

РАСТВОРИМОСТЬ ПАЛЛАДИЯ В ВОДОСОДЕРЖАЩИХ СИЛИКАТНЫХ РАСПЛАВАХ (ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ)

Горбачев П.Н. (ИГЕМ РАН), Безмен Н.И. (ИЭМ РАН),

Азиф М. (Университет Торонто, Канада)

bezmen@iem.ac.ru; pavgor@igem.ru

Ключевые слова: Растворимость, палладий, кислород, водород, буферы, мольная доля, летучесть, валентность, температура, давление.

Растворимость палладия была изучена в силикатном расплаве состава $\text{Di}_{55}\text{An}_{35}\text{Ab}_{10}$ (DAA), близкого к эвтектике Di-An. Эксперименты выполнены при температуре 1200°C , давлении водного флюида 2 кбар, в интервале $f\text{O}_2$ от НМ до WI буферов в палладиевых ампулах. Мольная доля водорода варьировала от 0.05 до 0.50, $\lg f\text{O}_2$ от -2.6 до -11.8. Для оценки влияния темпера-

туры растворимость палладия была изучена при $T=1300^\circ\text{C}$, давлении 2 кбар, НМ буфере.

Эксперименты проведены на установке высокого газового давления с водородным реактором. Длительность экспериментов составляла 72 часа. Для избежания загрязнения поверхности стекла материалом ампулы внешний его слой (0,1-0,5 мм) удалялся полировкой, после чего образцы кипятились в концентрированной HCl в течении 1 часа. Образцы анализировали методом инструментального нейтронно-активационного анализа в университете Торонто (Канада).

Растворимость палладия

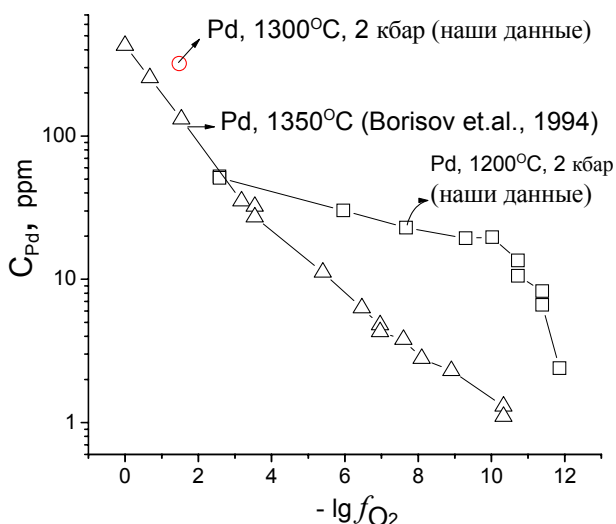


Рис. 1. Зависимость растворимости палладия от фугитивности кислорода в сравнении с литературными данными.

варьировала в широких пределах, уменьшаясь с уменьшением $f\text{O}_2$ от НМ до IW буферов от 52.4 до 2.4 до ppm.

Сравнение зависимости логарифма растворимости палладия от $-\lg f\text{O}_2$ в водонасыщенном расплаве, при $P=2$ кбар, и в «сухом», безводном расплаве аналогичного состава при $P=1$ атм, изученном [1] показало, что в окислительных условиях при НМ буфере растворимости Pd в водосодержащих и «сухих» расплавах близки (Рис. 1). При дальнейшем уменьшении $f\text{O}_2$ растворимость Pd в водосодержащем расплаве уменьшается гораздо медленнее, чем в «сухих» расплавах. Эти различия можно объяснить влиянием на растворимость не только $f\text{O}_2$, но и $f\text{H}_2\text{O}$. На диаграмме $\lg C_{\text{Pd}} - \lg f\text{O}_2$ зависимости растворимости Pd в расплаве от $\lg f\text{O}_2$ распадается на два прямолинейных участка: I – в «окислительной» области, в интервале $f\text{O}_2$ от НМ до MW буферов, II – в «восстановительной» области, при $f\text{O}_2 < \text{MW-буфера}$.

В «окислительной» области положительная зависимость логарифма растворимости Pd от $\lg f\text{O}_2$ описывается уравнением

$$\lg C_{\text{Pd}} (\text{ppm}) = 1.876 + 0.065 \lg f\text{O}_2 \quad (1)$$

с угловым коэффициентом равным 0.065, что отвечает эффективной валентности $\text{Pd} = 1/4$. В «восстановительных» условиях растворимость описывается уравнением

$$\lg C_{\text{Pd}} (\text{ppm}) = 5.832 + 0.445 \lg f\text{O}_2 \quad (2)$$

с угловым коэффициентом 0.445, откуда эффективная валентность $\text{Pd} = 5/3$.

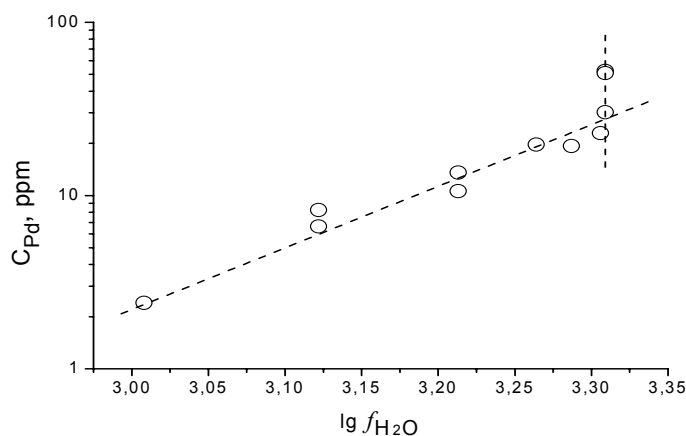


Рис. 2. Зависимость растворимости Pd от логарифма летучести воды.

Можно привести две модели, объясняющих странную дробную валентность платиновых металлов (в т. ч. Pd) при растворении в силикатных расплавах в зависимости от fO_2 . Первая модель допускает существование в расплавах кластеров (комплексов), состоящих из заряженных и нуль-валентных частиц, что определяет понижение эффективной валентности. Например, увеличение эффективной валентности палладия с $1/3$ на $5/3$ с изменением fO_2 и fH_2O от НМ до IW буфера можно объяснить образованием кластеров состава $(Pd^{1+} 2Pd^0)$, обеспечивающего эф-

фективную валентность $1/3$ и состава $(2Pd^{2+} Pd^{1+})$, обеспечивающего эффективную валентность $5/3$. Другая модель заключается в допущении одновременного существования в расплаве трех различных валентных форм палладия (Pd^{2+} , Pd^+ , Pd^0), соотношение между которыми меняется при изменении fO_2 .

Зависимость растворимости Pd от $lg fH_2O$ приведена на рис. 2. В «окислительных» условиях при $fO_2 < NNO$ буфера летучесть воды практически постоянна (уменьшается от 2039 при НМ буфере до 2035 при NNO буфере), fO_2 при этом уменьшается от -2.58 до -7.67 lg единиц, а растворимость Pd - от 52 до 23 ppm. Следовательно, уменьшение растворимости Pd в окислительных условиях в основном обусловлено изменением fO_2 .

Для изучения температурного эффекта была изучена растворимость Pd при $1300^\circ C$, летучести кислорода, отвечающей НМ буферу и давлении водного флюида $P=2$ кбар. В результате при увеличении температуры на $100^\circ C$ растворимость Pd увеличивалась от 51 при $1200^\circ C$ до 320 ppm при $1300^\circ C$ соответственно. Температурная зависимость растворимости Pd по знаку отличается от хорошо изученной температурной зависимости растворимости «нормальных» металлов, в частности группы железа, растворенных в ионной форме, растворимость которых понижается при повышении температуры. Одно из возможных объяснений аномальной температурной зависимости растворимости Pd (и других ПМ) заключается в существовании в расплавах комплексов (кластеров) палладия, которые и определили аномальную растворимость.

Литература

1. Borisov A., Palme H., Spettel B. Solubility of palladium in silicate melts: Implication for core formation in the Earth. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. V.58. N2. PP. 705-716.

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(24) 2006

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2004 года (ЕСЭМПГ-2006)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2006/informbul-1_2006/term-34.pdf

Опубликовано 1 июля 2006 г

© Вестник Отделения наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2006

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