

УДК 544.171.44

**ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ПРОДУКТОВ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ НА ПИРИТЕ И ПИРРОТИНЕ  
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С ХЛОРИДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПАЛЛАДИЯ(II)****А.С. Романченко, Ю.Л. Михлин***Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия*  
E-mail: romaas82@mail.ru*Статья поступила 20 января 2014 г.*

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены продукты, образующиеся при взаимодействии основных сульфидных минералов железа — пирита и пирротина — с раствором  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (рН 2, 25 °С). Получены данные по осаждению палладия в зависимости от времени и предварительной обработки поверхности минералов. Показано, что палладий преимущественно закрепляется в виде наночастиц сульфида PdS и, в небольшой степени, адсорбированного хлоридного комплекса Pd(II). Предварительное окисление минералов мало влияет на состав поверхностных Pd-содержащих продуктов на пирротине, но на пирите часть Pd(II) восстанавливается до металла и низших сульфидов. Восстановленные продукты не образуются, если при окислении на поверхности сформирован металлдефицитный полисульфидный слой.

DOI: 10.15372/JSC20150321

**Ключевые слова:** рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, сульфидные минералы, пирит, пирротин, сульфиды палладия, хлоридные комплексы палладия.**ВВЕДЕНИЕ**

Месторождения металлов платиновой группы (МПП) имеют в основном магматическое происхождение, и долгое время взаимодействию водных растворов МПП с сульфидными минералами уделялось мало внимания [1—7]. Только сравнительно недавно были высказаны предположения о возможности гидротермального переноса МПП и обнаружены месторождения гидротермального происхождения [2, 3]. Основными лигандами, переносящими МПП, в частности палладий, являются, прежде всего, гидросульфид и хлорид-ионы; имеется ряд работ, изучавших возможности растворимости палладия и устойчивость комплексов в гидротермальных растворах [1—6]. В промышленных месторождениях МПП ассоциированы преимущественно с сульфидными железосодержащими минералами, прежде всего, пирротинном  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  и пиритом  $\text{FeS}_2$ . Однако, в отличие от обширной литературы, посвященной формам нахождения золота и серебра в сульфидах (см., например, [8, 9] и цитируемые там источники), нам известна фактически всего одна работа, в которой с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучали осаждение палладия на поверхности пирита, а также галенита и сфалерита [7]. Авторы пришли к выводу, что при взаимодействии раствора  $\text{Na}_2\text{PdCl}_4$  (рН 4) с пиритом при комнатной температуре образуются сульфидные формы палладия(II) и сорбированные смешанные аква- и гидроксохлоридные комплексы Pd(II), сохраняющие, как правило, два атома хлора, а также металлический палладий, доля которого растет с увеличением времени реакции. Предполагается, что оксигидроксиды палладия не образуются, хотя надежно это не

доказано, так как различия в энергиях связи линии  $Pd3d$  оксидов и сульфидов незначительны [ 10, 11 ]. Растворы палладия(II) окисляют поверхность сульфидов, но влияние предварительного окисления минералов на последующее взаимодействие с растворами МПГ не изучалось. Между тем это важно для понимания поведения МПГ при обогащении и гидрометаллургической переработке рудного сырья, в хвостохранилищах, и т.п. Взаимодействие сульфидов металлов с растворами комплексных соединений палладия также может представлять интерес с точки зрения получения и применения композитных наноматериалов в катализе и электронике [ 13, 14 ].

Целью настоящей работы было сравнительное изучение форм осаждения палладия на поверхности пирротина, основного минерала Норильской группы месторождений, и пирита, в том числе после предварительного окисления, с использованием РФЭС и зондовой микроскопии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментов были отобраны образцы природного гексагонального пирротина Норильского месторождения, содержащие примеси пентландита  $(Ni,Fe)_9S_8$  до 5 мас.% и халькопирита (1—2 %), и пирита месторождения Сухой Лог размером  $\sim 2 \times 5 \times 5$  мм. Непосредственно перед осаждением палладия рабочую поверхность пластин минералов (у кристаллов пирита — случайно ориентированная) шлифовали на наждачной бумаге, промывали дистиллированной водой и протирали влажной фильтровальной бумагой для удаления тонких частиц и шлифовального порошка. Далее образец выдерживали без перемешивания в растворе  $H_2PdCl_4$  (обычно  $3,3 \cdot 10^{-4}$  М, рН 2) от 1 ч до 2 суток при 20 °С, промывали дистиллированной водой и переносили в фотоэлектронный спектрометр или микроскоп для изучения поверхности.

Фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре SPECS при возбуждении немонохроматизированным излучением  $MgK\alpha$  анода рентгеновской трубки при энергии пропускания 20 эВ для обзорных спектров или 8 эВ (узкие сканы) полусферического энергоанализатора PNOIBOS 150 MCD9. Разложение спектров выполняли с помощью программного пакета CasaXPS после вычитания нелинейного фона по Ширли с использованием гауссово-лоренцевой формы максимумов. Отношения элементов на поверхности определяли по обзорным спектрам с учетом эмпирических коэффициентов чувствительности. Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактной моде проводили с помощью мультимодового сканирующего зондового микроскопа Solver P-47 (НТ-МДТ, Москва) на воздухе при комнатной температуре. Зондом служил кремниевый кантилевер с резонансными частотами 150—250 кГц.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Атомно-силовая микроскопия.** На рис. 1 приведено типичное изображение поверхности пирротина после 4 ч, полученное методом атомно-силовой микроскопии. При непродолжи-

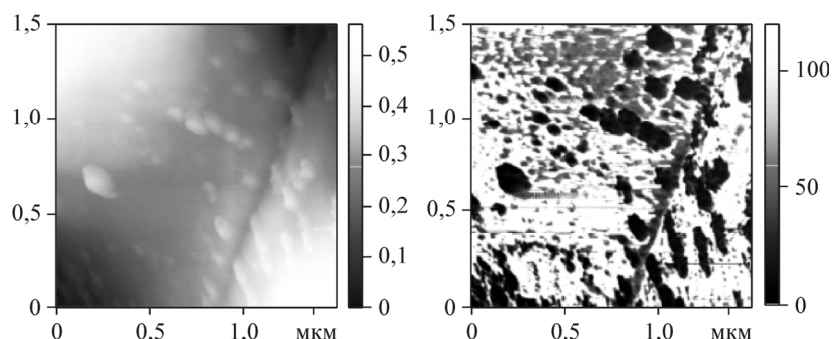
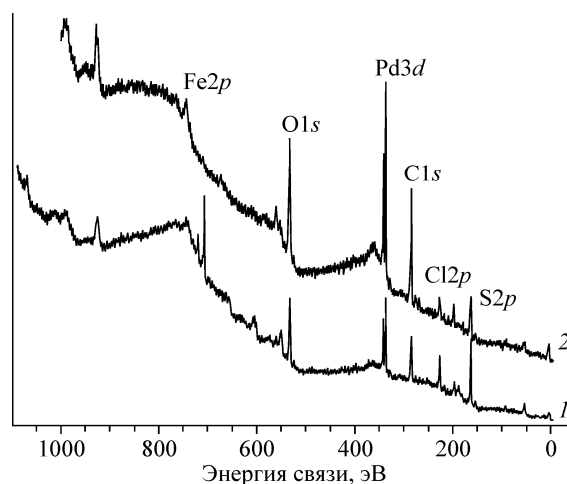


Рис. 1. АСМ изображения поверхности пирротина после 4 ч взаимодействия с раствором 0,33 мМ  $H_2PdCl_4$  при комнатной температуре (слева рельеф, справа — фазовый контраст)

Рис. 2. Обзорные рентгеновские фотоэлектронные спектры пирита (1) и пирротина (2) после 24 ч взаимодействия с раствором 0,33 мМ  $H_2PdCl_4$



тельном осаждении палладия (~1—4 ч) продукты взаимодействия образуют наночастицы, размеры частиц находятся в диапазоне от 20 до 150 нм, но преимущественно размер составляет 80 нм. Частицы слабо вытянуты, их высота сопоставима с поперечными размерами. Длительное взаимодействие (~40 ч) пирита и пирротина с раствором  $H_2PdCl_4$  приводит к тому, что поверхность покрывается продуктами взаимодействия почти полностью.

**Элементный анализ поверхности пирита и пирротина методом РФЭС.** Обзорные спектры пирита и пирротина после взаимодействия с раствором  $H_2PdCl_4$  методом РФЭС (рис. 2) показывают появление линий палладия и хлора, количество которых со временем увеличивается. Интенсивность линий железа уменьшается, особенно заметно для пирротина, ввиду окисления сульфида и перехода поверхностного железа в раствор, а также образования слоя палладий-содержащих продуктов. Как можно видеть (см. рис. 2), количество палладия, закрепляющегося на пирротине в одинаковых условиях, выше, чем на пирите, а степень окисления поверхности пирротина больше.

Для количественной оценки осаждения палладия можно также использовать атомные соотношения Pd/S [7]. Данные по соотношениям концентраций Pd/S и Cl/Pd на пирите и пирротине как функции времени реакции приведены на рис. 3. Для зависимостей Pd/S от времени характерны два участка — на первом (примерно 5 ч) наблюдается относительно быстрый рост концентрации палладия, а затем скорость осаждения понижается. Атомное отношение Cl/Pd на пирротине близко к 1 и почти постоянно, а на пирите понижается с увеличением продолжительности взаимодействия. Спектры Cl 2p (на рис. 3 не показаны) практически во всех случаях хорошо описываются одним дублетом с энергией связи  $Cl 2p_{3/2} \sim 198,0$  эВ, что характерно для ионов Cl<sup>-</sup>, связанных с палладием. Сопоставление концентрации хлора с интенсивностью соответствующей компонентой спектра Pd 3d (см. ниже) предполагает, что в состав адсорбированного комплекса палладия входят 3—4 атома хлора; это согласуется с составом комплексов палладия в растворе при данных концентрациях и pH [15, 16]. Расхождения с результатами ра-

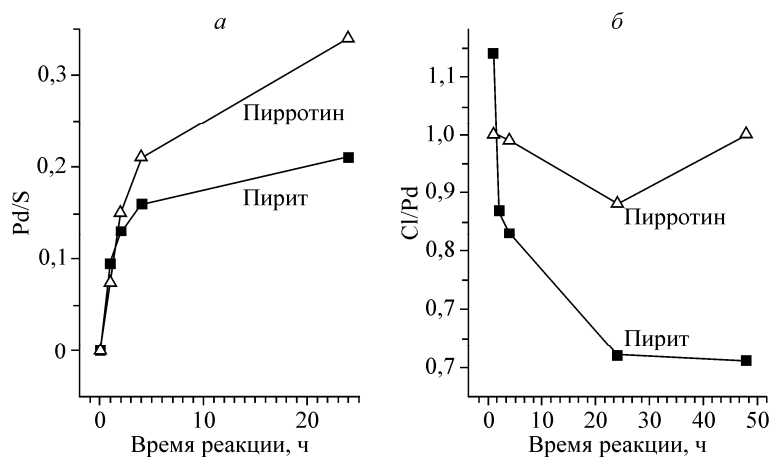


Рис. 3. Зависимости изменения соотношений Pd/S (а) и Cl/Pd (б) от времени осаждения на пирите и пирротине

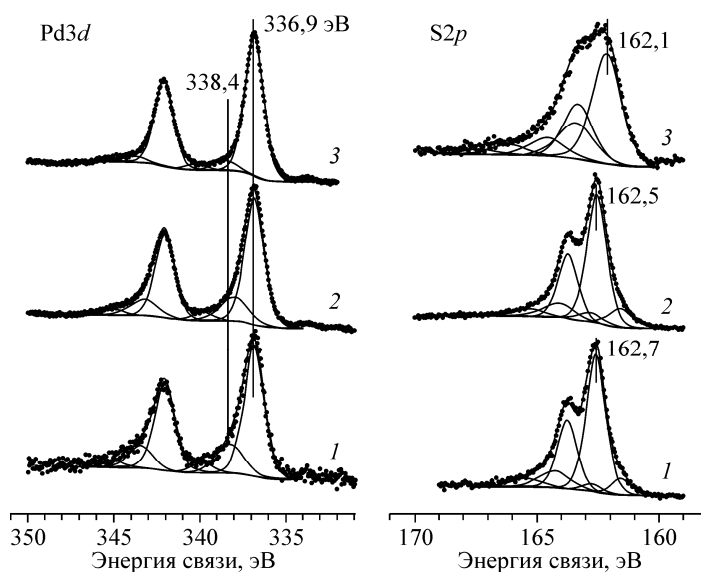


Рис. 4. Нормированные по высоте рентгеновские фотоэлектронные спектры, линии Pd3d и S2p пирита после 1 ч (1), 4 ч (2) и 48 ч (3) взаимодействия с раствором 0,33 мМ  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$

боты [ 7 ], в которой предполагается адсорбция комплексов, содержащих не более двух ионов  $\text{Cl}^-$ , объясняется, видимо, более низким pH раствора в нашей работе.

**Химическое состояние палладия на пирите и пирротине.** На рис. 4 приведены спектры Pd3d и S2p поверхности пирита после взаимодействия с раствором  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  в течение различного времени. Линии Pd3d можно описать двумя или тремя дублетами; наиболее интенсивная компонента имеет энергию связи Pd3d<sub>5,2</sub> 336,8—336,9 эВ и соответствует, по-видимому, соединениям Pd(II)—S [ 7, 17 ]. В принципе, данная компонента может быть отнесена как к металлу, связанному с серой (PdS или PdS<sub>2</sub>), так и оксидным формам палладия [ 7, 10, 11 ]. Pd(II) образует с серой несколько соединений [ 1 ], в литературе приводятся энергии связи 336,6 и 336,9 эВ линии Pd3d<sub>5/2</sub> для PdS и PdS<sub>2</sub> соответственно [ 7, 17 ]. Образование соединений Pd(II)—O и Pd(II)—S должно отражаться в спектрах кислорода и серы, однако из-за перекрытия линий O1s и Pd3p<sub>3/2</sub> образования оксидов железа и на фоне интенсивного спектра серы сульфидной подложки (в спектрах пирита помимо основной дисульфидной около 162,5 эВ почти всегда наблюдаются линии моносульфидной серы и полисульфидной серы [ 18—20 ]) надежно выделить соответствующие линии лигандов сложно. Тем не менее появление доминирующей линии с энергией связи S2p<sub>3/2</sub> 162 эВ при высокой концентрации соединений палладия позволяет утверждать, что наблюдаемые на пирите наночастицы образованы сульфидом PdS.

Известно, что комплекс  $\text{PdCl}_4^{2-}$  имеет энергию связи линии Pd3d ~338,2 эВ, а замещение одного-двух хлорид-ионов в координационной сфере на воду или  $\text{OH}^-$  приводит к увеличению энергии связи до ~339,0 эВ [ 7 ]. Таким образом, спектры подтверждают адсорбцию палладия как преимущественно незамещенных хлоридных комплексов, доля которых снижается от 30 до 8 отн.% с ростом времени реакции. Слабые компоненты с энергиями связи >339,5 эВ соответствуют, видимо, соединениям Pd(IV) [ 10, 11 ], образующимся при контакте с окислителями (кислородом воздуха, железом(III)).

В случае пирротина спектры Pd3d имеют подобный вид (рис. 5, 6), с той лишь разницей, что компонента, отвечающая соединениям Pd(II), расположена при чуть более высоких энергиях связи 337,0—337,2 эВ. В спектрах серы, по сравнению с исходным минералом, наблюдается значительный вклад полисульфидных форм с энергией связи S2p<sub>3/2</sub> 162,7—163,3 эВ (против 161,5 эВ у моносульфидной формы). Появление этих форм обусловлено окислением пирротина с образованием металлдефицитного поверхностного слоя [ 12 ], а также осаждением сульфида

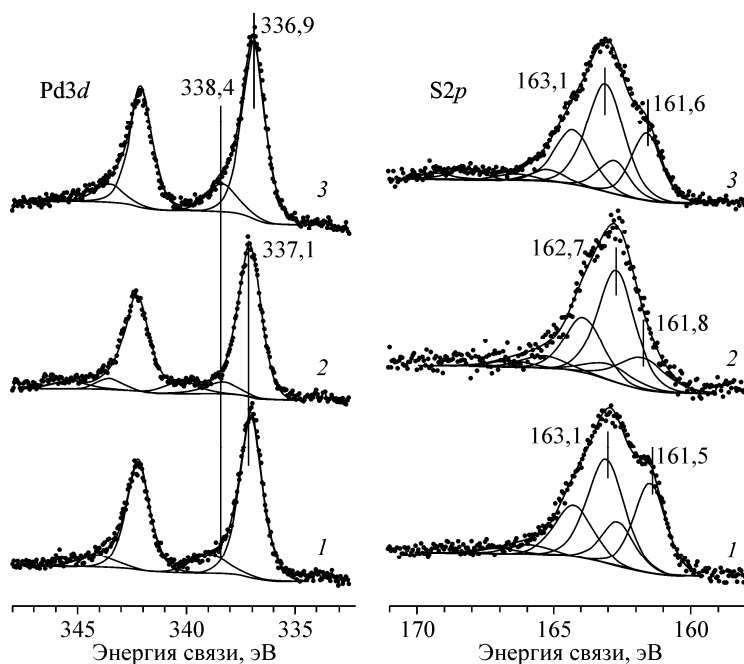


Рис. 5. Нормированные по высоте фотоэлектронные спектры Pd3d и S2p пластин пирротина после 2 ч (1), 48 ч (2) осаждения палладия из раствора 0,33 мМ  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  и после 2 ч осаждения на измельченном пирротине (3)

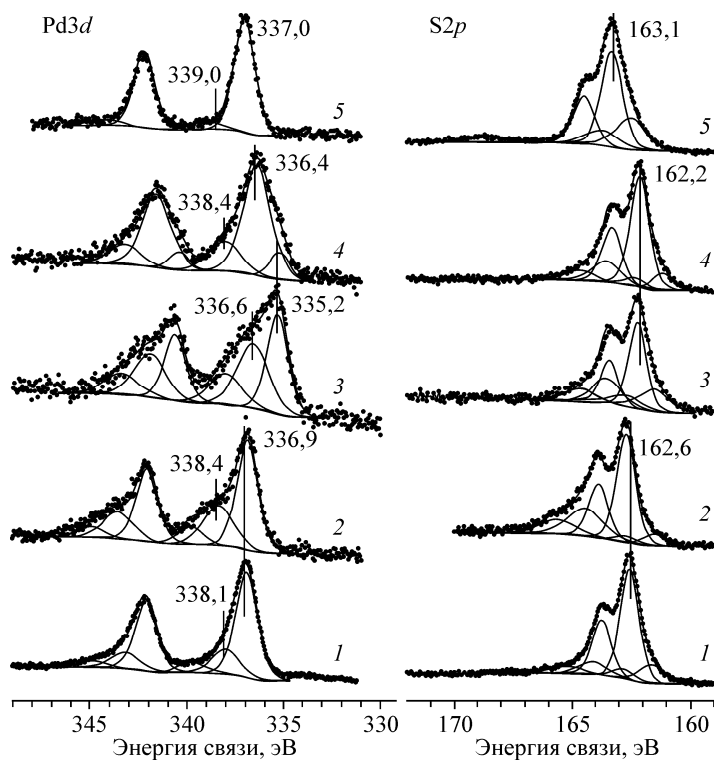


Рис. 6. Нормированные по высоте фотоэлектронные спектры Pd3d и S2p пирита после взаимодействия с раствором 0,33 мМ  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  в течение 2 ч с исходным (1), измельченным (2), предварительно окисленным в 0,25 М  $\text{FeCl}_3$  + 1 М  $\text{HCl}$  30 мин, 50 °С (3), в 1 М  $\text{HCl}$  10 мин при потенциале 0,7 В (4) и 1,1 В (5)

палладия. Последний дает основной вклад в спектр после 48 ч осаждения, где наиболее интенсивной становится линия с энергией связи 162,7 эВ, которую можно отнести к  $\text{PdS}_2$  [ 7 ]. Таким образом, мы полагаем, что основной формой палладия на пирротине является дисульфид палладия. При этом на измельченном минерале количество осажденного палладия и доля полисульфидной серы меньше, а энергия связи  $\text{Pd}3d_{5/2}$  ниже (366,9 эВ), т.е. осаждается сульфид состава  $\text{PdS}$ . Как и на пирите, на начальных стадиях до 25 % палладия сорбируется в виде хлоридного комплекса.

**Влияния предварительной обработки пирита и пирротина на осаждение палладия.** В условиях выветривания, в технологиях обогащения и гидрометаллургической переработки происходит химическая модификация поверхности минералов, а также возрастает мобилизация платиновых металлов, поэтому представляет интерес взаимодействие комплексов палладия с пиритом и пирротинном после их окисления (выщелачивания). Предварительное кислотное неокислительное выщелачивание или окисление пирротина в солянокислых растворах сравнительно мало влияет на осаждение палладия и состав поверхностных продуктов и далее подробно не рассматривается. Такое поведение можно объяснить тем, что пирротин менее устойчив, чем пирит, и его поверхностный слой окислен исходно [ 12 ] и легко окисляется при взаимодействии с раствором  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$ .

Предварительная окислительная обработка пирита, напротив, оказывает заметное влияние на характер осаждающихся продуктов палладия. В спектрах  $\text{Pd}3d$  пирита, окисленного при 0,7 В (соответствует условиям пассивации пирита) в 1 М  $\text{HCl}$  в течение 10 мин и затем контактировавшего с раствором  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  в течение 2 ч, появляется компонента с энергией связи  $\text{Pd}3d_{5/2}$  335,2 эВ, которая указывает на образование металлического палладия, доля которого составляет ~15 %. Вторая компонента, вклад которой около 70 %, расположена при 336,4 эВ, что заметно ниже, чем для  $\text{PdS}$  на исходном пирите и пирротине. Ее можно соотносить с серодефицитными сульфидами палладия состава  $\text{Pd}_4\text{S}$  или  $\text{Pd}_{16}\text{S}_7$  [ 1 ]. Третья компонента дает вклад порядка 20 % и энергию связи 338,1 эВ и должна быть отнесена к адсорбированным комплексам  $\text{PdCl}_4^{2-}$ . Доля металлического палладия достигает 40 % на пирите, предварительно окисленном в 0,25 М  $\text{FeCl}_3$  + 1 М  $\text{HCl}$  (30 мин, 50 °С). Компонента с энергией связи 336,3 эВ составляет около 30 отн.%; как и в предыдущем случае, ее следует отнести серодефицитному сульфиду палладия.

Такое, на первый взгляд, неожиданное влияние окисления пирита, приводящее к восстановлению палладия при осаждении, объясняется тем, что с повышением окислительного потенциала термодинамически устойчивыми становятся сначала соединения  $\text{Pd}_4\text{S}$  и  $\text{Pd}_{16}\text{S}_7$ , а затем элементный палладий [ 1 ]. Однако после осаждения палладия на пирите, предварительно окисленном при более высоких потенциалах (1,1 В в 1 М  $\text{HCl}$  в течение 10 мин), спектр  $\text{Pd}3d$  линии металла не содержит, а доминирующей становится компонента при 337,0 эВ, отвечающая, по видимому, дисульфиду палладия. В спектре серы наиболее интенсивной является линия полисульфидной серы (163,3 эВ), что, как хорошо известно, объясняется формированием "транспассивного" металлдефицитного поверхностного слоя.

Таким образом, на формы осаждения палладия значительное влияние оказывает реакционная способность серы поверхности минерала; избыточные полисульфидные ионы препятствуют образованию металла даже при высоких потенциалах.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При взаимодействии пирита и пирротина с раствором  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0,33 мМ, рН = 2,  $t = 25$  °С) происходит адсорбция хлоридных комплексов  $\text{PdCl}_4^{2-}$ , а затем образование преимущественно сульфида палладия  $\text{PdS}$  (на пирите) и дисульфида палладия  $\text{PdS}_2$  (на пирротине). Предварительное окисление пирита приводит к тому, что палладий осаждается в виде металла и серодефицитных сульфидов, в согласии с термодинамической стабильностью системы  $\text{Pd-S}$ . В то же время полисульфидная сера на поверхности пирита, окисленного при высоких "транспассивных" потенциалах, а также пирротина способствует образованию сульфидов палладия(II).

Работа поддержана Грантом Президента РФ № МК-5193.2011.5, Грантом Президента РФ № МК-6489.2014.5, Проектом ОНЗ 5.1 и Интеграционным проектом СО РАН 95.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gammons C.H., Bloom M.S., Yu Y.* // *Geohim. Cosmochim. Acta.* – 1992. – **56**. – P. 3881 – 3894.
2. *Gammons C.H., Bloom M.S.* // *Geohim. Cosmochim. Acta.* – 1992. – **57**. – P. 2451 – 2467.
3. *Mountain B.W., Wood S.A.* // *Econ. Geol.* – 1988. – **83**. – P. 492 – 510.
4. *Gammons C.H.* // *Geohim. Cosmochim. Acta.* – 1995. – **59**, N 9. – P. 1655 – 1667.
5. *Tagirov B.R., Baranova N.N.* // *Geochem. Internat.* – 2009. – **47**, N 12. – P. 1234 – 1242.
6. *Godel B., Barnes S.-J.* // *Chem. Geol.* – 2008. – **248**. – P. 272 – 294.
7. *Hyland M.M., Bancroft G.M.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1989. – **54**. – P. 117 – 130.
8. *Mikhlin Yu.L., Romanchenko A.S.* // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 2007. – **71**, N 24. – P. 5985 – 6001.
9. *Mikhlin Yu.L., Romanchenko A.S., Likhatski M. et al.* // *Ore Geol. Rev.* – 2011. – **42**. – P. 47 – 54.
10. *Gulyaev R.V., Stadnichenko A.I., Slavinskaya E.M. et al.* // *Appl. Catal. A: Gen.* – 2012. – **439-440**. – P. 41 – 50.
11. *Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Koscheev S.V. et al.* // *J. Phys. Chem. C.* – 2012. – **116**. – P. 19342 – 19348.
12. *Mikhlin Y.L., Tomashevich Ye.V., Pashkov G.L. et al.* // *Appl. Surf. Sci.* – 1998. – **125**. – P. 73 – 84.
13. *Bhatt R., Bhattacharya S., Basu R.* // *Thin Solid Films.* – 2013. – **539**. – P. 41–46.
14. *Dey S., Jain Vimal K.* // *Platinum Metals Rev.* – 2004. – **48**, N 1. – P. 16 – 29.
15. *Буслаева Т.М., Симанова С.А.* // *Координац. химия.* – 1999. – **25**, N 3. – С. 165 – 176.
16. *Казакова В.И., Птицын Б.В.* // *Журн. неорган. химии.* – 1967. – **12**, N 3. – С. 620 – 625.
17. *Meng J., Yu Z., Li Yang, Li Yongdan et al.* // *Catalysis Today.* – 2014. – **225**. – P. 136 – 141.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586113003763>.
18. *Mycroft J.R., Bancroft G.M., McIntyre N.S. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* – 1990. – **292**. – P. 139 – 152.
19. *Kelsall G.H., Yin Q., Vaughan D.J. et al.* // *J. Electroanal. Chem.* – 1999. – **471**. – P. 116 – 125.
20. *Karthe S., Szargan R., Suoninen E.* // *Appl. Surf. Sci.* – 1993. – **72**. – P. 157 – 170.