

## Устойчивость комплексов палладия в гидротермальных флюидах

Научный руководитель – тагиров Борис Робертович

*Рубцова Екатерина Антоновна*

*Студент (магистр)*

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Геологический факультет, Кафедра геохимии, Москва, Россия

*E-mail: rkata@mail.ru*

Палладий – «благородный» металл, который является одним из элементов платиновой группы. Палладий нашел широкое применение в промышленности. Его сточником являются магматические и гидротермальные месторождения, которые образуются при участии водных флюидов. Задачей работы является экспериментальное определение устойчивости хлоридных и сульфидных комплексов палладия в гидротермальном флюиде.

Эксперименты проводились при условиях 350°C и 0.5 кбар, и 450, 490°C и 1 кбар с использованием автоклавной методики. Опыты проводились отдельно для изучения хлоридных и сульфидных комплексов палладия. В первом случае в верхней части автоклава подвешивали пластинки металлического Pd, в автоклав помещали раствор HCl (0.02-0.2m) и NaCl (0.5-14.0m). Для изучения сульфидных комплексов в верхней части автоклава подвешивали гранулы синтетического PdS, в автоклав заливали раствор H<sub>2</sub>S (0.02-2.0m) и NaOH (0.05-0.4m). Содержание Pd в растворах определяли методом ИСП-МС.

По результатам экспериментов с помощью программы OptimA [1] были рассчитаны значения свободных энергий Гиббса комплексов Pd(HS)<sub>2</sub><sup>0</sup>, Pd(HS)<sub>3</sub><sup>-</sup>, PdCl<sub>3</sub><sup>-</sup> и PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, на их основе получены предварительные значения констант реакций растворения PdS и Pd с образованием этих комплексов. Полученные значения представлены в табл. 1.

Выполнено согласование констант реакций в интервале температур 25 – 490°C. Рост температуры приводит к небольшому снижению устойчивости Pd(HS)<sub>3</sub><sup>-</sup>. Для комплекса Pd(HS)<sub>2</sub><sup>0</sup> наблюдается небольшое снижение устойчивости при  $t < \sim 300^\circ\text{C}$  и рост при более высоких температурах. По нашим новым данным гидросульфидные комплексы Pd более устойчивы, чем считалось ранее. Вклад PdCl<sub>3</sub><sup>-</sup> и PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup> в перенос палладия в хлоридных системах возрастает по мере роста температуры, однако при около- и сверхкритических параметрах устойчивость этих комплексов начинает резко снижаться. Полученные нами данные будут использованы для моделирования гидротермального переноса палладия при образовании месторождений этого металла.

*Работа выполнена за счёт РНФ (грант 23-17-00090).*

### Источники и литература

- 1) Shvarov Y. A suite of programs, OptimA, OptimB, OptimC, and OptimS compatible with the Unitherm database, for deriving the thermodynamic properties of aqueous species from solubility, potentiometry and spectroscopy measurements // Appl. Geochem. 2015. 55. P. 17 – 27.

### Иллюстрации

Уравнение реакции	$K^{\circ}_{350^{\circ}, 0.5 \text{ кбар}}$	$K^{\circ}_{490^{\circ}, 1 \text{ кбар}}$	$K^{\circ}_{350^{\circ}, 0.5 \text{ кбар}}$	$K^{\circ}_{450^{\circ}, 1 \text{ кбар}}$
$\text{PdS}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(р-р)} = \text{Pd}(\text{HS})_2^{\circ}$	$-7.7 \pm 0.2$	$-7.6 \pm 0.2$		
$\text{PdS}_{(к)} + \text{H}_2\text{S}_{(р-р)} + \text{HS}^{\cdot} = \text{Pd}(\text{HS})_3^{\cdot}$	$-5.2 \pm 0.2$	$-5.4 \pm 0.2$		
$\text{Pd}_{(к)} + 2\text{HCl}^{\circ} + \text{Cl}^{\cdot} = \text{PdCl}_3^{\cdot} + \text{H}_2^{\circ}$			$-4.6 \pm 0.3$	$-3.6 \pm 0.2$
$\text{Pd}_{(к)} + 2\text{HCl}^{\circ} + 2\text{Cl}^{\cdot} = \text{PdCl}_4^{2\cdot} + \text{H}_2^{\circ}$			$-5.9 \pm 0.5$	$-4.9 \pm 0.4$

Рис. : Таблица 1. Полученные значения констант реакций.