

## ПОДВИЖНОСТЬ РАСТВОРЕННЫХ ФОРМ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВОДА–ПОРОДА В ХЛОРИДНЫХ СРЕДАХ: МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЭПГ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ОКЕАНИЧЕСКИХ СЕРПЕНТИНИТОВ С ДЕРИВАТАМИ МОРСКОЙ ВОДЫ

© 2019 г. И. В. Кубракова<sup>а,\*</sup>, О. А. Тютюнник<sup>а</sup>, С. А. Силантьев<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН

Россия, 119991 Москва, ул. Косыгина, 19

\*e-mail: Kubrakova@geokhi.ru

Поступила в редакцию 29.01.2018 г.

После доработки 20.03.2018 г.

Принята к публикации 02.04.2018 г.

С целью выяснения возможности переноса элементов группы платины высокосолевыми хлоридными растворами выполнено моделирование поведения палладия и платины в условиях низкотемпературного гидротермального преобразования серпентинитов океанической коры. В динамических экспериментах вода–порода с использованием колонок, заполненных измельченными ультраосновными породами океанического дна (гарцбургитовыми серпентинитами срединно-океанических хребтов с разной степенью карбонатизации), установлено, что эффективность переноса палладия зависит от степени измененности (карбонатизации) перидотитов и в условиях эксперимента составляет 80–100%. Предполагается, что транспорт палладия осуществляется в результате образования прочного комплексного соединения с тиосульфат-ионом, который является промежуточным продуктом окисления в системе «сульфид-сульфат». Платина, гидролизующаяся при околонейтральных рН и не образующая соединений с тиосульфат-ионом, полностью удерживается серпентинитами, возможно, за счет сорбционных взаимодействий с силикатами. Таким образом, подтверждена более высокая подвижность палладия в ходе низкотемпературного преобразования абиссальных перидотитов и зависимость характера его распределения в изученных породах от процессов серпентинизации и карбонатизации.

**Ключевые слова:** палладий, платина, миграционное поведение и формы, экспериментальное моделирование, серпентиниты, срединно-океанические хребты, подводное выветривание, гидротермальные системы срединно-океанических хребтов

**DOI:** 10.31857/S0016-7525643263-272

Одним из этапов вещественной эволюции пород океанического дна являются их гидротермальное преобразование и низкотемпературное выветривание (гальмиролиз) при взаимодействии субстрата океанической коры с морской водой и ее дериватами. Индикатором этих преобразований может служить характер распределения элементов группы платины (ЭПГ) в породах.

О роли гидротермальных растворов в переносе и накоплении платиноидов, зачастую при относительно невысоких температурах (300–350 °С), свидетельствует ряд примеров, описанных в литературе (Wood et al., 2008). В числе таких растворов – морская вода и растворы, состав которых формируется при взаимодействиях воды с породами океанического дна в областях

срединно-океанических хребтов (Seyfried et al., 1988; Foustoukos et al., 2005); эти флюиды определяют миграционные формы и поведение ЭПГ и переносят, как считают, значительные количества этих металлов (Vaganov et al., 1995; Reith et al., 2014). По мнению некоторых авторов, формирование ЭПГ-минерализации в крупных расслоенных интрузиях (Boudreau et al., 1986) и наблюдаемое в ряде случаев резкое повышение соотношения Pd/Pt в рудах (Hinchey et al., 2005) также отчасти является результатом гидротермальных процессов.

В данной работе проведено сравнительное исследование подвижности палладия и платины в высокосолевыми кислых хлоридных средах, близких по составу к дериватам морской воды;

в динамических условиях рассмотрено взаимодействие модельных растворов, содержащих хлоридные формы палладия и платины, с природными океаническими серпентинитами. По аналогии с (Wood et al., 2008), эксперименты проводили при комнатной температуре, что позволило точно измерять рН, визуально отслеживать продвижение фронтов и избежать контакта с металлическими поверхностями. Несмотря на то, что перенос ЭПГ считается достаточно эффективным лишь при температурах не ниже 350°C, минеральные и химические преобразования ультраосновных пород, связанные с их взаимодействием с морской водой, согласно расчетам (Силантьев и др., 2009), начинаются уже при температуре 19°C; в связи с этим мы полагаем, что полученные результаты могут быть полезными при обсуждении поведения ЭПГ в ходе подводного выветривания перидотитов срединно-океанических хребтов (СОХ), включая зависимость характера распределения ЭПГ от процессов серпентинизации и карбонатизации этих пород.

Целью настоящей работы было экспериментальное подтверждение высокой подвижности палладия в ходе низкотемпературного преобразования серпентинитов, отмеченное ранее в работе (Силантьев и др., 2016), и возможности использования ЭПГ в качестве индикатора степени низкотемпературного преобразования абиссальных перидотитов в приповерхностных условиях океанического дна.

## МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### Образцы и их состав

Использованные в эксперименте образцы серпентинитов были отобраны при драгировании океанического дна в районе подножья западного борта рифтовой долины Срединно-Атлантического хребта, 12°58' с.ш., 44°52' з.д., в ходе экспедиции *Serpentine* на борту французского НИС «Пуркуа па?».

Образцы измельчали в агатовой ступке. Выделенную фракцию крупностью 100–250 мкм трижды отмывали на УЗ-бане, заполненной дистиллированной водой, до тех пор, пока жидкость не стала практически прозрачной.

Состав использованных в эксперименте серпентинитов анализировали методами химического силикатного анализа и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) (таблица).

Образец SeDr3-2-1 представлен апогарцбургитовым серпентинитом с типичной петельчатой структурой. Порода сложена серпентинитом, магнетитом и реликтовыми шпинелью, клинопироксеном и оливином. Образец SeDr 5-1-4 в петрографическом отношении подобен SeDr 3-2-1, но, в отличие от него, пронизан многочисленными карбонатными прожилками, сложенными арагонитом. Более детальные данные о петрографических особенностях и минеральном составе этих пород можно найти в работе (Силантьев и др., 2011).

### Методика эксперимента

Поведение палладия и платины исследовали в процессе взаимодействия кислого раствора ( $C_{Cl}=1M$ ) с предварительно подготовленными образцами гарцбургитовых серпентинитов SeDr 3-2-1 и SeDr 5-1-4 при пропускании раствора

**Таблица.** Состав гарцбургитовых серпентинитов, использованных в эксперименте

Элемент, % масс.	Образец	
	SeDr 3-2-1	SeDr 5-1-4
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.73	0.54
CaO	1.72	5.10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.36	0.31
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> общ	6.46	7.18
FeO	2.34	2.49
K <sub>2</sub> O	0.047	0.025
MgO	36.4	33.9
MnO	0.093	0.11
Na <sub>2</sub> O	0.081	0.11
TiO <sub>2</sub>	0.010	0.032
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.013	0.027
SiO <sub>2</sub>	36.0	35.0
NiO	0.34	0.27
LOI	15.2	16.6
Элемент, ppm		
Ba	40.0	3.10
Sr	188	911
Pb	45	1.8
Co	133	125
Cu	10	28
Mo	0.89	1.40
S	764	735
Sc	9.7	7.0
V	42	43
Y	1.7	1.7
Zn	60	57

через стеклянную хроматографическую колонку, заполненную измельченной породой, при 20–23 °С. Порода (10 г, высота слоя ~18 см) в колонке (диаметр ~1,2 см) предварительно была промыта раствором 1М NaCl в HCl с pH 3, после чего в верхнюю часть колонки была внесена порция раствора, содержащая по 20 мкг Pd и Pt в виде хлоридов в этом же растворе 1М NaCl. В дальнейшем через слой породы пропускали раствор NaCl–HCl. Жидкость проходила через колонку с изменяющейся скоростью (1,25–0,3 мл/ч) в течение 180 сут. Дважды за все время эксперимента с целью ускорения окисления сульфидных минералов и выяснения роли этого процесса обеспечивали контакт влажной породы с воздухом.

Каждые сутки отбирали полученный после выхода из колонки раствор, измеряли его объем, отбирали аликвоту 1 мл, разбавляли ее в 10 раз дистиллированной водой и подкисляли 2 каплями конц. HNO<sub>3</sub>; в оставшемся растворе измеряли pH. Общий объем элюата составил ~1500 мл; соотношение вода-порода – 1:150.

Все полученные растворы анализировали методом ИСП-АЭС (IRIS Intrepid II Duo, Thermo Electron Corp.) на содержание Al, Ca, Mg, Fe, Ti, P, Cu, Ni, Co, Cr, Ba, Sr, Zn, Si, S. Платину, палладий определяли методом ЭТААС (Solaar MQZ, Thermo Electron Corp). Градуировочные раство-

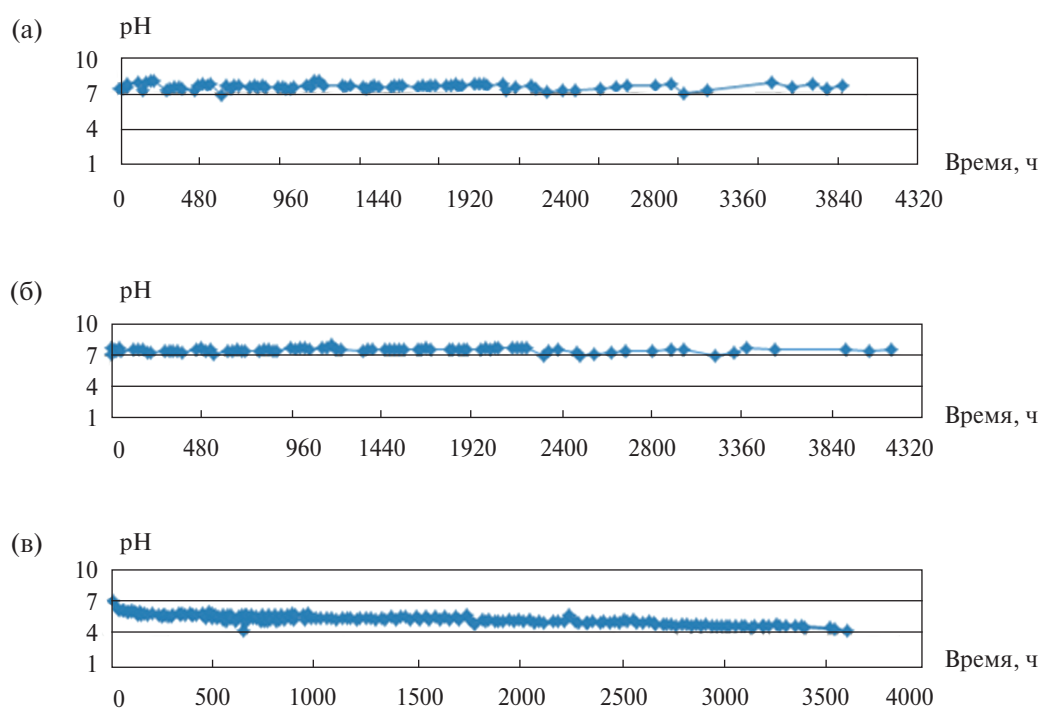
ры готовили разбавлением стандартного раствора ICP-MS-68B, A и B (High-Purity Standards, США) раствором 0,1М NaCl в HCl. Для определения pH растворов использовали pH-метр – милливольтметр Эксперт-pH (Эконикс Эксперт, Россия).

Определение сульфаноионов в растворах проводили методом анионообменной хроматографии с кондуктометрическим детектированием (хроматограф LC-20 Prominence, Shimadzu Corp., Япония), как описано в работе (Тютюнник и др., 2016).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Состав элюатов в эксперименте раствор–серпентинит

Фактором, в наибольшей степени контролирующим формы нахождения элементов в растворах и их миграционное поведение, является pH. Зависимость pH от времени взаимодействия раствор – порода в наших экспериментах демонстрирует стабильность pH и, следовательно, высокую буферную способность серпентинита; плато зависимости pH от времени сохраняется на уровне pH 7.5–7.8 на протяжении по меньшей мере 6 мес (рис. 1 а, б). Отмеченный факт определяется, видимо, высоким содержанием магния в породе и не зависит от степени ее изменения.



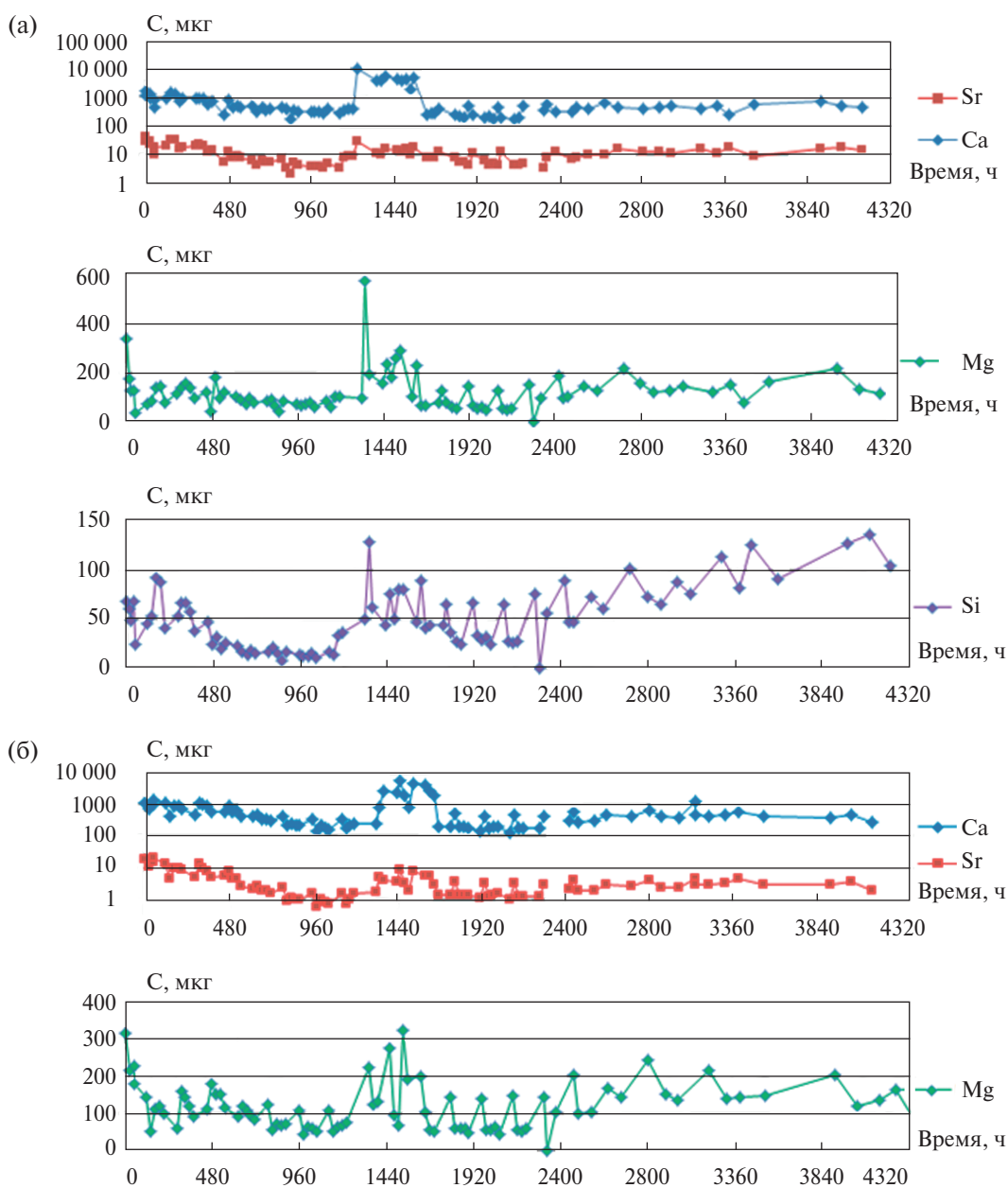
**Рис. 1.** Изменение pH в ходе эксперимента раствор–порода:

а – гарцбургитовый серпентинит SeDr 3-2-1; б – карбонатизированный гарцбургитовый серпентинит SeDr 5-1-4; в – базальт (Wood et al., 2008).

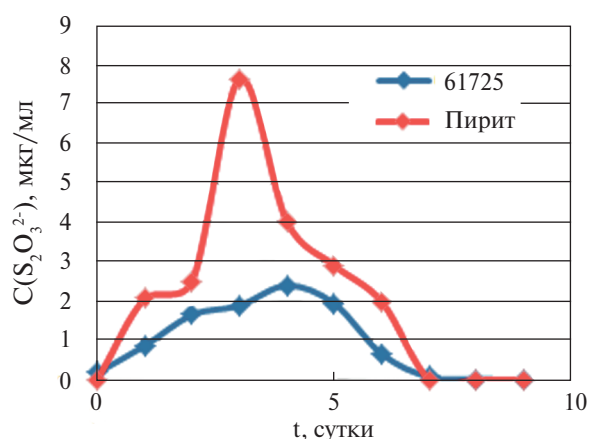
Эксперимент с базальтом, выполненный в сходных условиях (Wood et al., 2008), демонстрировал плавное снижение pH от 6.3 до 4.8 (рис. 1 в); в эксперименте «вода–габбро с вкраплениями пирротина», выполненном нами, изменение pH от 8.5 до 4 носило ступенчатый характер. Различный вид зависимостей, полученных для разных петрографических типов пород, и существование на них локальных горизонтальных участков указывает, вероятно, на отрезки эксперимента, для которых буферирование осуществлялось с участием различных минеральных фаз или их совокупности. Вначале расходовались минераль-

ные фазы с большей буферирующей способностью или с большими скоростями растворения, а менее реакционные первичные или вторичные фазы обеспечивали нейтрализацию кислого раствора на последующих этапах.

Элементный состав элюата в случае серпентинита также оставался достаточно стабильным на протяжении всего эксперимента. Значимые концентрации были отмечены для Ca, Mg, Si, Sr, Ni, Cu, S и Fe (некоторые кривые приведены на рис. 2). На начальном этапе (первые дни) наблюдалось несколько более высокое содержание



**Рис. 2.** Изменение содержаний элементов во фракциях в ходе эксперимента раствор–серпентинит: а — изменение содержаний кальция, стронция, магния и кремния (образец SeDr 5-1-4); б — изменение содержаний кальция, стронция и магния (образец SeDr 3-2-1).



**Рис. 3.** Зависимость образования тиосульфат-иона при взаимодействии вода–порода от времени: (а) – пирит; (б) – габбро с вкраплениями пирита и пирротина.

Mg и S (что отражает растворение более тонкодисперсного материала и реакции на дефектах кристаллической структуры, а также переход в раствор сульфатных форм серы).

Дальнейший переход серы в раствор связан, вероятно, с окислением сульфидных минералов и образованием целого ряда промежуточных форм, в том числе тиосульфат-иона (Schippers et al., 1999). На рис. 3 показана кинетика образования тиосульфат-иона, прослеженная в модельном эксперименте при взаимодействии тонкоизмельченного пирита с водой. Можно видеть, что тиосульфат-ион обнаруживается в растворе с первых часов взаимодействия компонентов системы (данные получены методом ионной хроматографии).

С целью ускорения взаимодействия раствор–серпентинит и окисления сульфидных минералов дважды на протяжении эксперимента (с 55-х по 61-е сутки и со 147-х по 163-и сутки) к влажному образцу был открыт доступ атмосферного воздуха. Такой прием используется, например, в кинетических экспериментах вода–порода при оценке степени выщелачивания металлов с целью прогноза экологической опасности разработки рудных месторождений (Sapsford et

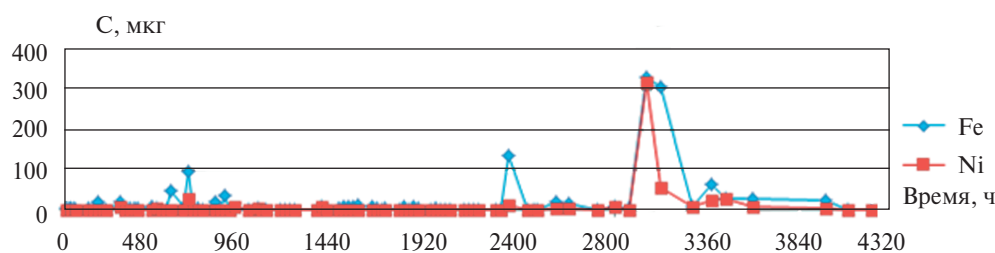
al., 2009; Кубракова и др., 2011); в этих условиях в нашем эксперименте наблюдалось увеличение поступления в элюат Ca, Mg, Si, S и др. элементов (рис. 2 а, б). Интересно отметить, что для образца SeDr 5-1-4 было зафиксировано одновременное появление в элюате Fe и Ni, указывающее на растворение зерна пентландита  $(Fe,Ni)_9S_8$  (рис. 4).

#### Поведение палладия и платины в эксперименте раствор–серпентинит

Геохимическое поведение палладия и платины определяется двумя факторами: формами их нахождения в растворе и характером сорбционного взаимодействия этих форм с компонентами пород.

В соответствии с термодинамическими расчетами, основными формами нахождения палладия и платины считаются прочные хлоридные комплексы (в окислительных кислых средах) и сульфиды ЭПГ (доминирующие в восстановительных условиях (Jaireth, 1992; Wood et al., 1992; Barnes et al., 2012)). В работе Барнса с соавт. (Barnes et al., 2012) проанализированы эти крайние точки зрения, а также описаны значительные разногласия (несколько порядков) в термодинамических расчетах растворимости хлоридов и сульфидов палладия (II) и платины (II), которые даже без учета возможности существования других степеней окисления этих элементов и их других молекулярных форм делают расчетные данные не вполне убедительными и требующими независимых экспериментальных подтверждений.

Формы существования ЭПГ в растворах многообразны и включают соединения, соответствующие промежуточным условиям (Reith et al., 2014). Например, в условиях бактериального окисления сульфидных минералов с участием различных видов микроорганизмов или в слабовосстановительных анокисических сульфат-содержащих зонах (Fitz et al., 1990) подвижность палладия, как предполагают (Anthony et al., 1993; Schippers et al., 1999), может опре-



**Рис. 4.** Выходные кривые железа и никеля в эксперименте раствор–серпентинит SeDr 5-1-4.

делять его взаимодействие с сульфоанионами, в том числе с тиосульфат-ионом. Доказательства образования соединения палладия с этим лигандом получены в работе (Тютюнник и др., 2016). Установлено, что в условиях нейтральных сред это соединение характеризуется высокой прочностью [ $\beta_{11} = 3.66 \cdot 10^9$  ( $\lg \beta_{11} = 9.56$ )], которая может обеспечить транспорт палладия в природных условиях, например, в зонах медленного окисления сульфидов. Таким образом, круг возможных молекулярных форм ЭПГ, определяющих их миграционное поведение в околонейтральных окислительных средах, весьма ограничен и сводится к гидроксо- и гидроксохлоридным комплексам и соединениям с тиосульфат-ионом (поскольку комплексных соединений с карбонат- и сульфат-ионами, входящими в число основных анионов, определяющих состав вод, палладий, как и платина, не образует).

При контакте с породами различных типов упомянутые растворенные формы палладия ведут себя по-разному. В предыдущих работах (Кубракова и др., 2010, 2011, 2017) нами исследованы особенности геохимического поведения этих форм в осадочном процессе в морских и пресноводных обстановках; ниже рассмотрены некоторые результаты экспериментальных исследований поведения палладий-содержащих хлоридных систем при их контакте с породами различного происхождения.

Из единичных литературных данных (Wood et al., 2008) известно, что при контакте с кварцем кислого хлоридного раствора, содержащего хлорид палладия, наблюдается отсутствие какого-либо взаимодействия (весь палладий обнаруживается в элюате), а при взаимодействии этого раствора с базальтом (не содержащим сульфидов) происходит полное удерживание палладия на колонке породы даже при подкислении раствора до pH 2. Авторы этого эксперимента и других классических работ по геохимическому поведению ЭПГ считают, что при прохождении раствора через колонку происходит его нейтрализация и осаждение палладия в виде твердой фазы,<sup>1</sup> и делают вывод о том, что, вопреки распространенному мнению, перенос палладия в виде хлоридных комплексов через породы типа базальтов невозможен, по крайней мере до тех пор, пока буферизирующая способность поро-

ды не будет преодолена. Авторы предполагают, что этот вывод может быть распространен и на другие условия, например, на взаимодействие вода-ультраосновные породы, при активной серпентинизации которых образуются растворы с pH 12, и системы с участием дериватов морской воды, которые становятся на 2 ед pH более щелочными при взаимодействии с гарцбургитами и лерцолитами. Там же обоснован важный вывод о том, что заключения, справедливые для комнатной температуры, будут справедливы и для гидротермальных систем, по крайней мере, до 350 °С.

Эксперименты раствор-серпентинит, выполненные в данной работе, показали, что перенос палладия, изначально поступающего к породам в виде хлорида, все же может иметь место. После 180 дней элюирования, что соответствовало соотношению раствор-порода (10:1500), в элюате было обнаружено 100 и 80 % палладия, помещенного в колонку. При этом для более карбонатизированного образца основной пик на выходных кривых наблюдался через 6–7 дней (для менее карбонатизированного – через 20).

Различное время выхода при повышении степени карбонатизации серпентинитов обусловлено, скорее всего, различной пористостью этих структур, увеличением проницаемости пород и более эффективной фильтрацией флюида через измененный субстрат. Более важным фактором, влияющим, по мнению Барнса (Barnes et al., 2012), на миграционную способность палладия и платины при контакте с серпентинитами, является количество сульфидов. В нашем эксперименте использованы образцы с различной степенью карбонатизации, близкие по составу (таблица), в том числе по содержанию серы (и, очевидно, сульфидов), что предопределяет близкую степень удерживания (80 и 100%) форм палладия образцами и, следовательно, его практически одинаковую подвижность.

Мы полагаем, что перенос палладия в условиях эксперимента происходил в виде образовавшегося в процессе эксперимента соединения этого ЭПГ с тиосульфат-ионом; последний, как отмечалось выше, появляется при прохождении раствора через породу за счет окисления содержащихся в породе сульфидов (Тютюнник и др., 2016). В свою очередь, окисление сульфидов происходит при их высвобождении из силикатной матрицы; эта взаимосвязь хорошо видна на рис. 5. Одновременное появление в элюате палладия, нанесенного на колонку в начале эксперимента, подтверждает мобилизацию палладия

<sup>1</sup> Скорее, имеет место сорбционное взаимодействие образующихся гидроксокомплексов палладия с оксигидроксидами железа.

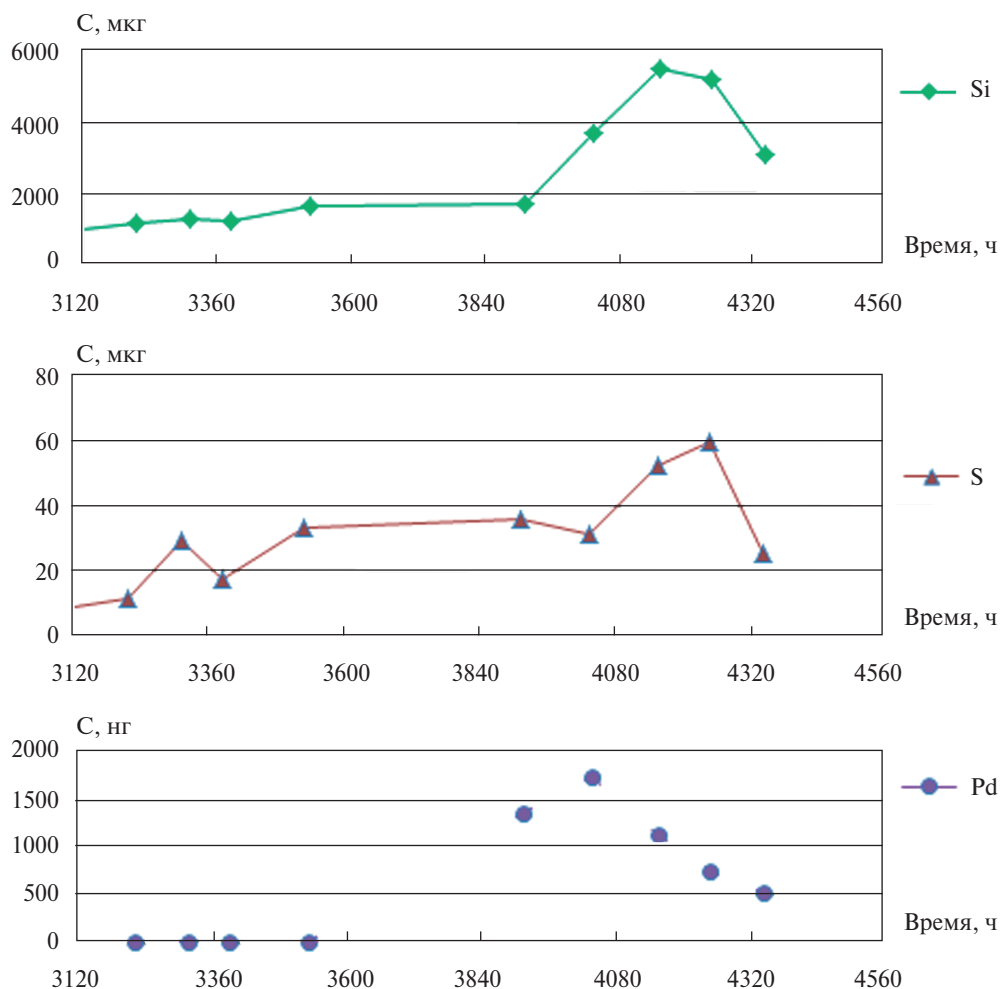


Рис. 5. Фрагмент выходной кривой кремния, серы и палладия во фракциях в эксперименте раствор–серпентинит SeDr 3-2-1.

вследствие взаимодействия с тиосульфат-ионом, который образовался при окислении сульфидов. Аналогичная картина наблюдается и при растворении пентландита, которое зафиксировано в эксперименте с SeDr 5-1-4 (рис. 4).

Следует отметить, что в условиях, характерных для растворов типа морской воды и ее дериватов, т.е. при pH 6–8, существует наиболее устойчивая натриевая форма тиосульфат-иона, которая может обеспечивать прочное связывания палладия в виде внутрисферного комплекса  $\text{Na}_2[\text{Pd}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ . Столь же значительна роль тиосульфат-иона в миграционном поведении золота ( $\lg K_{\text{уст}} = 26.5\text{--}28.0$ ), тогда как платина в этих условиях прочных координационных соединений с тиосульфатом не образует. Вероятно, именно это было причиной того, что в выполненном эксперименте платина ни в одном из элюатов обнаружена не была: удерживающая способность породы привела к полному связыванию

этого элемента. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о возможности фракционирования палладия и платины в процессах гальмиролиза и гидротермального преобразования океанического ультраосновного субстрата, содержащего сульфиды.

#### Поведение палладия и платины в процессе гидротермального преобразования океанического корового субстрата

Эффекты, сопровождающие воздействие на породы гидротермальных флюидов, и поведение ЭПГ в этих процессах рассмотрены на реальных системах в нескольких работах.

Потенциальные эффекты низкотемпературных гидротермальных изменений перидотитов океанического дна оценены в работе (Marchesi et al., 2013). Отмечено, что при низкой температуре (<250 °C), высоком pH (6–10), низких соотношениях вода–порода и очень низких со-

держаниях  $O_2$  и сульфидов первичные сульфиды Fe-Ni-Co изменяются (что установлено, в частности, на примере пентландита и халькопирита). Показана слабая тенденция к обеднению пород палладием с глубиной разреза океанической коры, сложенной ультраосновными породами (Хессовский тип океанической коры). Авторы полагают, что в условиях серпентинизации Pd и Pt могут подвергаться низкотемпературной ремобилизации в виде бисульфидных комплексов, однако ее роль не может быть значительной из-за низкой растворимости (всего лишь десятки ppt) сульфидов ЭПГ. Такого же мнения о мобильности палладия в процессе подводного выветривания за счет удаления из гарцбургитов сульфидной фазы, обогащенной медью и никелем, при фильтрации морской воды через породы океанического дна, придерживаются авторы работы (Liu et al., 2009). Барнс (Barnes et al., 2012) отмечает, что присутствие в породах сульфидов и, следовательно, соединений серы (sulfur species) в гидротермальных растворах в сочетании с нейтральным рН существенно влияет на мобильность платины и палладия уже при невысоких соотношениях вода-порода. Факт большей растворимости соединений палладия (в том числе сульфидов) по отношению к платине, по мнению авторов, определяет большую его подвижность и фракционирование палладия и платины в богатых сульфидами породах и рудах. Однако, если данные о некоторой деплетированности пород в отношении ЭПГ и, следовательно, мобильности палладия получены для реальных природных образцов и поэтому вполне объективны, то данные о формах миграции ЭПГ носят характер предположений, сделанных на основании термодинамических расчетов и не позволяют объяснить, в частности, 5-кратное преобладание содержания платины над палладием в морской воде (Halbach et al., 1989).

Выполненные в данной работе эксперименты подтверждают повышенную подвижность палладия (по сравнению с платиной) при взаимодействии пород океанической коры Хессовского типа с кислыми хлоридными растворами, сходными по составу с низкотемпературными водно-солевыми растворами морского происхождения, и возможность его переноса в процессе серпентинизации, т.е. возможность фракционирования палладия и платины в гидротермальном процессе. Полученные результаты подтверждают вывод о возможности использования данных о характере распределения ЭПГ и других сидерофильных элементов

в абиссальных перидотитах для реконструкции геохимических трендов изменения состава протолита этих пород при его гидротермальном преобразовании и гальмиролизе, который был сделан в нашей предыдущей работе (Силантьев и др., 2016), посвященной анализу характера распределения палладия и платины в различной степени карбонатизированных абиссальных перидотитах. При этом полученный разброс вариаций соотношения Pd/Pt и его величина также может служить, в соответствии с предположением Барнса (Barnes et al., 2012), индикатором степени карбонатизации океанических серпентинитов.

## ВЫВОДЫ

На примере ультраосновных пород океанической коры различного состава в динамических условиях выполнены эксперименты, моделирующие взаимодействие серпентинитов различной степени преобразованности с гидротермальным флюидом морского происхождения. Полученные данные о составе образующихся растворов и кинетике выщелачивания компонентов демонстрируют перенос палладия и полное удержание платины серпентинитами. Предполагается, что транспорт палладия через породу реализуется в виде его прочного комплекса с тиосульфат-ионом, образующимся при окислении небольших количеств содержащихся в породе сульфидов. Проведенный эксперимент продемонстрировал стабильность рН раствора (рН 7.5–7.8), взаимодействующего с ультраосновным субстратом, на протяжении по меньшей мере 6 мес, что определяется высокой буферизирующей способностью серпентинитов. Таким образом, поровые растворы, циркулирующие в придонном слое с серпентинитами, должны обладать высоким рН, что, очевидно, является геохимическим индикатором присутствия протяженных подводных обнажений серпентинитов в пределах внутренних океанических комплексов. Полученные результаты применены для объяснения повышенной подвижности палладия в процессе преобразования мантийных перидотитов в условиях океанической коры.

## Благодарности

*Авторы благодарят В.В. Шабыкову (МГУ им. М.В. Ломоносова) за помощь в подготовке к эксперименту образцов серпентинитов.*

## Источник финансирования

*Проведенное исследование осуществлялось в рамках Программы фундаментальных научных*



исследований государственных академий на 2013–2020 годы (Номер проекта в государственном задании 0137-2016-0010) при поддержке РФФИ (гранты № 15-05-00021а и № 18-05-00001а).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кубракова И.В., Кошечева И.Я., Тютюнник О.А., Асавин А.М. (2010) Роль органического вещества в накоплении платины железомарганцевыми образованиями. *Геохимия* (7), 698–707.
- Kubrakova I.V., Koshcheeva I.Y., Tyutyunnik O.A., Asavin A.M. (2010) Role of organic matter in the accumulation of platinum in oceanic ferromanganese deposits. *Geochem. Int.* **48** (7), 655–663.
- Кубракова И.В., Фортигин А.В., Лобов С.Г., Кошечева И.Я., Тютюнник О.А., Мироненко М.В. (2011) Миграция платины, палладия и золота в водных системах платинометаллических месторождений. *Геохимия* (11), 1–15.
- Kubrakova I.V., Fortygina A.V., Lobov S.G., Koshcheeva I.Y., Tyutyunnik O.A., Mironenko M.V., (2011) Migration of platinum, palladium, and gold in the water systems of platinum deposits. *Geochem. Int.* **49** (11), 1072–1084.
- Кубракова И.В., Тютюнник О.А., Кошечева И.Я., Садагов А.Ю., Набиуллина С.Н. (2017) Миграционное поведение платиновых металлов в природно-техногенных системах. *Геохимия* (1), 68–85.
- Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Koshcheeva I.Y., Sadagov A.Yu., Nabiullina S.N. (2017) Migration behavior of platinum group elements in natural and technogene systems. *Geochem. Int.* **55** (1), 108–124.
- Силантьев С.А., Краснова Е.А., Каннат М., Бортников Н.С., Конокова Н.Н., Бельтнев В.Е. (2011) Перидотит-габбро-трондьемитовая ассоциация пород Срединно-Атлантического хребта в районе 12°58' – 14°45' с.ш.: гидротермальные поля Ашадзе и Логачев. *Геохимия* (4), 339–372.
- Silant'ev S.A., Krasnova E.A., Kononkova N.N., Cannat M., Bortnikov N.S., Beltnev V.E. (2011) Peridotite-gabbro-trondhjemite association of the Mid-Atlantic Ridge between 12°58' and 14°45'N: Ashadze and Logachev hydrothermal vent fields *Geochem. Int.* **49** (4), 323–354.
- Силантьев С.А., Кубракова И.В., Тютюнник О.А. (2016) Характер распределения сидерофильных и халькофильных элементов в серпентинитах океанической литосферы как отражение магматической и внутрикоровой эволюции мантийного субстрата. *Геохимия* (12), 1059–1075.
- Silant'ev S.A., Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A. (2016) Distribution of siderophile and chalcophile elements in serpentinites of the oceanic lithosphere as an insight into the magmatic and crustal evolution of mantle peridotites *Geochem. Int.* **54** (12), 1019–1034.
- Силантьев С.А., Мироненко М.В., Новоселов А.А. (2009) Гидротермальные системы в перидотитовом субстрате медленно-спрединговых хребтов. Моделирование фазовых превращений и баланса вещества: нисходящая ветвь. *Петрология* **17** (2), 154–174.
- Тютюнник О.А., Кубракова И.В., Пряжников Д.В. (2016) Образование и сорбционное поведение тиосульфатных комплексов палладия в природных условиях (модельные эксперименты). *Геохимия* (1), 97–104.
- Tyutyunnik O.A., Kubrakova I.V., Pryazhnikov D.V. (2016) Formation and sorption behavior of the palladium thiosulfate complexes under natural conditions (model experiments). *Geochem. Int.* **54** (1), 85–91.
- Anthony E. Y., Williams P. A. (1994) Thiosulfate complexing of platinum group elements. Implications for supergene geochemistry. *Am. Chem. Soc* 551–560.
- Barnes S.J., Liu W. (2012) Pt and Pd mobility in hydrothermal fluids: Evidence from komatiites and from thermodynamic modeling. *Ore Geology Reviews* **44**, 49–58.
- Boudreau A.E., Mathez E.A., McCallum I.S. (1986) Halogen geochemistry of the Stillwater and Bushveld Complexes: evidence for transport of the platinum-group elements by Cl-rich fluids. *J. Petrol* **27**, 967–986.
- Fitz R.M., Cypionka H. (1990) Formation of thiosulfate and trithionate during sulfite reduction by washed cells of *Desulfovibrio desulfuricans*. *Arch. Microbiol* **154**, 400–406.
- Foustoukos D.I., Seyfried W.E. Jr (2005) Redox and pH constraints in the seafloor root zone of the TAG hydrothermal system, 26° N Mid-Atlantic Ridge. *Earth Planet. Sci. Lett.* **235**, 497–510.
- Halbach P., Kriete C., Prause B., Puteanus D. (1989) Mechanisms to explain the platinum concentration in ferromanganese seamount crusts. *Chem. Geol* **76**, 95–106.
- Hinchey J.G., Hattori K. H. (2005) Magmatic mineralization and hydrothermal enrichment of the High Grade Zone at the Lac des Iles palladium mine, northern Ontario, Canada. *Mineral. Deposita* **40**, 13–23.
- Jaireth S. (1992) The calculated solubility of platinum and gold in oxygen-saturated fluid and the genesis of platinum-palladium and gold mineralization in the unconformity-related uranium deposits. *Mineral. Deposita* **27**, 42–54.
- Liu C.-Z., Snow J. E., Brüggemann G., Hellebrand E., Hofmann A. W. (2009) Non-chondritic HSE budget in Earth's upper mantle evidenced by abyssal peridotites from Gakkel ridge (Arctic Ocean). *Earth Planet. Sci. Lett* **283**, 122–132.
- Marchesi C., Garrido C. J., Harvey J. Gonzalez-Jimenez J.M., Hidas K., Lorand J.-P., Gervilla F. (2013) Platinum-group elements, S, Se and Cu in highly depleted abyssal Peridotites from the Mid-Atlantic Ocean Ridge (ODP Hole1274A): Influence of hydrothermal and magmatic processes. *Contrib. Mineral. Petrol.* **166**, 1521–1538.
- Reith F., Campbell S. G., Ball A. S., Pring A., Southam G. (2014) Platinum in Earth surface environments. *Earth-Science Reviews* **131**, 1–21.
- Sapsford D.J., Howell R.J., Dey M., Williams K.P. (2009) Humidity cell tests for the prediction of acid rock drainage. *Minerals Engineering* (22), 25–36.
- Schippers A., Rohwerder T., Sand W. (1999) Intermediary sulfur compounds in pyrite oxidation: implications for bioleaching and biodepyritization of coal. *Appl. Microbiol. Biotechnol* **52**, 104–110.

Seyfried W.E. Jr, Berndt M.E., Seewald J.S. (1988) Hydrothermal alteration processes at midocean ridges: Constraints from diabase alteration experiments, hot-spring fluids and composition of the oceanic crust. *Can. Mineralogist* **26**, 787–804.

Vaganov P.A., Krasnov S.G., Kulikov V.D., Pshenichnova T.G., Stepanova T.V. (1995) Gold and platinoid fractionation in oceanic hydrothermal sulfide ores. *Geochem. Int.* **32**, 118–125.

Wood S.A., Mountain B.W., Pan P. (1992) The aqueous geochemistry of platinum, palladium and gold; recent experimental constraints and a reevaluation of theoretical predictions. *Can. Mineralogist* (30), 955–982.

Wood S.A., Normand C. (2008) Mobility of palladium chloride complexes in mafic rocks: insights from a flow-through experiment at 25 °C using air-saturated, acidic, and Cl-rich solutions. *Mineral. Petrol* **92**, 81–97.

## MOBILITY OF DISSOLVED PALLADIUM AND PLATINUM SPECIES UNDER WATER-ROCK INTERACTION IN CHLORIDE MEDIA: MODELING OF PGE BEHAVIOR UNDER INTERACTION OF OCEANIC SERPENTINITES WITH SEA WATER DERIVATES

I. V. Kubrakova<sup>a,\*</sup>, O. A. Tyutyunnik<sup>a</sup>, S. A. Silant'ev<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Kosygin str., 19

\*e-mail: kubrakova@geokhi.ru

Received: 29.01.2018

Received version received: 20.03.2018.

Accepted: 02.04.2018

To elucidate the possibility of PGE transfer by highly-salt chloride solutions, the palladium and platinum behavior was simulated in the conditions of low-temperature hydrothermal transformation of serpentinites of the oceanic crust. In dynamic water-rock experiments using columns filled with crushed ultrabasic rocks of the ocean floor (harzburgite serpentinites of mid-oceanic ridges with different degrees of carbonatization), it is established that the efficiency of palladium transfer depends on the alteration (carbonatization) degree of peridotites and under the experimental conditions is 80–100%. It is assumed that the transport of palladium occurs as a result of the formation of a strong complex compound with thiosulfate ion, which is an intermediate oxidation product in the “sulphide-sulfate” system. Platinum, hydrolyzed at approximately neutral pH and not forming compounds with thiosulfate ion, is completely retained by serpentinites, possibly due to sorption interactions with silicates. Thus, the higher mobility of palladium during the low-temperature transformation of abyssal peridotites and the dependence of the character of its distribution in the studied rocks on the processes of serpentinization and carbonatization have been confirmed.

**Keywords:** palladium, platinum, migration behavior and forms, experimental modeling, serpentinites, mid-oceanic ridges, underwater weathering, hydrothermal systems of mid-oceanic ridges

**(For citation:** Kubrakova I.V., Tyutyunnik O.A., Silant'ev S.A. Mobility of Dissolved Palladium and Platinum Species under Water-Rock Interaction in Chloride Media: Modeling of PGE Behavior under Interaction of oceanic Serpentinites with Sea Water Derivates. *Geokhimiya*. 2019;64(3):263–272. DOI: 10.31857/S0016-7525643263-272)