

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

**Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
доктора геолого-минералогических наук**

Москва - 2020

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН)

Официальные оппоненты:

Бычков Андрей Юрьевич, доктор геолого-минералогических наук, профессор кафедры геохимии Геологического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, профессор РАН

Гаськова Ольга Лукинична, доктор геолого-минералогических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Институт геологии и минералогии СО РАН имени В.С. Соболева, профессор кафедры петрографии и геологии рудных месторождений Геолого-геофизического факультета Новосибирского государственного университета

Рыженко Борис Николаевич, доктор химических наук, главный научный сотрудник ФГБУН Институт геохимии и аналитической химии имени В.И. Вернадского РАН

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт экспериментальной минералогии имени академика Д.С. Коржинского Российской академии наук (ИЭМ РАН)

Защита состоится 12 ноября 2020 года в 12.00 на заседании диссертационного совета Д 002.122.01 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук (ИГЕМ РАН) по адресу:

119017 Москва, Старомонетный пер., д. 35.

С диссертацией можно ознакомиться в Библиотеке геологической литературы (ОГЛ) БЕН РАН, расположенной в здании ИГЕМ РАН по адресу 119017 Москва, Старомонетный пер., д. 35.

Автореферат разослан 1 октября 2020 г.

Учёный секретарь

Диссертационного совета Д 002.122.01,

кандидат геолого-минералогических

наук



Андреева О.А.

Общая характеристика работы

Актуальность

Золото и элементы платиновой группы (ЭПГ) - «благородные» металлы, которые относятся к стратегическим видам минерального сырья. Они обладают близкими свойствами, такими как повышенная прочность, электро- и теплопроводность, химическая стойкость, обусловившими их широкое использование в высокотехнологичных отраслях промышленности. Несмотря на схожие химические и физические свойства, 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, эпитемальным, мезотермальным и колчеданным месторождениям. Важнейшие месторождения ЭПГ, напротив, имеют магматический генезис. Вместе с тем, на всех месторождениях платиноидов, включая месторождения в расслоенных ультрабазит-базитовых интрузивных комплексах, существуют свидетельства участия флюидов в формировании рудной минерализации. Например, по данным С. Ballhaus, Л.М. Житовой, в образовании металлоносных рифов Бушвельдского комплекса активное участие принимали магматогенные флюиды и рассолы. Геохимия стабильных и радиогенных изотопов, а также анализ химического состава H₂O, F-, Cl-, и OH-содержащих минералов, ассоциированных с сульфидными рудными телами и минералами, свидетельствует, по данным С.Ф. Служеникина, о значимой роли флюидов при образовании месторождений Норильской группы. Диссертационная работа посвящена изучению поведения важнейших с экономической точки зрения и наиболее распространённых ЭПГ – Pd и Pt. Поведение этих элементов во многих геологических процессах различается, что может приводить к их разделению при образовании месторождений на магматической и гидротермальных стадиях.

Несмотря на разницу в генезисе основных месторождений Au и ЭПГ (гидротермальный для Au и магматический 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 доли г/т) концентрации Pt характерны для руд колчеданных месторождений, обогащённых Au. Платина является второстепенным попутным компонентом медноколчеданных, Cu-Zn-колчеданных, колчеданно-полиметаллических месторождений. Наличие примеси платиноидов в самородном золоте, а также в теллуридах и других минералах

золота (Викентьев И.В., Молошаг В.П. и др.) свидетельствует о возможности соосаждения ЭПГ с Au из гидротермальных растворов.

Золото, в свою очередь, присутствует в платинометаллических месторождениях, накапливаясь совместно с Pt и Pd в позднемагматических процессах. Медно-никелевые руды Норильских месторождений - крупнейших в мире по запасам Pd и значимых по Pt, наряду с ЭПГ, являются важным источником Au. Таким образом, совместное нахождение Au и ЭПГ характерно как для руд гидротермальных месторождений, так и для 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 от единиц до ~ 20 мас. % экв.-NaCl. Близкие параметры (~4-8 мас. % экв.-NaCl, максимально до 26 мас. % экв.-NaCl) установлены для современных “черных курильщиков”. Для порфировых систем солёность варьирует 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 (напр., Seward et al., 2014). Концентрация хлоридов в магматогенных флюидах Бушвельдского комплекса достигала 80 мас. % экв.-NaCl. Концентрация серы в гидротермальных флюидах составляет в среднем $0.001 - 0.1 \text{ моль} \cdot (\text{кг H}_2\text{O})^{-1}$ (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 окислительно-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, $d < 0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$). 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 растворимости и рентгеновской спектроскопии поглощения;
- выявление основных закономерностей влияния физико-химических параметров и состава флюидов на геометрию (взаимное расположение атомов) 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, для 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). 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 составов;

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 структура координационных сфер 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 растворённых форм Au и Pt;

6. Определены значения констант устойчивости основных форм нахождения Au и Pt в высокотемпературных гидротермальных флюидах – комплексов $AuCl_2^-$ и $PtCl_4^{2-}$. 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. На основании анализа данных, полученных методами растворимости, рентгеновской спектроскопии поглощения, квантовой химии и *ab initio* молекулярной динамики установлена тенденция к упрощению состава гидротермальных флюидов по мере роста температуры. Это открывает возможность использования простых термодинамических моделей для

количественного описания растворимости рудных минералов и моделирования гидротермального переноса 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 экспериментальных 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 исследований, планировании и организации работы, участии во всех экспериментах, обработке полученных данных и представлении их в печать. Экспериментальная работа и обработка результатов проводились 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 12th Goldschmidt conference (2002, Davos, Switzerland); IV Международной научно-практической конференции «Сверхкритические

флюиды: фундаментальные основы, технологии и инновации (2007, Казань); 12th International Platinum Symposium (2014, Екатеринбург, приглашённый доклад); 13th 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, Москва); 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, Москва); Юбилейном совещании, посвящённом 50-летию ИЭМ РАН (2019, Черногловка).

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 PdCl_4^{2-} и, при температуре ниже 300°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 AuHS_2^- являются основными серосодержащими комплексами золота в сульфидных гидротермальных флюидах независимо от окислительно-восстановительного состояния системы - от окислительных условий, в которых преобладает S^{6+} , до восстановленных флюидов с S^{2-} в качестве основной формы серы.

3. Комплексы AuCl_2^- и 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 AuCl_2^- при ключевых значениях T - P параметров (450°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 $PtCl_4^{2-}$ для всей области физико-химических параметров и составов гидротермальных флюидов: 25 – 1000°C, $P_{нас.}$ – 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, М.В. Борисову, Д.В. Гричуку, И.Л. Ходаковскому, 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, при непосредственном участии и по инициативе которого был начат новый этап работ на источниках синхротронного излучения.

Основное содержание работы

Во введении дано обоснование актуальности работы, сформулированы цели и задачи исследования, обоснована научная новизна работы, приведены защищаемые положения.

Глава 1. Термодинамическая модель комплексообразования Pd в гидротермальных флюидах.

В разделе 1.1 кратко изложена методика термодинамических расчётов. В следующих разделах приводятся результаты изучения комплексообразования Pd в гидротермальных растворах методами растворимости и

потенциометрии. На основании полученных данных, с использованием аппарата модели НКФ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс), определены стандартные значения термодинамических свойств комплексов Pd.

1.2. Экспериментальное изучение гидролиза Pd

Эксперименты выполнены при 25, 50°C/1 бар и 450°C/1000 бар. При 25 и 50°C твердую фазу $(PdO)_{(к)}$ 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. Длительность опытов составила 12 месяцев, в ходе которых периодически проводили отбор и анализ проб на содержание Pd для контроля кинетики растворения. Определение содержания Pd проводили методами ИСП ОЭС или ИСП МС в зависимости от концентрации.

В результате обработки полученных данных определены значения констант реакций гидролиза Pd



$$\lg K_{PdOH^+}^{\circ} = \lg a(PdOH^+) - pH - \lg a(Pd^{2+}) \quad (1')$$

$$\lg K_{PdOH^+}^{\circ} = -1.66 \pm 0.50 (25^{\circ}C); -0.65 \pm 0.25 (50^{\circ}C)$$



$$\lg K_{Pd(OH)_2}^{\circ} = \lg a(Pd(OH)_2^{\circ}) - \lg a(Pd^{2+}) \quad (2')$$

$$\lg K_{Pd(OH)_2}^{\circ} = -4.34 \pm 0.30 (25^{\circ}C); -3.80 \pm 0.30 (50^{\circ}C)$$

При сверхкритических параметрах (400°C/1000 бар) эксперименты выполнялись с использованием автоклавной методики (автоклавы из титанового сплава ВТ-8 объёмом около 20 см³) с анализом растворённого металла после закалки опыта. Растворимость $PdO_{(к)}$ измерялась в воде и растворах NaOH с концентрацией до 0.1m (моль·(кг H₂O)⁻¹). Летучесть водорода задавалась кислородом воздуха, путём введения в автоклав известного количества H₂O₂, либо контролировалась буферными смесями Cu₂O/CuO, Cu/Cu₂O, Ni/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. В результате опытов установлено, что основными гидроксокомплексами Pd в нейтральных и щелочных гидротермальных растворах являются $Pd(OH)_2^{\circ}_{(p-p)}$ и $Pd(OH)_3^-$, образование которых происходит согласно реакциям



$$\lg K_{s Pd(OH)_2}^{\circ} = \lg a(Pd(OH)_2^{\circ}_{(p-p)}) \quad , \quad \text{и} \quad (3')$$



$$\lg K_s \text{Pd}(\text{OH})_3^- = \lg a(\text{Pd}(\text{OH})_3^-) - \lg a(\text{OH}^-) \quad (4')$$

Определён верхний предел устойчивости комплекса $\text{Pd}(\text{OH})_2^{\circ}_{(p-p)}$, который при параметрах опытов принят равным содержанию Pd в холостых растворах: $\lg K_s \text{Pd}(\text{OH})_2 \sim \lg m(\text{Pd}(\text{OH})_2^{\circ}_{(p-p)}) < -7.2$. При $\text{pH}_t > 8.3$ растворимость $\text{PdO}_{(к)}$ росла благодаря образованию отрицательно заряженного комплекса $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ согласно реакции (4). Определена величина

константы реакции растворения Pd с образованием комплекса $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ (уравнение 4') $\lg K_s \text{Pd}(\text{OH})_3^- (400^\circ\text{C}/1 \text{ кбар}) = -4.7 \pm 0.3$. Полученные данные использованы для построения термодинамической модели гидролиза Pd.

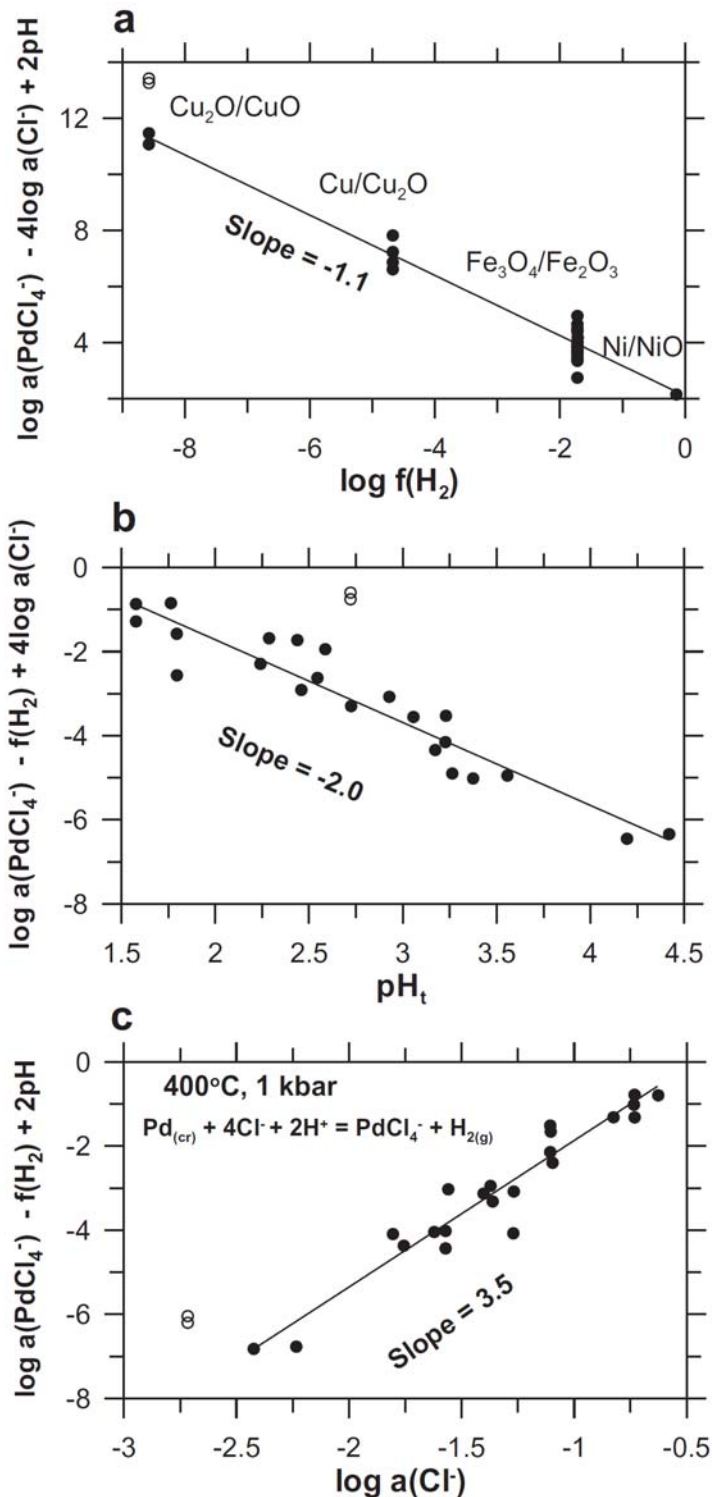


Рис. 1. Приведённая растворимость Pd в зависимости от летучести водорода (а), pH (б) и активности хлорид-иона (с). Ось ординат рассчитана согласно стехиометрии реакции (5). Тангенс угла наклона линий указан на каждом рисунке. Температура 400°C, давление 1000 бар.

1.3. Растворимость Pd в хлоридных флюидах

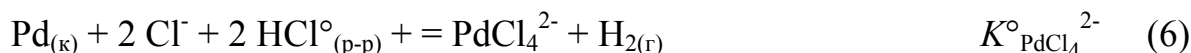
Растворимость $\text{Pd}_{(к)}$ определена в диапазоне температур 400 – 500°C при давлении 1000 бар в кислых хлоридных растворах (до 1.5m NaCl) в системе с буферированием летучести

водорода смесями Cu₂O/CuO, Cu/Cu₂O, Fe₃O₄/Fe₂O₃ и Ni/NiO. В результате этой работы установлено, что при всех значениях окислительно-восстановительного потенциала, pH и концентрации хлорида Pd растворяется согласно реакции



$$\lg K^\circ = \lg a(\text{PdCl}_4^{2-}) + \lg f(\text{H}_{2(г)}) + 2 \text{pH} - 4 \lg a(\text{Cl}^-) \quad (5')$$

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



$$\lg K^\circ_{\text{PdCl}_4^{2-}} = \lg a(\text{PdCl}_4^{2-}) + \lg f(\text{H}_{2(г)}) - 2 \lg a(\text{HCl}^\circ_{(р-р)}) - 2 \lg a(\text{Cl}^-) \quad (6')$$

Стехиометрия реакций (5) и (6) и состав доминирующего хлоридного комплекса подтверждены анализом экспериментальных данных (рис. 1): наклон линий, проведённых через экспериментальные точки, отвечает комплексу PdCl₄²⁻ как основной форме нахождения Pd при небольшом вкладе в растворимость комплекса с меньшим числом лигандов (возможно, PdCl₃⁻, поскольку наклон линии на рис. 1с меньше 4). Рассчитанные по экспериментальным данным значения констант реакции (6), $K^\circ_{\text{PdCl}_4^{2-}}$, представлены в табл. 1.

Табл. 1. Логарифм константы реакции образования PdCl₄²⁻ (реакция (6)), рассчитанной по экспериментальным данным с использованием базы данных SUPCRT92 для воды и остальных частиц водного раствора. Значения $K^\circ_{\text{исх.}}$ рассчитаны для одного комплекса PdCl₄²⁻, значения $K^\circ_{\text{конечн.}}$ получены с учётом всех комплексов Pd по данным табл. П1 (приложение). $P = 1000$ бар.

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K^\circ_{\text{исх.}}$	$\lg K^\circ_{\text{конечн.}}$
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

1.4. Стандартный потенциал PdCl₄²⁻/Pd_(к) электрода

Для определения устойчивости комплекса PdCl₄²⁻ при $t < 100^\circ\text{C}$ и расчёта стандартных значений термодинамических свойств комплекса при 25°C/1 бар выполнены измерения потенциала полуреакции



для которой потенциал записывается в виде

$$E(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(к)}) = E^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(к)}) + RT/2F \cdot 4 \ln a_{\text{Cl}^-} - RT/2F \cdot \ln a_{\text{PdCl}_4^{2-}} \quad (8)$$

Измерения выполнены при температуре 50 и 70°C в ячейках с жидкостным соединением или 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°C (ячейка с переносом). В результате определены значения стандартного потенциала реакции

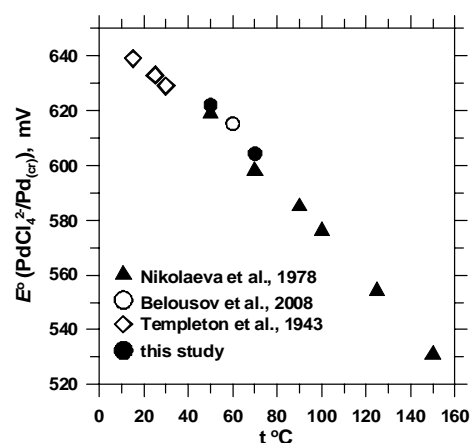


которая отвечает потенциалу полуреакции (7), измеренному относительно водородного электрода. Значения стандартного потенциала реакции (9), рассчитанные по результатам наших измерений и литературным данным, представлены в табл. 2 и на рис. 2.

Табл. 2. Значения $E^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(\text{к})})$ и соответствующие значения константы реакции (9). Данные (Николаева и др., 1978) для 150°C (выделено курсивом) не использовались для построения термодинамической модели из-за возможной систематической ошибки.

$t, ^\circ\text{C}$	$E^\circ, \text{В}$	$\lg K^\circ$	Источник
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

Рис. 2. Зависимость стандартного потенциала $E^\circ(\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}_{(\text{к})})$ от температуры.



1.5. Растворимость высокоцита $\text{PdS}_{(\text{к})}$

Для определения состава и устойчивости гидросульфидных комплексов Pd 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 *высоцита* выполнялись по ампульной методике. Использовались ампулы из стекла пирекс объёмом 150 – 200 мл. Несколько ампул предусматривали возможность *in situ* фильтрования экспериментального раствора при пробоотборе. При 200°C опыты выполнялись с использованием автоклавов из титанового сплава ВТ-8 объёмом ~20 мл. В качестве твёрдой фазы использовался синтетический $\text{PdS}_{(\text{к})}$ – минерал *высоцит*. Анализ экспериментальных растворов выполнялся методом атомно-абсорбционной спектроскопии в термическом варианте после концентрирования раствора и сорбции Pd на сорбенте ПОЛИОРГС IV.

Анализ кривых растворимости *высоцкита* (рис. 3) показал, что растворение контролируется комплексами $\text{Pd}(\text{HS})_2^\circ$, $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ и $\text{PdS}(\text{HS})_2^{2-}$ согласно реакциям



$$\lg K_s^\circ \text{Pd}(\text{HS})_2 = \lg a(\text{Pd}(\text{HS})_2^\circ_{(p-p)}) - \lg a(\text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)}) \quad (10')$$



$$\lg K_s^\circ \text{Pd}(\text{HS})_3^- = \lg a(\text{Pd}(\text{HS})_3^-) - \lg a(\text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)}) - \lg a(\text{HS}^-) \quad (11')$$



$$\lg K_s^\circ \text{PdS}(\text{HS})_2^{2-} = \lg a(\text{PdS}(\text{HS})_2^{2-}) - 2 \lg a(\text{HS}^-) \quad (12')$$

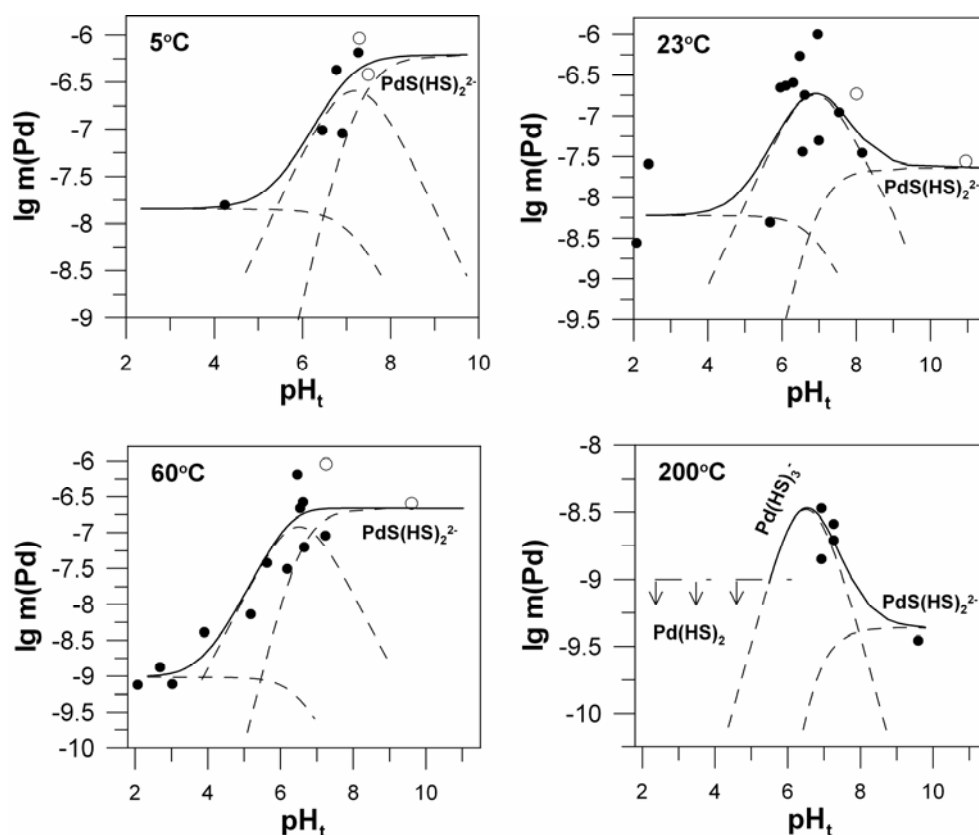


Рис. 3. Растворимость *высоцкита* ($\text{PdS}_{(к)}$) в зависимости от pH при $m(\text{H}_2\text{S}) = 0.1$. Точки – экспериментальные данные, приведённые к $m(\text{H}_2\text{S}) = 0.1$ (залитые символы – pH рассчитан по составу раствора, полые символы – pH измерен при пробоотборе и сместился из щелочной области в ходе опыта). Линии рассчитаны с использованием констант реакций из табл. 3. Сплошная линия – общая концентрация Pd, пунктир – концентрации комплексов. При 200°C штрих-пунктирная линия показывает верхний предел концентрации $\text{Pd}(\text{HS})_2^\circ$.

Результаты расчётов констант реакций (10, 11, 12) приведены в табл. 3. Полученные данные показывают, что общая тенденция в температурной зависимости констант реакций – их снижение по мере роста температуры, что соответствует снижению растворимости PdS. Сильнее всего влияние температуры сказывается на величине $K_s^\circ \text{Pd}(\text{HS})_2$ (кислые значения pH).

Табл. 3. 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

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). Расчеты выполнены с использованием программы OptimB комплекса программ NCh (Шваров, 2008). Полученные значения термодинамических свойств и параметров модели НКФ представлены в табл. П1.

Для определения значений термодинамических свойств иона Pd^{2+} и его хлоридных комплексов PdCl^+ , PdCl_2° , PdCl_3^- в качестве базовой частицы выбран комплекс PdCl_4^{2-} , для которого имеется наиболее полный набор значений энергии Гиббса $g^\circ_{T,P}$, определённых в широком диапазоне температур и давлений (разделы 1.3 и 1.4 автореферата), и значение парциального мольного объёма для стандартных условий $25^\circ\text{C}/1$ бар (Kawaizumi, 1992). Значения $C_p^\circ_{298.15}$ и $V^\circ_{298.15}$ для Pd^{2+} , PdCl^+ , PdCl_2° , 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).

Термодинамические свойства гидросульфидных комплексов $\text{Pd}(\text{HS})_2^\circ$, $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ и $\text{PdS}(\text{HS})_2^{2-}$ определены путём обработки наших данных (раздел 1.5 автореферата), значения $C_p^\circ_{298.15}$ и $V^\circ_{298.15}$ получены с использованием корреляций модели НКФ для гидроксокомплексов переходных металлов Me^{2+} (Shock et al., 1997).

Термодинамические свойства гидроксокомплексов PdOH^+ , $\text{PdO}^\circ_{(p-p)}$ и HPdO_2^- (последние два являются аналогами $\text{Pd}(\text{OH})_2^\circ$ и $\text{Pd}(\text{OH})_3^-$ и соответствуют номенклатуре модели НКФ) определены с использованием наших данных для сверхкритических T - P параметров (раздел 1.2 автореферата), наших данных для $t < 100^\circ\text{C}$ (раздел 1.2; Королёва и др., 2012) и ряда литературных данных для $t < 100^\circ\text{C}$. 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).

1.7. Перенос Pd гидротермальными флюидами

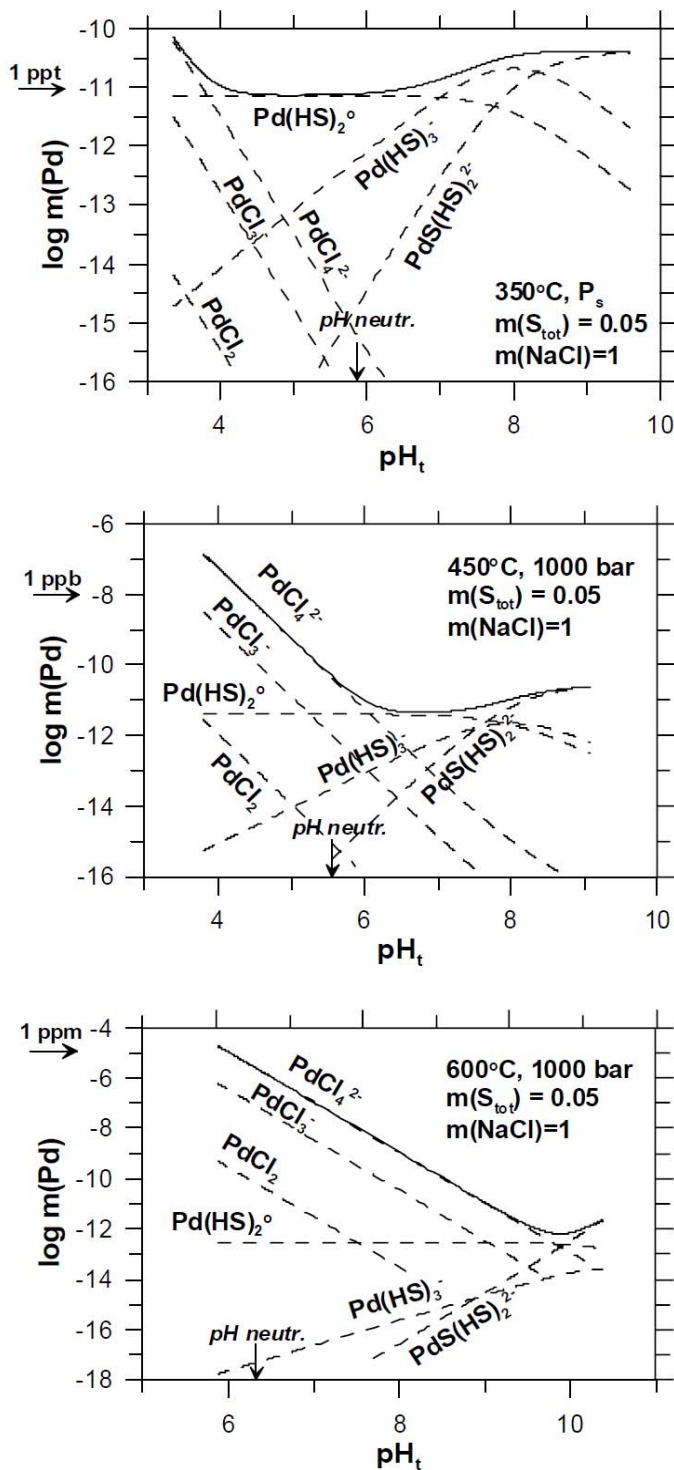


Рис. 4. Растворимость *высоукита* ($\text{PdS}_{(к)}$) в зависимости от pH при $m(\text{S}_{\text{общ.}}) = 0.05$ и $m(\text{NaCl}) = 1$. Гидрокомплексы Pd не имеют области преобладания и на рисунке не показаны.

Полученные данные позволяют на количественном уровне моделировать перенос Pd гидротермальными флюидами. На рис. 4 показано, как влияет температура и кислотность на растворимость *высоукита* $\text{PdS}_{(к)}$. При докритических температурах основными формами нахождения Pd являются гидросульфидные комплексы. Концентрация металла в растворе очень низка и составляет ~ 1 ppt при 350°C и условиях расчёта рис. 4: $m(\text{S}_{\text{общ.}}) = 0.05$ и $m(\text{NaCl}) = 1$. По мере роста температуры увеличивается концентрация хлоридных комплексов Pd, что приводит к существенному росту растворимости *высоукита*. При $600^\circ\text{C}/1000$ бар гидротермальный флюид в равновесии с *высоукитом* при невысокой концентрации хлоридов (6 мас. % NaCl) может содержать Pd на уровне ppm. Таким образом, даже в присутствии растворённого сероводорода высокотемпературные хлоридные флюиды могут переносить значимые концентрации Pd.

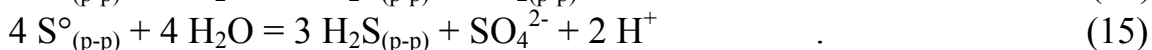
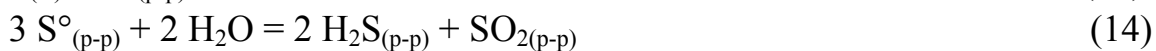
Глава 2. Состояние Au в сульфидных гидротермальных флюидах

Окислительно-восстановительное состояние гидротермальных флюидов варьирует в широких пределах - от окисленного,

типичного для порфировой минерализации, до восстановленных флюидов, которые образуют колчеданные месторождения. Растворенные формы серы, наряду с хлорид-ионом, являются основными компонентами гидротермальных флюидов, образуют устойчивые комплексы с Au и определяют его концентрацию в гидротермальных флюидах. В зависимости от летучести кислорода в высокотемпературных условиях ($t > 300^{\circ}\text{C}$) преобладающими формами серы являются сероводород и гидросульфид-ион ($\text{H}_2\text{S}_{(p-p)}$, HS^-), растворённый сернистый газ (сернистая кислота) и продукты её диссоциации ($\text{SO}_{2(p-p)}$, HSO_3^- , SO_3^{2-}), серная кислота и продукты её диссоциации (HSO_4^- , SO_4^{2-}), и частицы с неспаренным электроном - радикалы (S_2^- , S_3^-). Наиболее полно изучено комплексообразование Au с восстановленными формами серы, которые образуют гидросульфидные комплексы $\text{AuHS}_{(p-p)}^{\circ}$, $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ и, в щелочных низкотемпературных растворах - $\text{Au}_2\text{S}_2^{2-}$ (Renders and Seward, 1989). В этой главе изложены результаты исследования комплексообразования Au в сульфидных гидротермальных флюидах в широком диапазоне значений окислительно-восстановительного потенциала с использованием методов растворимости и рентгеновской спектроскопии поглощения.

2.1. Изучение растворимости Au в окисленных сульфидных флюидах

Задача этой части работы – экспериментально, методом растворимости, определить состав и оценить устойчивость комплексов Au, преобладающих в высокотемпературных окисленных сульфидных флюидах, в которых одновременно в значимых концентрациях присутствуют сульфидная и сульфатная (S^{2-} и S^{6+}) формы серы. Растворимость Au определялась с использованием автоклавной методики при $450^{\circ}\text{C}/1000$ бар с анализом концентрации Au после закалки опыта. Активность форм серы и окислительно-восстановительный потенциал в ходе опытов задавались реакциями растворения и гидролиза элементарной серы, которая загружалась в автоклав вместе с водой или водными растворами NaOH известной концентрации. Согласно имеющимся термодинамическим данным, в высокотемпературных ($> 300^{\circ}\text{C}$) водных растворах основными формами нахождения серы в кислой области pH являются сульфидная и сульфитная (S^{2-} и S^{4+}), а в близонейтральной и щелочной – сульфидная и сульфатная формы серы. Концентрации остальных форм в промежуточных степенях окисления существенно ниже. Поэтому реакции растворения и гидролиза элементарной серы могут быть записаны в виде:



На основании полученных данных рассчитаны константы реакций растворения Au, отвечающие разным моделям для форм нахождения этого металла. Полученные значения констант реакций приведены в табл. 4. На рис. 5 показано отклонение экспериментальных значений растворимости Au от расчётных для основных моделей форм нахождения Au.

Как следует из данных, представленных в табл. 4 и на рис. 5, комплексы $\text{AuHS}^\circ_{(p-p)}$ и $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ наилучшим образом описывают растворимость Au. При этом значения констант, полученные в окислительных и восстановительных условиях, хорошо согласуются между собой. Вклад остальных комплексов в растворимость Au в сульфид-сульфатных (окисленных сульфидных) растворах незначим. Этот вывод подтверждается анализом зависимости кривых растворимости Au от pH и концентрации растворённой серы (рис. 6). Тангенс угла наклона линий, описывающих растворение Au, отвечает преобладанию гидросульфидных комплексов.

Табл. 4. Константы реакций 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
$\text{AuHS}^\circ + \text{Au}(\text{HS})_2^-$ модель, качество модели 0.21⁶		
$\text{Au}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)} + \text{HS}^- = \text{Au}(\text{HS})_2^- + 0.5\text{H}_{2(r)}$	-0.9±0.1 -0.80 -1.62±0.23 -1.87±0.40 -0.97 -2.05 -1.2	наши данные, P = 1 кбар Fleet and Knipe, 2000, 1.5 кбар Stefánsson and Seward, 2004, 0.5 кбар Tagirov et al., 2005, 1 кбар Sverjensky, 1997, 1 кбар Акинфиев, Зотов, 2010, 1 кбар Shenberger and Barnes, 1989, экстраполяция из диапазона 150-350°C, выполненная Gibert et al., 1998; 0.5 кбар
$\text{Au}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)} = \text{AuHS}^\circ_{(p-p)} + 0.5 \text{H}_{2(r)}$	-1.3±0.5 -6.5±0.1 -6.08±0.15 -5.78	$\lg K_{\text{Au}(\text{HS})_2^-}$, среднее значение наши данные, 1 кбар Stefánsson and Seward, 2004, 0.5 кбар Акинфиев, Зотов, 2010, 1 кбар
$\text{AuHS}^\circ + \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-}$ модель, качество модели 0.46⁶		
$\text{Au}_{(к)} + 3 \text{HS}^- + 6 \text{H}_2\text{O}_{(ж)} = \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-} + \text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)} + 6.5 \text{H}_{2(r)}$	-8.1±0.1	наши данные, 1 кбар
$\text{Au}_{(к)} + 2 \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ = \text{Au}(\text{SO}_3)_2^{3-} + 0.5 \text{H}_{2(r)}$	17.1±0.1	
$\text{Au}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)} = \text{AuHS}^\circ_{(p-p)} + 0.5 \text{H}_{2(r)}$	-6.2±0.1	
$\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ модель, качество модели 1.2⁶		
$\text{Au}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}^\circ_{(p-p)} + \text{S}_3^- = \text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^- + 0.5\text{H}_{2(r)}$	0.1±0.1	наши данные, 1 кбар
$\text{Au}(\text{S}_3)_2^-$ модель, качество модели 2.5⁶		
$\text{Au}(\text{HSO}_3)_2^-$ модель, качество модели 3⁶		
^a значения $\lg K$ рассчитаны с использованием программы OptimA, принимая погрешность аналитического определения концентрации Au ± 10%; ⁶ сумма квадратов отклонений экспериментальных значений $\lg m(\text{Au})$ от рассчитанных величин.		

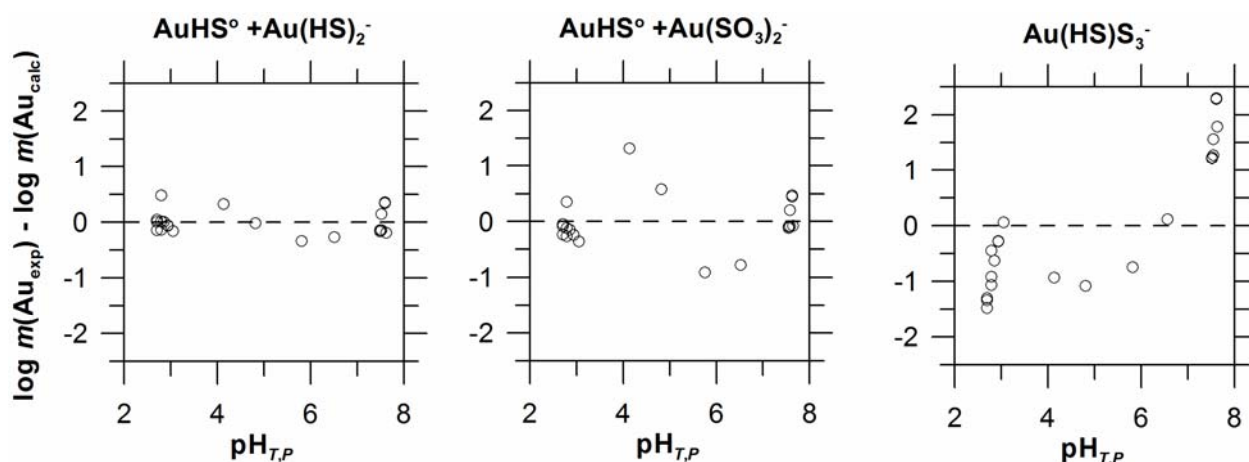


Рис. 5. Отклонение экспериментальных значений растворимости Au от рассчитанных для разного состава комплексов (указан в верхней части каждого рисунка) в зависимости от pH флюида. Температура 450°C, давление 1000 бар.

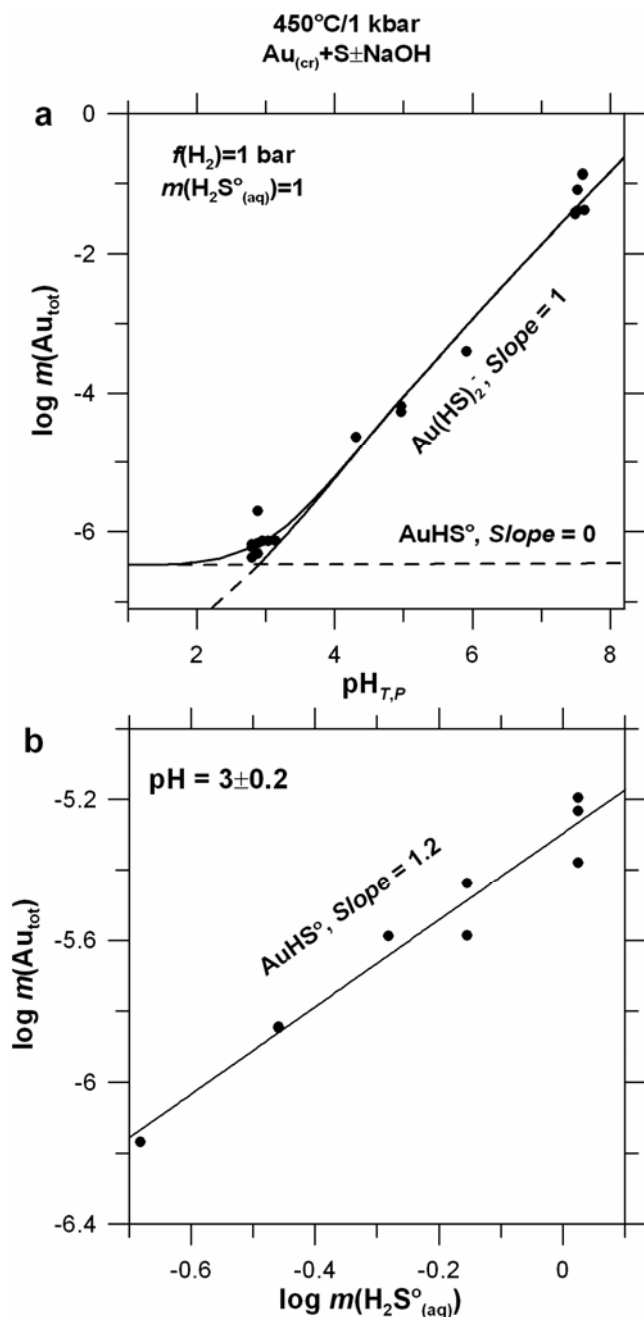


Рис. 6. Растворимость Au в сульфидных растворах (окисленная сульфидная система, H_2S/H_2SO_4 и H_2S/SO_3 пары контролируют редокс потенциал в близонейтральных и кислых флюидах соответственно). а) зависимость от pH; б) зависимость от концентрации H_2S в кислой области pH. Тангенс угла наклона линий, описывающих экспериментальные точки, указан на каждом рисунке.

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

Изучение комплексообразования Au методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS проводилось на Европейском источнике синхротронного излучения (ESRF, Гренобль, Франция, станция ID26).

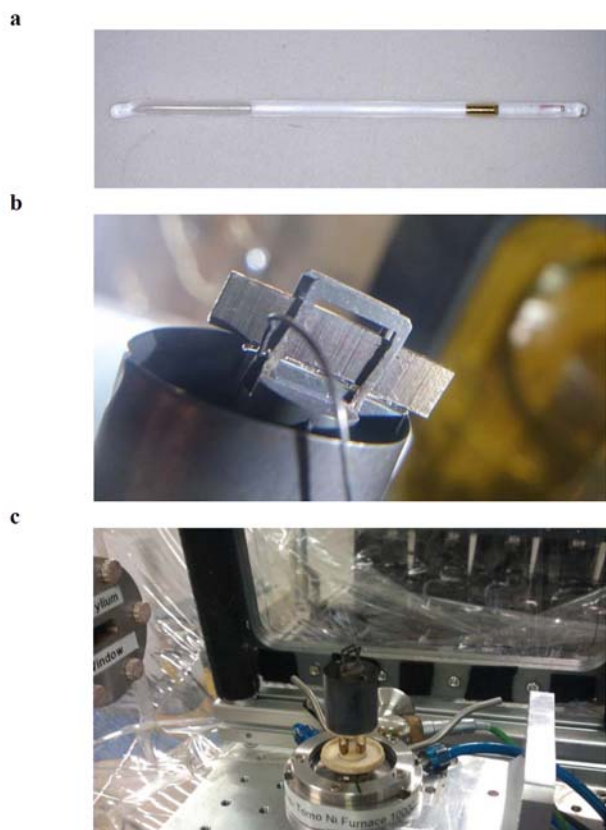


Рис. 7. Схема эксперимента, использованная при *in situ* регистрации рентгеновских спектров поглощения на станции ID26 в ESRF. а) капилляр и из кварцевого стекла (диаметр 400x600 мкм, длина 15 мм) с кусочком золотой проволоки и экспериментальным раствором; б) капилляр в печи для микротомографии, помещённый между двумя стальными пластинками для выравнивания температуры. Термопара рядом с капилляром использовалась только для грубой оценки температуры, точные 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

кристаллы-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.

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 проводились в режиме высокого разрешения (High Energy Resolution Fluorescence Detection, HERFD). 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 атомов поглощающего элемента от нескольких ppm, и ii) существенно усиливать слабые рефлекс спектров, что принципиально важно в случае комплексов Au¹⁺ с преобладанием ковалентной составляющей химической связи.

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, которая на источниках

синхротронного излучения применяется только нашей исследовательской группой (рис. 7).

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 и нагревался до необходимой температуры. По достижении равновесной растворимости твёрдой фазы – Au, снималась серия спектров, которые затем усреднялись и обрабатывались.

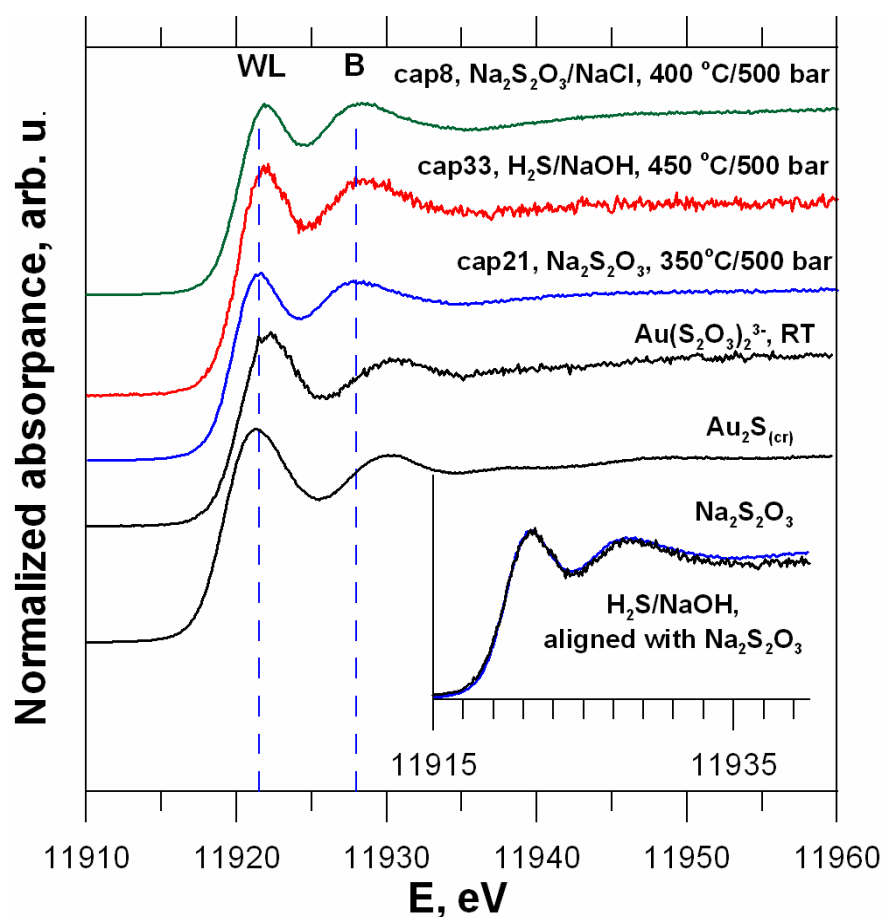


Рис. 8. HERFD-XANES спектры Au L_3 края поглощения. Составы растворов приведены рядом с каждым спектром: эксперименты **cap21** и **cap8** – окисленная сульфидная система ($[HS^-] \sim [HSO_4^-]$), эксперимент **cap33** – восстановленная сульфидная система (HS^- - преобладающая форма серы). Отметим, что растворы в экспериментах **cap21** и **cap8** имели насыщенную синюю окраску, обусловленную присутствием радикала S_3^- . Спектры сульфида Au и раствора тиосульфата Au приведены для сравнения. Вертикальные линии показывают положение основных пиков спектра. Во врезке в увеличенном масштабе совмещены спектры Au в восстановленной и окисленной системах: $H_2S+NaOH$ (**cap33**, 450°C/500 бар) и $Na_2S_2O_3$ (**cap21**, 350°C/500 бар).

Как видно из данных, представленных на рис. 8, все спектры Au в высокотемпературных растворах идентичны. Их форма и положение основных спектральных особенностей (край поглощения и белая линия) не зависят от состава системы и её окислительно-восстановительного состояния. Вместе с тем, теоретический расчёт спектров HERFD-XANES для Au L_3 края поглощения с использованием атомных конфигураций, рассчитанных методом *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) показал, что интенсивность белой линии спектра чувствительна к составу комплекса и существенно меняется в ряду $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ - $\text{Au}(\text{HS})\text{S}_3^-$ - $\text{Au}(\text{S}_3)_2^-$ (Trigub et al., 2017). Поскольку в эксперименте этой разницы не наблюдается, можно сделать вывод, что состав доминирующего комплекса Au не зависит от окислительно-восстановительного состояния системы. Из данных по растворимости Au в окисленной сульфидной системе (раздел 2.1 автореферата), а также полученных нами ранее и литературных данных по растворимости Au в восстановленной системе (Stefánsson and Seward, 2004; Tagirov et al., 2005, 2006) известно, что основной формой нахождения Au в сульфидных растворах в широкой области pH от слабокислых до щелочных является комплекс $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. Таким образом, все имеющиеся данные свидетельствуют в пользу гидросульфидного комплекса $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ как основной формы нахождения Au в сульфидных растворах при $t > 300^\circ\text{C}$. Отметим, что в кислой области pH преобладающей формой Au является комплекс $\text{AuHS}^\circ_{(\text{p-p})}$ (раздел 2.1 автореферата).

Аппроксимация EXAFS спектров (рис. 9) показала, что независимо от окислительно-восстановительного состояния системы (окисленная или восстановленная сульфидные системы), T - P условий ($350 - 450^\circ\text{C}$, 500 бар) и присутствия хлоридов первая координационная сфера Au состоит из 2 атомов S, расположенных на расстоянии $2.29 \pm 0.02 \text{ \AA}$ от комплексообразователя. При этом образование смешанных Au-HS-Cl комплексов можно пренебречь – присутствие Cl в первой координационной сфере Au в сульфидно-хлоридных растворах не установлено.

Таким образом, основными комплексами Au в растворах сероводорода при температуре выше 300°C являются комплексы $\text{AuHS}^\circ_{(\text{p-p})}$ и $\text{Au}(\text{HS})_2^-$. Из-за возможного увеличения концентрации форм S в промежуточных степенях окисления с увеличением давления (до нескольких килобар и выше) или при снижении температуры $< 300^\circ\text{C}$ образование гидросульфидных комплексов Au может сопровождаться образованием комплексов с (гидро)сульфит-ионами, тиосульфат-ионами, (гидро)полисульфидами и радикалами серы, которые способны повысить растворимость Au. Устойчивость этих комплексов нуждается в дальнейшем экспериментальном и теоретическом исследовании.

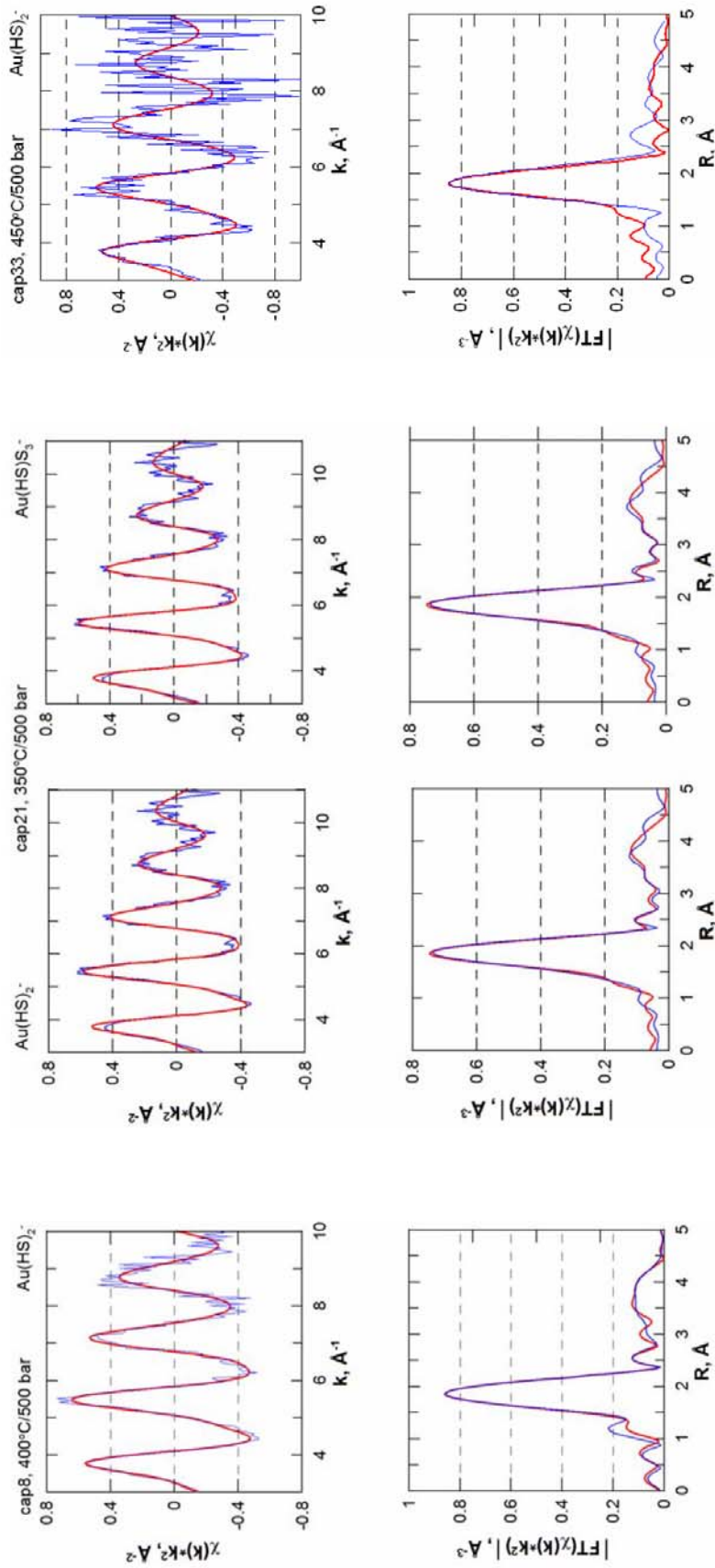


Рис. 9. Результаты обработки EXAFS спектров L_3 края поглощения Au для экспериментов **cap8** (400 °C/500 бар, окисленная система, 1.1m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/2.2\text{m NaCl}$), **cap21** (350 °C/500 бар, окисленная система, 3.58m $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), и **cap33** (450 °C/500 бар, восстановленная система, 3.91m $\text{H}_2\text{S}/0.43\text{m NaOH}$). **Верх:** осциллирующая часть спектра поглощения в зависимости от модуля волнового вектора фотоэлектрона; **ниж:** 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. Комплексы, для которых выполнены 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 $R_{\text{Au-S}} = 2.29 \pm 0.02 \text{ \AA}$.

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

3.1. Золото в хлоридных флюидах и расплавах

В настоящем разделе изложены результаты экспериментов, задача которых - охарактеризовать состояние Au в хлоридных гидротермальных флюидах в широком диапазоне концентраций растворённых солей, от разбавленных растворов до безводных расплавов хлоридов щелочных металлов. Работа выполнена методом рентгеновской спектроскопии поглощения XAS. Регистрация спектров XANES/EXAFS Au L_3 -края поглощения выполнена в ESRF на станциях ID26 – в режиме высокого разрешения (HERFD-XAS) и на станции BM20 – по общему выходу флюоресценции (TFY-XAS). 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 печки. В случае, когда градиент температуры вдоль капилляра минимизирован, эта методика позволяет расширить диапазон давлений до нескольких кбар (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.

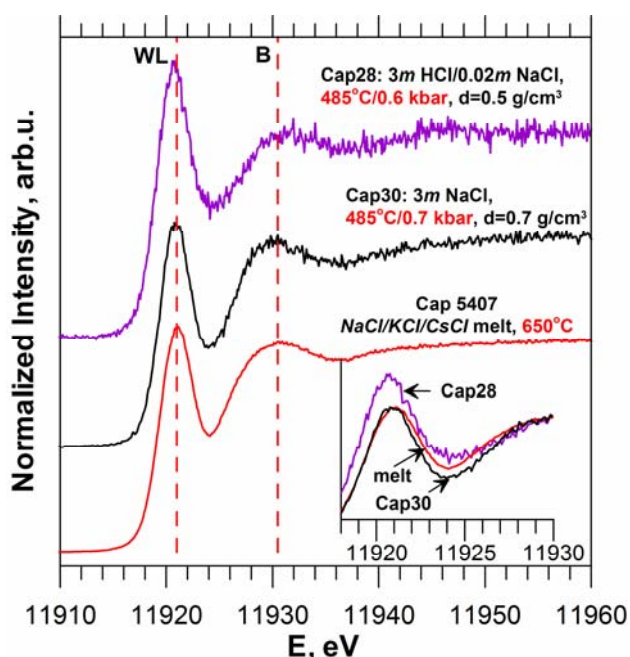


Рис. 10. HERFD-XANES спектры Au L_3 края поглощения хлоридных флюидов (Cap28, Cap30) и сухого хлоридного расплава (Cap5407). Вертикальные пунктирные линии обозначают положение первых двух пиков спектра. Во врезке показана область спектра, отвечающая белой линии, без смещения по вертикали.

правилам отбора из начального состояния $2p$ в незаполненные состояния $5d$: $2p_{3/2} \rightarrow 5d_{5/2}/5d_{3/2}$. Поэтому интенсивность белой линии отражает плотность незанятых электронных состояний (дырок) на $5d_{5/2}$ и $5d_{3/2}$ орбиталях выше уровня Ферми. Низкая интенсивность белой линии флюида с концентрацией NaCl 3 моль·(кг H_2O) $^{-1}$ 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 на основе атомных конфигураций, полученных с помощью AIMD (рис. 11).

Спектры HERFD-XANES Au L_3 края показаны на рис. 10. Низкая интенсивность белой линии (WL, первый пик спектра) означает, что во всех рассмотренных системах степень окисления Au равна +1, несмотря на высокую летучесть кислорода, особенно в эксперименте с хлоридным расплавом. Как видно из данных рис. 10, спектры HERFD-XANES различаются по высоте белой линии. Наиболее интенсивная белая линия наблюдается в эксперименте Cap28 с минимальным содержанием NaCl (3m HCl/0.02m NaCl). Интенсивность белой линии в эксперименте Cap30 (3m NaCl) и в эксперименте Cap5407 (безводный хлоридный расплав) значительно ниже. Интенсивность и площадь белой линии на Au L_3 крае поглощения связаны с переходами, разрешёнными по дипольным

Как следует из данных рис. 11, приближение катиона щелочного металла к комплексообразователю приводит к снижению его положительного заряда.

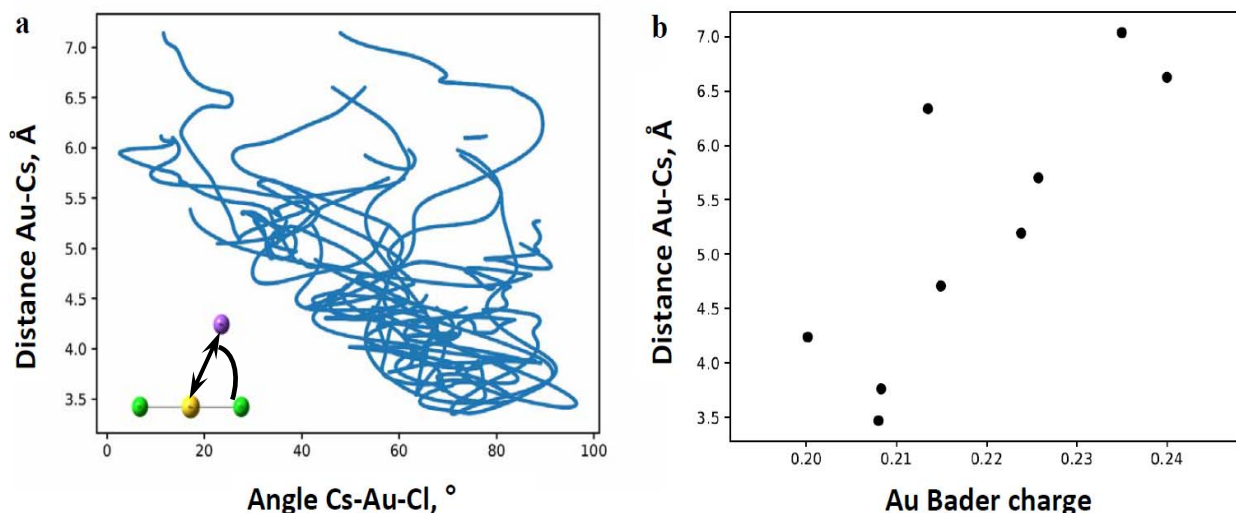


Рис. 11. а) Положение атома Cs относительно Au, рассчитанное методом AIMD для раствора $4m$ CsCl, $T = 722$ К, $d = 0.83$ г·см⁻³; б) положительный Бейдеровский заряд на атоме Au. Каждая точка рассчитана для атомных конфигураций в интервале ± 0.12 Å относительно указанного расстояния Au-Cl.

Этот эффект аналогичен росту концентрации соли, который приводит к снижению плотности незанятых электронных состояний и интенсивности белой линии.

Анализ спектров EXAFS показал, что, независимо от состава экспериментальной системы, основной формой нахождения Au является комплекс $AuCl_2^-$. Межатомное расстояние Au-Cl меняется в пределах 2.25-2.28 Å (табл. 5). Это расстояние чувствительно к T - P параметрам системы и её составу. Расстояние Au-Cl уменьшается с увеличением давления и снижением концентрации соли (рис. 12). Вторая координационная сфера Au состоит из катионов, расположенных на расстоянии 3.3 – 4.1 Å. В отличие от первой координационной сферы, составленной атомами Cl, внешняя координационная сфера расширяется с увеличением давления флюида (диэлектрической проницаемости) из-за ослабления кулоновского взаимодействия ионов. Влияние давления на вторую координационную сферу наиболее отчётливо видно в опытах Cap117 и Cap118, где при одинаковом составе флюида диапазон изменения давления (плотности) максимальный. Сравнение полученных данных с результатами расчёта зарядового состояния Au (рис. 11) показывает, что именно расширение 2-й координационной сферы Au, состоящей из катионов щелочных металлов, приводит к увеличению положительного заряда на Au и, как следствие, к небольшому сжатию 1-й координационной сферы за счёт усиления кулоновского взаимодействия Au-Cl.

Табл. 5. Результаты аппроксимации EXAFS спектров Au L_3 края поглощения (программа Artemis, амплитудный множитель $S_0^2 = 0.84$). Подгонка спектров выполнена в k -пространстве, в отдельных случаях (указано в таблице) – в R -пространстве.

Атом	N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	$E^\circ, \text{эВ}$	Качество подгонки: Red. χ^2 (R-фактор) ²
Сap2156, расплав CsCl/NaCl/KCl (k-пространство: 3 – 13), $t = 650^\circ\text{C}$					
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 ¹	2	4.60±0.05	0.021±0.009		
Сap2156, раскристаллизованный расплав (k-пространство: 3 – 13), комн. температура					
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 ¹	1.88	4.58±0.05	0.004±0.007		
MS ¹	0.96	5.08±0.05	0.003±0.022		
Сap110 (R-пространство, R - диапазон: 1.3-4.4; k - диапазон: 3 – 11), $t = 400^\circ\text{C}$, $P = 850$ бар $d = 0.71 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, 3.8m HCl/0.57m KCl/0.03 m K₂S₂O₈					
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 ¹	2.27	4.53±0.02	0.016±0.004		
Сap110 (R-пространство, R - диапазон: 1.3-4.4; k - диапазон: 3 – 10), $t = 450^\circ\text{C}$, $P = 1350$ бар					
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 ¹	2.08	4.50±0.04	0.006±0.005		
Сap117 (R-пространство, R - диапазон: 1.3-4.4; k - диапазон: 3 – 13), $t = 450^\circ\text{C}$, $P = 4500$ бар $d = 1.04 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, 7.3m HCl/4.2m CsCl (+0.56m H₂SO₄/0.12m Na₂SO₃)					
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 ¹	2.02	4.48±0.03	0.020±0.008		
Сap118 (R-пространство, R - диапазон: 1.3-4.4; k - диапазон: 3 – 11), $t = 575^\circ\text{C}$, $P = 2100$ бар $d = 0.68 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, 7.3m HCl/4.2m CsCl (+0.56m H₂SO₄/0.12m Na₂SO₃)					
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 ¹	1.76	4.52±0.08	0.019±0.012		
Сap122 (R-пространство, R - диапазон: 1.3-4.4; k - диапазон: 3 – 13), $t = 350^\circ\text{C}$, $P = 150$ бар (возможно присутствие паровой фазы), $d = 0.96 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, 3.8m HCl/7.2m KCl/0.4m K₂S₂O₈					
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 ¹	2.04	4.54±0.08	0.018±0.009		
Сap122 (R-пространство, R - диапазон: 1.3-4.4; k - диапазон: 3 – 10), $t = 400^\circ\text{C}$, $P = 500$ бар					
Cl	1.85±0.24	2.27±0.01	0.003±0.001	8.0±1.4	1.4 (0.026)
MS ¹	1.85	4.54±0.04	0.010±0.006		
Сap122 (k - диапазон: 3 – 13), $t = 450^\circ\text{C}$, $P = 1100$ 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 ¹	2.11	4.49±0.04	0.016±0.008		
Сap122 (k - диапазон: 3 – 12), $t = 525^\circ\text{C}$, $P = 1900$ бар					
Cl	1.94±0.19	2.27±0.01	0.004±0.001	7.4±1.1	3.8 (0.028)
MS ¹	1.94	4.55±0.07	0.016±0.007		

¹ MS многократное рассеяние фотоэлектрона, Au-Cl1-Au-Cl2; ² критерий Пирсона Red $\chi^2 = \chi^2/(N_{\text{ind}} - p)$, где N_{ind} – количество независимых параметров, p – количество параметров, используемых в подгонке; в скобках приведён фактор сходимости.

Результаты нашего исследования показывают, что растворимость и перенос Au в высокотемпературных флюидах в широком диапазоне

концентраций хлоридов, от разбавленных растворов до концентрированных рассолов можно описать простой моделью, которая учитывает образование одного комплекса AuCl_2^- вместе с уравнением Дебая-Хюккеля для коэффициентов активности. Подвижность 1-й и 2-й координационных сфер металлов-комплексобразователей (с точки зрения межатомных расстояний и углов) приводит к расширению областей преобладания простых комплексов в гидротермальных флюидах по мере роста температуры (например, AuCl_2^- в случае золота). В целом это означает, что химия гидротермальных флюидов упрощается с ростом температуры.

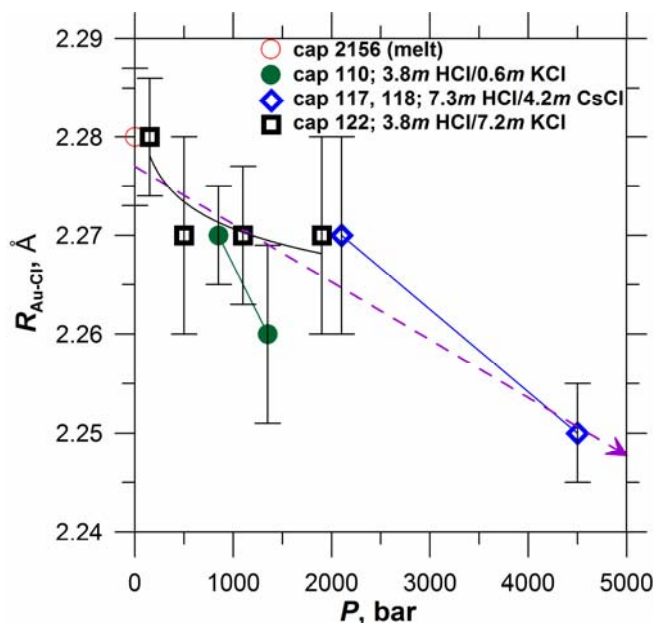


Рис. 12. Расстояние Au-Cl в первой координационной сфере Au, определённое из анализа EXAFS спектров, в зависимости от давления и состава флюида. Построено по данным табл. 5. Сплошные линии показывают тренды для серий растворов одного состава. Стрелка – общий тренд, рассчитанный для всех систем.

3.2. Платина в хлоридных флюидах и расплавах

Для определения состава частиц водного раствора и параметров локального атомного окружения Pt в хлоридных гидротермальных флюидах и расплавах использован метод рентгеновской спектроскопии поглощения XAS. Эксперименты заключались в регистрации рентгеновских спектров 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.

Для экспериментов в КИСИ растворы готовились путём растворения кристаллического K_2PtCl_4 в 0.2M HCl. Основной раствор содержал 1 мас. % Pt в 0.2M HCl, рабочие растворы готовились добавлением навески NaCl ос.ч. или концентрированной HCl ос.ч. известной концентрации. Для выполнения измерений спектров XAFS водных растворов при высоких температурах использовалась установка, позволяющая нагревать растворы в капиллярах из

кварцевого стекла с *in situ* регистрацией спектров. Эта установка отличается от печи, использованной в ESRF. Она состоит из печи сопротивления (рабочая температура до 500°C), изготовленной на основе SiC нагревательного элемента (длина 5 см, внешний 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 $\pm 5^\circ\text{C}$. 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 температуре эксперимента. Кроме того, в капилляр дополнительно помещалось небольшое количество кристаллического K_2PtCl_4 , который при нагревании полностью растворялся и повышал концентрацию Pt. Загруженные капилляры герметично запаивались. При комнатной температуре регистрировались спектры растворов без добавления твёрдого K_2PtCl_4 . 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. При высоких температурах регистрация рентгеновского спектра поглощения проводилась по выходу флуоресцентного излучения.

Удовлетворительного описания спектров удалось достичь только для комплекса состава PtCl_4^{2-} . Параметры наилучших моделей приводятся в табл. 6. Замена 1 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 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. 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 PtCl_4^{2-} . Как следует из данных табл. 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 $R_{\text{Pt-Cl}}$ для комплекса PtCl_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 K_2PtCl_4 (2.308 Å, Ohba et al., 1983).

Табл. 6. Результаты моделирования спектров EXAFS растворов Pt. Погрешность приведённых величин рассчитана программой Artemis.

Раствор ⁽¹⁾ , температура	N_{Cl} ⁽²⁾	$R_{\text{Pt-Cl}}$, Å ⁽³⁾	$\sigma^2 \cdot 10^3$, Å ²⁽⁴⁾	E_0 ⁽⁵⁾	Red. χ^2 ⁽⁶⁾	R-фактор ⁽⁷⁾
Pt-1 , 20 °C	3.95±0.27	2.31±0.01	1.7±0.7	12.1±0.8	23.9	0.00095
Pt-2 , 20 °C	3.92±0.32	2.31±0.01	1.1±0.8	10.7±0.9	28.3	0.00084
Pt-3 , 20 °C	3.74±0.22	2.31±0.01	0.8±0.5	10.2±0.7	26.2	0.00045
Pt-4 , 20 °C	4.02±0.36	2.30±0.01	2.0±1.0	10.8±1.0	27.7	0.0011
Pt-0 , 300 °C	4.48±0.84	2.31±0.02	3.6±2.1	9.0±2.2	3.55	0.0050
Pt-2 , 350 °C	3.85±0.61	2.31±0.01	1.5±1.8	8.5±1.7	3.12	0.0021
Pt-4 , 350 °C	3.70±0.26	2.30±0.01	1.7±0.7	8.0±0.7	1.04	0.00084

¹ **Pt-0:** ~0.1m $\text{K}_2\text{PtCl}_4/1.50m$ HCl; **Pt-1:** 0.055m $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0.20m$ HCl; **Pt-2:** 0.055m $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0.20m$ HCl/0.78m NaCl; **Pt-3:** 0.055m $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0.20m$ HCl/2.4m NaCl; **Pt-4:** 0.055m $\text{K}_2\text{PtCl}_4/0.20m$ HCl/4.2m NaCl. Растворы **Pt-2** и **Pt-4** при 350°C содержат ~0.1m K_2PtCl_4 , образовавшегося за счёт растворения соли; ² координационное число; ³ межатомное расстояние; ⁴ фактор Дебая-Валлера; ⁵ сдвиг энергии; ⁶ критерий Пирсона (reduced χ^2); ⁷ фактор сходимости.

В ESRF были 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 0.5 до 5 кбар. Спектр Pt в сухом расплаве CsCl/NaCl/KCl был снят при 650°C. Окислительный потенциал системы задавался парой сульфит/сульфат, либо навеской персульфата калия. По данным XANES спектроскопии, во всех экспериментальных системах Pt находится в степени окисления 2+. Анализ спектров EXAFS показал, что, как и в растворах при докритических температурах, ближайшими соседями Pt являются четыре атома Cl, $R_{\text{Pt-Cl}} = 2.31 \pm 0.01$ Å независимо от температуры, давления и состава системы (табл. 7). При анализе спектров EXAFS концентрированных рассолов CsCl и сухого расплава не обнаружено никаких признаков образования комплекса с катионами щелочных металлов во второй координационной сфере Pt. Эти результаты согласуются с данными для комплекса AuCl_2^- , согласно которым катион во второй сфере комплексообразователя имеет подвижный характер и не участвует в комплексообразовании. Согласно полученным данным, PtCl_4^{2-} является основной формой гидротермального переноса Pt при $t > 400^\circ\text{C}$ и плотности $d > 0.3$ г·см⁻³. Экспериментальные данные, полученные для сухого расплава хлоридов щелочных металлов, позволяют предположить, что хлоридные комплексы могут играть важную роль в концентрировании Pt и других платиноидов в хлоридсодержащих алюмосиликатных расплавах.

Табл. 7. Результаты аппроксимации EXAFS спектров Pt L_3 края поглощения (программа Artemis, амплитудный множитель $S_0^2 = 0.80$). Подгонка спектров выполнена в k -пространстве.

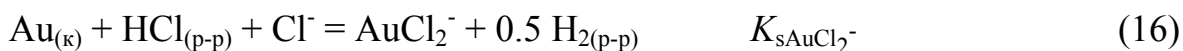
Атом	N	$R, \text{Å}$	$\sigma^2, \text{Å}^2$	E^0, eV	Red. χ^2 (R-фактор) ²
Расплав CsCl/NaCl/KCl					
Сap 2160 (k- диапазон 3 – 13), $t = 650 \text{ }^\circ\text{C}$					
Cl MS¹	3.85±0.47	2.30±0.01	0.005±0.001	6.2±1.4	19097.3 (0.057)
	3.85	4.61±0.06	0.018±0.009		
HCl/CsCl водный флюид (7.25m HCl/4.23m CsCl/0.56m H₂SO₄/0.12m Na₂SO₃)					
Сap 119 (k- диапазон 3 – 11), $t = 500 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1300 \text{ бар}$					
Cl MS¹	4.01±0.58	2.32±0.01	0.004±0.002	9.3±1.5	7806.7 (0.063)
	4.01	4.65±0.05	0.014±0.008		
Сap 119 (k- диапазон 3 – 12), $t = 575 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 2100 \text{ бар}$					
Cl MS¹	3.93±0.71	2.31±0.01	0.005±0.002	8.6±1.9	6393.2 (0.095)
	3.93	4.62±0.07	0.016±0.011		
Сap 120 7.25m HCl/4.23m CsCl + H₂SO₄/Na₂SO₃ (k- диапазон 3 – 12), $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 3300 \text{ бар}$					
Cl MS¹	3.94±0.64	2.31±0.01	0.004±0.002	8.7±1.7	6084.5 (0.083)
	3.94	4.63±0.06	0.013±0.010		
Сap 120 (k- диапазон 3 – 12), $t = 525 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 4500 \text{ бар}$					
Cl MS¹	3.73±0.55	2.30±0.01	0.003±0.001	8.1±1.6	4268.5 (0.069)
	3.73	4.63±0.06	0.014±0.009		
Сap 120 (k- диапазон 3 – 11.5), $t = 575 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 5300 \text{ бар}$					
Cl MS¹	3.68±0.62	2.31±0.01	0.004±0.002	8.2±1.8	7644.7 (0.079)
	3.68	4.63±0.07	0.016±0.012		
HCl/KCl aqueous fluid (3.76m HCl/6.46m KCl/0.35m K₂S₂O₈)					
Сap 125 (k- диапазон 3 – 11), $t = 450 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 500 \text{ бар}$					
Cl MS¹	3.64±0.44	2.31±0.01	0.003±0.001	8.5±1.2	4650.2 (0.036)
	3.64	4.63±0.04	0.006±0.005		
Сap 125 (k- диапазон 3 – 11.5), $t = 525 \text{ }^\circ\text{C}$, $P = 1300 \text{ бар}$					
Cl MS¹	3.85±0.60	2.30±0.01	0.005±0.002	7.7±1.7	12965.5 (0.069)
	3.85	4.62±0.06	0.013±0.008		
¹ многократное рассеяние фотоэлектрона MS = Pt-Cl1-Pt-Cl2; ² критерий Пирсона (фактор сходимости).					

Глава 4. Устойчивость комплекса AuCl_2^- в гидротермальных флюидах

Литературные данные и результаты нашей работы (Глава 3) показали, что AuCl_2^- является основным хлоридным комплексом Au. Однако данные относительно устойчивости этого комплекса, полученные в ключевых работах (Zotov et al., 1995) (350 – 500°C) и (Stefánsson and Seward, 2003) (300 – 600°C), существенно различаются, причём рассогласование этих двух

массивов данных растёт по мере увеличения температуры. Значения константы растворения Au, определённые в работе (Zotov et al., 1995), на ~1.5 л.е. превышают значения константы, полученные (Stefánsson and Seward, 2003) при тех же *T-P* параметрах. Задача настоящей части работы заключалась в получении новых экспериментальных данных, способных разрешить противоречие между имеющимися ключевыми данными по устойчивости комплекса AuCl_2^- , и в разработке термодинамического описания растворимости Au вплоть до 1000°C/5000 бар.

Одним из основных источников ошибки при определении константы растворения Au являются рассчитанные значения окислительно-восстановительного потенциала. Для элиминирования этой погрешности растворимость Au изучалась в системах с контрастными значениями окислительного потенциала: от окисленных, в которых Eh задавался парой сульфит-сульфат ($\text{SO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$), до восстановленных, когда в автоклав вводили навеску металлического алюминия, реагировавшего с водой с образованием водорода. Эксперименты выполнены с использованием классической автоклавной методики с определением концентрации растворённого компонента после закалки. Температура опытов 450°C, давление варьировало от 500 до 1500 бар. В опытах в восстановленной системе давление водорода измерялось после опыта с использованием специальных автоклавов. Концентрация NaCl составляла от 0.1 до 3 моль·(кг H_2O)⁻¹. В результате определены точные значения константы реакции растворения Au



$$\lg K_s^\circ \text{AuCl}_2^- = \lg m \text{AuCl}_2^- + 0.5 \lg m(\text{H}_2^\circ_{(p-p)}) - \lg m(\text{Cl}^-) - \log m(\text{HCl}^\circ_{(p-p)}) \quad (16')$$

в которых элиминирована погрешность, связанная с расчётом окислительно-восстановительного потенциала системы. При расчёте термодинамической константы реакции коэффициенты активности частиц водного раствора рассчитывались по уравнению Дебая-Хюккеля во 2-м приближении при всех концентрациях растворённого электролита:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + Ba \sqrt{I}} + \Gamma_\gamma \quad (17)$$

где $\overset{\circ}{a}$ - параметр наибольшего сближения ионов, который был принят равным 4.5 Å для всех частиц; *A* и *B* – параметры модели Дебая-Хюккеля, *I* – ионная сила раствора, *z_i* – заряд частицы, Γ_γ - коэффициент для перехода от рациональной шкалы концентраций к моляльной. Для нейтральных частиц принято $\lg \gamma_n = \Gamma_\gamma = -\lg (1 + 0.018 \cdot m^*)$, где m^* - сумма концентраций всех частиц водного раствора.

Полученные значения константы реакции, а также литературные данные, использованные при создании термодинамической модели растворения Au, приведены в табл. 8. Эти данные были использованы для расчёта параметров уравнения плотностной модели (Anderson et al., 1993):

$$\lg K_s^\circ_{\text{AuCl}_2^-} = 4.302 - 7304 \cdot T(\text{K})^{-1} - 4.77 \cdot \lg d(w) + 11080 \cdot (\lg d(w)) \cdot T(\text{K})^{-1} - 6.94 \cdot 10^6 \cdot (\lg d(w)) \cdot T(\text{K})^{-2} \quad (18)$$

Табл. 8. Сравнение значений константы реакции растворения Au, $K_s^\circ_{\text{AuCl}_2^-}$, рассчитанных по нашим экспериментальным данным, и литературных данных, со значениями константы реакции, рассчитанными с использованием уравнения (18).

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{ бар}$	$\lg K_s^\circ_{\text{AuCl}_2^-}$ (эксп.)	$\lg K_s^\circ_{\text{AuCl}_2^-}$ (расч.)	$\Delta \lg K_s^\circ_{\text{AuCl}_2^-}$ (расч.-эксп.)	Источник
450	500	-4.77±0.07	-4.72	0.05	Наши данные
450	1000	-5.10±0.09*	-5.22	-0.12	Наши данные
450	1000	-5.12±0.06**	-5.22	-0.10	Наши данные
450	1500	-5.43±0.09	-5.36	0.07	Наши данные
25	1	-20.12±0.08	-20.14	-0.02	Николаева и др., 1972
50	1	-18.09±0.08	-18.11	-0.02	Николаева и др., 1972
70	1	-16.74±0.07	-16.68	0.06	Николаева и др., 1972
80	1	-16.12±0.07	-16.02	0.10	Николаева и др., 1972
300	P_{sat}	-7.46±0.40	-7.47	-0.01	Gammons and Williams-Jones, 1995
750	1500	-2.91±0.30	-2.59	0.32	Рябчиков, Орлова, 1984
800	2000	-2.54±0.20	-2.33	0.21	Guo et al., 2018
1000	1500	-0.99±0.20	-1.23	-0.24	Zajacz et al., 2010

* система Au-NaCl-HCl-H₂-H₂O; ** система Au-NaCl-HCl-H₂SO₄-SO₂-H₂O.

При этом отклонение рассчитанных по уравнению (18) значений константы растворения от экспериментальных близки к погрешности эксперимента (предпоследний столбец табл. 8). Как видно из рис. 13, зависимость $\lg K_s^\circ_{\text{AuCl}_2^-}$ от обратной температуры близка к линейной. Это означает, что реакция (16) может рассматриваться как изоколумбическая ($\Delta_r C_p^\circ \sim 0$), что существенно упрощает экстраполяцию значений константы реакции по температуре и повышает точность экстраполяции. Значения константы реакции $K_s^\circ_{\text{AuCl}_2^-}$, рассчитанные по уравнению (18) для температуры до 1000°C и давления до 5000 бар приведены в табл. ПЗ, а значения энергии Гиббса комплекса AuCl_2^- - в табл. П4.

Полученные данные по растворимости Au подтверждают результаты метода рентгеновской спектроскопии поглощения: комплекс AuCl_2^- является основной формой гидротермального переноса Au высокотемпературными флюидами, а растворимость Au может быть рассчитана путём комбинации стандартного значения константы реакции с коэффициентами активности ионов, рассчитанными с помощью уравнения Дебая-Хюккеля во 2-м

приближении. Эта простая модель работает при концентрациях соли (NaCl), по крайней мере, до 30 мас. % и, как следует из данных рентгеновской спектроскопии поглощения и результатов AIMD моделирования, может быть распространена на область более концентрированных растворов.

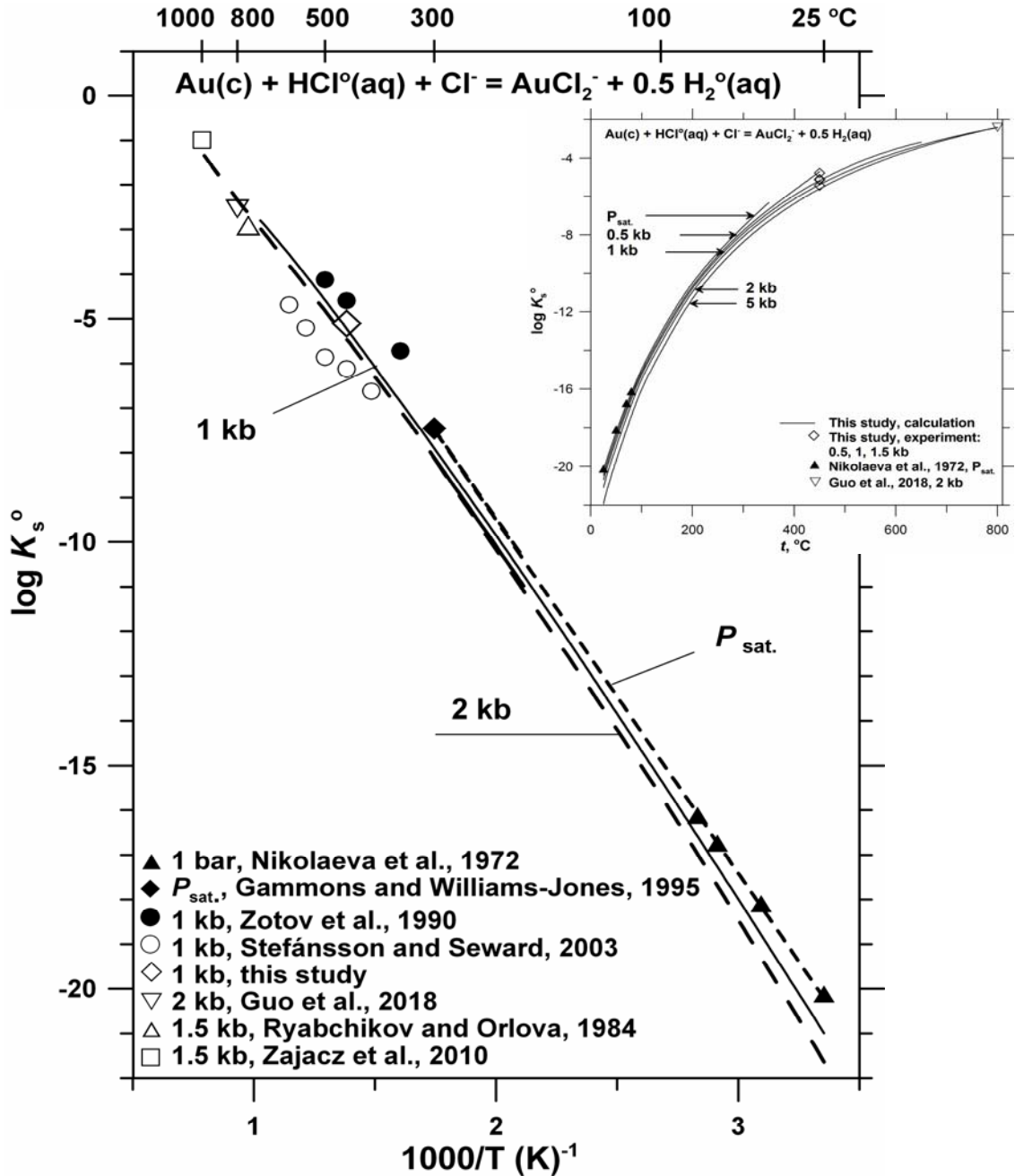
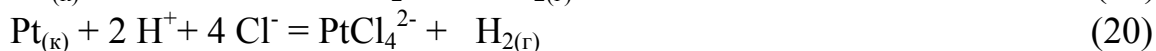
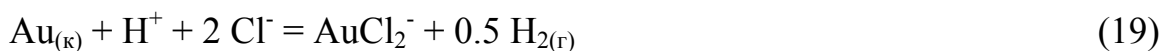


Рис. 13. Константа реакции растворения Au (уравнение (16)) в зависимости от обратной температуры. Влияние давления на константу показано на врезке. Точки – экспериментальные данные, линии – расчёт по плотностной модели (уравнение 18).

Глава 5. Устойчивость комплекса 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 являются хлоридные комплексы при преобладающей роли AuCl_2^- и PtCl_4^{2-} . Полученные нами данные для AuCl_2^- позволяют моделировать растворимость Au во всей области существования гидротермальных систем (малоплотные флюиды, $d < 0.3 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, мы не рассматриваем). Вместе с тем, для 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. Реакции растворения Au и Pt можно записать в виде



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 и электрода, проницаемой для H_2 и селективной 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 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,



$$\lg K_{(\text{Au-Pt})}^\circ = 2 \lg a(\text{AuCl}_2^-) - \lg a(\text{PtCl}_4^{2-}) + \lg a(\text{Pt}_{(к)}) - 2 \lg a(\text{Au}_{(к)}) \quad (21')$$

где a - активность компонентов системы - комплексов водного раствора и металлов в образующихся сплавах.

Опыты по совместной растворимости Au и Pt в кислых хлоридных флюидах проведены с использованием автоклавов из титанового сплава ВТ-8. Температура опытов составляла 350-450°C при давлении 500-1000 бар. В верхней части автоклава помещали полоски золотой фольги (99.99% Au) и платиновой мелкой сетки (99.99% Pt) площадью 2-3 см². Требуемое давление задавали степенью заполнения автоклава раствором, учитывая плотность растворов NaCl при соответствующей температуре. Автоклавы заполняли

при свободном доступе воздуха. После опыта в конденсатах экспериментальных растворов и смывах со стенок автоклавов определяли содержание Au и Pt методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП АЭС).

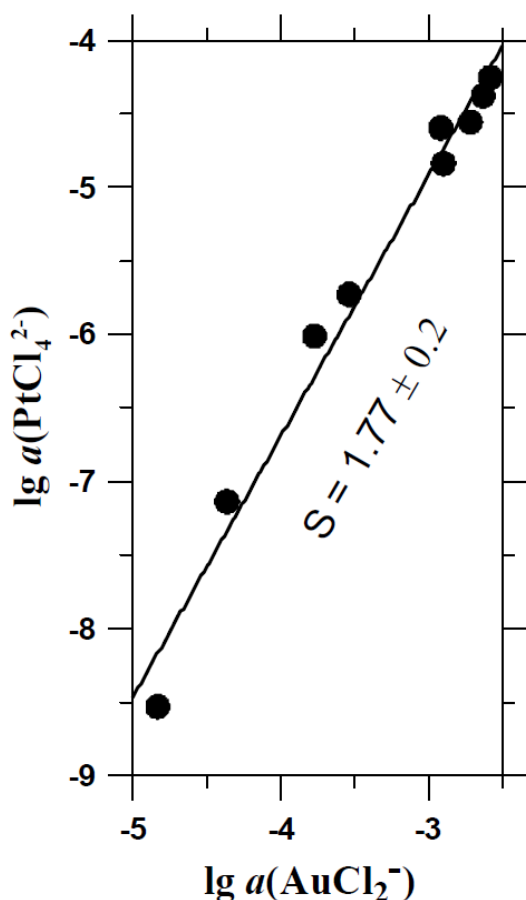


Рис. 14. Линейная аппроксимация зависимости $\lg a(\text{PtCl}_4^{2-})$ от $\lg a(\text{AuCl}_2^-)$ при 450°C и 1000 бар. Символы - эксперимент.

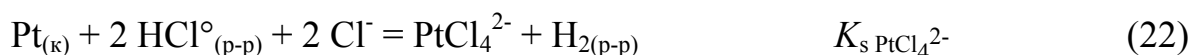
Правильность выбора реакции для описания результатов эксперимента подтверждается зависимостью $\lg a(\text{AuCl}_2^-)$ от $\lg a(\text{PtCl}_4^{2-})$ при 450°C и давлении 1000 бар. На рис. 14 она выражается прямой линией с наклоном 1.77 ± 0.2 , который близок к стехиометрическому коэффициенту при AuCl_2^- в реакции (21), а значение константы равновесия $K^\circ_{(\text{Au-Pt})}$ в кислых флюидах (0.1 м НСl) в пределах погрешности не зависит от концентрации NaCl в интервале 0.2-1 м. Определены следующие значения термодинамической константы реакции (21) (с учётом образования сплава Au-Pt):

$\lg K^\circ_{(\text{Au-Pt})} = 1.02 \pm 0.25$ (450°C, 1 кбар), 0.27 ± 0.25 (450°C, 0.5 кбар) и 1.41 ± 0.20 (350°C, 1 кбар). Установлено, что факторами, влияющими на отношение Au/Pt в гидротермальных флюидах и отлагаемых ими рудах, являются:

температура, рост которой приводит в увеличению Au/Pt (до ~550°C при $P = 1000$ бар); снижение давления, которое приводит к обогащению флюида Au; окислительный потенциал системы, снижение которого приводит к росту Au/Pt отношения; рост летучести серы в области устойчивости сульфидов Pt, увеличивающий Au/Pt. При этом самородная Pt замещается моносульфидом в низкотемпературных обогащённых Pt (по отношению к Au) системах.

5.2. Константа устойчивости комплекса PtCl_4^{2-}

Для расчёта константы образования комплекса PtCl_4^{2-} мы использовали три источника данных. Для низких температур и давлений, $t \leq 150^\circ\text{C}$, $P_{\text{нас.}}$ 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 $P_{\text{нас.}}$ и данных (Николаева, Еренбург, 1977) для 25 - 150°C при $P_{\text{нас.}}$. Парциальный мольный объём $V^{\circ}(\text{PtCl}_4^{2-}) = 73.28 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, 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 $K^{\circ}_{(\text{Au-Pt})}$ (раздел 5.1.) и данные по константе устойчивости комплекса AuCl_2^{-} (Глава 4). Эти данные, пересчитанные на константу растворения Pt, приведены в табл. 9.

Табл. 9. Значения константы реакции растворения Pt, $K_{s \text{PtCl}_4^{2-}}^{\circ}$, для реакции (22) $\text{Pt}_{(к)} + 2 \text{HCl}_{(р-р)}^{\circ} + 2 \text{Cl}^{-} = \text{PtCl}_4^{2-} + \text{H}_{2(р-р)}$, использованные для расчёта параметров уравнения плотностной модели.

t, C	$P, \text{бар}$	$\lg K_{s \text{PtCl}_4^{2-}}^{\circ}$	Источник
25	1	-26.50±0.24	Тагиров и др. (2015) ^а ^б
25	1000	-26.71	
50	1	-24.29±0.12	Тагиров и др. (2015) ^а
100	$P_{\text{нас.}}$	-20.86±0.05	Тагиров и др. (2015) ^а
150	$P_{\text{нас.}}$	-18.41±0.07	Тагиров и др. (2015) ^а
350	1000	-12.39±0.3	^в
450	500	-9.53±0.16	^в
450	1000	-9.42±0.27	^в
^а рассчитано по потенциометрическим данным (Николаева, Еренбург, 1977) и (Ginstrup, 1972); ^б рассчитано с использованием $V^{\circ}(\text{PtCl}_4^{2-})$ из (Kawaizumi, 1992) и значения $\lg K_{s \text{PtCl}_4^{2-}}^{\circ}$ для 25°C/1 бар из этой таблицы; ^в рассчитано с использованием данных главы 4 и раздела 5.1.			

Аппроксимация данных табл. 9 с использованием уравнения плотностной модели приводит к следующему уравнению:

$$\lg K_{s \text{PtCl}_4^{2-}}^{\circ} = 0.973 - 8202 \cdot T(\text{K})^{-1} - 5.505 \cdot \log d(w) + 2223 \cdot (\log d(w)) \cdot T(\text{K})^{-1} \quad (23)$$

Значения константы реакции $K_{s \text{PtCl}_4^{2-}}^{\circ}$, рассчитанные по уравнению (23) для температуры до 1000°C и давления до 5000 бар приведены в табл. П5, а значения энергии Гиббса комплекса PtCl_4^{2-} - в табл. П6. Как и для константы растворения Au, $K_{s \text{AuCl}_2^{-}}^{\circ}$ (реакция 16), зависимость логарифма константы растворения Pt от обратной температуры близка к линейной (рис. 15), что свидетельствует о надёжности экстраполяции значений константы в область высоких температур.

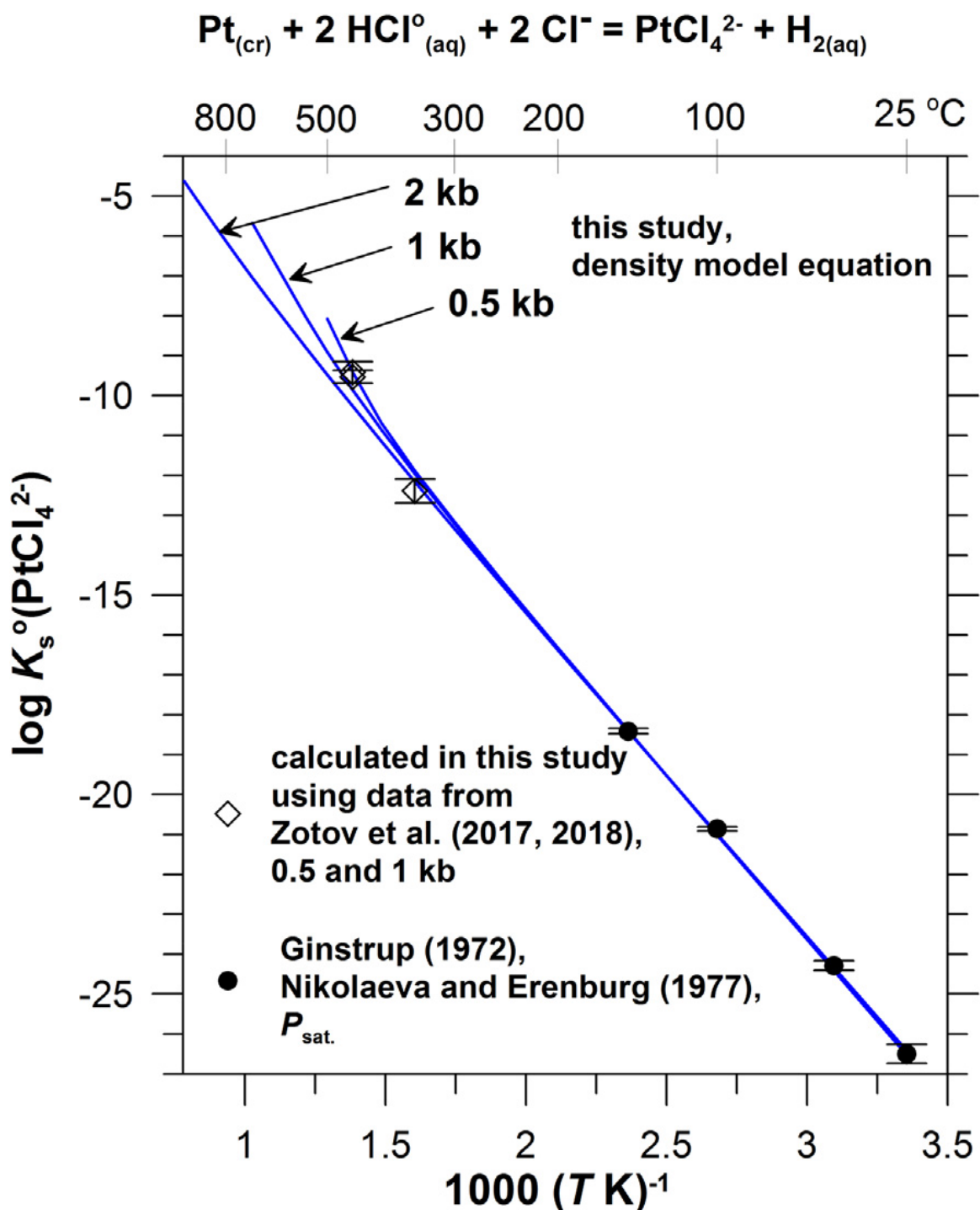


Рис. 15. Константа растворения Pt (реакция 22) в зависимости от обратной температуры. Точки – экспериментальные данные, линии – расчёт по плотностной модели (уравнение 23).

5.3. Pt и Au в гидротермальных флюидах и магматических расплавах

Полученные данные позволяют на количественном уровне моделировать гидротермальный перенос Pt и других благородных металлов. Пример расчёта растворимости металлов во флюидах в зависимости от их состава и окислительно-восстановительного потенциала системы приводится в настоящем разделе. На рис. 16 показана растворимость Pt и концентрации

индивидуальных комплексов при температуре до 800°C и давлении до 2000 бар. Поскольку основной формой нахождения Pt является комплекс PtCl_4^{2-} , наклон кривых растворимости Pt в координатах рис. 16а близок к двум. Концентрация PtCl_4^{2-} резко возрастает по мере роста температуры. Например, при $\text{pH} = 2$ растворимость Pt растёт на 11 л.е. при увеличении температуры от 200 до 400°C и достигает 0.01 ppb в 1*m* NaCl в равновесии с буфером Ni/NiO. Концентрация Pt-HS комплексов, напротив, зависит от температуры гораздо слабее. Отметим снижение устойчивости комплекса $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$ по мере роста температуры, что приводит к исчезновению максимума на кривых растворимости в области преобладания Pt-HS комплексов при высоких температурах. При температуре $t > 400^\circ\text{C}$ роль гидросульфидных комплексов в переносе Pt существенно снижается и основными формами нахождения Pt становятся хлоридные комплексы.

Зависимость растворимости Pt от кислотности флюида, концентрации NaCl и окислительно-восстановительного потенциала для 800°C/2000 бар показаны на рис. 16b. Из данных, представленных на рисунке видно, что концентрация Pt во флюиде, содержащем 50 мас. % NaCl и 1 мас. % HCl возрастает от 150 ppm до 2.5 мас. % при изменении окислительного состояния системы от восстановленного (Ni/NiO буфер) до окисленного ($\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ буфер).

Роль концентрации хлоридов и температуры на растворимость Pt и Au показаны на рис. 17. Наклон кривых растворимости определяется составом доминирующих комплексов металлов: $\text{AuOH}^\circ/\text{AuCl}_2^-$ и PtCl_4^{2-} . Растворимость Pt растёт гораздо быстрее по мере увеличения концентрации NaCl, чем растворимость Au из-за большего количества лигандов Cl⁻ в составе доминирующего комплекса. Например, при 800°C/2000 бар и $C(\text{NaCl}) = 50$ мас. % концентрация Pt ниже концентрации Au на 2.5 л.е., тогда как при $C(\text{NaCl}) = 0.1$ мас. % разница составляет 7 л.е. Рост окислительно-восстановительного потенциала от равновесия с буфером Ni/NiO до буфера $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ приводит к 100-кратному увеличению растворимости Pt и 10-кратному – для Au. Кроме того, разница между растворимостью Au и Pt снижается при росте температуры.

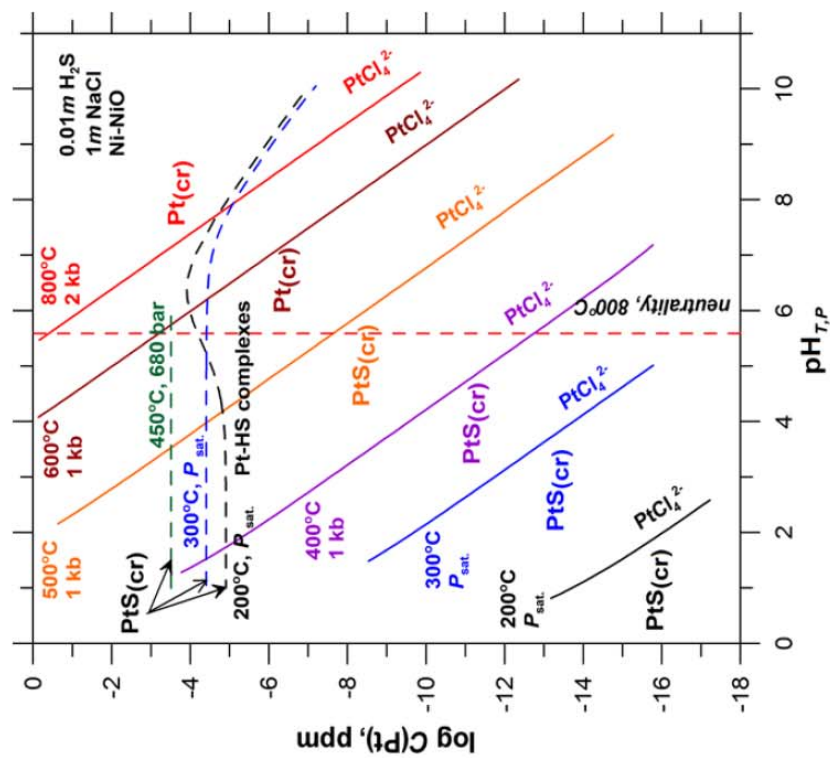
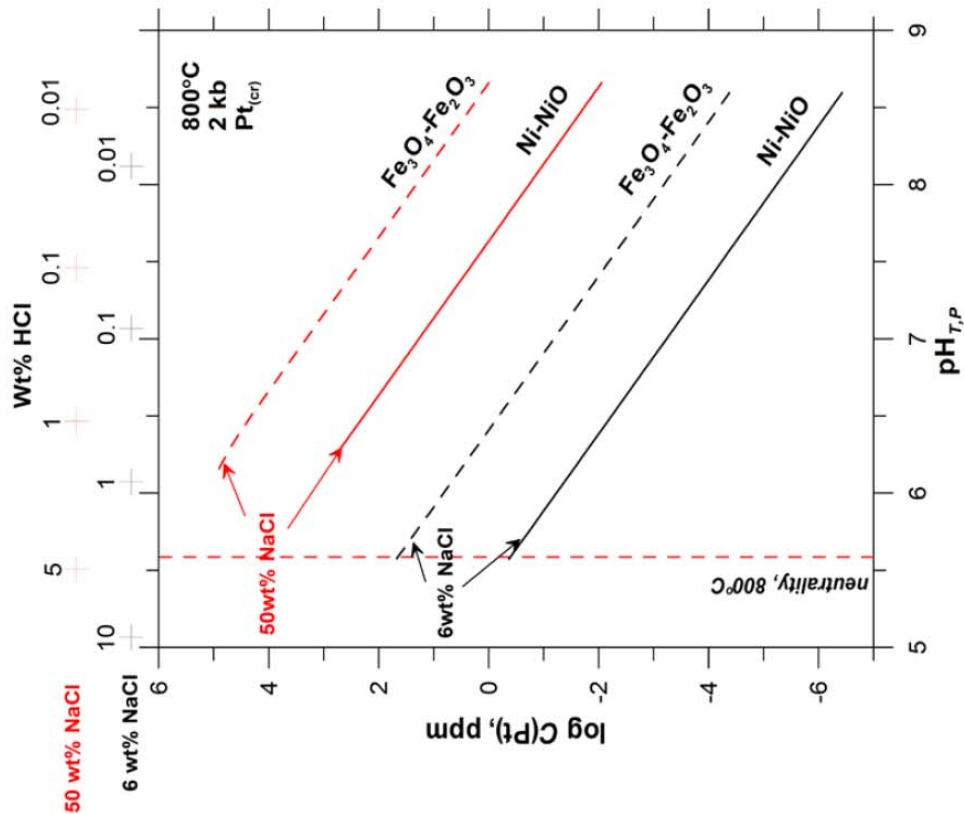


Рис. 16 (а) растворимость Pt и PtS_(кр) в зависимости от pH и температуры. Состав системы: 1m NaCl, 0.01m H₂S, окислительный потенциал контролируется буфером Ni/NiO. Сплошные линии – концентрация PtCl₄²⁻, пунктир - Pt-HS комплексы, концентрация которых принята по литературным данным (Gammons and Bloom, 1993 для 200 и 300°C, P_{нас.5}; Kokh et al., 2017 для 450°C, 680 бар); (б) растворимость Pt в зависимости от pH при 800°C, 2000 бар. Состав флюида и окислительный потенциал указаны возле каждой кривой растворимости.

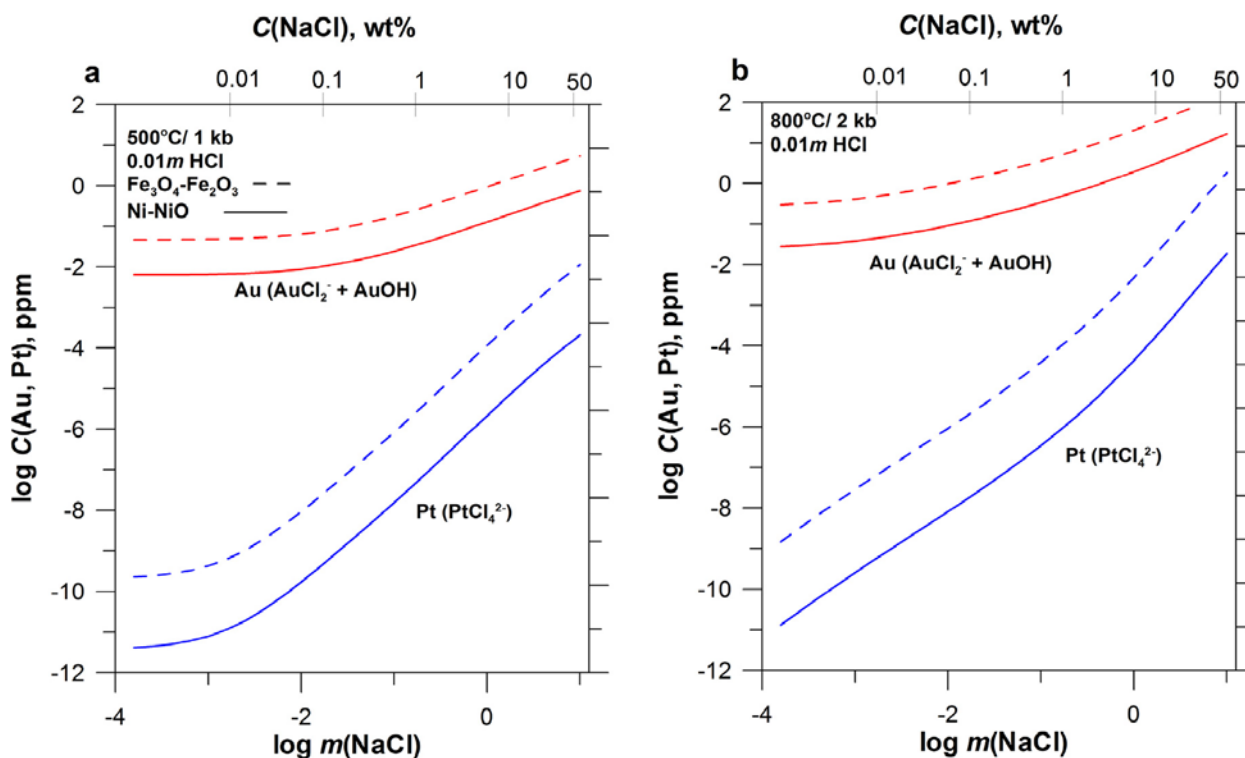


Рис. 17. Растворимость Au и Pt в зависимости от концентрации NaCl при 500°C/1 кбар (а) и 800°C/2 кбар (б). Флюид содержит 0.01M HCl.

Выводы

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 $\text{Pd}(\text{HS})_2^{\circ}_{(\text{p-p})}$ и $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$. Путём обработки полученных экспериментальных данных и согласования их с данными из опубликованных 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 $\text{AuHS}^{\circ}_{(\text{p-p})}$ 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^{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 AuCl_2^- и PtCl_4^{2-} . Эти комплексы преобладают в широком диапазоне концентраций хлоридов – от разбавленных растворов до безводных расплавов хлоридов щелочных металлов. Комплекс 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 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 AuCl_2^- при ключевых значениях T - P параметров (450°C , 500 – 1500 бар). На основании обработки полученных данных и согласования их с надёжными данными из опубликованных 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°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 PtCl_4^{2-} , пригодное для описания гидротермального переноса Pt в широком диапазоне физико-химических параметров и составов системы – до 1000°C , 5000 бар, 50 мас. % NaCl.

6. Растворённые хлориды щелочных металлов, которые являются основными компонентами гидротермальных растворов и флюидов, влияют на геометрию простых комплексов металлов (напр., 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 (AuCl_2^- , AgCl_2^- , PtCl_4^{2-} , 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-м приближении. Вероятно, такая схема работает и для других металлов. В целом это означает, что химия гидротермальных флюидов упрощается по мере роста температуры.

Цитированная литература

- Акинфиев Н.Н., Зотов А.В. (2010) *Геохимия* №7, 761-767.
- Белюсов О.В. и др. (2008) *Журн. Физ. Химии* 82(4), 749-753.
- Королева и др. (2012) *Геохимия* №10, 949-956.
- Николаева Н.М. и др. (1972) *Известия Сибирского Отд. АН СССР, сер. хим. наук, вып. 4*, 126-128.
- Николаева Н.М., Еренбург А.М. (1977) *Известия Сибирского Отд. АН СССР, сер. хим. наук, вып. 4*, 70-73.
- Николаева Н.М. и др. (1978) *Известия Сибирского Отд. АН СССР, сер. хим. наук, №7, вып. 3*, 44-47.
- Рябчиков И.Д., Орлова Г.П. (1984) *Золото в магматических флюидах. В сб. «Физико-химические модели петрогенеза и рудообразования»*. Новосибирск: Наука, 103-111.
- Тагиров Б.Р. и др. (2015) *Геохимия* №4, 344-356.
- Шваров Ю.В. (2008) *Геохимия* №8, 898-903.
- Anderson G.M. et al. (1991) *Geochim. Cosmochim. Acta* 55, 1769-1779.
- Bazarkina E.F. et al. (2014) *Geochim. Cosmochim. Acta* 146, 107-131.
- Fleet M.E. and Knipe S.W. (2000) *J. Sol. Chem.* 29, 1143-1157.
- Gammons C.H. and Bloom M.S. (1993) *Geochim. Cosmochim. Acta* 57, 2451-2467.
- Gammons C.H. (1995) *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 3453-3468.
- Gibert F. et al. (1998) *Geochim. Cosmochim. Acta* 62, 2931-2947.
- Ginstrup O. (1972) *Acta Chem. Scand.* 26, 1527-1541.
- Guo H. et al. (2018) *Geochim. Cosmochim. Acta* 222, 655-670.

- Ho P.C. et al. (1994) *J. Sol. Chem.* 23, 997–1018.
- Kawaizumi F. (1992) *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 2351-2353.
- Kokh M.A. et al. (2017) *Geochim. Cosmochim. Acta* 197, 433-466.
- Mei Y. et al. (2015) *Geochim. Cosmochim. Acta* 161, 128-145.
- Ohba S. et al. (1983) *Acta Crystallogr.* 39, 53.
- Renders P.J., Seward T.M. (1989) *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 245-253.
- Seward T.M. et al. (2014) In: *Treatise on Geochemistry*, 2nd edition; Elsevier: Oxford, Vol. 13, 29–57.
- Shenberger D.M. and Barnes H.L. (1989) *Geochim. Cosmochim. Acta* 53, 269-278.
- Shock E.L. et al. (1997) *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 907-950.
- Stefánsson A. and Seward T.M. (2003) *Geochim. Cosmochim. Acta* 67, 4559–4576.
- Stefánsson A. and Seward, T.M. (2004) *Geochim. Cosmochim. Acta* 68, 4121-4143.
- Sverjensky D.A. et al. (1997) *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 1359-1412.
- Tagirov et al. (2005) *Geochim. Cosmochim. Acta* 69, 2119-2132.
- Tagirov et al. (2006) *Geochim. Cosmochim. Acta* 70, 3689-3701.
- Tanger IV J.C. and Helgeson H.C. (1988) *Amer. J. Sci.* 288, 19-98.
- Templeton D.H. et al. (1943) *J. Amer. Chem. Soc.* 65, 1608-1612.
- Trigub et al. (2017) *Chem. Geol.* 71, 52-64.
- Zajacz Z. et al. (2010) *Earth Planet. Sci. Lett.* 297, 50–56.
- Zotov A.V. et al. (1995) In: *Fluids in the Crust. Equilibrium and Transport Properties*; Shmulovich, K.I., Yardley, B.W.D., Gonchar, G.G., Eds.; Springer. 95–137.

Список основных публикаций по теме диссертации

1. **Tagirov B.R.***, Zotov A.V. and Akinfiyev N.N. (1997) Experimental study of dissociation of HCl from 350 to 500°C and from 500 to 2500 bars: Thermodynamic properties of HCl_(aq). *Geochim. Cosmochim. Acta* 61, 4267-4280.
2. 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 Au₂S(cr) at low temperatures and derived thermodynamic functions. *Thermochimica Acta* 23, No. 1-2, 85-90.
3. 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.
4. **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.

5. **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.
6. 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.
7. 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.
8. **Тагиров Б.Р.***, Баранова Н.Н. (2009) Состояние палладия в сульфидных гидротермальных растворах: экспериментальное изучение методом растворимости. *Геохимия*, №12, 1319-1327.
9. Кигай И.Н., **Тагиров Б.Р.** (2010) Эволюция кислотности рудообразующих флюидов, обусловленная гидролизом хлоридов. *Петрология*, т. 18, № 3, 270-281.
10. 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.
11. **Tagirov B.R.***, Baranova N.N., Zotov A.V., Akinfiyev 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.
12. **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.
13. **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.
14. Trigub A.L., **Tagirov B.R.***, Kvashnina K.O., Lafuerza S., Filimonova O.N., 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 руд. месторождений*, т. 59, №5, 434-442.

16. Zotov A.V., Kuzmin N.N., Reukov V.L., **Tagirov B.R.*** (2018) Stability of AuCl_2^- from 25 to 1000 °C at pressures to 5000 bar and consequences for hydrothermal gold mobilization. *Minerals* 8(7), 286.

17. **Tagirov B.R.***, Trigub A.L., Filimonova O.N., Kvashnina K.O., Nickolsky M.S., Lafuerza S., 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.

18. **Tagirov B.R.***, Filimonova O.N., Trigub A.L., Akinfiyev 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.

Тезисы докладов на конференциях и статьи в сборниках

1. **Tagirov B.**, Salvi S., Baranova N., Schott J., Harrichoury J.-C. (2002) Experimental study of $\text{Au}(\text{HS})_2^-$ stability in hydrothermal fluids using mineral buffers. *Goldschmidt-2002*, 18 – 23 August 2002, Davos, Switzerland, p. A760.

2. Baranova N., Osadchii E., Gurivich V., **Tagirov B.**, Zotov A., Schott J. (2002) Experimental determination of the standard thermodynamic properties of solid phases in the Au-Ag-S system. *Goldschmidt-2002*, 18 – 23 August 2002, Davos, Switzerland, p. A50.

3. Акинфиев Н.Н., Баранова Н.Н., Зотов А.В., **Тагиров Б.Р.** (2008) Термодинамическое описание водных компонентов системы Cu-Ag-Au-S-Se-O-H в диапазоне температур 0-600°C и давлении 1-3000 бар. В сб. «Экспериментальные исследования эндогенных процессов: Памяти академика В.А. Жарикова», Черноголовка, ИПХВ РАН, с. 184-203.

4. Баранова Н.Н., **Тагиров Б.Р.**, Карташова Л.Ф. (2008) О переносе палладия в хлоридных флюидах – экспериментальное исследование. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ГЕОХИ РАН, Москва, ЕСЭМПГ-2008.

5. **Тагиров Б.Р.**, Баранова Н.Н., Карташова Л.Ф. (2008) О роли серы в гидротермальном переносе палладия по экспериментальным данным. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ГЕОХИ РАН, Москва, ЕСЭМПГ-2008.

6. Шикина Н.Д., **Тагиров Б.Р.**, Карташова Л.Ф. (2008) Изучение растворимости окиси палладия ($\text{PdO}(\text{кр})$) в растворах хлорной кислоты при 25-150°C. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ГЕОХИ РАН, Москва, ЕСЭМПГ-2008.

7. Баранова Н.Н., **Тагиров Б.Р.**, Карташова Л.Ф. (2009) О гидротермальном переносе палладия (по экспериментальным данным).

Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ГЕОХИ РАН, Москва, ЕСЭМПГ-2009.

8. **Tagirov B.R.** (2014) Experimental modeling of Ag, Au, Pd, and Pt behavior in hydrothermal systems. 12th International Platinum Symposium. 11 – 14 August 2014, Yekaterinburg, Russia, p. 236-237.

9. Баранова Н.Н., **Тагиров Б.Р.**, Бычкова Я.В., Карташова Л.Ф. (2014) Хлоридные комплексы платины: эксперимент и термодинамические расчёты. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ГЕОХИ РАН, Москва, ЕСЭМПГ-2014-012.

10. **Тагиров Б.Р.**, Баранова Н.Н. (2014) Теллуридные комплексы золота – эксперимент и термодинамическое приложение. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии ГЕОХИ РАН, Москва, ЕСЭМПГ-2014-116.

11. **Тагиров Б.Р.**, Тригуб А.Л., Квашнина К.О., Чареев Д.А., Никольский М.С., Ширяев А.А. (2016) Исследование химического состояния золота в гидротермальных системах методом XANES/EXAFS спектроскопии. Всероссийский ежегодный семинар по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии, ГЕОХИ РАН, Москва, ЕСЭМПГ-2016-120.

12. **Тагиров Б.Р.**, Тригуб А.Л., Филимонова О.Н., Квашнина К.О., Никольский М.С., Чареев Д.А. (2017) Хлоридные расплавы как концентраторы благородных металлов по данным рентгеновской спектроскопии поглощения. Доклады XIII Международной научно-практической конференции «Новые идеи в науках о Земле». М.: МГРИ-РГГРУ, 2017, т. 2, с. 452-453.

13. **Тагиров Б.Р.**, Филимонова О.Н., Тригуб А.Л., Квашнина К.О., Никольский М.С., Чареев Д.А. (2017) Химия золота в хлоридных гидротермальных флюидах и расплавах по данным рентгеновской спектроскопии поглощения. В сб.: «Основные проблемы в учении об эндогенных рудных месторождениях: новые горизонты». Материалы Всероссийской конференции, посвященной 120-летию со дня рождения академика А.Г. Бетехтина. ИГЕМ РАН, с. 227-230.

14. **Tagirov B.**, Zotov A., Filimonova O., Trigub A., Nickolsky M., Reukov V. and Kvashnina K. (2018) Hydrothermal mobilization of Au and Pt: evidence from X-ray absorption spectroscopy experiments and solubility determinations. 13th International Platinum Symposium. 30th June-6th July 2018, Polokwane, South Africa. pp. 188-189.

Приложения

Табл. П1. Стандартные значения термодинамических свойств и параметров модели НКФ (Хелгесон-Киркхэм-Флауэрс) для $\text{HCl}^{\circ}_{(р-р)}$, хлоридных, гидроксо- и гидросульфидных комплексов Pd при 25°C, 1 бар (совместимы с базой данных SUPCRT92).

Частица	$\Delta_f G^{\circ}_{298}$ ^a	$\Delta_f H^{\circ}_{298}$ ^a	S°_{298} ^b	C_p° ^b	V°_{298} ^c	$a_1 \cdot 10^d$	$a_2 \cdot 10^{-2}$ ^a	a_3 ^e	$a_4 \cdot 10^{-4}$ ^f	c_1 ^b	$c_2 \cdot 10^{-4}$ ^f	$\omega \cdot 10^{-5}$ ^a
$\text{HCl}^{\circ}_{(aq)}$	-30411	-42882	0.42	35.74	16.38	16.1573	-11.4311	-46.1866	-2.3036	46.4716	-5.2811	0.0
Pd^{2+}	45183	49128	-8.99	-1.88	-33.55	-2.41118	-13.6701	11.1261	-2.2139	16.3860	-3.4039	1.2243
PdCl^+	6954	3611	8.84	29.64	-10.64	0.4474	-6.6889	8.3791	-2.5025	27.3148	3.0025	0.4102
PdCl_2°	-29115	-39530	27.40	54.58	14.88	3.8006	1.4985	5.1610	-2.8410	38.1538	8.0833	0.0
PdCl_3^-	-63332	-81455	43.82	72.95	43.30	8.0139	11.7858	1.1177	-3.2662	57.7455	11.8257	0.9579
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
PdOH^+	-10450	-18091	7.90	0.04	-8.58	0.7528	-5.9431	8.0860	-2.5333	12.0135	-3.9905	0.4245
$\text{PdO}^{\circ}_{(aq)}$	-5769	-14245	5.10	-21.31	-9.71	0.4370	-6.7144	8.3891	-2.5014	-34.1124	6.2981	0.0
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
$\text{Pd}(\text{HS})_3^{\circ}$	-17986	-34940	37.60	-53.26	24.18	5.4739	5.5839	3.5552	-3.0098	-15.4092	-13.9064	1.0532
$\text{PdOH}(\text{HS})_2^-$	-64122	-106114	9.37	-14.87	17.39	5.3220	5.2133	3.7009	-2.9945	25.8341	-6.1292	3.1012

^a кал·моль⁻¹; ^b кал·моль⁻¹·К⁻¹; ^c см³·моль⁻¹; ^d кал·моль⁻¹·бар⁻¹; ^e кал·К·моль⁻¹·бар⁻¹; ^f кал·К·моль⁻¹.

Табл. П2. Стандартные значения константы диссоциации $\text{NaCl}^{\circ}_{(р-р)}$ и стандартные значения энергии Гиббса $\Delta g^{\circ}_{T,P}(\text{NaCl}^{\circ}_{(р-р)})$ по данным Но et al. (1994).

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K^{\circ}_d(\text{NaCl})$ при давлении, бар						$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta g^{\circ}_{T,P}(\text{NaCl}^{\circ}_{(р-р)})$, кДж·моль ⁻¹ , при давлении, бар					
	P_{sat}	500	1000	1500	2000	5000		P_{sat}	500	1000	1500	2000	5000
25	-1.18	-1.20	-1.21	-1.22	-1.23	-1.29	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	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	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	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	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	350	1.46	0.95	0.69	0.54	0.43	0.05
400		1.59	1.08	0.85	0.69	0.23	400		1.59	1.08	0.85	0.69	0.23
450		2.80	1.54	1.19	0.98	0.41	450		2.80	1.54	1.19	0.98	0.41
500		4.32	2.11	1.57	1.29	0.58	500		4.32	2.11	1.57	1.29	0.58
550			2.76	1.99	1.62	0.76	550			2.76	1.99	1.62	0.76
600			3.43	2.44	1.96	0.94	600			3.43	2.44	1.96	0.94
650			4.04	2.90	2.32	1.12	650			4.04	2.90	2.32	1.12
700			4.59	3.34	2.67	1.30	700			4.59	3.34	2.67	1.30
750				3.75	3.02	1.47	750				3.75	3.02	1.47
800				4.14	3.35	1.65	800				4.14	3.35	1.65
850				4.50	3.66	1.83	850				4.50	3.66	1.83
900				4.82	3.96	2.00	900				4.82	3.96	2.00
950				5.13	4.24	2.17	950				5.13	4.24	2.17
1000				5.41	4.50	2.34	1000				5.41	4.50	2.34

Табл. ПЗ. Стандартные значения константы реакции растворения Au , $\text{Au}_{(к)} + \text{HCl}_{(р-р)} + \text{Cl}^- = \text{AuCl}_2^- + 0.5 \text{H}_2_{(р-р)}$. Совместимы с константами диссоциации HCl и NaCl из настоящей работы (Табл. П1 и П2), термодинамическими свойствами $\text{H}_2_{(р-р)}$ из (Akinfnev and Diamond, 2003).

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K_{s^\circ \text{AuCl}_2^-}$ при давлении, 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

Табл. П4. Стандартные значения энергии Гиббса $\Delta g_{T,P}^\circ(\text{AuCl}_2^-)$.

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta g_{T,P}^\circ(\text{AuCl}_2^-)$, кДж·моль ⁻¹ , при давлении, 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. П5. Стандартные значения константы реакции растворения Pt, $\text{Pt}_{(к)} + 2 \text{HCl}_{(р-р)} + 2 \text{Cl}^- = \text{PtCl}_4^{2-} + \text{H}_2_{(р-р)}$. Совместимы с константами диссоциации HCl и NaCl из настоящей работы (Табл. П1 и П2), термодинамическими свойствами $\text{H}_2_{(р-р)}$ из (Akinfiev and Diamond, 2003).

$t, ^\circ\text{C}$	$\lg K_s^\circ_{\text{PtCl}_4^{2-}}$ при давлении, 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

Табл. П6. Стандартные значения энергии Гиббса $\Delta g^\circ_{T,P}(\text{PtCl}_4^{2-})$.

$t, ^\circ\text{C}$	$\Delta g^\circ_{T,P}(\text{PtCl}_4^{2-})$, кДж·моль ⁻¹ , при давлении, 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

Цитированная литература (Приложение)

Akinfiev and Diamond (2003) Geochim. Cosmochim. Acta 67, 613-627.
 Ho P.C. et al. (1994) J. Sol. Chem. 23, 997-1018.