

Устойчивость комплексов палладия в гидротермальных флюидах

Рубцова Е. А.¹, Акинфиев Н. Н.², Тагиров Б. Р.³

¹ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, rkata@mail.ru

² Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, nakinfiev@gmail.com

³ Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН), Москва, boris1t@yandex.ru

Аннотация. Экспериментально изучена устойчивость хлоридных и сульфидных комплексов палладия в гидротермальных флюидах. Для изучения сульфидных комплексов палладия была измерена растворимость $\text{PdS}_{(\text{к})}$ (высоцкит) в водных растворах H_2S (0.1–2.0 м, моль/кг H_2O) и $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH}$ (0.02–0.4 м $\text{H}_2\text{S} + 0.05$ –0.4 м NaOH) при 4, 25, 75 °C/1 бар; 350 °C/500 бар; 400, 450, 490 °C/1000 бар. Эксперименты проведены с использованием ампульной ($t < 100$ °C) и автоклавной методики. По результатам экспериментов были рассчитаны значения свободных энергий Гиббса комплексов $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ и $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ и на их основе были получены предварительные значения констант реакций растворения $\text{PdS}_{(\text{к})}$ с образованием этих комплексов ($K_{\text{Pd}(\text{HS})_2^0}^\circ$; $K_{\text{Pd}(\text{HS})_3^-}^\circ$). Рост температуры приводит к небольшому снижению устойчивости $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$. Для комплекса $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ наблюдается небольшое снижение устойчивости при $t < \sim 300$ °C и рост при более высоких температурах. Для изучения хлоридных комплексов палладия были проведены две серии экспериментов с использованием автоклавной методики, измерены растворимость $\text{Pd}_{(\text{к})}$ в водных растворах $\text{HCl} + \text{NaCl}$ (0.02–0.2 м $\text{HCl} + 0.2$ –15.0 м NaCl) при 350 °C/500 бар; 400, 450 °C/1000 бар и растворимость $\text{PdS}_{(\text{к})}$ в водных растворах $\text{H}_2\text{S} + \text{HCl} + \text{NaOH}$ (0.1–0.5 м $\text{H}_2\text{S} + 0.02$ –0.2 м $\text{HCl} + 0.2$ –15.0 м NaOH) при 400, 450 °C/1000 бар. По результатам экспериментов аналогично сульфидным комплексам были рассчитаны предварительные значения констант реакций растворения $\text{Pd}_{(\text{к})}$ с образованием комплексов PdCl_3^- и PdCl_4^{2-} ($K_{\text{PdCl}_3^-}^\circ$; $K_{\text{PdCl}_4^{2-}}^\circ$). Вклад этих комплексов в перенос палладия в хлоридных системах возрастает по мере роста температуры, однако при температуре $> \sim 350$ °C устойчивость комплексов начинает резко снижаться. Полученные константы реакций в диапазоне температур 4–490 °C были использованы для определения параметров уравнений плотностной модели, которые могут быть использованы для прогнозирования растворимости Pd-содержащих минералов вплоть до 700 °C, 2000 бар.

Ключевые слова: палладий, растворимость, гидротермальные флюиды, эксперимент, хлоридные комплексы, сульфидные комплексы.

Stability of palladium complexes in hydrothermal fluids

Rubtsova E. A.¹, Akinfiev N. N.², Tagirov B. R.³

¹ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), Moscow, rkata@mail.ru

² Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), Moscow, nakinfiev@gmail.com

³ Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry Russian Academy of Sciences (IGEM RAS), Moscow, boris1t@yandex.ru

Abstract. The stability of palladium chloride and sulfide complexes in hydrothermal fluids has been experimentally studied. For study of palladium sulfide complexes stability the solubility of $\text{PdS}_{(\text{cr})}$ (vysotskite) was measured in aqueous $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH}$ (0.02–0.4 m $\text{H}_2\text{S} + 0.0$ –0.4 m NaOH mol/kg H_2O) solutions at 4, 25, 75 °C/1 bar and at 450, 490 °C/1000 bar. The preliminary values of the constants of the $\text{PdS}_{(\text{cr})}$ dissolution reactions with the formation of $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ and $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ were obtained on the basis of calculated Gibbs free energy values. The stability of $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ decreases slightly with increasing temperature. Stability of $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ decreases slightly at $t < \sim 300$ °C and grows at higher temperatures. For study of palladium chloride complexes stability the solubility of $\text{Pd}_{(\text{cr})}$ was measured in aqueous $\text{HCl} + \text{NaCl}$ (0.02–0.2 m $\text{HCl} + 0.2$ –15.0 m NaCl) solutions at 350 °C/500 bar; 400, 450 °C/1000 bar and the solubility $\text{PdS}_{(\text{cr})}$ was measured in aqueous $\text{H}_2\text{S} + \text{HCl} + \text{NaOH}$ (0.1–0.5 m $\text{H}_2\text{S} + 0.02$ –0.2 m $\text{HCl} + 0.2$ –15.0 m NaOH) solutions at 400, 450 °C/1000 bar. The preliminary values of the constants of the $\text{Pd}_{(\text{cr})}$ dissolution reactions with the

formation of PdCl_3^- and PdCl_4^{2-} were calculated similarly to sulfide complexes. The contribution of these complexes to palladium transport in chloride systems increases with increasing temperature, however, at temperatures $> \sim 350^\circ\text{C}$, the stability of the complexes begins to decrease sharply. The obtained reaction constants in the temperature range of $4\text{--}490^\circ\text{C}$ were fitted to the density model equations, which can be used to predict the solubility of Pd-bearing minerals up to $700^\circ\text{C}/2000\text{ bar}$.

Keywords: palladium, solubility, hydrothermal fluids, experiment, sulfide complexes, chloride complexes.

Введение

Палладий – «благородный» металл, который является одним из элементов платиновой группы (ЭПГ). Палладий один из самых редких, дорогих и востребованных металлов. Большая часть производимого палладия — более 80 % — используется для производства каталитических нейтрализаторов (катализаторов). Палладий и сплавы палладия применяют в электронике, медицине, стоматологии, химической и ювелирной промышленности, а также в авиастроении. Интерес к палладию в последние десятилетия активно растет во всем мире, в первую очередь за счет нужд автомобильной промышленности. Палладий относится в России к стратегическим видам сырья (Бортников и др., 2016). Поиск и разведка месторождений палладия в настоящее время являются одной из важных задач для человечества.

Основными источниками палладия являются магматические месторождения и в меньшей степени гидротермальные. Среди сульфидных медно-никелевых ликвационных месторождений известны крупные и богатые, являющиеся источником получения меди, никеля, кобальта и металлов платиновой группы: Норильское и Талнахское в Восточной Сибири (основной источник палладия в мире), Садбери, Войсис-Бей в Канаде, Дулут в США, Камбалда в Австралии. Крупнейшие хромитовые, титаномагнетитовые и платиноидные ликвационные месторождения – источник получения хрома, железа и металлов платиновой группы: Бушвелдский комплекс (ЮАР, самые большие запасы палладия в мире), Великая Дайка (Зимбабве), Стиллуотер (США). Позднемагматические месторождения МПГ связаны со скоплениями хромшпинелидов среди дунитовой фракции базитовых интрузивов (например, Нижне-Тагильское). В большинстве месторождений палладия, относящихся к магматическим системам, имеются свидетельства мобилизации рудных металлов гидротермальными флюидами. Основным источником информации о реальных магматогенных флюидах интрузивных комплексов служат расплавные и флюидные включения в минералах, позволяющие определять количественные физико-химические характеристики минералообразующих сред, фрагменты которых сохранились в виде включений (Реддер, 1987).

Самое крупное месторождение по запасам палладия, около 50 % мировых запасов, – расслоенный мафит-ультрамафитовый комплекс Бушвелд (ЮАР) (Naldrett, 2003; Kinnaird et al., 2004). По результатам изучения состава флюидов путем анализа флюидных включений в образцах кварца с рифа Меренского был сделан вывод, что флюиды являются высоко металллоносными. Это свидетельствует о подвижности металлов во флюидной фазе и возможности их перераспределения магматогенными флюидами в процессе формирования металллоносных рифов. Соленость гидротермальных флюидов рифа Меренского варьировалась от высокой (60–70 мас. % NaCl экв.) до умеренно-низкой (от 20 до ~ 7 мас. % NaCl экв.) в зависимости от температуры захвата включений, которая находилась в диапазоне $750\text{--}400^\circ\text{C}$ (Ballhaus and Stumpfl, 1986; Житова и др., 2016).

Самые большие запасы палладия в России находятся в Норильском рудном районе (Восточная Сибирь). На данный момент во многих рудоносных массивах Норильского рудного района установлены проявления малосульфидного платинового оруденения. Преимущественное фракционирование редких элементов во флюидную фазу ведет к приуроченности малосульфидного платинового оруденения к породам, наиболее насыщенным F-, Cl- и OH- содержащими минералами. Рудная платинометальная минерализация Норильских месторождений была связана с постмагматической гидротермальной стадией при температуре $< 350^\circ\text{C}$. Также на большую роль флюидов в образовании пород с малосульфидным платиновым оруденением указывает геохимия стабильных и радиогенных изотопов (Служеникин и Дистлер, 2016). Элементы платиновой группы транспортировались

преимущественно в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов в гидротермальных флюидах (Sluzhenikin and Mokhov, 2015).

Комплекс Стиллутер (США) представляет собой позднеархейскую слоистую ультрамафитовую интрузию. Данные о флюидных и расплавных включениях указывают на богатые Cl летучие фазы, которые присутствовали на поздних стадиях кристаллизации комплекса. Во флюидных включениях концентрация хлоридных солей варьировалась от расплавов с преобладанием NaCl (> 82 мас. % NaCl экв., $T = 660\text{--}800^\circ\text{C}$) до более сложных по составу Na-Ca-K-Fe-Mn-Ba рассолов с более низкой соленостью (28–79 мас. % NaCl экв., $T = 480\text{--}640^\circ\text{C}$) (Hanley et al., 2008).

Помимо магматогенных месторождений палладия, известен ряд гидротермальных, например, Солт-Чак на Аляске (Watkinson et al., 1992), Нью-Рамблер и Ратбун Лейк в США (McCallum et al., 1976). Высокие концентрации элементов платиновой группы свидетельствует об эффективности переноса и концентрирования этих металлов гидротермальными флюидами. Высокое содержание меди и благородных металлов на месторождении Солт-Чак интерпретируется как результат действия Са-содержащего флюида, который ремобилизовал элементы из первичных магматических сульфидных скоплений, что произошло после застывания магматических пород. Флюид был обогащен Cl в результате реакции с магматическими амфиболом, слюдой и апатитом (остатки которых имеют содержание Cl, превышающее 0.1 мас. %). Этот процесс продолжался при низких температурах $< 400^\circ\text{C}$ (Watkinson et al., 1992). Предполагается, что на озере Ратбун значения pH были слишком высокими (около 9.5), чтобы обеспечить значительный перенос Pd в виде хлоридных комплексов. Следовательно, в условиях высокого содержания серы и высоких pH, Pd вероятно переносился флюидами в виде гидросульфидных и гидроксидных комплексов (Mountain and Wood, 1988).

Таким образом, существует множество свидетельств участия гидротермальных флюидов, богатых Cl и S, в образовании магматических и гидротермальных месторождений палладия. Общепризнано, что флюиды концентрировали и переотлагали палладий на постмагматических или гидротермальных стадиях формирования ряда месторождений. В связи с этим для поиска месторождений и оценки содержания палладия существует необходимость изучения механизмов миграции палладия в гидротермальных флюидах, участвующих в образовании месторождений платиноидов.

Исследования показывают, что Pd может эффективно переноситься гидротермальными флюидами в различных средах, от высокотемпературных постмагматических ($> 700^\circ\text{C}$) до низкотемпературных гидротермальных (Nyman et al., 1990). В гидротермальных флюидах палладий переносится преимущественно в виде хлоридных и гидросульфидных комплексов в большинстве магматических и гидротермальных месторождений (Wood et al., 1992).

К началу девяностых годов исследователи пришли к согласию в том, что растворение значительного количества Pd с образованием хлоридных комплексов при повышенных температурах (до 300°C) возможно в кислых и сильно-окислительных условиях среды при высоком содержании хлоридов (Mountain and Wood, 1988; Wood et al., 1989; Wood et al., 1992). Ученые выделили четыре комплекса палладия: PdCl^+ , PdCl_2^0 , PdCl_3^- и PdCl_4^{2-} (Boily and Seward, 2005; Mei et al., 2015). Однако данные разных авторов по устойчивости и составу преобладающих хлоридных комплексов палладия расходятся. По данным Wood et al., (1992) основным комплексом для большинства геологических обстановок до 300°C является PdCl_3^- , с увеличением температуры также важное значение приобретает PdCl_2^0 . В экспериментах Gammons et al., (1992) при 300°C PdCl_4^{2-} был выделен, как преобладающий комплекс. Авторы Boily and Seward (2005) провели эксперименты в диапазоне температур $5\text{--}125^\circ\text{C}$ и пришли к выводу, что устойчивость комплексов PdCl^+ , PdCl_2^0 , PdCl_3^- увеличивается с ростом температуры, в отличие от PdCl_4^{2-} , чья устойчивость уменьшается. По данным Tagirov et al., (2013) PdCl_3^- и PdCl_4^{2-} становятся наиболее важными комплексами для переноса Pd в богатых хлоридами высокотемпературных ($t > 300^\circ\text{C}$) флюидах, что согласуется с выводами Bazarkina et al., (2014), однако полученные значения констант устойчивости комплекса PdCl_4^{2-} существенно ниже значений, полученных в работе (Tagirov et al., 2013). Данные исследования Mei et al., (2015) подтверждают высокую стабильность комплекса PdCl_4^{2-} в богатых хлоридами жидкостях. Самые высокотемпературные эксперименты представлены в работе Sullivan et al., (2022)

– 800–1000 °С при давлении 2000 бар. Изучена совместная растворимость Au и Pd в магматических водных флюидах в зависимости от фугитивности кислорода (f_{O_2}), температуры, pH и общей концентрации хлоридов (Cl_{total}). По результатам экспериментов ученые сделали вывод о том, что Pd в значительной степени переносится в виде $PdCl_2^0$ и $PdCl_3^-$. Роль последнего комплекса возрастает при увеличении общей концентрации хлоридов. Таким образом, поведение хлоридных комплексов палладия изучено достаточно полно, однако существует необходимость дальнейшего изучения механизмов гидротермального переноса палладия хлоридными флюидами для разрешения противоречий более ранних исследований.

Помимо хлоридных комплексов, анионы HS^- являются важными лигандами, которые могут образовывать стабильные комплексы и переносить экономически значимые количества рудных металлов (Barnes, 2015). Образование гидросульфидных комплексов палладия в гидротермальных флюидах было продемонстрировано с помощью экспериментальных и теоретических исследований (Wood et al., 1992; Тагиров и Баранова, 2009; Tagirov et al., 2013; Mei et al., 2013). Было определено, что наиболее важными комплексами, доминирующими в сульфидсодержащих флюидах, являются $Pd(HS)_{2(aq)}$ и $Pd(HS)_3^-$. По данным Wood et al., (1992) измеренная растворимость Pd в гидросульфидных растворах при 200–500 °С может составлять до 0.6 ppm, при более высоких температурах растворимость в виде гидросульфидных комплексов резко снижается из-за расширения области преобладания H_2S по сравнению с HS^- . Gammons and Bloom (1993) пришли к выводу, что растворимость PdS систематически повышается с увеличением суммарной концентрации S^{2-} . Максимальная растворимость наблюдалась при температуре 200 °С и значениях pH вблизи границы H_2S/HS^- . В исследовании Тагиров и Баранова (2009) была изучена растворимость PdS при температурах 5–300 °С и давлении 1 бар. Авторы выделили три гидросульфидных комплекса: $Pd(HS)_2^0$, $Pd(HS)_3^-$ и $PdS(HS)^{2-}$. По экспериментам было определено, что растворимость сульфида палладия снижается с увеличением температуры на всем диапазоне значений pH. При температуре 25 °С доминирует $Pd(HS)_2^0$ в условиях $pH < 5$, однако при температурах 150–300 °С этот комплекс доминирует при $pH < 2$. В близонейтральных и щелочных условиях растворимость PdS существенно ниже. Авторы делают вывод о том, что гидросульфидные комплексы не являются значимыми формами переноса палладия в гидротермальных условиях. Это подтверждается исследованием Tagirov et al., (2013). Авторы полагают, что роль этих комплексов в гидротермальном переносе палладия ограничивается низкотемпературными растворами ($t < 100$ °С); серу можно рассматривать как эффективный осаждающий агент для Pd. Однако результаты Mei et al., (2013) показывают, что комплекс $Pd(HS)_4^{2-}$ преобладает в нейтрально-щелочных и восстановительных условиях в гидротермальных флюидах, богатых HS^- , в то время как интерпретация предыдущих экспериментальных исследований не учитывала этот вид. При температуре 300 °С прогнозируется значительная подвижность Pd на уровне ppm в виде гидросульфидных комплексов при pH от 7 до 8. Несмотря на широкий диапазон температур проведенных экспериментов по растворению PdS, исследования не согласуются друг с другом в отношении состава сульфидных комплексов палладия и концентрации Pd, растворенного в сульфидсодержащих растворах.

Задачи настоящей работы состоят в уточнении схемы комплексообразования Pd в хлоридных и сульфидных гидротермальных флюидах и получении констант устойчивости комплексов Pd в широком диапазоне температур.

Метод эксперимента

Хлоридные комплексы. Эксперименты выполнены по классической автоклавной методике с определением содержания растворенного компонента после закалки опыта. Использовались титановые автоклавы (сплав ВТ-8) объемом ~ 20 см³. Предварительно внутреннюю поверхность автоклавов пассивировали 10 % раствором HNO_3 при 450 °С и 1000 бар. *PT*-условия экспериментов представлены в первой колонке таблицы 1. В автоклав заливали раствор $HCl+NaCl$ (объемом ~10–17 см³). Необходимую концентрацию H_2 задавали с помощью определенного количества металлического Al (~ 0.1 г), при взаимодействии которого с водой образуется строго опре-

деленное количество водорода: $\text{Al}_{(\text{к})} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.5\text{H}_{2(\text{г})} + \text{AlOOH}$. Состав растворов варьировал от кислых хлоридно-натриевых ($0.02\text{--}0.2\text{m HCl} + 0.2\text{--}3.0\text{m NaCl}$) до кислых сильносоленых ($0.1\text{--}0.2\text{m HCl} + 5.0\text{--}15.0\text{m NaCl}$). Затем в верхней части автоклава на титановой перегородке подвешивали титановые чашечки с синтетическим $\text{Pd}_{(\text{к})}$, вес образцов составлял около $0.10\text{--}0.15$ г. Давление задавали степенью заполнения автоклава, учитывая плотность растворов при соответствующей температуре (программа SoWat, (Driesner and Heinrich, 2007)). Автоклавы помещали в заранее разогретую печь и выдерживали в течение десяти дней. По окончании опыта автоклавы закаливали в холодной воде. Сначала из автоклава сливали конденсат, после чего пустой автоклав заполняли царской водкой и на 15 минут ставили на теплую электрическую плитку. Конденсат и смыв объединяли. Таким образом получали пробы на основе 50 % царской водки.

С целью изучения устойчивости хлоридных комплексов Pd дополнительно была проведена серия экспериментов по растворению $\text{PdS}_{(\text{к})}$ в растворах HCl и NaCl в присутствии H_2S по аналогичной методике. *PT*-условия экспериментов представлены в таблице 1. Состав растворов варьировал от кислых хлоридно-натриевых ($0.02\text{--}0.2\text{m HCl} + 0.2\text{--}3.0\text{m NaCl} + 0.1\text{--}0.5\text{m H}_2\text{S}$) до кислых сильносоленых ($0.1\text{m HCl} + 5.0\text{--}15.0\text{m NaCl} + 0.2\text{--}0.5\text{m H}_2\text{S}$). Необходимую концентрацию H_2S задавали с помощью определенного количества синтетического Al_2S_3 (~ 0.1 г), при взаимодействии которого с водой образуется строго определенное количество сероводорода: $\text{Al}_2\text{S}_{3(\text{к})} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_{2(\text{г})} + 2\text{AlOOH}$. Дистиллированная вода для растворов предварительно кипятилась, и через нее пропусклся аргон для удаления газов, в первую очередь кислорода. Через готовые растворы и заполненные автоклавы также пропусклся аргон.

Сульфидные комплексы. Эксперименты проводились с использованием автоклавной и ампульной методик. При температуре до 100°C использовалась ампульная методика, описанная в (Тагиров, Баранова, 2009). *PT*-условия экспериментов представлены в таблице 1. Раствор ($\text{H}_2\text{S} \pm \text{HCl} \pm \text{NaOH}$) и $\text{PdS}_{(\text{к})}$ загружались в ампулы из боросиликатного стекла, ампулы герметично запаивались и выдерживались до достижения стационарной растворимости при необходимой температуре. По окончании опыта ампулы вскрывались, растворы извлекались, фильтровались и в них определялись концентрации сульфидной серы, Pd, и измерялся pH.

При сверхкритических *PT*-параметрах эксперименты проводились с использованием автоклавной методики, аналогичной той, что описана для хлоридных комплексов. *PT*-условия экспериментов представлены в таблице 1. Отличие заключалось в том, что в автоклав заливали дегазированную воду или раствор NaOH (объемом $\sim 10\text{--}17$ см³). Необходимую концентрацию H_2S задавали с помощью определенного количества синтетического Al_2S_3 ($\sim 0.1\text{--}6.5$ г). Состав растворов варьировал от слабокислых ($0.1\text{--}2.0\text{m H}_2\text{S}$) до близейтральных и щелочных ($0.02\text{--}0.4\text{m H}_2\text{S} + 0.05\text{--}0.4\text{m NaOH}$), дополнительно были проведены эксперименты с высокими содержаниями сероводорода ($5.0\text{--}30.0\text{m H}_2\text{S}$). В верхней части автоклава в чашечки помещали синтетический $\text{PdS}_{(\text{к})}$. Через готовые растворы и заполненные автоклавы также пропусклся аргон.

Содержание Pd в пробах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС). Содержание металла в растворах относили к массе воды в автоклаве. Анализ методом ИСП-МС выполняли в МГУ им. М.В. Ломоносова на приборе Element-2 Thermo Scientific, предел обнаружения Pd 0.3 ppb с учётом содержания Pd в холостых пробах. Перед и после опытов твердая фаза (PdS) исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM-5610 в ИГЕМ РАН. Примесей в исходном сульфиде палладия не обнаружено. В образцах после опытов присутствие других соединений палладия также не обнаружено.

Результаты и обсуждения

Растворение PdS с образованием гидросульфидных комплексов в условиях экспериментов можно описать реакциями:



Образование хлоридных комплексов описывается следующими реакциями:



Результаты опытов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Условия экспериментов и константы реакций (1), (2), (3) и (4) с обработанными данными (Тагиров, Баранова, 2009) и (Sullivan et al., 2022)

Table 1. Experimental conditions and constants of reactions (1), (2), (3) and (4) with the processed data (Tagirov, Baranova, 2009) and (Sullivan et al., 2022)

Температура/ давление	Константы		Растворяемое вещество	Источник данных
	$\lg K_{\text{Pd}(\text{HS})_2}^\circ$	$\lg K_{\text{Pd}(\text{HS})_3}^\circ$		
4°C/1 бар	-6.8 ± 0.2	-4.9 ± 0.2	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Наст. работа + (Тагиров, Баранова, 2009)
25°C/1 бар	-6.9 ± 0.2	-4.1 ± 0.1	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Наст. работа + (Тагиров, Баранова, 2009)
60°C/1 бар	-8.0 ± 0.2	-4.2 ± 0.1	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Наст. работа + (Тагиров, Баранова, 2009)
75°C/1 бар	-7.3 ± 0.5	-4.7 ± 0.3	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
200°C/ P_{sat}	–	-5.4 ± 0.1	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Наст. работа + (Тагиров, Баранова, 2009)
350°C/500 бар	-7.7 ± 0.2	-5.3 ± 0.2	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
400°C/1000 бар	-8.1 ± 0.2	-5.8 ± 0.2	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
450°C/1000 бар	-6.8 ± 0.2	-4.9 ± 0.3	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
490°C/1000 бар	-7.5 ± 0.2	-5.4 ± 0.2	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
	$\lg K_{\text{PdCl}_3}^\circ$	$\lg K_{\text{PdCl}_4}^\circ$		
350°C/500 бар	-4.6 ± 0.3	-5.9 ± 0.5	$\text{Pd}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
400°C/1000 бар	-3.3 ± 0.1	-5.1 ± 0.6	$\text{Pd}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
450°C/1000 бар	-4.0 ± 0.2	-5.8 ± 0.5	$\text{PdS}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
450°C/1000 бар	-3.6 ± 0.2	-4.9 ± 0.4	$\text{Pd}_{(\text{к})}$	Настоящая работа
900°C/2000 бар	-4.8 ± 0.2	-6.2 ± 0.2	$\text{Pd}_{(\text{к})}, \text{Au}_{(\text{к})}$	(Sullivan et al., 2022)

Расчёт равновесного состава водных растворов выполнен с помощью пакета программ HCh. Оптимизация значений свободной энергии комплексов водного раствора осуществлялась в программе OptimA (Shvarov, 2015). Свободные энергии Гиббса комплексов были использованы для расчета констант реакций (1), (2), (3) и (4), результаты расчета представлены в таблице 1. Полученные значения констант были использованы для определения параметров уравнения плотностной модели. Расчёт по плотностной модели и экспериментальные данные для сульфидных комплексов палладия показаны на рисунке 1 а, б совместно с данными для гидросульфидных комплексов Pt из работы (Filimonova et al., 2021). Рост температуры приводит к небольшому снижению устойчивости $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$. Для комплекса $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ наблюдается небольшое снижение устойчивости при $t < \sim 300^\circ\text{C}$ и рост при более высоких температурах.

Для хлоридных комплексов расчет по плотностной модели и экспериментальные точки показаны на рисунке 1 с, d. Комплексы ведут себя схожим образом, наблюдается снижение устойчивости комплексов при сверхкритических температурах $> \sim 350^\circ$.

Заключение

По результатам экспериментов по растворимости $\text{Pd}_{(\text{к})}$ и $\text{PdS}_{(\text{к})}$ были рассчитаны значения свободных энергий Гиббса хлоридных и гидросульфидных комплексов палладия. Установлено, что $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ и $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ ведут себя по-разному в зависимости от PT -условий. Устойчивость $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$, преобладающего при слабокислых и близнеутральных pH, незначительно снижается по мере роста температуры. В отличие от аналогичного комплекса $\text{Pt}(\text{HS})_3^-$, вклад которого в перенос Pt пренебрежимо мал при $t > 250^\circ\text{C}$, $\text{Pd}(\text{HS})_3^-$ является важной формой переноса Pd в высокотемпературных

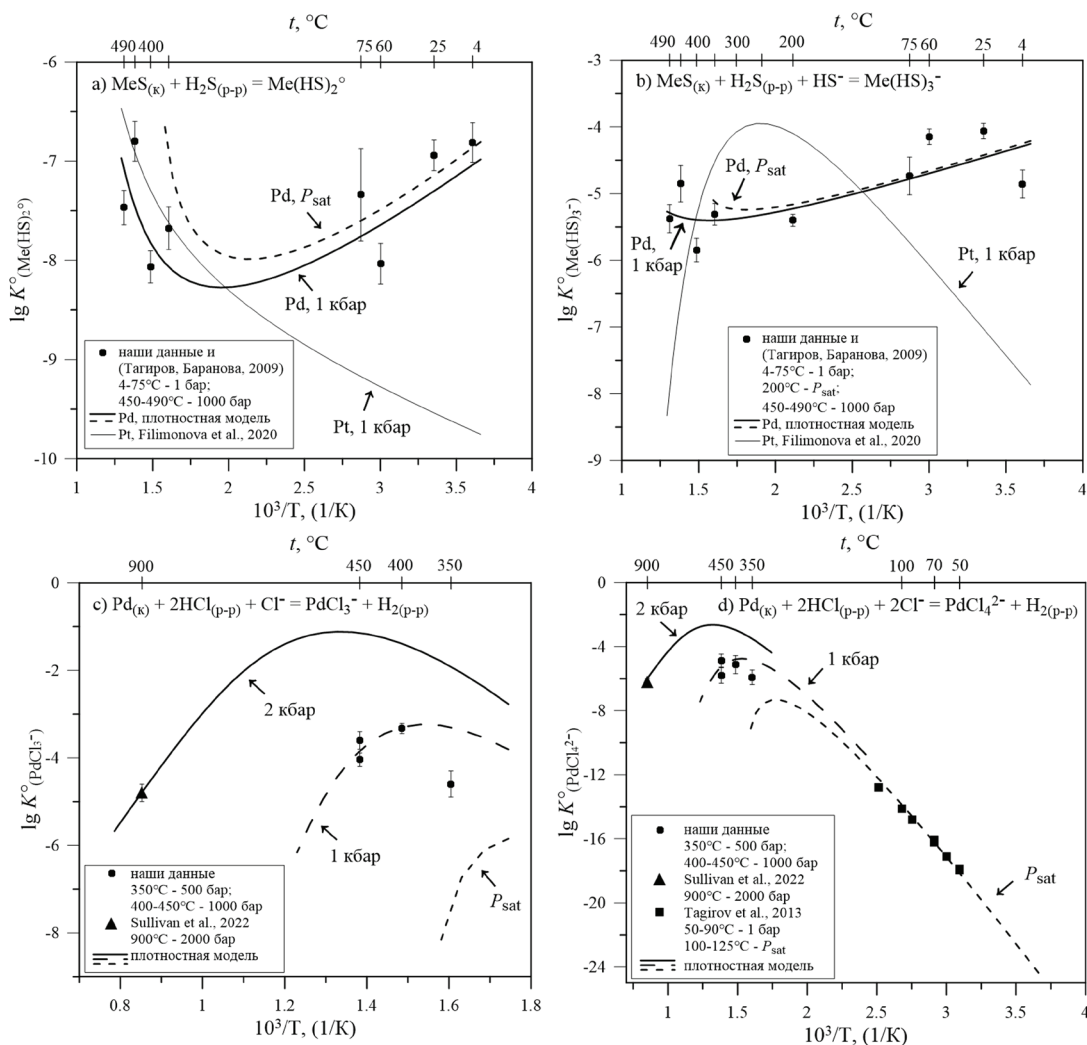


Рис. 1. Верх: Зависимость константы реакции растворения MeS (Me = Pd, Pt) с образованием комплексов а) $\text{Me}(\text{HS})_2^0$ и б) $\text{Me}(\text{HS})_3^-$ от обратной температуры. Низ: зависимость константы реакции растворения $\text{Pd}_{(к)}$ с образованием комплексов в) PdCl_3^- и д) PdCl_4^{2-} от обратной температуры.

Fig. 1. Top: Dependence of the dissolution reaction constant of MeS (Me = Pd, Pt) with the formation of complexes а) $\text{Me}(\text{HS})_2^0$ and б) $\text{Me}(\text{HS})_3^-$ from the reverse temperature. Bottom: dependence of the dissolution reaction constant of $\text{Pd}_{(к)}$ with the formation of complexes в) PdCl_3^- and д) PdCl_4^{2-} from the reverse temperature.

близнеитральных растворах, включая сверхкритические флюиды. Устойчивость $\text{Pd}(\text{HS})_2^0$ при докритических температурах выше $\text{Pt}(\text{HS})_2^0$. Однако при около- и сверхкритических параметрах константы устойчивости этих комплексов близки. Разница в зависимости устойчивости комплексов Pd и Pt от температуры может приводить к разделению этих металлов в гидротермальных системах. Вклад PdCl_3^- и PdCl_4^{2-} в перенос палладия в хлоридных системах возрастает по мере роста температуры, однако при около- и сверхкритических параметрах устойчивость этих комплексов начинает резко снижаться. Полученные данные будут использованы для моделирования гидротермального переноса палладия при образовании месторождений этого металла.

Благодарности

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант 23-17-00090).

Литература

- Бортников Н. С., Волков А. В., Галямов А. Л., Викентьев И. В., Аристов В. В., Лаломов А. В., Мурашов К. Ю. Минеральные ресурсы высокотехнологичных металлов в России: состояние и перспективы развития // Геология руд. месторождений. 2016. Т. 58. № 2. С. 97–119. <https://doi.org/10.7868/S0016777016020027>.

2. Житова Л. М., Киннэйрд Дж. А., Гора М. П., Шевко Е. П. Магматогенные флюиды металлоносных рифов Бушвельдского комплекса, ЮАР: по данным изучения флюидных включений в кварце // *Геология рудных месторождений*. 2016. Т. 58. № 1. С. 64–89. <https://doi.org/10.7868/S0016777015050081>.
3. Реддер Э. Флюидные включения в минералах. Т. 1. Природа включений и методы исследования. М. Изд-во: Мир, 1987.
4. Служеникин С. Ф., Дистлер В. В. Петрология малосульфидных платиновых руд Норильского района. // *Геология руд. месторождений*. 2016. Т. 58. № 1. С. 305–306.
5. Тагиров Б. Р., Баранова Н. Н. Состояние палладия в сульфидных гидротермальных растворах: экспериментальное изучение методом растворимости // *Геохимия*. 2009. № 12. С. 1319–1327.
6. Ballhaus C. G., Stumpf E. F. Sulfide and platinum mineralization in the Merensky Reef: evidence from hydrous silicates and fluid inclusions // *Contrib Mineral Petrol*. 1986. V. 94. P. 193–204. <https://doi.org/10.1007/BF00592936>.
7. Barnes H. L. Hydrothermal processes: the development of geochemical concepts in the latter half of the twentieth century // *Geochem. Persp.* 2015. V. 4. P. 1–93. <http://dx.doi.org/10.7185/geochempersp.4.1>.
8. Bazarkina E. F., Pokrovski G. S., Hazemann J-S. Structure, stability and geochemical role of palladium chloride complexes in hydrothermal fluids // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2014. V. 16. P. 107–131. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2014.09.024>.
9. Boily J-F., Seward T. M. Palladium(II) chloride complexation: Spectrophotometric investigation in aqueous solutions from 5 to 125 °C and theoretical insight into Pd-Cl and Pd-OH₂ interactions // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. V. 69. No 15. P. 3773–3789. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2005.03.015>.
10. Driesner T., Heinrich C. A. The system H₂O–NaCl. I. Correlation formulae for phase relations in temperature-pressure-composition space from 0 to 1000 °C, 0 to 5000 bar, and 0 to 1 X NaCl // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 4880–4901. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2006.01.033>.
11. Filimonova O. N., Tagirov B. R., Zotov A. V., Baranova N. N., Bychkova Y. V., Tyurin D. A., Chareev D. A., Nickolsky M. S. The solubility of cooperite PtS_(cr) at 25–450 °C, P_{sat}–1000 bar and hydrosulfide complexing of platinum in hydrothermal fluids // *Chemical Geology*. 2021. V. 559. P. 119968. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2020.119968>.
12. Gammons C. H., Bloom M. S., Yu Y. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium: I. Solubility of platinum and palladium sulfide minerals in NaCl/H₂SO₄ solutions at 300 °C // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1992. V. 56. No 11. P. 3881–3894. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(92\)90003-2](https://doi.org/10.1016/0016-7037(92)90003-2).
13. Gammons C. H., Bloom M. S. Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium II: the solubility of PtS and PdS in aqueous sulfide solutions to 300 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1993. V. 57. P. 2451 – 2467. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90409-P](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90409-P).
14. Hanley J. J., Mungall J. E., Pettke T., Spooner E. T. C., Bray C. J. Fluid and Halide Melt Inclusions of Magmatic Origin in the Ultramafic and Lower Banded Series, Stillwater Complex, Montana, USA // *Journal of Petrology*. 2008. V. 49. No 6. P. 1133 – 1160. <https://doi.org/10.1093/petrology/egn020>.
15. Kinnaird J. A., Kruger F. J., Nex P. A. M. Excursion Guide to the Bushveld Igneous Complex // *Geoscience Africa, University of the Witwatersrand*. 2004. P. 1–23.
16. McCallum M. E., Loucks R. R., Carlson R. R., Cooley E. F., Doerge T. A. Platinum metals associated with hydrothermal copper ores of the New Rambler Mine, Medicine Bow mountains, Wyoming // *Economic Geology*. 1976. V. 71. P. 1429–1450. <http://dx.doi.org/10.2113/gsecongeo.71.7.1429>.
17. Mei Y., Sherman D. M., Liu W., Brugger J. Ab initio molecular dynamic simulation and free energy exploration of copper (I) complexation by chloride and bisulfide in hydrothermal fluids // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2013. V. 102. P. 45–64. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2012.10.027>.
18. Mei Y., Etschmann B., Liu W., Sherman D. M., Barnes S. J., Fiorentini M. L., Seward T. M., Testemale D., Brugger J. Palladium complexation in chloride- and bisulfide-rich fluids: Insights from ab initio molecular dynamics simulations and X-ray absorption spectroscopy // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2015. V. 161. P. 128–145. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2015.04.009>.
19. Mountain B. W. and Wood S. A. Chemical controls on the solubility, transport, and deposition of platinum and palladium in hydrothermal solutions: A thermodynamic approach // *ECON. GEOL.* 1988. V. 83. P. 492–510. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.83.3.492>.
20. Naldrett A. J. Magmatic sulfide deposits of Nickel-Copper and Platinum-metal ores // *St. Petersburg University*. 2003.
21. Nyman M. W., Sheets R. W. and Bodnar R. J. Fluidinclusion evidence for the physical and chemical conditions associated with intermediate-temperature PGE mineralization at the New Rambler deposit, Southeastern Wyoming // *Can. Miner.* 1990. V. 28. P. 629–638.

22. Shvarov Y. A. OptimA, OptimB, OptimC and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // *Appl. Geochem.* 2015. V. 55. P. 17–27. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.11.021>.
23. Sluzhenikin S. F., Mokhov A. V. Gold and silver in PGE–Cu–Ni and PGE ores of the Noril'sk deposits, Russia // *Mineralium Deposita.* 2015. V. 50. P. 465–492. <http://dx.doi.org/10.1007/s00126-014-0543-2>.
24. Sullivan N. A., Zajacz Z., Brenan J. M., Hinde J. C., Tsay A., Yin Y. The solubility of gold and palladium in magmatic brines: Implications for PGE enrichment in mafic-ultramafic and porphyry environments // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2022. V. 316. P. 253–272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.gca.2021.09.010>.
25. Tagirov B. R., Baranova N. N., Zotov A. V., Akinfiev N. N., Polotnyanko N. A., Shikina N. D., Koroleva L. A., Shvarov Yu. V., Bastrakov E. N. The speciation and transport of palladium in hydrothermal fluids: Experimental modeling and thermodynamic constraints // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2013. V. 117. P. 348–373. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2013.03.047>.
26. Watkinson D. H., Melling D. R. Hydrothermal origin of platinum-group mineralization in low-temperature copper sulfide-rich assemblages, Salt Chuck Intrusion, Alaska // *Economic Geology.* 1992. V. 87. P. 175–184. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.87.1.175>.
27. Wood S. A., Mountain B. W., Fenlon B. J. Thermodynamic constraints on the solubility of platinum and palladium in hydrothermal solutions: reassessment of hydroxide, bisulfide and ammonia complexing. *Econ. Geol.* 1989. V. 84. P. 2020–2028. [https://doi.org/0361-0128/89/1 O10/2020-9\\$3.00](https://doi.org/0361-0128/89/1 O10/2020-9$3.00).
28. Wood S. A., Mountain B. W., Pujing Pan. The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold: recent experimental constraints and a re-evaluation of theoretical predictions // *Canadian Mineralogist.* 1992. V. 30. No 4. P. 955–982.