

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ $\text{AuS}_{(\text{ТВ})}$ И ГИДРОСУЛЬФИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЗОЛОТА ПРИ 25°C, 1бар ПУТЕМ ИЗМЕРЕНИЯ РАСТВОРИМОСТИ ЗОЛОТА И Ag-Au СУЛЬФИДОВ

Баранова Н.Н. (ГЕОХИ РАН), Тагиров Б.Р. (ИГЕМ РАН, LMTG, Тулуза Франция),
 Зотов А.В. (ИГЕМ РАН), Банных Л.Н. (ГЕОХИ РАН)

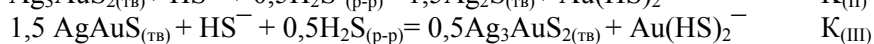
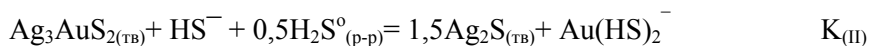
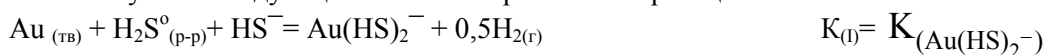
Ключевые слова: золото, растворимость, гидросульфидные комплексы, термодинамические свойства

Литературные данные по устойчивости гидросульфидных комплексов Au ($\text{AuHS}_{((\text{p-p}))}^{\circ}$ и $\text{Au}(\text{HS})_2^-$) при обычной температуре основаны на экспериментах по растворимости $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{ТВ})}$ [1]. Однако, термодинамические свойства для $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{ТВ})}$ характеризуются большими расхождениями (так $\Delta_f G_{298}^{\circ} \text{Au}_2\text{S}_{(\text{ТВ})}$, приводимые в [2] и [3], равны $28,7 \pm 10,5$ кДж/моль и $10,8 \pm 8,4$ кДж/моль соответственно). Поэтому, целью настоящего исследования является определение $\Delta_f G_{298}^{\circ}$ для метастабильного $\text{Au}_2\text{S}_{(\text{ТВ})}$ и гидросульфидных комплексов золота путем измерений растворимости металлического золота и Ag-Au-сульфидов, термодинамические свойства которых определены [4].

Для экспериментов по растворимости и синтеза сульфидов (синтез сульфидов проведен Е.Г.Осадчим, ИЭМ РАН) использованы Au- сетка и фольга чистоты 99,95% Ag- фольга и S чистоты 99,99%. Ag_2S был синтезирован из элементов в вакуумированных запаянных кварцевых трубках при 120-240°C. Рентгенограмма синтезированного Ag_2S соответствует акантиту (ICPDS карта 14-00-72). AgAuS (петровскит) и Ag_3AuS_2 (айтенбогардит) готовились взаимодействием 1-1,2г Ag-Au сплава (электрума) и серы. Электрум необходимого состава был синтезирован плавлением небольших кусочков золота и серебра в кварцевых ампулах в высокотемпературном кислородно-газовом пламени. Полученный сплав раскатывался до толщины ~ 0,2мм и затем резался на маленькие кусочки ~ 0,5х2мм. Взвешенное количество кусочков электрума и стехиометрическое количество серы помещалось в кварцевую трубку. Синтез проводился в горизонтальной трубчатой печи. Реакция с серой протекает при ~400°C в течение 2-3 дней и еще 1-2 дня при 520°C. Затем ампула остывала в печи и вскрывалась. Чтобы устранить возможную гетерогенность полученный материал измельчался, помещался в кварцевую трубку вместе с 1-5мг серы, и процедура синтеза повторялась. Избыток серы кристаллизовался при охлаждении на свободном конце ампулы. Рентгенограмма полученных продуктов соответствует по ICPDS петровскиту-карта 19-1146 и айтенбогардиту – карта 20-461.

Были проведены три серии экспериментов по растворимости с использованием (I) металлического золота, (II) смесей кристаллических Ag_2S - Ag_3AuS_2 и (III) Ag_3AuS_2 - AgAuS . Эксперименты проводились в ИГЕМ РАН и LMTG (Тулуза, Франция). Растворимость измерялась в сульфидных растворах ($m(\text{H}_2\text{S}) \sim 0,03-0,12$) при $24 \pm 2^\circ\text{C}$ и $\text{pH} \sim 4,7-7,5$ с использованием запаянных стеклянных ампул в атмосфере аргона. В экспериментах с металлическим золотом (серия I) необходимо надежно контролировать окислительно-восстановительные условия. Эти условия могут изменяться под влиянием осаждения следов серы во время подготовки ампул и при их запаивании. Чтобы установить влияет ли присутствие элементной серы на растворимость Au, эксперименты в серии (I) проводились в 3 под-сериях: в насыщенных сероводородом растворах с добавкой и без добавки кристаллической серы и в растворах с серой, осевшей во время запаивания ампул на воздухе.

Были получены следующие константы равновесия реакций:



Концентрация H_2 , необходимая для расчета $K_{(\text{I})}$, получена из данных по растворимости золота согласно стехиометрии этой реакции. Величины $K_{(\text{I})}$ и концентрации золота в равновесии со смесью Ag_3AuS_2 - AgAuS как функция pH показана на рис.1 и 2 соответственно. Рис.1 показывает, что присутствие элементной серы не влияет на величину $K_{(\text{I})}$ и, следовательно, метод расчета концентрации H_2 корректен. Независимость рассчитанных значений $K_{(\text{I})}$ от pH раствора

(рис.1) и характер кривой растворимости, наблюдаемой для серии (III) (рис.2) убедительно показывает, что стехиометрия реакций реакции (I) и (III) правильна.

Было найдено, что $\log K_{(I)} = -5,65 \pm 0,25$, $\log K_{(II)} = -4,47 \pm 0,30$ и $\log K_{(III)} =$

$-4,03 \pm 0,25$. Величины $K_{(II)}$ и $K_{(III)}$, определенные в двух различных лабораториях (ИГЕМ и LMTG), согласуются в пределах 0,1 логарифмической единицы. Комбинация термодинамических свойств Ag-Au сульфидов из [4] с $K_{(II)}$ и $K_{(III)}$, полученными в настоящем исследовании, дает $\log K_{(Au(HS)_2^-)} = -5,19 \pm 0,35$ и $-5,31 \pm 0,35$, соответственно. Таким образом, наблюдается

хорошее согласие между $K_{(Au(HS)_2^-)}$, полученными из данных по растворимости золота и Ag-Au сульфидов. Согласно этому, результаты трех экспериментальных серий, (включающих металлическое золото (I) и Ag-Au сульфиды (II) и (III)) дают среднюю величину $\log K_{(Au(HS)_2^-)} = -5,38 \pm 0,25$. Эта величина в комбинации с константами равновесия реакций растворимости $Au_2S_{(TB)} + 3 HS^- + H^+ = 2Au(HS)_2^-$ и $Au_2S_{(TB)} + HS^- + H^+ = 2AuHS^0_{(p-p)}$, измеренными при 25°C в [1]), дают $\Delta_f G^0_{298}(Au_2S_{(TB)}) = 19,41 \pm 1,50$ кДж/моль и $\log K_{(AuHS^0)} = -10,98 \pm 0,25$ для реакции:

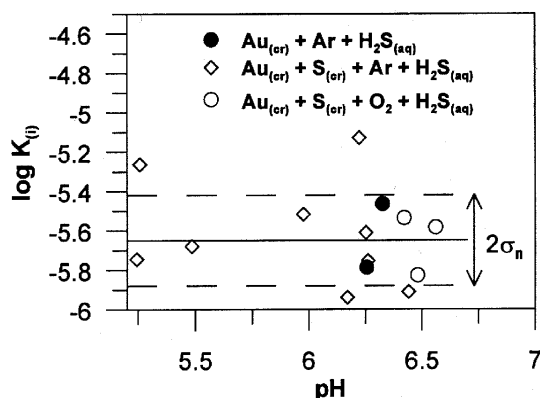


Рис.1. Логарифм константы равновесия (I) (серия I) как функция pH. Символы представляют величины, рассчитанные из экспериментальных данных по растворимости, сплошная линия – среднее значение $\log K_{(I)}$, интервал, показанный пунктирными линиями, соответствует стандартному отклонению ($\pm 0,25$) $\log$ единицы).

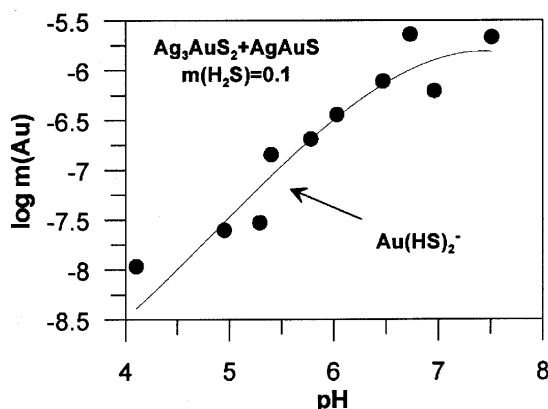


Рис.2. Концентрация золота, измеренная в равновесии со смесью Ag_3AuS_2 - $AgAuS$ (серия(III), проведенная в Тулузе), $m(H_2S) \sim 0,1$. Символы представляют экспериментальные данные, сплошная линия рассчитана с использованием $\log K_{(III)} = -4,03$.

Константы устойчивости $AuHS^0_{(p-p)}$ и $Au(HS)_2^-$, полученные в настоящем исследовании, будут в дальнейшем рассмотрены совместно с литературными данными для более высоких давлений и температур для расчета термодинамических характеристик этих комплексов.

*Мы выражаем благодарность Е.Г.Осадчему за синтез сульфидов.
Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант 03-05-64804.*

Литература

1. *Renders P.Y., Seward T.M.* (1989). *Geochim. Cosmochim. Acta* 53. PP. 245-253.
2. *Barton M.D. and Skinner B.J.* (1979). In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*, H.L. Barnes, Ed., Second Edition, Wiley & Sons, New York.
3. *Barton M.D.* (1980). *Econ. Geol.* 75. PP. 303-316.
4. *Ранно О.А., Тагиров Б.Р., Осадчий Е.Г.* Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», №1(21)'2003.
URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/hydroterm-13.pdf

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(22) 2004

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2004)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2004/informbul-1/hydroterm-13.pdf

Опубликовано 1 июля 2004 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2004

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