \cdot T(\text{K})^{-1}) \cdot \lg d(w)$ , где  $d(w)$  плотность чистой воды (Ho et al., 1994).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-1.18	-1.20	-1.21	-1.22	-1.23	-1.29
100	-0.68	-0.72	-0.74	-0.77	-0.79	-0.90
200	-0.07	-0.14	-0.21	-0.26	-0.30	-0.49
250	0.29	0.16	0.07	-0.01	-0.07	-0.31
300	0.73	0.51	0.36	0.26	0.17	-0.12
350	1.46	0.95	0.69	0.54	0.43	0.05
400		1.59	1.08	0.85	0.69	0.23
450		2.80	1.54	1.19	0.98	0.41
500		4.32	2.11	1.57	1.29	0.58
550			2.76	1.99	1.62	0.76
600			3.43	2.44	1.96	0.94
650			4.04	2.90	2.32	1.12
700			4.59	3.34	2.67	1.30
750				3.75	3.02	1.47
800				4.14	3.35	1.65
850				4.50	3.66	1.83
900				4.82	3.96	2.00
950				5.13	4.24	2.17
1000				5.41	4.50	2.34

**Табл. П2-2.** Значения  $\lg K^\circ$  для реакции  $\text{HCl}^\circ_{(p-p)} = \text{H}^+ + \text{Cl}^-$  (Tagirov et al., 1997).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	0.71	0.71	0.75	0.80	0.87	1.45
100	0.81	0.94	1.09	1.25	1.42	2.59
200	0.10	0.29	0.49	0.68	0.88	2.10
250	-0.49	-0.24	-0.01	0.21	0.41	1.63
300	-1.25	-0.88	-0.59	-0.34	-0.12	1.11
350	-2.41	-1.67	-1.23	-0.94	-0.70	0.56
400		-2.59	-1.95	-1.59	-1.31	0.00
450		-4.42	-2.78	-2.29	-1.95	-0.57
500		-7.95	-3.76	-3.04	-2.62	-1.13
550			-4.92	-3.86	-3.33	-1.70
600			-6.21	-4.75	-4.07	-2.26
650			-7.47	-5.67	-4.85	-2.81
700			-8.59	-6.61	-5.65	-3.37
750				-7.52	-6.45	-3.92
800				-8.39	-7.26	-4.46
850				-9.22	-8.05	-5.00
900				-10.00	-8.82	-5.54
950				-10.74	-9.57	-6.06
1000				-11.43	-10.29	-6.58

Табл. П2-3. Значения  $\lg K^\circ$  для реакции  $\text{H}_{2(\text{г})} = \text{H}_{2^\circ(\text{р-р})}$  (Akinfiev and Diamond, 2003).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-3.11	-3.33	-3.54	-3.73	-3.91	-4.90
100	-3.11	-3.29	-3.46	-3.62	-3.77	-4.58
200	-2.80	-2.98	-3.15	-3.30	-3.43	-4.13
250	-2.59	-2.79	-2.96	-3.11	-3.25	-3.92
300	-2.34	-2.58	-2.77	-2.93	-3.07	-3.73
350	-1.99	-2.34	-2.58	-2.75	-2.90	-3.55
400		-2.04	-2.38	-2.58	-2.73	-3.38
450		-1.65	-2.18	-2.41	-2.58	-3.22
500		-1.33	-1.99	-2.26	-2.43	-3.08
550			-1.82	-2.11	-2.30	-2.96
600			-1.68	-1.99	-2.19	-2.84
650			-1.58	-1.88	-2.08	-2.73
700			-1.51	-1.80	-2.00	-2.64
750				-1.73	-1.92	-2.55
800				-1.68	-1.86	-2.48
850				-1.63	-1.81	-2.41
900				-1.60	-1.77	-2.34
950				-1.57	-1.73	-2.29
1000				-1.55	-1.70	-2.24

Табл. П2-4. Значения  $\lg K^\circ$  для реакции  $\text{O}_{2(\text{г})} = \text{O}_{2^\circ(\text{р-р})}$  (Akinfiev and Diamond, 2003).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-2.92	-3.20	-3.47	-3.72	-3.96	-5.26
100	-3.10	-3.33	-3.55	-3.76	-3.96	-5.03
200	-2.87	-3.10	-3.31	-3.51	-3.69	-4.61
250	-2.66	-2.91	-3.13	-3.33	-3.51	-4.39
300	-2.39	-2.69	-2.94	-3.14	-3.32	-4.18
350	-2.00	-2.42	-2.73	-2.95	-3.13	-3.98
400		-2.10	-2.51	-2.76	-2.95	-3.79
450		-1.66	-2.29	-2.57	-2.78	-3.61
500		-1.33	-2.07	-2.39	-2.61	-3.45
550			-1.88	-2.23	-2.46	-3.30
600			-1.73	-2.08	-2.33	-3.16
650			-1.62	-1.97	-2.21	-3.04
700			-1.54	-1.87	-2.11	-2.92
750				-1.79	-2.02	-2.81
800				-1.73	-1.95	-2.72
850				-1.68	-1.88	-2.63
900				-1.64	-1.83	-2.55
950				-1.60	-1.79	-2.48
1000				-1.57	-1.75	-2.41

**Табл. П2-5.** Значения  $\lg K^\circ$  для реакции  $\text{SO}_{2(\text{г})} = \text{SO}_{2^\circ(\text{р-р})}$  (Akinfiyev and Diamond, 2003).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	0.13	-0.20	-0.51	-0.82	-1.11	-2.71
100	-0.62	-0.88	-1.14	-1.38	-1.62	-2.91
200	-0.89	-1.13	-1.35	-1.56	-1.76	-2.83
250	-0.89	-1.12	-1.35	-1.55	-1.74	-2.73
300	-0.84	-1.08	-1.31	-1.50	-1.69	-2.62
350	-0.74	-1.01	-1.25	-1.44	-1.62	-2.51
400		-0.91	-1.18	-1.38	-1.55	-2.39
450		-0.81	-1.12	-1.32	-1.49	-2.29
500		-0.78	-1.07	-1.27	-1.43	-2.19
550			-1.05	-1.23	-1.38	-2.10
600			-1.04	-1.20	-1.35	-2.01
650			-1.04	-1.19	-1.32	-1.94
700			-1.05	-1.18	-1.30	-1.88
750				-1.18	-1.29	-1.82
800				-1.18	-1.28	-1.77
850				-1.19	-1.27	-1.72
900				-1.19	-1.27	-1.68
950				-1.19	-1.27	-1.65
1000				-1.19	-1.27	-1.62

**Табл. П2-6.** Значения  $\lg K^\circ$  для реакции  $\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж})} = \text{H}^+ + \text{OH}^-$  (Wagner and Pruss, 2002; Bandura and Lvov, 2006).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-13.99	-13.82	-13.67	-13.52	-13.39	-12.74
100	-12.25	-12.08	-11.93	-11.80	-11.67	-11.04
200	-11.31	-11.08	-10.88	-10.71	-10.56	-9.88
250	-11.20	-10.90	-10.65	-10.46	-10.29	-9.56
300	-11.34	-10.89	-10.57	-10.33	-10.13	-9.33
350	-11.92	-11.08	-10.60	-10.30	-10.06	-9.18
400		-11.56	-10.74	-10.34	-10.06	-9.09
450		-12.71	-11.00	-10.46	-10.12	-9.03
500		-14.20	-11.38	-10.64	-10.22	-9.01
550			-11.84	-10.87	-10.35	-9.01
600			-12.30	-11.12	-10.51	-9.02
650			-12.70	-11.37	-10.68	-9.05
700			-13.04	-11.61	-10.85	-9.09
750				-11.83	-11.02	-9.14
800				-12.03	-11.17	-9.19
850				-12.21	-11.31	-9.24
900				-12.36	-11.44	-9.30
950				-12.49	-11.56	-9.35
1000				-12.61	-11.66	-9.40

**Литература**

Akinfiyev 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. P. 613-627.

Bandura A.V., Lvov S.N. The ionization constant of water over wide ranges of temperature and density // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2006. V. 35. P. 15-30.

Ho P.C., Palmer D.A., Mesmer R.E. Electrical conductivity measurements of aqueous sodium chloride solutions to 600°C and 300 MPa // *J. Sol. Chem*. 1994. V. 23. P. 997-1018.

Tagirov B.R., Zotov A.V., Akinfiyev N.N. Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl<sub>(aq)</sub> // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1997. V. 61. P. 4267-4280.

Wagner W., Pruss A. The IAPWS formulation 1995 for the thermodynamic properties of ordinary water substance for general and scientific use // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2002. V. 31. P. 387-535.

**Приложение 3.** Значения энергии Гиббса  $\text{AuCl}_2^-$  и частиц водного раствора, для которых уравнение НКФ не использовалось.

**Табл. ПЗ-1.** Энергия Гиббса  $\text{NaCl}^\circ_{(p-p)}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>), рассчитанная по данным (Ho et al., 1994) с использованием значений термодинамических свойств  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  из SUPCRT92 (Johnson et al., 1992).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-386.4	-385.5	-384.4	-383.3	-382.2	-374.9
100	-396.4	-395.3	-394.1	-393.0	-391.8	-384.3
200	-409.5	-408.6	-407.6	-406.5	-405.3	-398.0
250	-415.9	-415.3	-414.4	-413.4	-412.3	-405.2
300	-421.6	-421.9	-421.4	-420.5	-419.5	-412.7
350	-425.8	-428.1	-428.5	-427.7	-426.9	-420.4
400		-436.1	-435.7	-435.1	-434.3	-428.3
450		-439.4	-442.7	-442.4	-441.9	-436.4
500		-418.2	-449.1	-449.6	-449.4	-444.7
550			-453.7	-456.4	-456.8	-453.1
600			-456.0	-462.3	-463.7	-461.7
650			-457.5	-467.5	-470.0	-470.2
700			-459.9	-471.9	-475.7	-478.8
750				-475.8	-480.6	-487.3
800				-479.5	-484.8	-495.8
850				-483.0	-488.3	-504.2
900				-486.5	-491.4	-512.4
950				-490.0	-494.0	-520.7
1000				-493.4	-496.4	-528.8

**Табл. ПЗ-2.** Энергия Гиббса  $\text{SO}_2^\circ_{(p-p)}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>), рассчитанная по (Akinfiyev and Diamond, 2003).

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-300.9	-299.1	-297.3	-295.5	-293.9	-284.7
100	-314.8	-312.9	-311.0	-309.3	-307.6	-298.4
200	-337.4	-335.3	-333.2	-331.3	-329.5	-319.8
250	-350.1	-347.8	-345.5	-343.5	-341.6	-331.7
300	-363.5	-360.9	-358.5	-356.3	-354.3	-344.0
350	-377.9	-374.7	-371.9	-369.5	-367.4	-356.9
400		-389.2	-385.7	-383.1	-380.9	-370.1
450		-404.1	-399.8	-397.0	-394.7	-383.6
500		-418.3	-413.9	-411.0	-408.6	-397.4
550		-431.9	-428.0	-425.1	-422.7	-411.5
600		-445.7	-442.0	-439.2	-436.9	-425.7
650		-459.7	-455.9	-453.3	-451.1	-440.1
700		-473.8	-469.9	-467.5	-465.3	-454.6
750		-488.2	-484.0	-481.6	-479.6	-469.2
800		-502.6	-498.3	-495.9	-493.9	-483.9
850		-517.3	-512.7	-510.2	-508.3	-498.7
900		-532.0	-527.2	-524.7	-522.8	-513.6
950		-546.9	-541.9	-539.3	-537.4	-528.5
1000		-561.9	-556.6	-554.0	-552.1	-543.6

**Табл. ПЗ-3.** Энергия Гиббса  $O_2^{\circ}_{(p-p)}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>), рассчитанная по данным (Akinfiev and Diamond, 2003).

$t, ^\circ C$	Давление, бар					
	$P_{нас.}$	500	1000	1500	2000	5000
25	16.6	18.3	19.8	21.2	22.6	30.0
100	6.5	8.2	9.7	11.2	12.7	20.3
200	-11.2	-9.1	-7.2	-5.4	-3.8	4.6
250	-21.6	-19.1	-16.9	-14.9	-13.1	-4.3
300	-33.2	-30.0	-27.2	-25.0	-23.0	-13.6
350	-46.8	-41.8	-38.2	-35.6	-33.4	-23.3
400		-55.2	-49.9	-46.7	-44.2	-33.4
450		-70.8	-62.1	-58.2	-55.3	-43.8
500		-85.8	-74.9	-70.1	-66.8	-54.4
550			-87.7	-82.2	-78.5	-65.3
600			-100.3	-94.3	-90.3	-76.3
650			-112.6	-106.4	-102.1	-87.5
700			-124.5	-118.4	-114.0	-98.8
750				-130.3	-125.9	-110.3
800				-142.1	-137.7	-121.8
850				-153.9	-149.5	-133.4
900				-165.7	-161.3	-145.1
950				-177.5	-173.1	-156.9
1000				-189.2	-184.9	-168.6

**Табл. ПЗ-4.** Энергия Гиббса  $H_2^{\circ}_{(p-p)}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>), рассчитанная по данным (Akinfiev and Diamond, 2003).

$t, ^\circ C$	Давление, бар					
	$P_{нас.}$	500	1000	1500	2000	5000
25	17.8	19.0	20.2	21.3	22.3	27.9
100	12.1	13.4	14.6	15.8	16.9	22.6
200	1.2	2.9	4.4	5.7	7.0	13.3
250	-5.5	-3.5	-1.7	-0.2	1.2	7.9
300	-13.2	-10.6	-8.4	-6.6	-5.1	2.1
350	-22.7	-18.5	-15.6	-13.5	-11.8	-4.1
400		-27.7	-23.3	-20.8	-18.8	-10.5
450		-39.0	-31.6	-28.4	-26.1	-17.2
500		-49.9	-40.2	-36.3	-33.6	-24.0
550			-49.0	-44.3	-41.3	-31.1
600			-57.6	-52.5	-49.2	-38.2
650			-65.9	-60.6	-57.0	-45.5
700			-73.9	-68.6	-64.9	-52.9
750				-76.5	-72.7	-60.4
800				-84.3	-80.5	-67.9
850				-92.1	-88.3	-75.5
900				-99.9	-96.1	-83.1
950				-107.7	-103.9	-90.8
1000				-115.4	-111.6	-98.5

**Табл. ПЗ-5.** Энергия Гиббса  $\text{AuCl}_2^-$  (кДж·моль<sup>-1</sup>), рассчитанная по уравнению (4.6) для константы растворения Au,  $K_{\text{s(AuCl}_2^-)}^\circ$ . Источники термодинамических свойств для других частиц водного раствора приведены в Главе 4.

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-152.5	-148.4	-144.3	-140.3	-136.4	-113.7
100	-167.3	-163.3	-159.1	-155.0	-150.9	-126.4
200	-187.6	-183.6	-179.8	-175.9	-172.0	-148.2
250	-196.3	-193.2	-189.8	-186.2	-182.6	-159.6
300	-203.7	-202.2	-199.5	-196.3	-193.0	-171.3
350	-206.7	-209.5	-208.6	-206.1	-203.3	-183.1
400		-215.4	-216.8	-215.5	-213.4	-195.1
450		-209.2	-223.4	-224.2	-223.2	-207.3
500		-175.3	-227.3	-231.8	-232.4	-219.7
550			-227.4	-238.1	-241.0	-232.3
600			-224.3	-242.9	-248.8	-245.0
650			-220.3	-246.5	-255.7	-257.9
700			-217.5	-249.2	-261.9	-270.8
750				-251.6	-267.5	-283.9
800				-254.3	-272.6	-296.9
850				-257.4	-277.6	-310.1
900				-261.1	-282.6	-323.4
950				-265.3	-287.7	-336.8
1000				-270.2	-293.1	-350.3

**Табл. ПЗ-6.** Энергия Гиббса  $\text{PtCl}_4^{2-}$  (кДж·моль<sup>-1</sup>), рассчитанная по уравнению (5.6) для константы растворения Pt,  $K_{\text{s(PtCl}_4^{2-})}^\circ$ . Совместимы со значениями термодинамических свойств NaCl и растворённых газов из настоящего Приложения.

$t, ^\circ\text{C}$	Давление, бар					
	$P_{\text{нас.}}$	500	1000	1500	2000	5000
25	-383.3	-380.6	-377.5	-374.0	-370.2	-344.4
100	-392.2	-387.9	-383.3	-378.3	-373.0	-338.7
200	-404.1	-400.7	-396.3	-391.4	-386.2	-350.3
250	-408.8	-407.2	-403.7	-399.4	-394.4	-359.3
300	-410.5	-412.8	-411.2	-407.7	-403.4	-369.7
350	-402.2	-415.8	-418.3	-416.3	-412.8	-381.3
400		-415.9	-424.3	-424.6	-422.5	-393.9
450		-391.5	-428.1	-432.4	-432.2	-407.3
500		-316.0	-427.5	-438.9	-441.4	-421.6
550			-420.9	-443.4	-449.9	-436.5
600			-409.3	-445.8	-457.3	-451.9
650			-396.6	-446.2	-463.5	-467.7
700			-386.9	-445.5	-468.5	-483.9
750				-444.3	-472.5	-500.3
800				-443.5	-475.8	-516.9
850				-443.4	-478.5	-533.7
900				-444.2	-481.0	-550.6
950				-445.8	-483.6	-567.7
1000				-448.2	-486.4	-585.1

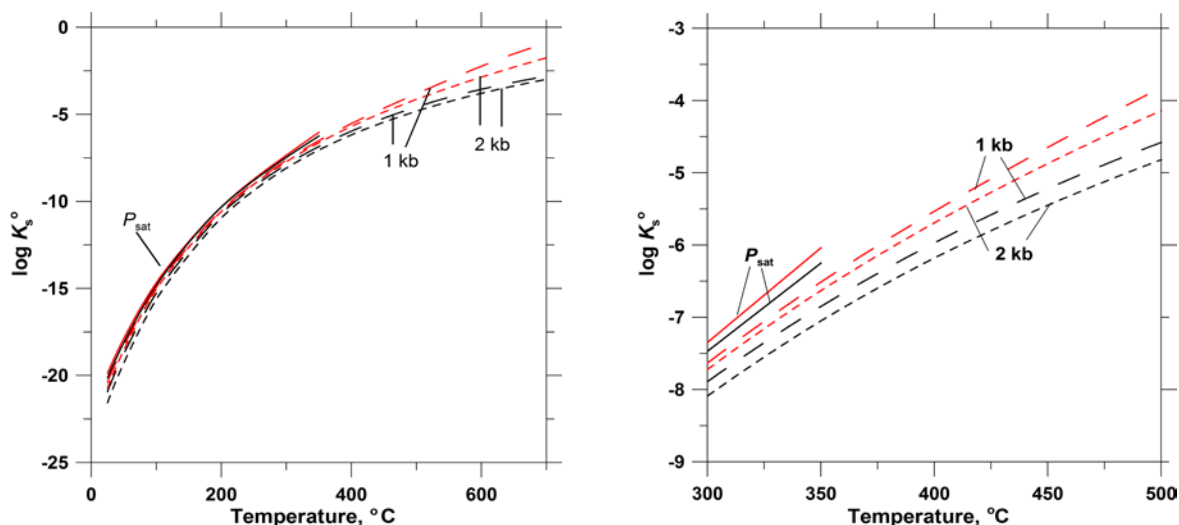
**Литература**

Akinfiyev 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. P. 613-627.

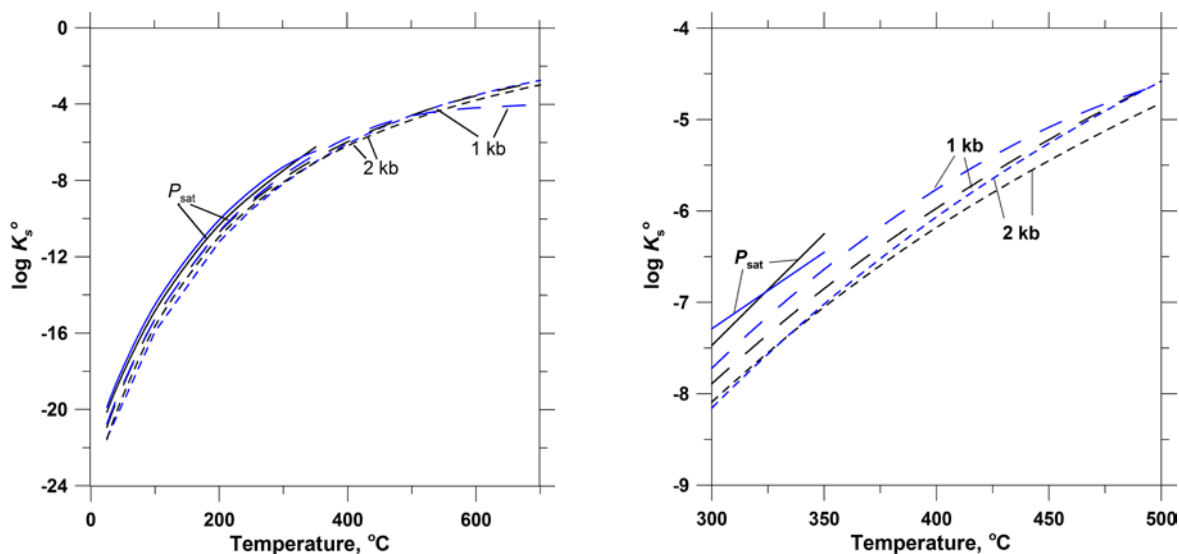
Ho P.C., Palmer D.A., Mesmer R.E. Electrical conductivity measurements of aqueous sodium chloride solutions to 600°C and 300 MPa // *J. Sol. Chem*. 1994. V. 23. P. 997-1018.

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 bar and 0 to 1000°C // *Comp. Geosci*. 1992. V. 18. P. 899-947.

**Приложение 4.** Сравнение рассчитанных значений константы растворения Au,  $\lg K_s^\circ(\text{AuCl}_2^-)$ , (реакция 4.2) с литературными данными.



**Рис. П4-1.** Константа растворения Au,  $\lg K_s^\circ(\text{AuCl}_2^-)$ , (реакция (4.2)  $\text{Au}_{(к)} + \text{HCl}_{(р-р)} + \text{Cl}^- = \text{AuCl}_2^- + 0.5\text{H}_2^\circ_{(р-р)}$ ) в зависимости от температуры и давления. Чёрные линии – настоящая работа, расчёт по уравнению (4.6); красные линии – (Акинфиев, Зотов, 2010).



**Рис. П4-2.** Константа растворения Au,  $\lg K_s^\circ(\text{AuCl}_2^-)$ , (реакция (4.2)  $\text{Au}_{(к)} + \text{HCl}_{(р-р)} + \text{Cl}^- = \text{AuCl}_2^- + 0.5\text{H}_2^\circ_{(р-р)}$ ) в зависимости от температуры и давления. Чёрные линии – настоящая работа, расчёт по уравнению (4.6); красные линии – (Sverjensky et al., 1997).

### Литература

Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu-Ag-Au-S-O-H в диапазоне температур 0-600°C и 1-3000 бар // Геохимия. 2010. №7. С. 714-720.

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