

**The stability and stoichiometry of gold(I) and silver(I) complexes
in hydrothermal solutions**

A dissertation submitted to the

SWISS FEDERAL INSTITUTE OF TECHNOLOGY ZURICH

for the degree of

Doctor of natural sciences

presented by

Andri Stefánsson

MSc geochemistry University of Iceland

born December 22nd 1972

citizen of Iceland

accepted on the recommendation of

Prof. T.M. Seward
Prof. C.A. Heinrich
Prof. A.V. Zotov

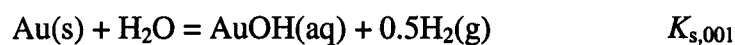
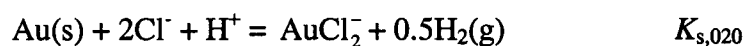
Inst. Mineralogy and Petrology, ETH Zürich
Inst. Isotope Geochemistry, ETH Zürich
IGEM, Russian Acad. Sci., Moscow, Russia

examiner
co-examiner
co-examiner

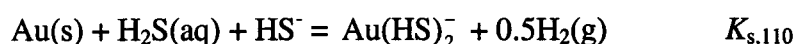
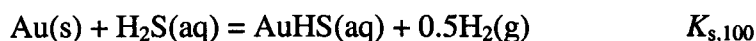
Abstract

This study presents the experimental determination of the stability and stoichiometry of gold(I) hydroxide, chloride and sulphide complexes and silver(I) sulphide complexes in aqueous solutions to high temperatures and pressures. For the purpose of these experiments, a flow-through autoclave system was designed and constructed that independently allowed the determination of the concentrations of all critical aqueous species in solution in order to assess the stability and stoichiometry of gold(I) and silver(I) complexes.

The solubility of gold was measured in the systems $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2+\text{NaOH}$ and $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2+\text{NaCl}+\text{NaOH}+\text{HCl}$ at temperatures from 300 to 600°C and pressures from 500 to 1800 bar. A non-linear least squares treatment of the data demonstrate that gold dissolves in chloride and chloride free solutions according to the reactions



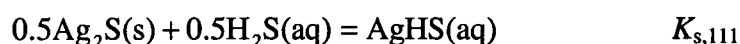
where AuCl_2^- dominates in acidic chloride solutions and AuOH(aq) in neutral and alkaline chloride and chloride free solutions. From the experimental measurements the equilibrium solubility and formations constants were calculated. Further, the solubility of gold was measured in the system $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{HCl}+\text{NaOH}$ at temperatures from 100 to 500°C and 500 bar. In aqueous sulphide solutions to pH ~7 (at 25°C), gold dissolves according to the reactions



where AuHS(aq) is the dominant species in acidic solutions and Au(HS)_2^- under neutral pH conditions. In addition, AuOH(aq) and AuCl_2^- are important species in chloride free and chloride rich acidic sulphide solutions at $t > 400^\circ\text{C}$. The equilibrium solubility and formation constants with respect to the gold(I) sulphide complexes have been calculated. At low

temperatures gold(I) sulphide complexes predominate whereas at higher temperatures gold(I) hydroxide and chloride complexes are also important in dilute and concentrated acidic chloride solutions, respectively.

The solubility of silver sulphide (acanthite/argentite) was measured in the system $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}+\text{NaOH}$ at temperatures from 25 to 400°C and saturation water vapour pressure and 500 bar. A non-linear least squares treatment of the data demonstrate that the solubility of silver sulphide in aqueous sulphide solutions is accurately described by the reactions

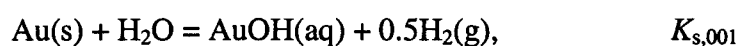
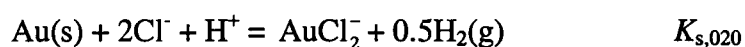


where $\text{AgHS}(\text{aq})$ is the dominant species in acidic solutions, $\text{Ag}(\text{HS})_2^-$ under neutral pH conditions and $\text{Ag}_2\text{S}(\text{HS})_2^{2-}$ in alkaline solutions. The equilibrium solubility and formation constants with respect to the silver(I) sulphide complexes have been calculated. Below 100°C silver(I) sulphide complexes predominate in reduced sulphide solutions whereas Ag^+ and AgClOH^- are the dominant species in oxidised waters. In high-temperature hydrothermal chloride fluids silver(I) chloride complexes predominate whereas in dilute sulphide solutions silver(I) sulphide complexes are the most important species.

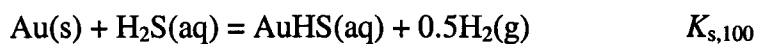
Zusammenfassung

Die vorliegende Studie beschäftigt sich mit der experimentellen Bestimmung der Stabilität und Stöchiometrie sowohl von Gold(I)-hydroxy-, -chlorid- und -sulfidkomplexen als auch von Silber(I)-komplexen in wässrigen Lösungen unter hohen Drucken und Temperaturen. Zum experimentellen Verfahren wurde ein Durchflussautoklavensystem entwickelt und gebaut, das es erlaubt, unabhängig voneinander die Konzentrationen aller kritischen wässrigen Spezies zu messen, um die Stabilität und Stöchiometrie von Gold(I)- und Silber(I)-Komplexen zu bestimmen.

Die Löslichkeit von Gold wurde in den Systemen $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2+\text{NaOH}$ und $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2+\text{NaCl}+\text{NaOH}+\text{HCl}$ bei Temperaturen von 300 bis 600°C und Drucken von 500 bis 1800 bar gemessen. Nicht-lineares "least squares" fitting der Daten zeigt, dass Gold sich in Chlorid- und chloridfreien Lösungen mit den folgenden Reaktionen löst:



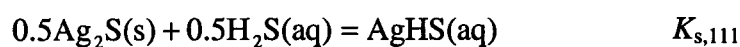
wobei AuCl_2^- in sauren Chloridlösungen und AuOH(aq) in neutralen sowie basischen Chlorid- und chloridfreien Lösungen dominiert. Aus den experimentellen Messergebnissen wurden die Gleichgewichtslöslichkeit und die Bildungskonstanten errechnet. Die Löslichkeit von Gold wurde im System $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}+\text{HCl}+\text{NaOH}$ bei Temperaturen von 100 bis 500°C und 500 bar gemessen. In wässrigen Sulfidlösungen bis pH ~7 (bei 25°C) löst sich Gold nach den Reaktionen



wobei die dominante Spezies AuHS(aq) in sauren Lösungen ist, bei neutralem pH jedoch Au(HS)_2^- . Des Weiteren sind AuOH(aq) und AuCl_2^- wichtige Spezies in chloridfreien und chloridreichen Sulfidlösungen bei $t > 400^\circ\text{C}$. Die Gleichgewichtslöslichkeit und

Bildungskonstanten von Gold(I)-Sulfidkomplexen wurden ausgerechnet. Bei niedrigeren Temperaturen dominieren Gold(I)-Sulfidkomplexe, allerdings sind bei höheren Temperaturen Gold(I)-Hydroxykomplexe in verdünnten, und Gold(I)-Chloridkomplexe in konzentrierten sauren Chloridlösungen wichtig.

Die Löslichkeit von Silbersulfid (Akanthit/Argentit) wurde im System $\text{H}_2\text{O}+\text{H}_2\text{S}+\text{NaOH}$ bei Temperaturen von 25 bis 400°C bei gesättigtem Dampfdruck und 500 bar gemessen. Nicht-lineares "least squares" fitting der Daten zeigt, dass die Löslichkeit von Silbersulfid in wässrigen Sulfidlösungen mit hoher Genauigkeit von den folgenden Reaktionen beschrieben wird:



wobei in sauren Lösungen AgHS(aq) die dominierende Spezies ist, Ag(HS)_2^- bei neutralem pH und $\text{Ag}_2\text{S(HS)}_2^{2-}$ in basischen Lösungen. Die Gleichgewichtslöslichkeit und Bildungskonstanten der Silber(I)-Komplexe wurden errechnet. Unter 100°C dominieren Silber(I)-Komplexe in reduzierenden Sulfidlösungen, jedoch sind Ag^+ und AgClOH die wichtigsten Spezies in oxidierenden Wässern. In hochtemperierten hydrothermalen Chloridfluiden dominieren Silber(I)-Chloridkomplexe, aber in verdünnten Sulfidlösungen sind Silber(I)-Sulfidkomplexe die wichtigsten Spezies.