

О ГИДРОТЕРМАЛЬНОМ ПЕРЕНОСЕ ПАЛЛАДИЯ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Баранова Н.Н. (ГЕОХИ РАН), **Тагиров Б.Р.** (ИГЕМ РАН), **Карташова Л.Ф.** (ИГЕМ РАН)
tagir@igem.ru: факс: (495) 230-21-79 тел.: (495) 230-82-31

Палладий является одним из представителей платиновой группы элементов. Экспериментальное исследование системы Pd-Cl-S-O-H важно по двум причинам, а именно: 1) определение условий, в которых возможен значимый перенос Pd гидротермальными растворами и 2) создание системы термодинамических величин для частиц водного раствора, необходимых для моделирования процессов образования гидротермальных месторождений платиноидов. С этой целью проведены три серии экспериментов:

1. изучена растворимость Pd_{мет.} в воде и растворах NaOH при 400°C и 1кбар;
2. изучена растворимость Pd_{мет.} в кислых хлоридных растворах при 400°C и 1кбар;
3. изучена растворимость PdS (высотскит) в растворах H₂S при T - 5 - 200°C в широкой области изменения pH. В 1-ой и 2-ой сериях опыты проводились в Ti автоклавах, предварительно пассивированных 20% HNO₃. Установлено, что в отсутствие комплексообразующих лигандов в около нейтральных и слабощелочных растворах растворимость Pd_{мет.} ниже предела обнаружения аналитического метода (0,1ppv). Поэтому последующие опыты проводились с использованием растворов, насыщенных по кислороду воздуха или в автоклавы вводилось небольшое количество 30-110 мг 30% H₂O₂.

Получено, что концентрация растворенного Pd не меняется в широкой области pH, что связано с преобладанием комплекса Pd(OH)₂. При pH > 8,5 наблюдается рост концентрации растворенного палладия, связанный с образованием комплекса Pd(OH)₃⁻. Вычислены значения констант реакций образования установленных гидрокомплексов Pd: logK(Pd(OH)₂) = -20.15 и logK(Pd(OH)₃⁻) = -18.22. Растворимость Pd мет в кислых хлоридных растворах изучена при 400°C и P 300-1000 бар в равновесии с буферами летучести кислорода: Cu₂O/CuO, Cu/Cu₂O, Fe₂O₃/Fe₃O₄ и Ni/NiO. Проницаемость Pd_{мет.} относительно водорода позволила нам использовать запаянные Pd ампулы в качестве герметичных контейнеров для помещения буферов и их изоляции от экспериментального раствора. Применение такой методики гарантирует получение надежных экспериментальных данных.

Установлено, что в равновесии с буферами Ni/NiO и Fe₂O₃/Fe₃O₄ (восстановительная среда) растворенный палладий находится в виде частиц PdCl₄²⁻. Вычислена константы реакции образования этого комплекса, равная. В равновесии с буферами Cu₂O/CuO (окислительная среда) растворимость Pd существенно повышается, вероятно, за счет образования окисленной формы палладия (Pd IV).

Изучена растворимость PdS (высотскит) в насыщенных сероводородом растворах (после предварительного удаления кислорода воздуха пропусканием аргона) при T - 5-60°C с использованием ампульной методики и при 200°C и pH 2,1-9,6 - с использованием автоклавной методики. Значение pH создавалось добавлением 1m или 0,1m HCl. Установлено, что в кислых растворах растворимость PdS не зависит от pH, а в слабощелочной и близонейтральной областях растёт и проходит через максимум при pH pK₁(H₂S), что характерно для случая преобладания комплексов состава Pd(HS)₂⁰ и Pd(HS)₃⁻. Установлена общая тенденция в температурной зависимости констант реакций - это их снижение по мере роста температуры, что приводит к снижению растворимости PdS, наиболее заметному в кислой области (до 10⁻⁹m). В щелочных растворах установлено существование третьего комплекса Pd(HS)₂²⁻, значение константы реакции образования которого, а значит и растворимость PdS в щелочных растворах также снижается по мере роста температуры.

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют утверждать, что хлоридный комплекс палладия PdCl₄²⁻ является доминирующей формой существования палладия в хлоридно-сульфидных гидротермальных растворах. Вклад гидроксильных комплексов Pd сказывается только в сильно щелочных растворах, а роль гидросульфидных комплексов Pd существенно снижается с повышением температуры.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-05-64513)

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(27) 2009

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2009 года (ЕСЭМПГ-2009)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2009/informbul-1_2009/hydroterm-5.pdf

Опубликовано 1 сентября 2009 г.

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2009

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на «Вестник Отделения наук о Земле РАН» обязательна