

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ ЗОЛОТА И ПЛАТИНЫ В ПРОЦЕССЕ ЭВОЛЮЦИИ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

Г.Г.Лихойдов, Л.П.Плюснина, Т.Б.Афанасьева

Дальневосточный геологический институт, Владивосток

Вестник ОГГГГН РАН № 5 (15) 2000 т.1

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/5-2000/hydroterm25

В связи с проблемой происхождения Pt (Au)-содержащих корок экспериментально изучена растворимость металлических Pt и Au в воде и водно-хлоридных растворах при 200-400°C и общем давлении 1 кбар. Для буферирования fugitivности кислорода применялись следующие смеси: MnO-Mn₃O₄ (Mn1), Mn₃O₄-Mn₂O₃ (Mn2) и Mn₂O₃-MnO₂ (Mn3). Традиционный буфер НМ использован для сравнения. Эксперименты проводились в автоклавах из Ti и Ni для температур

ниже и выше 400°C, соответственно. Точность по T и P составляла ±2.5°C и ±50 бар. Загрузка опыта включала 3-5 гр. исходного раствора (воды, 1mNaCl или 0.1mHCl) вместе с 200-250 мг буферной смеси. Оптика и рентгеновский анализ использовались для контроля за составом буфера. Концентрация Pt и Au в закаленных растворах измерена методом AAS с точностью ±20%. Результаты экспериментов показаны в табл.1.

Таблица 1

Содержание платины и золота в закаленных растворах

Раствор	lgmPt	τ, час	Буфер	lgmAu	τ, час	Буфер
200°C						
H ₂ O	-6.51	720	[Mn1]	-5.76	480	[Mn1]
H ₂ O	-5.89	720	Mn3	-4.9	480	Mn3
1mNaCl	-5.68	720	[Mn1]*	-5.21	480	[Mn1]
1mNaCl	-5.01	720	Mn3	-4.47	480	Mn3
0.1HCl	-5.05	720	[Mn1]*	-4.84	480	[Mn1]
0.1HCl	-3.81	720	Mn3	-4.66	480	Mn3
300°C						
H ₂ O	-3.86	168	[Mn1]*	-6.18	754	[Mn1]
H ₂ O	-5.87	330	Mn2	-5.76	240	Mn2
H ₂ O	-5.61	248	Mn3	-4.72	240	Mn3
H ₂ O	-6.32	248	HM	-	-	-
1mNaCl	-5.55	330	[Mn1]*	-4.15	198	[Mn1]*
1mNaCl	-5.65	264	Mn2	-4.42	240	Mn2
1mNaCl	-4.15	264	Mn3	-3.3	198	Mn3
0.1mHCl	-3.85	168	[Mn1]*	-	-	-
0.1mHCl	-5.48	330	Mn2	-4.3	198	Mn2
400°C						
H ₂ O	-5.88	188	Mn1	-6.19	238	Mn1
H ₂ O	-5.72	188	Mn2	-5.35	238	Mn2
H ₂ O	-4.79	168	Mn3	-4.67	240	Mn3
H ₂ O	-5.82	168	HM	-	-	-
1mNaCl	-5.7	175	Mn1	-5.6	168	Mn1
1mNaCl	-4.95	198	Mn2	-4.81	238	Mn2
1mNaCl	-3.68	175	Mn3	-2.31	168	Mn3
1mNaCl	-5.73	175	HM	-	-	-
0.1mHCl	-5.46	175	Mn1	-4.82	144	Mn1
0.1mHCl	-5.66	175	Mn2	-4.35	238	Mn2
0.1mHCl	-2.87	166	Mn3	-	-	-
0.1mHCl	-5.39	166	HM	-	-	-

m - моляльность; τ - длительность опыта; * - выпадение металла при закалке;
Квадратные скобки означают изменение состава исходного буфера.

Рентгеновский анализ продуктов исходной смеси Mn1 обнаружил, что при 200 и 300°C MnO окисляется в Mn₃O₄ путем спонтанного формирования новых твердых фаз: β-MnOOH, Mn(OH)₂ и Mn₂(OH)₃Cl. Эти промежуточные гидрооксиды

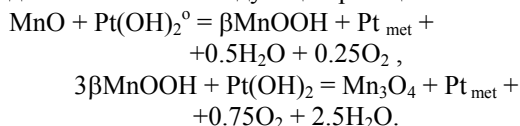
появляются метастабильно, что подтверждается их исчезновением с увеличением экспозиции опытов, завершающихся формированием лишь Mn₃O₄. Эти трансформации в Pt- или Au-содержащих системах сопровождаются увеличе-

нием концентрации и Pt, и Au в закаленных растворах на 1-2 порядка в терминах молярности. Некоторые опыты заканчиваются осаждением металлических Pt глобул в ходе закалки. Подобное осаждение Au отмечалось лишь в единичных опытах, состав продуктов которых включал около 50% $\text{Mn}(\text{OH})_2$. Кинетические опыты показали, что максимумы содержания Pt и Au в сосуществующих растворах совпадают с максимумами валовой кристаллизации оксидов Mn. Спонтанный переход последних в Mn_3O_4 сопровождается резким уменьшением содержания и Pt, и Au в закаленных растворах. Таким образом, кинетическая аномалия сопровождается рассмотренными неравновесными процессами в системе.

При 200°C в растворах 1mNaCl и 0,1mHCl фиксировали следующую последовательность формирования ассоциаций Mn минералов: $\text{MnO} \rightarrow \beta\text{MnOOH} + \text{Mn}_3\text{O}_4$ (за 9 дн.) $\rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{Mn}_3\text{O}_4 + \beta\text{MnOOH}$ (15 дн.) $\rightarrow \text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl} + \beta\text{MnOOH} + \text{Mn}_3\text{O}_4$ (30 дн.) $\rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$ (60 дн.). В Au-содержащей системе последовательность фазовой трансформации остается прежней, но совершается она за более длительный период (рисунк).

С ростом температуры время существования метастабильных гидроксидов Mn уменьшается. При 300°C MnO превращается в Mn_3O_4 за 15-30 дней в хлоридных растворах или в воде, соответственно. При 25°C время, требуемое на окисление, составляет около 17 месяцев [1]. Установлен каталитический эффект влияния Pt на

окисление Mn(II), который можно описать последовательностью следующих реакций:

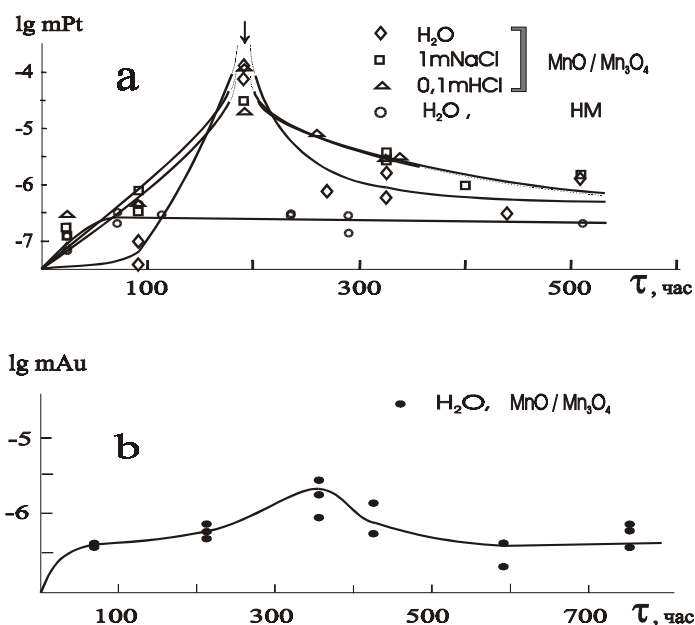


Высвобождение кислорода в ходе этого взаимодействия благоприятствует окислению Mn(II).

При 400°C MnO стабилен и буфер всегда сохраняет исходный состав. На кинетических кривых растворения Pt и Au какие-либо максимумы отсутствуют. Кинетические кривые, представляющие опыты с буферами HM и Mn1, которые поддерживают одну и ту же фугитивность кислорода, практически совпадают. Таким образом, это свидетельствует об аналогичных механизмах достижения равновесия.

Буферы Mn2 и Mn3 стабильны при любой изученной температуре. В условиях стабильной работы Mn буферов отмеченный выше кинетический эффект растворения благородных металлов не замечен. Метастабильная кристаллизация гидроксидов Mn хорошо известна на океаническом субстрате [2]. Здесь, описанные кинетические эффекты могут быть использованы для моделирования процесса аккумуляции благородных металлов в океанических Mn корках и конкрециях.

1. Hem J. D., Lind C. J. (1983) // *Geochim. Cosmochim. Acta*. V.47. P.2037-2046.
2. Новиков Г. В. (1996) // *Записки Российского минерал. Общ-ва*. Ч.CXXV. №3. С.38-49.



Кинетические кривые растворения платины (а) и золота (б) в различных средах при 300°C и 1 кбар общего давления. Стрелка означает выпадение металла при закалке